

Таким образом, исследование ММР позволяет более полно показать те изменения, которые имеют место в перераспределении молекулярных масс под действием светового облучения и может служить одним из перспективных методов прогнозирования временных свойств высокомолекулярных соединений.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию  
25 IX 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Ф. И. Фаруки, Я. М. Билалова, Азерб. химич. ж., 1975, № 3, 103.
2. А. А. Буният-заде, Докторская диссертация, Баку, ИНХП, 1969.
3. А. А. Буният-заде, Е. А. Осипов, Н. Т. Кахраманов, Труды АзНИИИТИ, 1974, № 1.
4. А. А. Буният-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Высокомолек. соед., А14, 722, 1972.
5. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, под ред. А. Н. Праведникова, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 110.
6. А. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 14.
7. М. С. Акугин, Б. В. Андрианов, Высокомолек. соед., 8, 2097, 1966.

---

УДК 541.64:536.7:532.55

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА КИНЕТИКУ НАРАСТАНИЯ ВЯЗКОСТИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Корчагина М. А.,  
Иванова С. Л., Талалаева Г. М., Шерышева Л. И.,  
Авдеев Н. Н., Чалых А. Е.*

Диаграмма фазового состояния является фундаментальной характеристикой полимерного раствора, определяющей температурно-концентрационные области его переработки и применения. Наряду с традиционными областями полимерной технологии, такими, как формование химических волокон и пленок, интерес к фазовым диаграммам обусловлен и тем, что получение ряда полимеров осуществляется в растворителе, в качестве которого может рассматриваться как постороннее низкомолекулярное соединение, так и собственный мономер. При этом фазовое состояние системы, в которой происходит полимеризация, оказывает существенное влияние на кинетику реакции, определяя переход от гомофазного к гетерофазному характеру полимеризации, а также ход изменения вязкости реакционной среды [1, 2]. При синтезе кристаллизующихся полимеров помимо кристаллизации образующегося полимера в реакционной массе возможно существование области аморфного расслоения [3]. Несмотря на важность этого вопроса для исследования кинетики полимеризационных процессов, в литературе практически отсутствуют сопоставления хода полимеризации по изменению вязкости среды с фазовым состоянием системы.

В этой связи в настоящей работе была поставлена задача исследовать процесс нарастания вязкости на примере анионной активированной полимеризации додекалактама, поскольку следует ожидать, что в системе полидодеканамид (ПА-12) – додекалактам фазовые переходы происходят в том же диапазоне температур, в котором осуществляется полимеризация мономера.

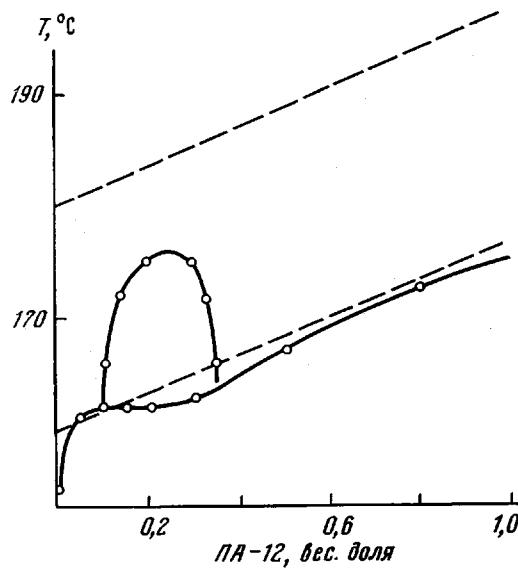


Рис. 1. Диаграмма, характеризующая изменение температуры и состава полимеризующейся массы с учетом ее фазового состояния

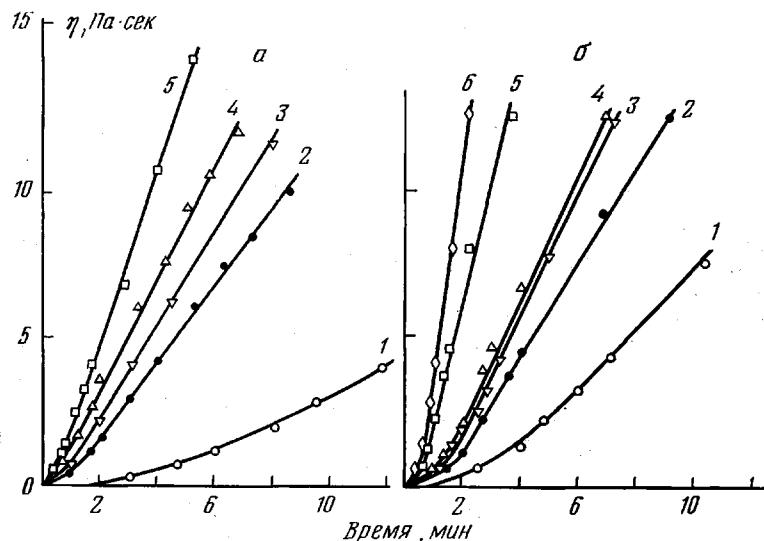


Рис. 2. Изменение вязкости в процессе активированной анионной полимеризации додекалактама при  $T_0=160$  (a) и  $180^\circ$  (б);  $[A]=0,35$  (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,75 (4); 1,0 (5); 1,25 мол. % (6)

Для изучения фазового состояния и фазовых переходов в системе ПА-12 – додекалактам были использованы методы вискозиметрии, оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии подобно тому, как это ранее было сделано для системы поликапроамид – капролактам [3]. Кинетику нарастания вязкости в процессе полимеризации додекалактама изучали на установке, сочетающей вискозиметрический и термометрический методы [4]. Эксперименты проводили при изменении начальной температуры реакции  $T_0$  и концентрации [A] катализатора – натрий капролактама и активатора – N-ацетилкапролактама.

Диаграмма фазового состояния системы ПА-12 – додекалактам изображена на рис. 1. Как видно, в изученной системе существуют два типа фазового расслоения – аморфное и кристаллическое. Помимо кристаллизации полимера из раствора в додекалактаме в этой системе в определен-

ном диапазоне температур и концентраций возможно аморфное расслоение на две фазы, обогащенные полимером и растворителем соответственно.

Характер изменения вязкости  $\eta$  во времени  $t$  в двух типичных случаях показан на рис. 2. Здесь существенно, что результаты экспериментов, проведенных при  $T_0=180^\circ$ , относятся к гомофазным условиям проведения реакции, а при  $T_0=160^\circ$  — к условиям, отвечающим переходу через бинодаль, как это показано пунктиром на рис. 1.

Основным различием между зависимостями  $\eta(t)$ , полученными в гомо- и гетерофазных условиях, является разный темп роста вязкости в процессе полимеризации. Это различие становится очевидным, если представить зависимость  $\eta(t)$  в двойных логарифмических координатах и характеризовать ее угловым коэффициентом  $n$ . Для  $T=160^\circ$   $n=2,3$ , а для  $180^\circ - 3,3$ .

Причину этого следует видеть не в изменении температуры самой по себе, а в различии фазового состояния системы. Действительно, вязкость полимерного раствора в общем случае определяется следующим образом [5]:

$$\eta = K\beta^b M^a,$$

где  $\beta$  — концентрация полимера;  $M$  — молекулярная масса;  $K$ ,  $a$ ,  $b$  — константы.

Изменение вязкости во времени  $t$  в процессе полимеризации определяется ростом как  $\beta$ , так и  $M$ , так что в простейшем случае можно принять зависимость  $\beta$  и  $M$  от  $t$  за линейную и считать, что  $\eta \sim t^{b+a}$ , т. е.  $n = -a+b$ .

В области температур ниже линии фазового расслоения  $\eta \sim \beta^b$  и соответственно  $\eta \sim t^b$ , так как в этом случае молекулярная масса образующегося (и выделяющегося из раствора) полимера не влияет на вязкость. Этим объясняется различие наблюдаемых значений  $n$  для  $T_0=160$  и  $180^\circ$ . Действительно, поскольку  $160^\circ$  лежит ниже бинодали, значение  $n$  оказывается меньше наблюдаемого для  $180^\circ$ : для  $T_0=160^\circ$   $n=b=2,3$ , а при  $180^\circ n=a+b=3,3$ . Отсюда следует, что  $a=1,0$ , что действительно отвечает области не очень высоких молекулярных масс.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что фазовое состояние реакционной массы влияет на характер изменения вязкости, а применение вискозиметрического метода дает основание судить о гомо- или гетерофазном характере процесса образования полимеров.

Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
25 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Berger, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2887, 1965.
2. Д. Н. Емельянов, А. А. Голубев, А. В. Рябов, Е. Л. Беллева, Высокомолек. соед., A16, 2426, 1974.
3. С. Г. Куличихин, Н. Н. Авдеев, А. Е. Чалых, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., B20, 805, 1978.
4. М. А. Корчагина, С. Л. Иванова, С. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, Пласт. массы, 1979, № 4, 12.
5. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.