

5. G. Greschner, Makromolek. Chem., 168, 273, 1973.
  6. K. Provder, J. Rosen, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1687, 1971.
  7. R. Fletcher, Fortran Subroutines for minimization by Quasi-Newton methods, AERE, Harwell, 1972.
  8. S. Balke, A. Hamielec, J. Appl. Polymer Sci., 13, 381, 1969.
- 

**TECHNIQUE OF PROCESSING GEL-CHROMATOGRAMS WITH ALLOWANCE  
FOR SPREADING. APPROXIMATION METHOD OF SOLUTION  
OF THE FIRST KIND FREDHOLM EQUATION**

*Kislov E. N., Zotikov E. G., Podosenova N. G.,  
Ponomareva E. L., Budtov V. P.*

Summary

A technique is suggested for processing by means of electronic computers the results of gel-chromatographic analyses of the molecular-mass distribution with allowance for the nonideal and nonequilibrium nature of the chromatographic process. Unlike the procedures proposed earlier, this technique enables one to exclude «oscillations» in the function sought for, which describes the corrected chromatogram. The technique has been checked with the use of polystyrene standards. It gives data consistent with true MMD even under the conditions by very strong spreading of the chromatographic peak.

---

УДК 541.64 : 539.55

**НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ  
ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ**

*Малкин А. Я., Рендар Б. М., Куличихин С. Г.,  
Шерышева Л. И.*

Предложен метод измерения вязкости применительно к реологически нестабильным системам, в частности к полимеризующимся массам. Метод основан на непрерывном измерении изменяющейся скорости истечения через капилляр жидкости с переменной вязкостью, происходящего под действием собственного веса столба жидкости. Измерения вязкости в процессе полимеризации, полученные по предлагаемому способу, согласуются с вискозиметрическими данными, полученными ультразвуковым методом.

В процессах полимеризации (поликонденсации) происходит монотонный рост вязкости реакционных масс, что приводит к существенным методическим трудностям ее измерения. Между тем информация о характере роста вязкости во времени представляет принципиальный интерес как для оценки кинетики полимеризации, так и для получения расчетных данных при использовании проточных реакторов различных типов.

Цель данной работы — разработка простого экспериментального метода, который позволил бы осуществить непрерывное измерение вязкости реакционной массы в процессе полимеризации. При этом важным обстоятельством было требование отказа от метода отбора проб, что потребовало бы искусственного прерывания реакции и моделирования ее условий в рабочем узле вискозиметра. Все это отрицательно сказывается на надежности и воспроизводимости экспериментальных результатов.

В основе разрабатываемого метода (рис. 1) лежит принцип капиллярной вискозиметрии, а особенностью является непрерывное изменение скорости опускания уровня исследуемой жидкости (реакционной массы) в длинной боретке (цилиндре), из которой жидкость поступает в капилляр. При этом давление, определяемое весом столба жидкости, убывает во времени, а уменьшение скорости опускания уровня  $dh/dt$  связано не только с уменьшением высоты столба  $h$ , но и с ростом вязкости  $\eta$  реакционной массы. Задача обоснования метода измерения вязкости состоит в получении расчетной формулы, связывающей  $\eta$  с измеряемым параметром  $h(t)$ , где  $t$  — время. Такая формула непосредственно вытекает из основных соотношений капиллярной вискозиметрии, причем напряжение сдвига на стенке капилляра  $\tau$  определяется через давление  $h \rho g$ , где  $\rho$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение свободного

падения, а скорость сдвига  $\dot{\gamma}$  через объемный расход, который пропорционален  $dh/dt$ . Итоговая формула для вязкости, изменяющейся во времени, имеет вид

$$\eta(t) = A/dh/dt \left( 1 + \frac{B}{h} \right),$$

где  $A = \rho g R^2/8$  и  $B = lR^4/r^4$  – постоянные прибора, выражющиеся через его геометрические размеры. В этих формулах  $R$  – радиус цилиндра,  $r$  – радиус капилляра,  $l$  – его длина. В данной работе использовали следующие соотношения между размерами цилиндра и капилляра:  $D/d=10$ ,  $L/l=20$ , где  $D$  и  $L$  – диаметр и длина цилиндра,  $d$  и  $l$  – диаметр и длина капилляра.

Таким образом, оценка вязкости основана на измерении зависимости  $h(t)$ , ее дифференцировании и вычислении зависимости  $\eta(t)$  по вышеуказанной формуле.

В простейшем варианте прибора  $h(t)$  измеряется визуально,  $dh/dt$  рассчитывается графически и вся обработка экспериментальных данных осуществляется «вручную». В более совершенном варианте метода можно предложить автоматизировать измерение  $h(t)$  и осуществлять программируемый расчет  $\eta(t)$  по формуле.

Возможность использования описываемого метода для исследования вязкости полимеризующихся масс существенно зависит от условий термостатирования образца. Во время эксперимента необходимо осуществлять непрерывный контроль температур теплоносителя в рубашке и реакционной массы в вискозиметрическом цилиндре. Несмотря на значительные тепловыделения в реакциях полимеризации, реально наблюдаемые повышения температуры реакционной смеси не превышают 5–7°, что объясняется большой поверхностью теплообмена.

Ошибки измерений вязкости обусловлены точностью измерения  $h(t)$ , изменением плотности в ходе процесса и изменением вязкости из-за нестрогой изотермичности реакционной массы. Однако ограничением рассматриваемого метода является невозможность его применения для жидкостей с очень высокой вязкостью из-за резкого падения  $dh/dt$  и невозможности получения вследствие этого надежных значений вязкости. Реальный диапазон надежных измерений зависит от размеров капилляра, но, как правило, он не выходит за границы 1 слуз – 100 слуз. Другими словами, метод пригоден прежде всего для оценки индукционного периода (в отношении нарастания вязкости) реакции полимеризации и начальной стадии этого процесса – до начала резкого подъема вязкости, условно трактуемого как «желатинизация» реакционной массы. Другое ограничение метода связано со

Рис. 1. Схема вискозиметрической установки:

Ячейки для растворов активатора и катализатора в капролактаме (1), краны (2), смеситель (3), вискозиметрическая трубка (4), стеклянный капилляр (5), обогреваемая рубашка (6).

скоростью нарастания вязкости. Удобным для наблюдения является случай, когда полимеризация продолжается не менее нескольких минут и не более 1 часа.

В качестве иллюстрации возможности метода на рис. 2 приведены результаты измерений роста вязкости при активированной анионной полимеризации капролактама. В приведенном примере использовали реакционную массу, приготовленную смешением растворов катализатора (металлический натрий) и активатора (толуиленизоцианат) в капролактаме. Приведенные на рис. 2 кривые различаются по начальной температуре реакции и концентрации каталитической системы. Все приведенные кривые имеют одинаковый характер и различаются по величине индукционного периода и скорости нарастания вязкости. Увеличение начальной температуры и концентрации активатора приводят к закономерному снижению длительности индукционного периода и ускорению реакции. Интересно отметить очень высокую скорость нарастания вязкости реакционной массы: за 1–3 мин. после смешения компонентов вязкость изменяется на 3–4 десятичных порядка.

В качестве независимой проверки результатов, получаемых описываемым методом, этот же процесс полимеризации был исследован с применением вибрационного ультразвукового вискозиметра. Датчик этого вискозиметра, представляющий собой тонкую пластинку из магнитострикционного сплава, помещали в адиабатический

калориметр, куда заливали реакционную смесь. Во время реакции осуществлялась автоматическая запись изменения вязкости и температуры реакционной массы. Полученная таким образом кривая приведена на рис. 2 (кривая 5) и находится в хорошем качественном соответствии с ранее обсужденными зависимостями. Количественное согласие результатов, получаемых двумя сравниваемыми методами, достигается прежде всего в отношении длительности индукционного периода. Более резкое возрастание вязкости после завершения индукционного периода, наблюдаемое при использовании вибрационного вискозиметра по сравнению с данными, получаемыми

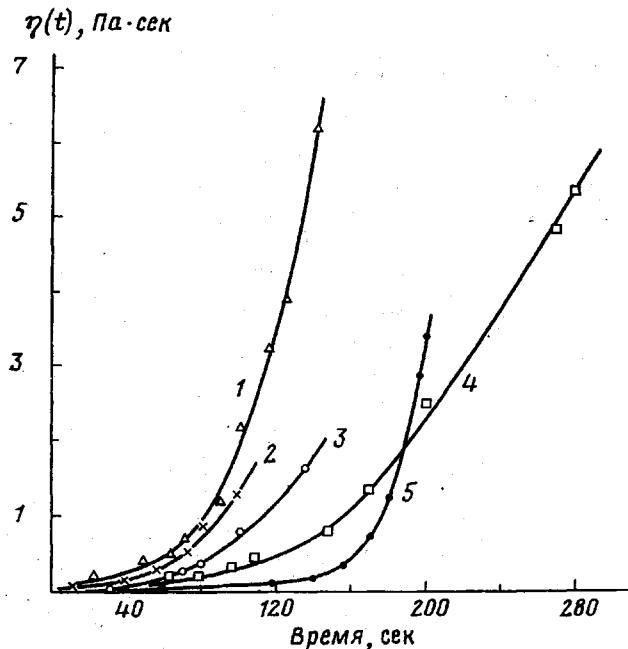


Рис. 2. Изменение вязкости реакционной массы при различных условиях полимеризации:

1 — система толуилендиизоцианат — натрий,  $c=0.7$  мол.%,  $140^\circ$ ; 2—4 — 0,35 мол.%,  $T=180, 150, 140^\circ$  соответственно; 5 — ацетилкапролактам — натрий,  $c=0.5$  мол.%,  $150^\circ$ .

описанным методом, объясняется ускорением реакции в результате саморазогрева реакционной массы вследствие адиабатических условий полимеризации. Так, через 180 сек. после начала реакции температура в ячейке повысилась на  $40^\circ$ .

Таким образом, описанный способ оценки вязкости в процессе полимеризации позволяет получить надежные и воспроизводимые кинетические данные о длительности индукционного периода и характере нарастания вязкости в ходе реакции. Этот метод (по крайней мере в простейшем варианте), не требуя сложных приборных ухищрений, позволяет получить надежную информацию о вязкостных свойствах реакционной массы в различные моменты времени в процессе полимеризации.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
17 XI 1977

#### UNSTEADY MEASUREMENT OF THE VISCOSITY OF POLYMERIZABLE MASSES

*Matkin A. Ya., Rendar B. M., Kulichikhin S. G., Sherysheva L. I.*

#### Summary

A method of viscosity measurement is presented in application to rheologically unstable systems, in particular, to polymerizable masses. The method is based on the constant measurement of a varying velocity of a variably viscous liquid outflowing via a capillary under the action of a dead weight of the liquid column. Measurements of viscosity in the process of polymerization obtained according to the method presented are in correspondence with the viscosimetric data obtained by the ultrasonic method.