

УДК 541.64:542.952:539.3

**ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛУБОКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ
МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Яновский Ю. Г., Топчиев Д. А., Баранчева В. В.,
Малкандуев Ю. А., Кабанов В. А.

На основании реологического анализа (динамическая механическая спектроскопия) удалось достаточно полно описать кинетические и структурно-механические характеристики процесса глубокофазной полимеризации диметилдиаллиламмонийхлорида в водных растворах в относительно широком интервале изменения концентраций мономера и инициатора. Получены аналитические выражения, связывающие реологические и кинетические параметры реакционной системы в процессе полимеризации. Предложена физическая модель процесса структурообразования при полимеризации в водных растворах, включающая стадии увеличения ММ и формирования флукутационной сетки зацеплений. Проведена количественная оценка параметров такой модели.

Как известно [1–7], реологический подход можно эффективно использовать для исследования химических реакций, в частности кинетических особенностей полимеризации, сополимеризации, поликонденсации и др. Это обусловлено прежде всего чрезвычайно высокой чувствительностью реологических характеристик к изменению химической структуры и молекулярных параметров системы. Например, для линейных полимеров в зависимости от ММ реологические параметры — начальные вязкость η_0 и эластичность A_g^0 , изменяются соответственно как $\eta_0 \sim M^{3.5}$, $A_g^0 \sim M^{7.0}$ [8]. Естественно, что изменения величин, характеризующих вязкие и в особенности эластические свойства полимеризующейся системы, вполне определенным и однозначным образом должны отображать механизм реакции. В большинстве работ, посвященных реологической оценке кинетики химических процессов (или, как ее иногда называют, реокинетической оценке), анализировали лишь изменения вязкой составляющей системы поскольку для указанных исследований использовали один из традиционных экспериментальных методов реологии — ротационную вискозиметрию, т. е. непрерывное сдвиговое деформирование текучего материала с постоянной скоростью в зазоре между коаксиальными цилиндрами [2–4].

Вместе с тем более полная реологическая информация может быть получена в случае реализации другого вида деформирования — периодического малоамплитудного (неразрушающего), осуществляемого по синусоидальному закону с постоянной частотой. Подобные так называемые динамические эксперименты (динамическая механическая спектроскопия) позволяют оценивать одновременно как вязкие, так и эластические свойства изучаемой системы, которым отвечают соответственно действительная и мнимая компоненты комплексного динамического модуля G^* — модули упругости G' и потерь G'' . Каждая из этих характеристик отражает различные стороны структурной и молекулярной индивидуальности объекта.

В настоящей работе динамический вариант реологического метода был впервые применен для исследования реакций радикальной полимеризации ионогенных мономеров, в частности N,N-диметил-N,N-диаллил-

аммонийхлорида (I) в водных растворах, от самых малых до глубоких конверсий мономера в полимер.

Процессы радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов в последние годы систематически исследуются [9–13]. Существенно, что, как и в случае обычных виниловых мономеров, полимеризация указанных четвертичных солей характеризуется квадратичным обрывом цепей несмотря на наличие двух аллильных групп в молекуле мономера. Представляло интерес исследование рассматриваемых реакций в широком диапазоне исходных концентраций мономера, инициатора, температур реакций, а также значений конверсии мономера в полимер. Понятно, что в этих условиях физические свойства реакционной системы должны значительно изменяться (в частности, вязкость и эластичность с увеличением концентрации полимера в системе), что позволяет изучать системы с очень широким спектром реологических свойств.

Одна из особенностей радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров в массе после достижения некоторой определенной степени превращения — автоускорение процесса — гель-эффект [14]. Конкретный ход кинетических кривых полимеризации с автоускорением определяется, естественно, природой мономера, концентрацией инициатора и условиями проведения реакции. Еще в работе [15] было высказано предположение о том, что гель-эффект возникает в результате снижения константы скорости бимолекулярного обрыва цепи вследствие повышения вязкости реакционной среды при увеличении конверсии.

Отметим, что работы в области изучения особенностей радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения в основном направлены на выяснение природы явлений, ответственных за гель-эффект. Рассматриваются в основном три модели возникновения гель-эффекта: образование в системе мономер — полимер плотной упаковки молекулярных клубков; возникновение сетки зацеплений; описание гель-эффекта с позиций концепции свободного объема. Известные структурные модели учитывают специфику изменения физических свойств полимеризационной системы: повышение ее вязкости при достижении критической концентрации полимера, которой отвечает перекрывание макромолекулярных клубков полимера и нарастание вязкости в результате взаимного проникновения сжатых до θ -размера клубков макромолекул с их последующим «перепутыванием» и образованием устойчивой сетки зацеплений [16]. В ряде случаев причиной гель-эффекта считают образование пространственной сетки макромолекул с физическими или химическими связями либо их совокупностью. Согласно [4] было установлено, что характеристические значения конверсии начала автоускорения, определенные кинетическим методом, коррелируют со степенями превращения при которых наблюдается изменение темпа нарастания вязкости полимеризующейся системы. Это связывали с концепцией возникновения флуктуационной сетки зацеплений.

Для кинетических исследований радикальной полимеризации в широком интервале конверсий традиционно используется калориметрия. Однако при этом могут возникнуть определенные трудности, связанные с чувствительностью микрокалориметра и возможным различием хода кривой тепловыделения и истинной кинетической кривой, преодоление которых требует дополнительных прецизионных измерений и расчетов. Реологические исследования свободны от этих недостатков, поскольку современные динамические реологические приборы позволяют увеличивать чувствительность измерений путем автоматического варьирования жесткости измерительных датчиков [17].

Изучение процесса радикальной полимеризации реологическим методом имеет также и определенную практическую значимость [18, 19]. Большое практическое значение водорастворимых полимеров, в частности полиэлектролитов, применительно к различным отраслям народного хозяйства в настоящее время очевидно. Они могут использоваться в качестве флокулянтов, коагулянтов, структурирователей почв, для получения ионнооб-

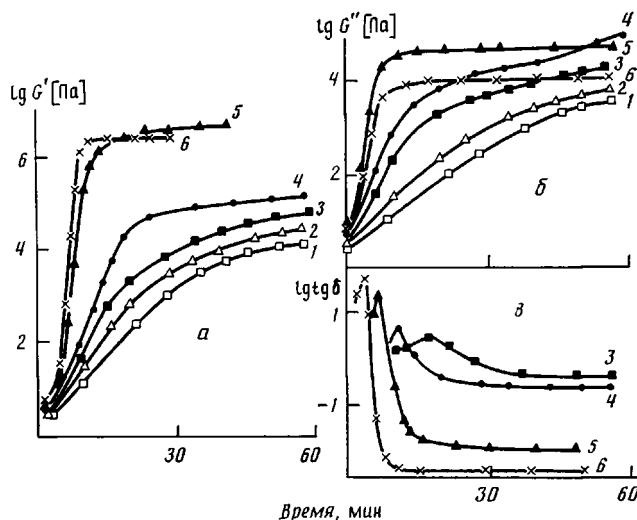


Рис. 1. Зависимость модулей упругости G' (а), потерь G'' (б) и тангенса угла механических потерь $\lg \delta$ (в) от времени полимеризации мономера при 333 К, $\lg \omega = -0,2$ с^{-1} , $[\text{ПСА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 3,0$ (1); 3,5 (2); 4,0 (3); 4,5 (4); 5,0 (5) и 5,5 моль/л (6)

менных сорбентов и т. д. Это требует разработки научных основ полимеризационных процессов и технологии их промышленного синтеза. Реологический контроль может открыть путь экспресс-анализа этих процессов и управления ими.

Исследования проводили на реологическом приборе – динамическом механическом спектрометре ДХП [17] на частоте $\lg \omega = -0,2$ с^{-1} . Выбор частоты определялся из экспериментальных соображений удобством исследования, достаточной чувствительностью во всем диапазоне измеряемых значений модулей и возможностью быстрого анализа результатов. Рабочий узел представлял собой коаксиальные цилиндры с зазором 0,25 мм, объем исследуемого материала не превышал 1 см³. Эксперименты проводили в атмосфере инертного газа.

Кинетические и реологические особенности и закономерности глубокой полимеризации соединения I в водных растворах исследовали в относительно широком диапазоне концентраций мономера $[\text{M}]$ в температурном интервале 50–80°. Инициирование осуществляли термическим распадом персульфата аммония (ПСА), концентрация которого задавалась в диапазоне $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Было установлено, что в этих условиях наблюдался половинный порядок начальной скорости полимеризации от концентрации инициатора.

На рис. 1 представлены зависимости значений модулей упругости G' , потерь G'' и тангенса угла механических потерь $\lg \delta = G''/G'$ от продолжительности полимеризации соединения I. Реологические кривые 1–6 относятся к образцам с различной концентрацией мономера и описывают практически все стадии процесса от начала до завершения полимеризации.

На рис. 2 представлены соответствующие кинетические кривые. Кинетические измерения проводили термографическим методом на микрокалориметре в изотермических условиях. Степень конверсии мономера в полимер определяли с помощью калибровочных кривых, построенных по данным ЯМР ¹Н спектрального анализа модельных смесей мономера и полимера различного состава [20].

Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что как реологические $G'(t)$, $G''(t)$, так и соответствующие кинетические кривые имеют S-образный характер. Существенно, что рассматриваемые реологические зависимости удалось получить в более широком диапазоне изменения концентраций мономера в реакционном растворе по сравнению с кинетическими: 3,0–5,5 и 4,5–5,5 моль/л соответственно. Это свидетельствует о более высокой в данном случае чувствительности реологического метода исследования процесса по сравнению с калориметрическим.

Следует отметить, что экспериментально определенные исходные зна-

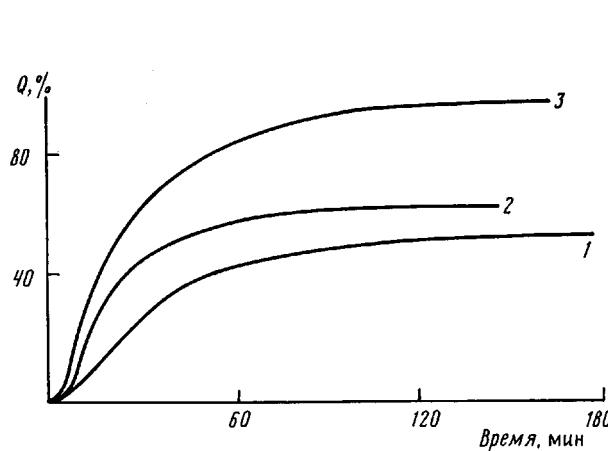


Рис. 2

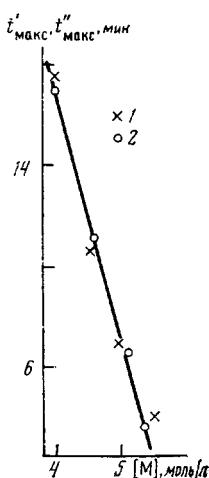


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость конверсии Q от времени полимеризации мономера при 333 К, $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $[M]=4,5$ (1); 5,0 (2) и 5,5 моль/л (3)

Рис. 3. Зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации $t'_{\text{макс}}$ (1) и времени достижения максимального значения тангенса угла механических потерь $t''_{\text{макс}}$ (2) от исходной концентрации мономера при 333 К и $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

чения величин G''/ω при $t=0$ (этот параметр характеризует вязкость системы) удовлетворительно совпадали со значениями вязкости системы, измеренными традиционным вискозиметрическим методом (вискозиметр Уббелоде). Очевидно, что исходные растворы мономеров могут быть классифицированы как типично ньютоныкие жидкости. Об этом свидетельствует, в частности, практическое отсутствие упругой составляющей системы — величины G' при $t=0$ (рис. 1).

В зависимости от изменения исходной концентрации мономера кривые $G'(t)$ и $G''(t)$ имеют различный начальный участок. В процессе реакции темп нарастания величин G' и G'' для образцов, различающихся по исходной концентрации мономера, резко различается. При малых концентрациях наблюдается относительно плавное (постепенное) увеличение указанных зависимостей, которые асимптотически приближаются к постоянным значениям при сравнительно больших t (рис. 1, кривые 1—3). В то же время при $[M]>4,5$ моль/л в определенном интервале времен наблюдается резкий рост кривых $G'(t)$ и $G''(t)$. Отметим, что выход динамических зависимостей на горизонтальное плато соответствует стадии дополимеризации.

Из анализа зависимостей $\text{tg } \delta(t)$, которые проходят через максимум, было установлено, что положение максимума $\text{tg } \delta$ по временной шкале и положение максимума на кривой изменения скорости реакции от времени совпадают (рис. 3). Это свидетельствует о принципиальной возможности оценки максимальной скорости полимеризации на основании только лишь реологических зависимостей. На стадии дополимеризации значения $\text{tg } \delta$ изменяются слабо, а его абсолютная величина снижается с увеличением исходной концентрации мономера (рис. 1), что косвенно может свидетельствовать о формировании в этих условиях более упорядоченной структуры в реакционном растворе.

Следует подчеркнуть, что в настоящей работе впервые проведены совместные кинетические и реологические динамические количественные исследования полимеризации ионогенного мономера в водных растворах в условиях от малых до глубоких конверсий. Такого рода подход открывает дополнительные возможности выяснения механизма гель-эффекта.

Нами установлено, в частности, что зависимость характеристической концентрации ионогенного полимера $[\Pi]$, образующегося к моменту на-

чала автоускорения, от средней степени полимеризации \bar{P} , как и в случае полимеризации ионогенных акриловых и метакриловых мономеров, имеет линейный характер и описывается известным соотношением $K = \bar{P}^\alpha$ [П], где K и α – константы. Это выражение аналогично по форме уравнению, широко используемому в физике растворов полимеров для описания структурных изменений, в результате которых резко изменяются динамические характеристики системы [8]. Последнее позволяет предполагать, что отмеченное автоускорение при полимеризации рассматриваемого мономера в водных растворах также обусловлено структурообразованием в реакционной системе с ростом конверсии (в области характеристической концентрации полимера в реакционном растворе). Указанные значения характеристических концентраций полимера, при которых начинается самоускорение процесса, должны, вероятно, соответствовать завершению формирования устойчивой флюктуационной сетки зацеплений полимера в реакционном растворе [21, 22].

Таким образом, анализ совокупности полученных данных позволяет предполагать, что наблюдаемое автоускорение исследуемой реакции полимеризации – быстрое нарастание скорости процесса и сопутствующие изменения реологических параметров после завершения линейного кинетического или реологического участков обусловлено образованием в реакционном растворе флюктуационной сетки зацеплений. Сопоставление реологических и кинетических зависимостей при сравнительно высоких концентрациях мономера $[M] > 4,5$ моль/л позволяет сделать вывод о тождественности определенных участков временных границ отдельных стадий процесса, регистрируемых двумя независимыми методами, и их качественном подобии в областях гель-эффекта и дополимеризации. Было также установлено, что наблюдаемое качественное подобие реологических и кинетических зависимостей справедливо как при варьировании исходной концентрации мономера в реакционной системе, так и при изменении исходных концентраций инициатора ($[M] = \text{const}$).

Принимая во внимание, что упругий модуль в определенной мере характеризует плотность узлов сетки зацеплений [6, 23], можно полагать, что на стадии гель-эффекта и дополимеризации происходит уплотнение сетки зацеплений, сформировавшейся к началу гель-эффекта. Как известно, прямым экспериментальным доказательством существования сетки зацеплений является, в частности, появление плато высокоэластичности на кривых зависимости $G'(\omega)$. Существенно, что с использованием теории высокоэластичности [23] с определенной степенью приближения можно рассчитать плотность топологических узлов зацеплений в такой сетке [6]. С этой целью были проведены эксперименты по анализу частотных зависимостей G' модельных растворов полимера и мономера. Были приготовлены растворы смесей полимера и мономера, моделирующие реакционную систему на различных глубинах конверсии. В качестве примера на рис. 4 представлены зависимости $G'(\omega)$ и $G'(t)$ для ряда модельных смесей, отвечающих по составу кривой 5 рис. 1 для различных временных этапов (точки 1–4). Частотные эксперименты проводили в диапазоне значений $\lg \omega = -1,2 \dots -0,2$ [s^{-1}]. Отчетливо видно, что кривые 3 и 4 зависимостей $G'(\omega)$ для модельных смесей слабо зависят от ω . Это типично для высокомолекулярных систем с развитым высокоэластическим плато, отражающим существование в системе флюктуационной сетки зацеплений [8]. Используя широко известные выражения теории высокоэластичности, по значению модуля G' на плато были оценены величины ММ динамического сегмента M_e между узлами флюктуационной сетки зацеплений (рис. 5).

Из рис. 1 видно, что горизонтальные участки на кривых 4–6 отвечают стадии дополимеризации, когда формирование флюктуационной сетки практически завершено. Таким образом, приведенные выше реологические данные отражают механизм процесса структурообразования в системе в процессе реакции и должны быть несомненно количественно связаны с параметрами этого процесса. Для установления этой связи построим зависимости таких динамических величин, как G' , G'' , $|G'| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$, от конверсии мономера в полимер. Это представлено на рис. 6.

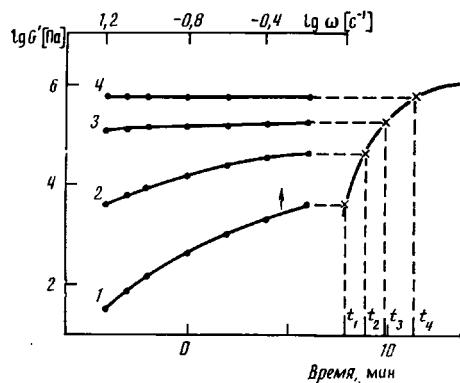


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость модуля упругости G' от времени полимеризации мономера ($[M] = 5,0$, $[\text{ПСА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 333 K , $\lg \omega = -0,2$ [c^{-1}]) и зависимости модуля упругости G' от частоты ω (1–4 – составы полимера и мономера, моделирующие систему на различных глубинах конверсии в моменты времени t_1 – t_4 , 333 K)

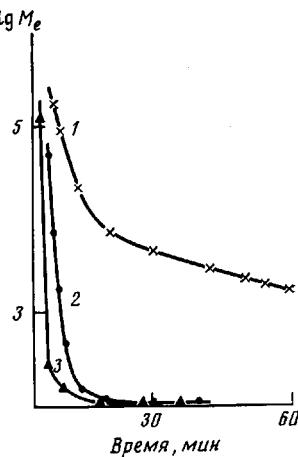


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость ММ динамического сегмента M_e от времени полимеризации мономера при $[\text{ПСА}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 333 K . $[M] = 4,5$ (1); 5,0 (2) и 5,5 моль/л (3)

Важно, что указанные зависимости на разных этапах реакции (начальная стадия, гель-эффект, дополимеризация) характеризуются линейными участками. При малых конверсиях линейная зависимость наблюдается между величинами G'' и Q , с ростом конверсии важное значение приобретает и зависимость G' от Q . Для различных значений исходных концентраций мономера эти прямые имеют различный наклон. Стадии дополнительной полимеризации соответствуют практически горизонтальные участки указанных зависимостей.

Анализ кривых $(G' \text{ и } G'') = f(Q)$ позволяет сделать вывод о том, что при сравнительно больших значениях конверсии основной вклад в значения $|G^*|$ вносит несомненно величина G' , которая на несколько десятичных порядков, выше чем G'' . Существенно, что зависимости $|G^*| = f(Q)$, оказываются менее чувствительны к различным фазам реакции полимеризации, поскольку они слажены и отражают только суммарный эффект изменения вязкоупругих свойств системы в процессе полимеризации соединения I, не раскрывая конкретный механизм отдельных стадий.

Принимая во внимание, что параметр $|G^*|/\omega$ имеет смысл вязкости системы и коррелирует определенным образом [24] со значением эффективной вязкости системы, измеренной при непрерывном деформировании на установившихся режимах течения (при этом принимается эквивалентность между значениями круговых частот ω и скоростей сдвига $\dot{\gamma}$), можно сделать вывод о том, что предпринятая в работе одновременная и раздельная оценка вязких и упругих параметров системы, а не их комплексной величины, более информативна для характеристики кинетических особенностей процесса радикальной полимеризации.

Масштаб изменения величин G' и G'' на стадии автоускорения показывает, что диссилиативная составляющая изменяется в гораздо меньших пределах по сравнению с упругой (10^3 и 10^5 раз соответственно). Тем не менее естественно полагать, что на стадии автоускорения кроме уплотнения сетки зацеплений в ходе реакции наблюдается и определенный рост ММ полимера. Именно последнее должно быть причиной изменения диссилиативной составляющей комплексного динамического модуля, которая, как и вязкость, является функцией линейных размеров макромолекуллярного клубка. Такое предположение представляется вполне справедливым. Как уже упоминали выше, образование сетки зацеплений должно обусловливать падение скорости трансляционной диффузии макрорадикалов.

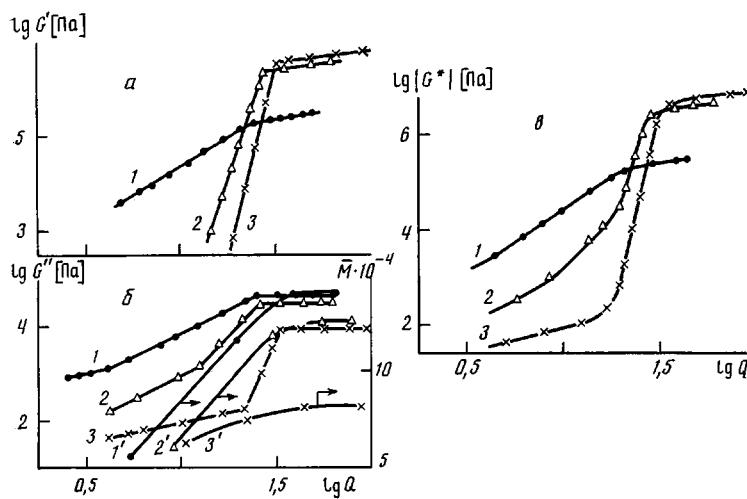


Рис. 6. Зависимость модулей G' (а), G'' и \bar{M} образующегося полимера (б), $|G^*|$ (в) от конверсии Q при полимеризации мономера. $[M]=4,5$ (1, 1'); 5,0 (2, 2'); 5,5 (3, 3'); [ПСА]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 333 К

(т. е. фактора, определяющего по существу величину элементарной константы бимолекулярного обрыва цепи в ходе реакции после начала гель-эффекта). Характер уменьшения элементарной константы обрыва цепи в ходе реакции должен отражаться и на характере зависимости ММ образующегося полимера от степени конверсии. Такой вывод был подкреплен прямыми оценками ММ, вычисленными из значений характеристической вязкости образующегося полимера. Были исследованы зависимости средних ММ полимеров \bar{M} , образующихся в различных условиях, от степени конверсии. Эти данные также представлены на рис. 6. Видно, что увеличение значений \bar{M} и модуля потерь G'' с ростом конверсии симбатно.

Проведенный выше анализ изменения динамических реологических характеристик в процессе полимеризации соединения I позволяет предложить физическую модель процесса структурообразования при полимеризации в водных растворах, включающую стадии увеличения ММ полимера, с одной стороны, и формирование флуктуационной сетки зацеплений, с другой. Согласно данным рис. 6, нетрудно получить и соответствующие аналитические выражения, связывающие реологические и кинетические параметры реакционной системы в процессе полимеризации в виде $G' = k_1 Q^{n_1}$, $G'' = k_2 Q^{n_2}$, где k и n — постоянные.

Полученные таким путем выражения позволяют, по крайней мере для процесса радикальной полимеризации соединения I в водных растворах, определять значения Q для любой стадии, используя лишь данные реологических динамических исследований по крайней мере при $[M] > 4,5$ моль/л. Отметим также, что на основании анализа зависимости $\lg \delta$ от продолжительности реакции можно определить время достижения максимальной скорости реакции. Вместе с тем существенно, что из зависимостей $G'(t)$ и $G''(t)$ можно оценить характер протекаемой реакции и определить продолжительность как каждой стадии процесса, так и всего процесса в целом.

Таким образом, предлагаемый в настоящей работе подход к достаточно полно описанию кинетических и структурно-механических характеристик процессов глубокофазной полимеризации должен иметь, по нашему мнению, общий характер и может быть использован для исследования других полимеризационных процессов. Вместе с тем возможность осуществления контроля вязкости и эластичности системы в ходе процесса открывает пути управления реакцией, что может иметь важное значение для получения конечного продукта с прогнозируемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobo J., Friese K. // Plaste und Kautschuk. 1964. V. 11. № 8. S. 460.
2. Емельянов Д. Н., Кононова И. Е., Рябова А. В., Симонова Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 163.
3. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2093.
4. Королев Б. А., Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2430.
5. Андрианов К. А., Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Сергеенков С. И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 4. С. 810.
6. Яновский Ю. Г., Зачернюк А. Б., Бурлова Е. А., Жданов А. А., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 329.
7. Колоколкина Н. В., Пененжик М. А., Вирник А. Д., Мартыненко А. И., Яновский Ю. Г., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 147.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
9. Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
10. Кабанов В. А., Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 51.
11. Топчев Д. А., Малкандинов Ю. А., Коршак Ю. В., Микитаев А. К., Кабанов В. А. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 7. S. 373.
12. Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Карташевский А. И., Нечаева А. В., Кабанов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2232.
13. Васильева О. В., Давыдов А. В., Колганова И. В., Микая А. И., Заикин В. Г., Яновский Ю. Г., Топчев Д. А., Виноградов Г. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 3. С. 621.
14. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М., 1973. 312 с.
15. Norrish R. G. W., Smith V. // Nature. 1942. V. 150. № 3803. P. 19. 336.
16. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
17. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков В. И. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. № 11. С. 1402.
18. Шкурникова И. С., Васильченко Е. А., Пененжик М. А., Письманник К. Д., Топчев Д. А., Вирник А. Д. // Химия древесины. 1985. № 1. С. 30.
19. Клячко Ю. А., Коршунова М. Л., Шнейдер М. А., Колганова И. В., Топчев Д. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 1. С. 111.
20. Малкандинов Ю. А. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986.
21. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Зубов В. П., Лачинов М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1702.
22. Череп Е. И. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
23. Kuhn W. // Helv. Chim. Acta. 1947. V. 30. P. 839.
24. Яновский Ю. Г. // Теоретическая и инструментальная реология. Минск, 1970. С. 119.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчева
АН СССР

Поступила в редакцию
26. XII. 1986

STUDY OF FEATURES OF DEEP POLYMERIZATION OF DIMETHYL – DIALLYLAMMONIUM CHLORIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS USING THE DYNAMIC MECHANICAL SPECTROSCOPY METHOD

Yanovskii Yu. G., Topchiev D. A., Barancheeva V. V.,
Malkanduev Yu. A., Kabanov V. A.

Summary

Kinetic and structural-mechanical characteristics of deep polymerization of dimethylallyl ammonium chloride in aqueous solutions in the wide range of monomer and initiator concentrations have been described rather completely basing on data of rheological analysis (dynamic mechanical spectroscopy). The analytic expressions relating the rheological and kinetic parameters of the reaction system in the course of polymerization were derived. The physical model of structurization during polymerization in aqueous solutions was proposed including the stages of increase of MM and formation of fluctuational entanglements network. The parameters of this model were quantitatively evaluated.