

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ванников А. В., Гришин А. Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984, с. 4.
2. Манн Ч. Неводные растворители в электрохимии. В кн.: Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Колотыркина Я. М. М.: Мир, 1974.
3. Трошин Г. Е., Лакомов Ф. Ф., Сосонкин И. М. Электрохимия, 1981, т. 27, с. 894.
4. Pragst F., Ziebig R., Seydel U., Driesel G. Electrochim. Acta, 1980, v. 25, p. 341.
5. Michaelis L., Hill E. S. J. Gen. Physiol., 1933, v. 16, p. 859.
6. Bird C. L., Kuhn A. T. Chem. Rev., 1981, v. 10, № 1, p. 49.
7. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965.
8. Шапиро Б. И., Минин В. В., Сыркин Я. К. Журн. структур. химии, 1973, т. 14, с. 642.

Северо-Осетинский государственный  
университет им. К. Л. Хетагурова

Поступила в редакцию  
1.VII.1985

УДК 541.64:536.7

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕГОСЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Барсуков И. А., Сметанина И. Е., Емельянов Д. Н.,  
Камский Р. А., Подмогаева Т. Н.

В литературе подробно описаны закономерности изменения реологических свойств в процессе полимеризации систем в гомогенной фазе, когда образующийся полимер растворим в своем мономере или растворителем [1, 2]. Существенное влияние на реологическое поведение системы оказывает изменение ее фазового состояния, происходящее непосредственно в ходе полимеризации. Однако информация по этому вопросу в литературе очень малочисленна [3]. Так, на примере полимеризации MMA в смеси растворитель — осадитель было показано, что выделение полимерной фазы с повышением глубины превращения мономера в полимер приводит к резкому уменьшению вязкости системы [3]. При этом наблюдается образование дисперсии с частицами, обладающими достаточной агрегативной устойчивостью.

Представляло интерес рассмотреть роль студнеобразования в реологическом поведении полимеризующихся масс. Исследовали АН, полимеризующийся в водном растворе роданида натрия. Выбор объекта обусловлен широким использованием полимеризации АН и сополимеризации его с виниловыми мономерами в водном растворе NaCNS при производстве синтетических волокон.

АН, очищенный перегонкой при атмосферном давлении, имел т. кип. 77° и  $n_D^{20}$  1,392. Полимеризацию АН в водном растворе NaCNS проводили при 80°, а для предотвращения вскипания мономера при повышенном давлении (0,25 МПа). Инициатором полимеризации служил ДАК (0,7%), регулятором ММ образующегося ПАН — изопропиловый спирт в количестве 4–6% от веса мономера. Концентрация мономера 10% от веса солевого раствора. Варьируя концентрацию NaCNS (квалификации х. ч.) в воде от 38 до 54 вес. %, изменяли растворяющую способность среды [4]. Молекулярную массу ПАН определяли вискозиметрическим методом в растворе ДМФА при 35° [5]. Концентрацию полимера и глубину конверсии находили по общепринятой методике [6]. Вязкость в процессе полимеризации АН измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест» со специальной приставкой, позволяющей проводить измерения при повышенном давлении. Фазовый переход системы фиксировали по изменению оптической плотности (мутности). Мутность измеряли в процессе полимеризации на фотоэлектрическом калориметре с автоматической записью.

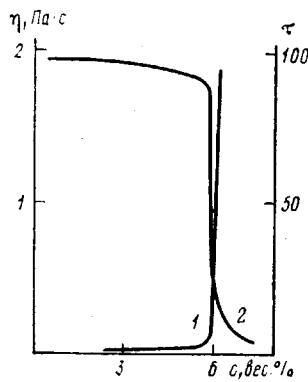


Рис. 1

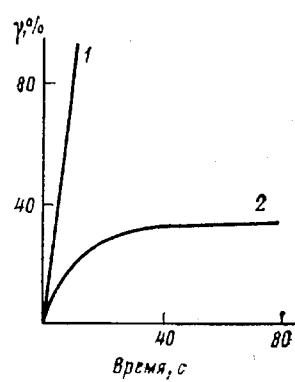


Рис. 3

Рис. 1. Изменение вязкости  $\eta$  (1) и мутности  $\tau$  (% светопропускания) (2) в процессе полимеризации акрилонитрила в 38%-ном растворе NaCNS.  $c$  — концентрация ПАН

Рис. 2. Влияние концентрации NaCNS на вязкость полимеризующегося АН. [NaCNS]=54 (1); 51,5 (2); 45 (3); 43,5 (4); 40 (5) и 38 вес. % (6)

Рис. 3. Зависимость деформации от времени полимеризующегося АН. [NaCNS]=48 (1) и 40 вес. % (2). Напряжение сдвига 0,61 (1) и 0,76 Па (2)

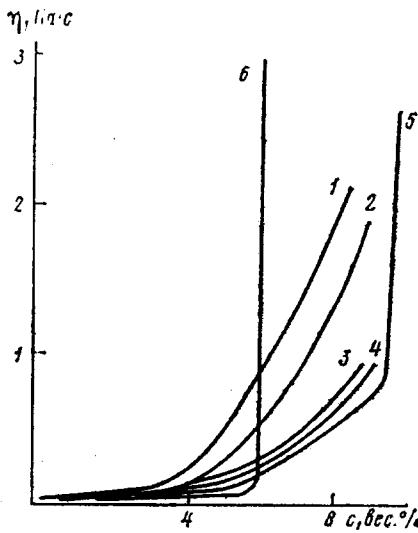


Рис. 2

На рис. 1 приведены кривые изменения вязкости и мутности в процессе полимеризации АН в 38%-ном растворе NaCNS. Видно, что до 6%-ной концентрации ПАН  $\eta$  системы незначительно растет за счет увеличения концентрации ПАН в реакционной массе, а при достижении определенной конверсии наблюдается стремительный рост  $\eta$ . Моменту повышения вязкости соответствует резкое изменение оптической плотности системы, свидетельствующее о фазовом переходе. Картина, аналогичная представленной на рис. 1, наблюдается и для полимеризации АН в 40%-ном растворе NaCNS. Дальнейшее увеличение концентрации соли в водно-солевом растворе приводит к изменению характера зависимости  $\eta$  от концентрации полимера в системе (рис. 2). Начиная с 43,5%-ной концентрации NaCNS фазового перехода и резкого повышения  $\eta$  в процессе полимеризации АН не наблюдается; происходит постепенный рост  $\eta$ , причем с увеличением содержания соли в воде отмечается повышение  $\eta$  полимеризующихся масс при равном содержании полимера в реакционной системе. Это объясняется как увеличением вязкости растворителя (водного раствора соли) с увеличением концентрации NaCNS, так и улучшением растворяющей способности среды [4]. ММ образующегося ПАН составляет  $\sim 8 \cdot 10^4$ .

Представленная в логарифмических координатах концентрационная зависимость  $\eta$  в отсутствие фазового перехода может быть аппроксимирована двумя пересекающимися прямыми, каждая из которых описывает

ется уравнением  $\eta = Kc^n$ . Коэффициенты  $K$  и  $n$  этого уравнения изменяются при переходе от одной прямолинейной зависимости к другой и зависят от концентрации соли  $c_c$  следующим образом:  $n = AC_c^m$ ;  $\lg K = BC_c - D$ , где  $A, B, D$  и  $m$  — эмпирические константы. В изученном интервале конверсий зависимость  $\eta$  от концентрации соли и полимера описывается системой двух уравнений

$$\begin{aligned}\lg \eta &= (0,034c_c + 0,42)\lg c + 0,018c_c - 2,16 \\ \lg \eta &= (0,05c_c + 0,97)\lg c + 0,015c_c - 2,66\end{aligned}$$

Отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет  $\sim 10\%$ . Наряду с исследованием изменения вязкости в процессе полимеризации АН в средах с разной растворяющей способностью изучена зависимость деформации  $\gamma$  реакционных масс от времени  $t$  (рис. 3). До начала помутнения систем эта зависимость  $\gamma(t)$  прямолинейна, реакционная масса течет с постоянной скоростью (рис. 3, кривая 1). Наступление фазового перехода приводит к потере текучести и появлению ярко выраженной высокоэластичности (рис. 3, кривая 2). Все перечисленные выше изменения, произошедшие в системе с момента фазового перехода, свидетельствуют о переходе раствора в студень.

Таким образом, впервые показано, что в отличие от ранее рассмотренных полимеризующихся систем [3] выделение полимерной фазы на определенной конверсии при полимеризации АН в водном растворе роданида натрия приводит к увеличению вязкости из-за застудневания реакционной системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yemelyanov D. N., Smetanina I. Ye., Vinogradov G. V. Rheol. Acta, 1982, v. 21, № 3, p. 280.
2. Лачинов М. Б., Королев Б. В., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 22, № 9, с. 2220.
3. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Yemelyanov D. N., Smetanina L. Ye., Ryabokon N. V. Polymer, 1984, v. 25, № 6, p. 778.
4. Некрасов И. К., Кузовлева Р. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2607.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 186.
6. Аналитический контроль производства синтетических волокон. М.: Химия, 1982, с. 186.

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

Поступила в редакцию  
3.VII.1985

УДК 541.64 : 543.422.23 : 547.841

#### ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ТРИОКСАНА С ДИОКСОЛАНОМ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Слоним И. Я., Аршава Б. М., Урман Я. Г.,  
Грузнов А. Г., Романов Л. М.

ПОМ и сополимеры триоксана с диоксоланом (СТД) применяются в технике в качестве конструкционных материалов [1]. Свойства ПОМ зависят от степени кристалличности, а СТД — и от состава и строения цепи. Для изучения гомо- и сополимеров формальдегида широко используется метод ЯМР. В частности, по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий ПОМ была