

3. Конструктивные свойства пластмасс/Под ред. Э. Бэра. М., 1967. С. 193.
4. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.
5. Власов А. В., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 139.
6. Гусаковская И. Г. // Завод лаб. 1967. Т. 33. № 5. С. 652.
7. Наганзон Л. И., Новожилова В. А., Голубев В. Н., Герко В. И., Тарасенко В. А., Пономарев А. Н., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 251.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 269.
9. Тунчикий Н. И., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физикохимической кинетики. М., 1972. 197 с.
10. Дёц Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М., 1971. С. 179.

Филиал института энергетических
проблем химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.X.1987

**DETERMINATION OF THE SORPTION-DIFFUSIONAL PROPERTIES
OF SYNTHETIC FIBERS BY THE MACROSCOPIC
KINETICS METHOD**

Yermolin A. N., Gerko V. I., Tarasenko V. A., Ponomarev A. N.

Summary

The mobile experimental technique permitting to study the temperature dependences of the sorption-diffusional characteristics of fiber materials has been worked out. The algebraic expressions relating the parameters of processes with experimentally determined integral characteristics of the time distribution function of the monomer flow from the measuring column were derived. With the aid of these expressions the coefficients of diffusion and the sorptional equilibrium constant of acrylonitrile in initial and modified capron fibers were measured.

УДК 541 (127+64):542.92

**МЕТОД КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА ТОМСА**

Манжай В. Н., Савинов Г. Л., Несын Г. В., Малкин А. Я.

Предложено использовать эффект снижения гидродинамического сопротивления (оцениваемый по приращению объемного расхода полимерного раствора по сравнению с объемным расходом растворителя) как метод контроля кинетики полимеризации. По известной зависимости величины приращения расхода от концентрации рассчитывается изменение концентрации полимера во времени.

Эффект снижения гидродинамического сопротивления жидкостей в области больших чисел Рейнольдса Re с помощью малых добавок ВМС весьма чувствителен к содержанию полимера в растворе. В большом числе случаев зависимость относительного снижения гидродинамического сопротивления X (при $Re=\text{const}$) от концентрации полимера c выражается известным уравнением Вирка

$$\frac{1}{X} = \frac{[c]}{cX_\infty} + \frac{1}{X_\infty}, \quad (1)$$

где $[c]$ и X_∞ – константы, количественно характеризующие эффект Томса. При этом чем меньше $[c]$ (характеристическая концентрация), тем при меньших концентрациях полимера развивается эффект Томса.

Для ряда систем полимер – растворитель константы $[c]$ и X_∞ известны. Тогда, измеряя X , можно найти c . Этот подход представляется особенно обещающим для изучения начальных стадий полимеризации, когда концентрация образующегося полимера мала, а формула (1) позволяет определять значение c на уровне 10 м. д. ($10^{-3}\%$).

В настоящей работе предпринята попытка экспериментального доказательства возможности и целесообразности такого подхода для изучения начальных стадий полимеризации как одного из вариантов реокинетического метода.

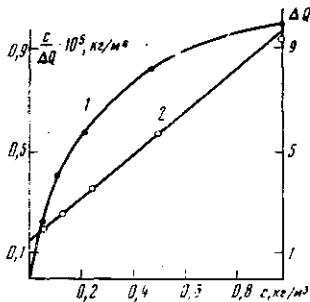


Рис. 1

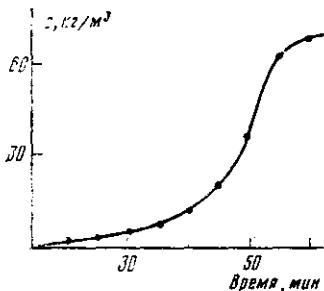


Рис. 3

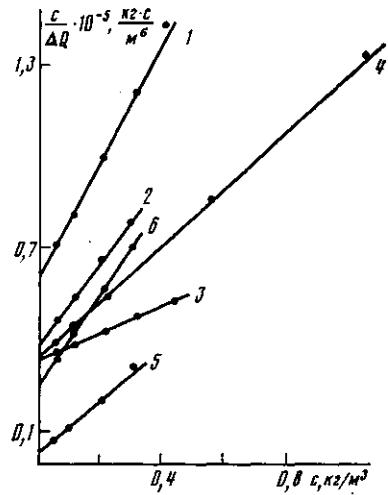


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приращения объемного расхода раствора полибутадиена в толуоле ΔQ (1) и отношения $c/\Delta Q$ (2) от концентрации c при фиксированном напряжении сдвига на стенке трубы

Рис. 2. Зависимость отношения $c/\Delta Q$ от c для различных полимеров: 1 – ПМА-8 в толуоле ($\tau=32$ Па; $Re=10^4$; 328 К); 2 – ПМА-8 в толуоле ($\tau=50$ Па; $Re=10^4$; 298 К); 3 – ПМА-8 в бутаноле ($\tau=116$ Па; $Re=5 \cdot 10^3$; 318 К); 4 – полибутадиен в толуоле ($\tau=116$ Па; $Re=2 \cdot 10^4$; $M=6,6 \cdot 10^6$; 293 К); 5 – полибутадиен в толуоле ($\tau=116$ Па; $Re=2 \cdot 10^4$; $M=12 \cdot 10^6$; 293 К); 6 – полиакриламид в воде ($\tau=20$ Па; $Re=10^4$; 293 К)

Рис. 3. Изменение концентрации полиакриламида в процессе полимеризации

В реометре капиллярного типа эффект Томса проявляется в том, что в присутствии полимерной добавки происходит увеличение расхода жидкости при заданном давлении. Концентрационная зависимость приращения расхода ΔQ имеет характер кривой с насыщением (рис. 1, кривая 1). Если эти данные представить в координатах $c/\Delta Q$ от c , то они образуют прямую линию (рис. 1, прямая 2), которой соответствует линейное уравнение

$$\frac{c}{\Delta Q} = q + pc, \quad (2)$$

где p и q – константы для данной системы полимер – растворитель при данном напряжении сдвига на стенке τ_w . Уравнение (2) справедливо для различных систем полимер – растворитель. На рис. 2 представлены данные для растворов полиоктилметакрилата (ПМА-8) в толуоле и бутаноле, полибутадиена в толуоле, полиакриламида в воде. Как видно из рисунка, во всех случаях соблюдается линейная зависимость между c и $c/\Delta Q$. Такая зависимость позволяет по значению ΔQ при двух известных концентрациях полимера c_1 и c_2 найти неизвестное значение c_x при некоторой измеренной величине ΔQ .

Это обстоятельство использовали для контроля полимеризации акриламида в дистilledированной воде. Начальная концентрация мономера составляла 10 вес. %. Инициатором служил ДАК (0,2% от веса мономера), температура полимеризации 70°.

С интервалом в 5 мин брали пробы по 1 мл и растворяли их в 1000 мл воды. Приготовленные растворы исследовали на реометре в турбулентном режиме течения ($Re=10^4$; $\tau_w=20$ Па) и рассчитывали приращение объемного расхода по сравнению с чистой водой. Через 60 мин реакцию прекращали путем переноса реакционной смеси в избыток осадителя (этанола). Непосредственно перед осаждением отбирали две пробы, 1 и 0,5 мл, растворили каждую в 1000 мл воды и измерили ΔQ_1 и ΔQ_2 . Определив вес осажденного полимера, рассчитали его концентрацию в реакционной смеси и концентрацию растворов c_1 и c_2 , полученных разбавлением двух последних проб. Зная значения ΔQ_1 и ΔQ_2 при концентрациях c_1 и c_2 , определяли коэффициенты p и q уравнения (2). Затем рассчитывали концентрации c на более ранних ста-

диях полимеризации по известным значениям ΔQ

$$c_x = \frac{q\Delta Q}{1 - p\Delta Q} \quad (3)$$

От найденных значений c , зная степень разбавления, легко перейти к фактической концентрации полимера в смеси в данный момент времени. На рис. 3 представлено изменение концентрации полиакриламида от продолжительности полимеризации. Оно имеет характер S -образной кривой. Из рисунка видно также, что полимеризация имеет индукционный период, равный ~20 мин.

К ограничениям метода следует отнести то, что значение критической степени полимеризации, начиная с которой полимер «работает» как агент снижения сопротивления, довольно велико и составляет величину $\sim 0,5 \cdot 10^4$ [1, 2]. Поэтому предлагаемый метод применим для случаев получения высокомолекулярных продуктов. Кроме того, большое влияние на поведение полимера в потоке оказывает ММР об разца, а потому применять настоящий метод следует в тех случаях, когда допущение о стационарности ММР продукта приемлемо.

Несмотря на эти ограничения, реометрический метод контроля представляется весьма перспективным, так как обладает рядом достоинств. Во-первых, эффект Томса возникает при весьма небольших концентрациях полимера, что отодвигает порог чувствительности не менее чем на порядок по сравнению со спектральным и вискозиметрическим методами контроля. Во-вторых, спектральные методы контроля полимеризации, как правило, основаны на измерении расхода мономера. На ранних стадиях превращения относительное изменение концентрации мономера невелико, поэтому метод, основанный на измерении концентрации полимера, здесь предпочтительнее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ting R. Y. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. P. 3017.
2. Несын Г. В., Манжай В. Н., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 714.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.VI.1988

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

METHOD OF THE KINETIC CONTROL OF POLYMERIZATION WITH THE AID OF THE TOMS EFFECT

Manzhai V. N., Savinov G. L., Nesyn G. V., Malkin A. Ya.

Summary

The effect of decrease of the hydrodynamic resistance (evaluated from the increment of the volume consumption of the polymer solution comparing with the volume consumption of the solvent) is proposed to be used as the method of the kinetic control of polymerization. From the known dependence of the value of the consumption increment on the concentration the change of the polymer concentration with time is calculated.

УДК 541.64:539.3

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Валишин А. А., Карташов Э. М.

Предложена методика применения многомерного регрессионного анализа и построения статистических моделей при экспериментальном исследовании зависимостей длительной прочности от напряжения, температуры и других факторов. Проводится полный статистический анализ моделей Журкова и Бартенева. Установлен минимальный объем эксперимента, необходимый для однозначного определения параметров долговечности.

В практике экспериментальных исследований прочности совершенно недостаточно применяют статистические методы. Так, из всего арсенала регрессионного анализа используют лишь простейшую одномерную форму метода наименьших квадратов, да и ту без статистического анализа. Многомерный регрессионный анализ, который