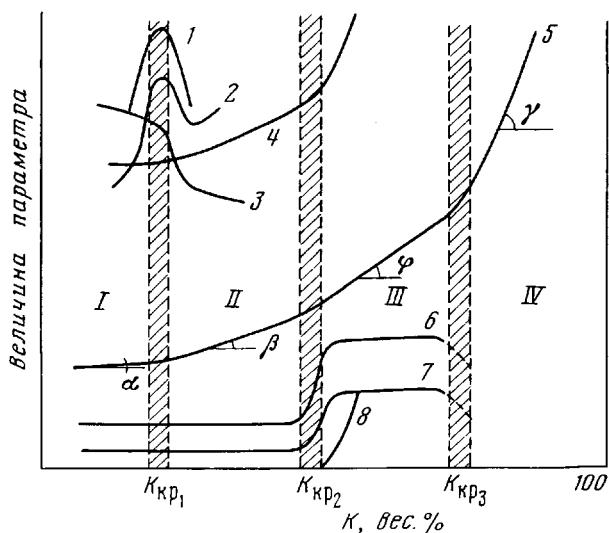


## СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МАСС ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ МЕТАКРИЛАТОВ

*Емельянов Д. Н., Сметанина И. Е.*

Гомогенно полимеризующиеся в блоке массы алкилметакрилатов — это растворы полимеров в своих мономерах, концентрация которых меняется от 0 до 100%, а реологические свойства — от ньютоновской жидкости до стеклообразного, высокоэластического или вязкотекучего полимерного тела [1]. Наличие отдельных стадий полимеризации [2, 3], а также критических концентраций в растворах полимеров [4] отмечалось ранее. Обобщение разрозненных результатов исследований реологических, структурно-кинетических, коллоидно-химических и других свойств дало возможность установить, что в процессе полимеризации с ростом конверсии  $K$  массы



Принципиальная схема конверсионного изменения структурно-реологических, коллоидно-химических свойств и скорости полимеризации

Области: I — вязко-ニュтоновская ( $\text{tg } \alpha = 1$ ); II — структурно-вязкая ( $\text{tg } \beta = 4-6$ ); III — структурно-вязкоэластическая ( $\text{tg } \varphi = 15-20$ ); IV — стеклообразная ( $\text{tg } \gamma > 40$ ). Параметры:  $r_n$  (1),  $\Gamma$  (2),  $\theta$  (3),  $K_t$  (4),  $\eta_{\text{вб}}$  (5),  $\nu$  (6),  $MM$  (7),  $E_{\text{вл}}$  (8)

последовательно проходят через следующие физические (структурно-реологические) состояния: вязко-ニュтоновское, структурно-вязкое, структурно-вязкоэластическое и стеклообразное. Переход из одного состояния в другое осуществляется на участках критических конверсий  $K_{kp}$ , отвечающих качественному изменению комплекса реологических, коллоидно-химических свойств, структурированности и скорости полимеризации. Исследования проводили для масс полимеризующегося метилметакрилата [5, 6], этилметакрилата, бутилметакрилата [7], октилметакрилата.

Типичные изменения свойств и состояний масс полимеризующихся метакрилатов показаны на рисунке. На начальных конверсиях в области вязко-ニュтоновского состояния наибольшая ньютоновская вязкость  $\eta_{\text{вб}} \sim K^1$ . Течение массы является ньютоновским (коэффициент тексотропии  $K_t = 1$ ). Переход из вязко-ニュтоновского в структурно-вязкое состояние соответствует характерное изменение на участке  $K_{kp_1}$  целого ряда параметров. Обнаруживается максимум светорассеяния  $r_n$  [3], изменяются свойства супензий наполнителей в полимеризующейся массе: адсорбция

$\Gamma$  полимера на наполнителях достигает максимального значения [8], происходит резкое замедление скорости седиментации  $Q$  наполнителей. В области структурно-вязкого состояния при умеренных конверсиях  $\eta_{\text{вб}} \sim K^{4-6}$  появляется вязкостная аномалия ( $K > 1$ ). Молекулярная масса полимера, образующегося в областях вязкоэластического и структурно-вязкого состояний практически не меняется. Начиная с участка  $K_{\text{кр2}}$  в области структурно-вязкоэластического состояния (глубокие конверсии) происходит резкое усиление вязкостной аномалии,  $\eta_{\text{вб}} \sim K^{10-25}$ , в массах возникает эластичность  $E_{\text{эл}}$ . При этих же глубинах конверсии  $K_{\text{кр2}}$  возможно возникновение гель-эффекта полимеризации и образование полимера с повышенной молекулярной массой [9]. Область структурно-вязкоэластического состояния простирается вплоть до участка  $K_{\text{кр3}}$ , выше которого массы находятся в стеклообразном состоянии. При  $K > K_{\text{кр3}}$  скорость полимеризации уменьшается. Если полимер, образующийся в условиях реакции, не переходит в стеклообразное состояние, то область стеклообразного состояния отсутствует.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском госуниверситете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
27 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967.
2. М. Б. Лачинов, В. Е. Древаль, В. А. Касацкин, Р. А. Симонян, Н. И. Шипулина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A19, 741, 1977.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 18, 126, 1948.
4. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., A11, 951, 1969.
5. Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Н. Ф. Симонова, Высокомолек. соед., B17, 163, 1975.
6. Д. Н. Емельянов, И. Е. Кононова, А. В. Рябов, Труды по химии и химич. технологии, вып. 3, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975, стр. 88.
7. Д. Н. Емельянов, И. Е. Сметанина, Н. В. Волкова, Е. К. Сахарова, Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, вып. 2, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 70, 1977.
8. Д. Н. Емельянов, А. А. Голубев, А. В. Рябов, В. А. Рослякова, И. В. Пузанова, Е. Л. Бахрова, Лакокрасочные материалы и их применение, № 2, 22, 1975.
9. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.

УДК 541.64 : 547.314

#### ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Мацоян С. Г.

Один из немногих гидроксилсодержащих мономеров — диметилвинилилэтинилкарбинол (ДМВЭК)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$  полимеризуется по радикальному механизму с образованием циклопентеновых колец в главной цепи макромолекул с участием в формировании повторяющихся звеньев двух мономерных молекул [1]. Было показано, что скорость и энергетические параметры процесса полимеризации разных диалкилвинилилэтинилкарбинолов в массе зависят от водородной связи между гидроксильными группами мономерных молекул, обусловленной стерическими факторами [2]. Водородная связь действует также на гидродинамическое поведение и светодисперсионные свойства метанольных растворов поли-ДМВЭК (ПДМВЭК), в которых образуются макромолекулярные ассоциаты полимера, разрушающиеся под действием акцепторов водород-