

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1968

УДК 678.762:678.01:53

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИБУТАДИЕНОВ

Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин

В связи с открытием методов стереоспецифической полимеризации и широким внедрением в промышленную практику стереорегулярных полимеров, возникла проблема оценки микротактичности полимерной цепи и связанная с этим задача установления связи между регулярностью строения цепи и макроскопическими свойствами полимеров.

За последние годы было выяснено, что для исследования микротактичности могут применяться не только спектроскопические методы, но и методы, основанные на измерении таких физических свойств как кристалличность, плотность, температуры переходов, различия в поведении разбавленных растворов и т. д. Обзор известных в настоящее время экспериментальных данных, касающихся влияния стереорегулярности на различные свойства полимерных систем, приведен в [1]. Отметим только важный для целей настоящей работы результат, заключающийся в том, что характеристическая вязкость не зависит от микротактичности полимерной цепи, по крайней мере, в случае использования термодинамически хороших растворителей [2, 3]. Влияние микротактичности на вязкостные свойства растворов полимеров вообще в литературе не рассматривалось, несмотря на очевидную теоретическую и практическую важность этого вопроса.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния *цис*-, *транс*-изомерии в полибутадиенах на их вязкостные свойства. Исследованные образцы различались по молекулярному весу и относительному содержанию звеньев в *цис*-1,4 и *транс*-1,4-положениях, но содержали одинаковые количества-1,2 присоединений.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Изученные полимеры представляли собой стереорегулярные полибутадиены, полученные на каталитической системе типа Циглера, содержащей соли титана. Молекулярные веса образцов определялись в основном по характеристической вязкости их растворов в толуоле при 25°, используя, согласно [4], формулу:

$$[\eta] = 5,68 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,65}. \quad (1)$$

Возможность применения этой формулы была подтверждена независимыми измерениями молекулярных весов ряда образцов. Значения \bar{M}_v , рассчитанные по формуле (1), представляют собой средневязкостные молекулярные веса. В использовавшемся нами осмометрическом методе определения молекулярных весов получались среднечисловые молекулярные веса, \bar{M}_n . Так как значения \bar{M}_v и \bar{M}_n оказались очень близкими, то можно полагать, что молекуловесовые распределения исследовавшихся образцов являются весьма узкими. Осмометрические измерения также указывают на отсутствие у *цис*-полибутадиенов низкомолекулярных фракций, так как

концентрация раствора полимера в ячейке осмометра в процессе опыта практически не изменялась. Вообще в литературе неоднократно указывалось на узкое молекулярновесовое распределение полибутадиенов, синтезированных на сходных по природе катализаторах. Так, в работе [5] нашли, что для таких полимеров отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому не превышает 1,5.

Формула (1) применялась для оценки молекулярного веса всех полибутадиенов безотносительно их микротактичности, что, как уже отмечалось выше, вполне законично. Более того, независимость характеристической вязкости от микротактичности при неизменном молекулярном весе была специально подтверждена для изученных нами полибутадиенов [6].

Методика измерений. Измерение плотности образцов проводили в интервале температур 20—80° дилатометрическим методом с использованием разъемных дилатометров. В качестве рабочей жидкости применяли дистиллиированную воду, а калибровку дилатометров проводили по тщательно очищенной ртути. Перед определениями плотности образцы вакуумировали при 40° в течение суток.

Таблица 1

Характеристики исследованных полибутадиенов

Обозначение образца	Плотность при 25°, $\text{г}/\text{см}^3$	Мол. вес, $M_v \cdot 10^{-3}$	Микроструктура, %		
			цис-1,4	транс-1,4	-1,2
A-1	—	3,16	56	34	10
A-2	—	8,12	66	26	8
A-3	0,9091	10,7	67	25	8
A-4	0,9112	12,6	65	29	6
A-5	0,9146	17,4	64	31	5
A-6	0,9132	46,5	67	26	7
A-7 *	0,9138	67,3	55	40	5
Б-1	—	6,02	78	15	7
Б-2	9,8935	10,0	79	15	6
Б-3	0,9012	13,3	77	15	8
Б-4	0,9028	19,0	78	14	8
Б-5	0,9058	24,0	77	16	7
Б-6	0,9105	27,6	79	13	8
Б-7	0,9112	33,1	77,5	14,5	8
Б-8	0,9091	41,5	78	16	6
Б-9	0,9100	46,5	79	13	8
Б-10	—	116,0	80	13	7
Б-11	0,9098	354,0	80	14	6
Б-1	—	56,2	87	7	6
Б-2	0,9074	67,3	91	5	4
Б-3	0,9038	87,0	88	6	6
Б-4	0,9048	218,0	88	5	7
Б-5	0,9039	392,0	90	5	5

* Образец А-7 получен изомеризацией образца В-2, подробнее см. в [6].

Вязкиметрические измерения всех образцов не могли быть выполнены на каком-либо одном приборе из-за очень широкого диапазона изменения вязкости. Поэтому при исследовании использовались различные приборы: ротационный эластовискозиметр РЭВ-1 с рабочим узлом конус — плоскость [7], капиллярный микровискозиметр МВ-2 [8] и ротационный вискозиметр «Ротовиско» со сменными рабочими узлами типа цилиндр — цилиндр и конус — плоскость. Обработка экспериментальных результатов производилась обычными методами. Ввиду того, что на всех приборах получались хорошо воспроизводимые и согласующиеся между собой результаты, в дальнейшем данные, полученные на различных приборах, не будут различаться.

Оценка микротактичности полибутадиенов проводилась методом инфракрасной спектроскопии по интенсивности поглощения полос 912 и 966 см^{-1} .

Характеристика исследованных образцов и их маркировка приведены в табл. 1.

Таким образом, из табл. 1 видно, что исследовались три серии полибутадиенов, отличающиеся по относительному содержанию цис-1,4 звеньев: серия А — $60 \pm 5\%$, серия Б — $79 \pm 2\%$ и серия В — $89 \pm 2\%$ цис-структур. В каждой серии образцы отличались по молекулярному весу.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные данные представляют собой зависимости эффективной вязкости η от режима деформирования (скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ) при температурах 20—100° для всех изученных образцов.

При малых скоростях и напряжениях сдвига вязкость не зависит от режима деформирования и до некоторых значений скорости и напряжения остается практически постоянной величиной. Это предельное значение вязкости называют наибольшей ньютоновской вязкостью η_0 . В литературе не-

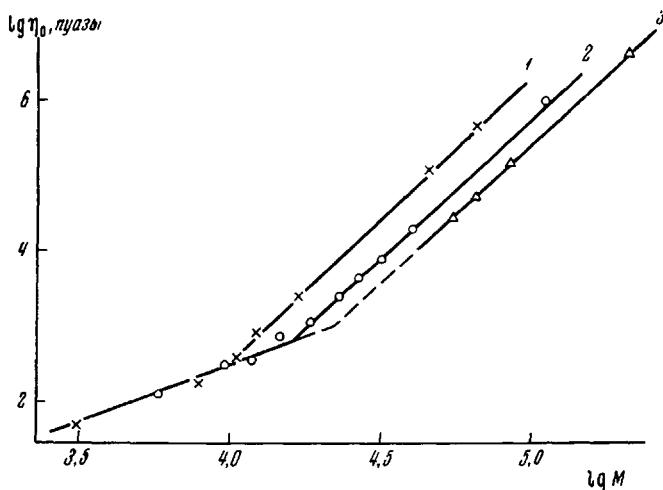


Рис. 1. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от молекулярного веса (в двойных логарифмических координатах):

1 — серия А; 2 — серия Б; 3 — серия В

однократно указывалось, что для цис-полибутиадиенов с молекулярными весами более 200 000 недостижима область наибольшей ньютоновской вязкости даже при напряжениях сдвига порядка 10^{3,5}—10⁴ дин/см² (см., например, [4]). В некоторых случаях это объяснялось частичной разветвленностью цис-полибутиадиенов. Для всех исследованных в настоящей работе образцов (кроме Б-11 и В-5) удалось уверенно достичь значений наибольшей ньютоновской вязкости, что можно объяснить сравнительно небольшими значениями молекулярных весов исследованных полибутиадиенов и, если следовать результатам работы [4], отсутствием разветвлений в данном интервале молекулярных весов.

Наиболее ярко влияние микротактичности цепи на вязкостные свойства полибутиадиенов прослеживается по зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от молекулярного веса, представленной для 50° на рис. 1. Эта зависимость для каждой серии полимеров состоит из двух участков, прямолинейных в двойных логарифмических координатах. Поэтому в общем виде можно записать:

$$\eta = \begin{cases} AM^\alpha & \text{при } M < M_{kp} \\ BM^\beta & \text{при } M > M_{kp} \end{cases} \quad (2)$$

M_{kp} — молекулярный вес, при котором, согласно [9, 10], полимерные цепи становятся достаточно гибкими для возникновения «зашеллений». При этом, обычно, с наступлением M_{kp} связывается возможность проявления аномалии вязкости [10, 11], хотя существуют полимеры, в которых развитие аномалии вязкости не связано с переходом через M_{kp} (например, бутиллитиевый полибутиадиен, описанный в работе [12]).

Для разных серий полибутадиенов, согласно результатам наших измерений, во всех случаях $\alpha = 1,6$, $\beta = 3,65$ и при температуре $50^\circ A = 1,26 \cdot 10^{-4}$. Различие между сериями полибутадиенов А, Б и В состоит в разнице значений $M_{\text{кр}}$ и, как следствие этого, константы B , которая для указанных серий при 50° равна, соответственно, $7,95 \cdot 10^{-13}$; $2,51 \cdot 10^{-13}$; $1,26 \cdot 10^{-13}$.

Важным новым фактом является обнаруженная зависимость $M_{\text{кр}}$ от микротактичности цепи, изображенная на рис. 2. Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что с ростом регулярности строения цепи критические молекулярные веса сдвигаются в сторону более высоких значений. Если связывать резкое изменение характера зависимости $\eta_0(M)$ с образованием зацеплений в полимерных цепях, то в существовании зависимости $M_{\text{кр}}$ от микротактичности, очевидно, проявляется влияние регулярности строения на гибкость цепей полибутадиена. Это согласуется с предположением, высказанным в работе [10] о том, что возможна связь между микротактичностью полимера и частотой и прочностью зацеплений.

Зависимость, изображенная на рис. 2, построена, в основном, по нашим экспериментальным результатам, кроме того, на ней представлено значение $M_{\text{кр}}$ для полибутадиенов с 40% *цис*-1,4 звеньев, 50% *транс*-1,4 и 10% — 1,2 звеньев, полученных на бутиллитиевом катализаторе, согласно данным работы [12]. Из этой зависимости следует, что при одном и том же молекулярном весе и сравнительно небольшой разнице в микротактичности цепи, вязкость полимера изменяется очень резко. С другой стороны, не менее важно, что при $M < M_{\text{кр}}$ микротактичность практически не сказывается на вязкости. Такая исключительно яркая зависимость вязкости от микроскопической структуры высокомолекулярных полибутадиенов может служить способом оценки содержания в них стереоизомерных групп.

Рассмотрим вопрос о возможных причинах столь значительного проявления взаимосвязи микротактичности с вязкостными свойствами полибутадиенов.

В работе [13] сделана попытка связать наибольшую ньютоновскую вязкость полимеров с их молекулярными параметрами, в частности, с размерами молекулярного клубка $\langle S_0^2 \rangle / M$, где $\langle S_0^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции, и молекулярным коэффициентом трения ξ . Согласно этим представлениям, вязкость определяется следующими выражениями;

$$\eta = \left(\frac{N_0}{6} \right) \cdot \frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot Z \cdot d \cdot \xi \quad \text{при } M < M_{\text{кр}} \dots \quad (3)$$

$$\eta = \left(\frac{N_0}{6} \right) \cdot \frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot Z_{\text{кр}} \cdot \left(\frac{Z}{Z_{\text{кр}}} \right)^{\beta} \cdot d \cdot \xi, \quad \text{при } M > M_{\text{кр}} \dots \quad (4)$$

где d — плотность полимера; Z — степень полимеризации, выраженная числом атомов основной цепи; $Z_{\text{кр}}$ — критическое значение Z , выше которого, обычно, $\beta = 3,4$; N_0 — число Авогадро.

Значения размеров молекулярных клубков для полибутадиенов различного строения можно найти по данным работы [14], в которой рассчитаны среднеквадратичные расстояния между концами цепи полибутадиенов в зависимости от содержания стереоизомерных групп при условии свободного вращения. Эти данные, пересчитанные для исследованных нами серий полибутадиенов, приведены в табл. 2, где также указаны экспериментально полученные значения $Z_{\text{кр}}$ изученных серий.

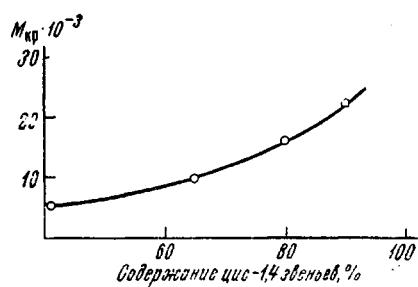


Рис. 2. Зависимость критического молекулярного веса от микроструктуры полибутадиенов

Тогда, если η' вязкость полибутадиена серии А, а η'' вязкость полибутадиена такого же молекулярного веса серии В, то при $M < M_{kp}$ отношение η'/η'' должно быть равно:

$$\eta'/\eta'' = \frac{\langle S_0^2 \rangle'}{M} \cdot \frac{M}{\langle S_0^2 \rangle''} \cdot \frac{d'}{d''} \xi'/\xi'' \approx 1,44 \frac{d'}{d''} \xi'/\xi'' \quad (5)$$

а при $M > M_{kp}$

$$\eta'/\eta'' = \frac{\langle S_0^2 \rangle'}{\langle S_0^2 \rangle''} \cdot \left(\frac{Z_{kp}''}{Z_{kp}'} \right)^{2,65} \cdot \frac{d'}{d''} \cdot \xi'/\xi'' \approx 10 \frac{d'}{d''} \cdot \xi'/\xi'' \quad (6)$$

В эти выражения входит отношение коэффициентов молекулярного трения, которые в данном случае меняются незначительно, т. е. можно

Таблица 2

Молекулярные размеры полибутадиенов

Серия	$\frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot 10^{-17}$ см ²	Z_{kp}	$\frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot Z_{kp} \cdot 10^{-11}$, см ²
Данные работы [12]	0,8	415	332
А	0,712	740	525
Б	0,596	1200	720
В	0,495	1670	826

предположить, что $\xi'/\xi'' \approx 1$. Плотности полимеров также мало различаются (см. табл. 1). В таком случае получаем, что при уменьшении содержания цис-1,4 звеньев от 90 до 60% микротактичность для полимеров с $M < M_{kp}$ относительно слабо сказывается на вязкости, а при $M > M_{kp}$ наибольшая ньютоновская вязкость полибутадиенов должна возрастать приблизительно в 10 раз, как это и наблюдалось нами.

Согласно Фоксу, для многих полимерных систем произведение $\frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot Z_{kp}$

является постоянной величиной, равной $470 \cdot 10^{-17}$ с точностью $\pm 20\%$. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, в нашем случае указанное произведение не остается постоянным, а возрастает с увеличением регулярности строения полибутадиеновой цепи. Правило универсальности величины $\frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot Z_{kp}$ не выполняется и в случае некоторых растворов полибутилметакрилата в хороших растворителях [15] и расплавов полиметилметакрилата, как это отмечал сам Фокс [16]. Очевидно, что постоянство произведения $\frac{\langle S_0^2 \rangle}{M} \cdot Z_{kp}$ является лишь приближенным правилом, выполняющимся далеко не во всех случаях.

Таким образом, резкое изменение вязкости в зависимости от микротактичности полибутадиенов связано с гидродинамическими свойствами стереоизомерных форм, т. е. с длиной их цепи, что в первую очередь проявляется посредством зависимости величины M_{kp} от микротактичности и, следовательно, влиянием строения цепи на зацепления, возникающие в полимерах.

Развитие аномалии вязкости у полибутадиенов с различными молекулярными весами хорошо прослеживается по зависимости отношения эффективной вязкости η к наибольшей ньютоновской η_0 от напряжения сдвига и градиента скорости. Относящиеся сюда экспериментальные данные для серии Б при 50° приведены на рис. 3, а и б. Полимеры серии А и В проявляют подобные свойства, поэтому при рассмотрении закономерностей влияния молекулярного веса на особенности аномально-вязкого течения

чения полибутадиенов воспользуемся данными для более полной серии Б. Из зависимостей, изображенных на рис. 3, видно, что до образца с молекулярным весом, примерно, $19 \cdot 10^3$ полибутадиены являются ньютоновскими жидкостями во всем исследованном интервале скоростей и напряжений сдвига. Этот результат подтверждает точку зрения Портера и Джонсона о том, что аномалия вязкости становится возможной только для полимеров с $M > M_{kp}$ [11]. По мере возрастания молекулярного веса снижаются напряжения и скорости сдвига, при которых начинается аномально-вязкое

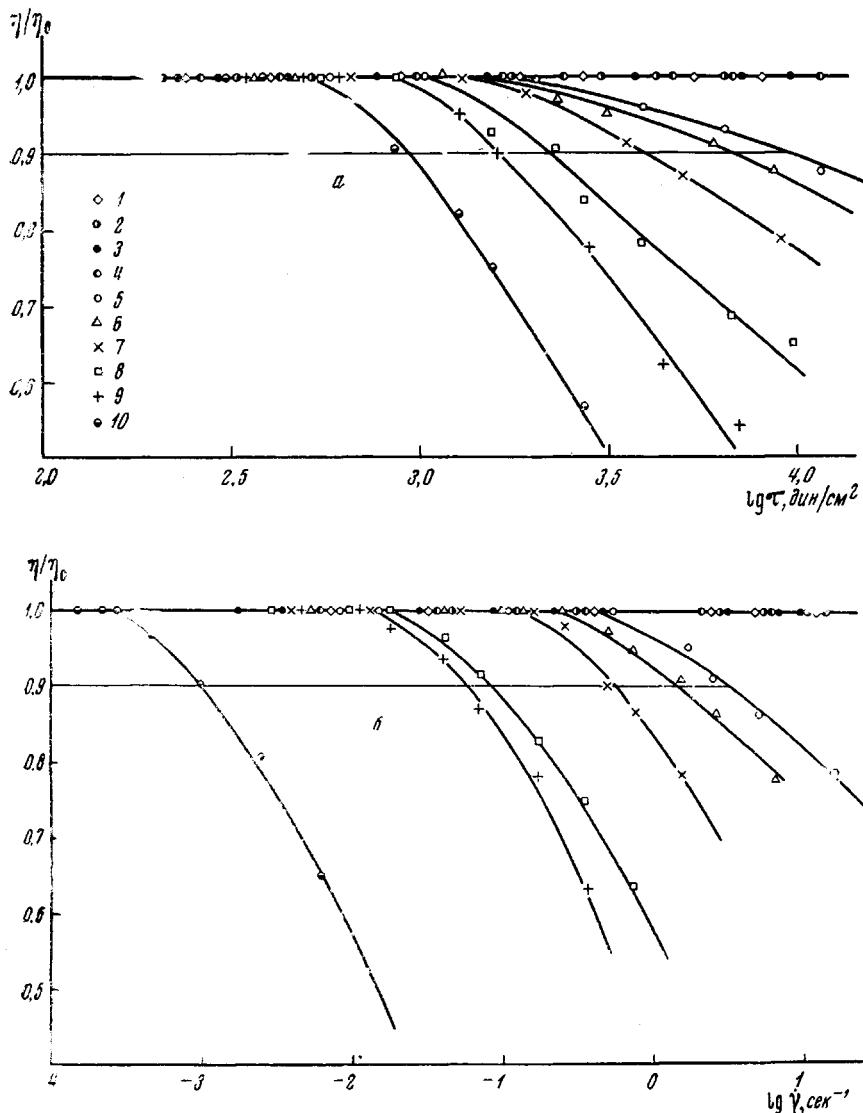


Рис. 3. Развитие аномалии вязкости для полибутадиенов серии Б:
а — зависимость η/η_0 от напряжения сдвига; б — зависимость η/η_0 от скорости сдвига;
1 — Б-1, 2 — Б-2, 3 — Б-3, 4 — Б-4, 5 — Б-5, 6 — Б-6, 7 — Б-7, 8 — Б-8, 9 — Б-9, 10 — Б-10

течение. За меру чувствительности полибутадиенов к развитию аномалии вязкости примем величину напряжения $\tau_{0,9}$, при котором $\eta/\eta_0 = 0,9$, т. е. вязкость снижается на 10% по сравнению со своим максимальным значением. Зависимость $\tau_{0,9}$ и соответствующих ему значений $\dot{\gamma}_{0,9}$ от молекулярного веса представлена на рис. 4. До молекулярных весов примерно $50\,000$ — $60\,000$ наблюдается весьма резкое уменьшение величины $\tau_{0,9}$, но

для полимеров с $M > 60 \cdot 10^3$ напряжения, соответствующие $\eta / \eta_0 = 0,9$, изменяются мало и лежат в интервале $10^{2,9} - 10^{3,2}$ дин/см². Что же касается градиента скорости, то он продолжает уменьшаться во всем исследованном диапазоне молекулярных весов. Это хорошо согласуется с результатами работы [17], в которой отмечается, что отклонения от ньютонаского режима течения начинаются при тем более низких скоростях, чем выше молекулярный вес полимера. В работе [18] для различных термопластов с достаточно высокими молекулярными весами было определено универсальное значение

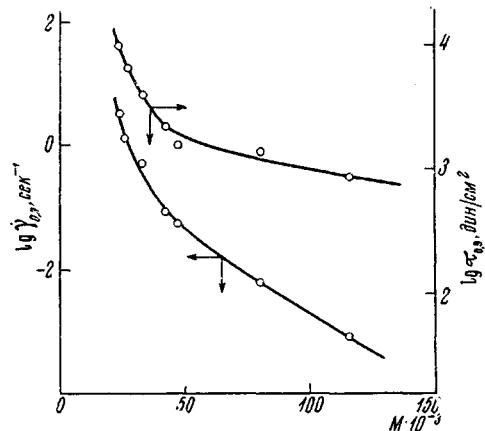


Рис. 4. Зависимость напряжения и скорости сдвига, соответствующих снижению η_0 на 10%, от молекулярного веса для полибутадиенов серии Б

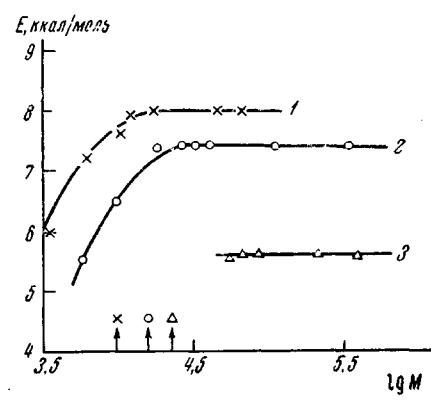


Рис. 5. Зависимость энергии активации вязкого течения E от молекулярного веса для полибутадиенов серий А, Б и В. (Обозначения серий см. рис. 1)

$\tau_{0,9}$, близкое к 10^4 дин/см², что примерно на порядок выше, чем в случае полибутадиенов. Несоответствие полибутадиенов закономерностям, найденным для других полимеров, вероятно, связано вообще с их аномальными вязкостными свойствами. Например, упомянутый выше бутиллитиевый полибутадиен [12] отличается чрезвычайно затянутой, до напряженного сдвига порядка 10^8 дин/см², областью ньютонаского течения, чего не отмечалось ни для какого другого полимера. В противоположность этому, для «циглеровских» полибутадиенов, исследованных в настоящей работе, очень трудно достичь значения наибольшей ньютоновской вязкости, которая сдвигнута в область низких напряжений. Существование довольно сильной зависимости $\tau_{0,9}$ от молекулярного веса в области молекулярных весов, близких к M_{kp} , обуславливает невозможность приведения кривых течения всех полибутадиенов на один график в координатах $\eta / \eta_0 - \dot{\gamma} \eta_0$ или $\eta / \eta_0 - \tau$. Следует, однако, заметить, что такое приведение удается при использовании координат, нормированных по Бики [19], т. е. если вместо координаты η / η_0 использовать величины $\eta \cdot \eta_0 \cdot M$ (здесь опущена температура, так как все данные на рис. 3 и 4 относятся к одной температуре).

Что касается зависимости $\tau_{0,9}(M)$, можно предположить, что если M_{kp} связан с образованием зацеплений, то при $M \cong 50\,000$ происходит стабилизация межмолекулярных взаимодействий в полимере, и возможно установление физической «сетки», неизменной при дальнейшем возрастании молекулярного веса. Этому отвечает слабая зависимость $\tau_{0,9}$ от молекулярного веса для высокомолекулярных образцов.

Зависимость вязкости η_0 от температуры показана для исследованных серий А, Б и В на рис. 5. В изученном интервале температур (от 20 до 100°) зависимость $\eta_0(T)$ описывается уравнением Аррениуса, поэтому за

меру изменения вязкости с температурой можно принять величину энергии активации вязкого течения E , рассчитанную по обычным формулам. В ряду полибутиадиенов с одинаковой микроструктурой и различными молекулярными весами энергия активации растет до определенного значения молекулярного веса и практически не изменяется при дальнейшем увеличении длины цепи, как это показано на рис. 5 для серий А и Б. Такой характер изменения E с возрастанием молекулярного веса хорошо согласуется с ранними наблюдениями Фокса и Флори [20] и обычным эйринговским механизмом течения полимеров. Достижение асимптотического значения E (эту величину будем обозначать как E_∞) коррелируют с наступлением аномально-вязкого течения, т. е. с достижением $M_{\text{кр}}$. Критические молекулярные веса, начиная с которых полибутиадиены проявляют аномалию вязкости, на рис. 5 отмечены стрелками. Новым фактом здесь является установление зависимости E_∞ от микротактичности полибутиадиенов (рис. 6). На этом рисунке приведены также значения E_∞ для полибутиадиенов с 40% цис-1,4 звеньев (по [12]) и 96% цис-1,4 звеньев (по [21]). Эти величины находятся в хорошем соответствии с нашими результатами.

Влияние микротактичности полибутиадиенов на величину энергии активации вязкого течения может быть понято, если принять во внимание концепции, развиваемые в работе [22]. Согласно Портеру и Джонсону, E_∞ может определяться величиной структурного фактора, равного отношению среднеквадратичных расстояний реальной и свободно сочлененной полимерных цепей, т. е. $\langle r_0^2 \rangle / nl_0^2$. Очевидно, что в качестве этого фактора может приниматься и значение $(\langle r_0^2 \rangle / Z)^{1/2}$. В работе [22] показано, что энергия активации растет с увеличением структурного фактора. Аналогичный вывод можно сделать и по нашим данным, если воспользоваться величиной $(\langle r_0^2 \rangle / Z)^{1/2}$ по данным работы [14]. Тогда из сопоставления табл. 2 и рис. 6 оказывается, что действительно с ростом структурного фактора увеличивается энергия активации.

Таким образом, влияние микротактичности на вязкостные свойства стереорегулярных полибутиадиенов с различной микроструктурой (в смысле влияния регулярности цепи на η_0 и E_∞) можно количественно объяснить одним общим фактором: изменением длины молекулярной цепи при постоянном молекулярном весе при переходе от цис- к транс-изомеру. Такое изменение размеров молекулярной цепи в зависимости от цис-, транс-изомерии эквивалентно изменению ее гибкости.

Авторы выражают искреннюю благодарность И. М. Кошелевой за определение молекулярных весов ряда образцов, а также М. П. Тетериной и Л. П. Кастрорскому за определение микроструктуры исследованных полимеров.

Выходы

- Изучено влияние молекулярного веса и микротактичности на вязкостные свойства стереорегулярных полибутиадиенов. Показано, что зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от молекулярного веса для серии полибутиадиенов с одним и тем же относительным содержанием цис-,

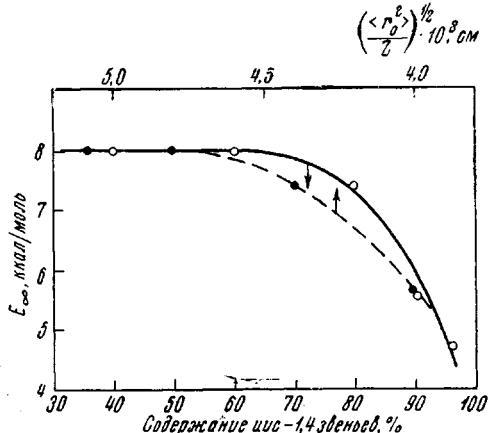


Рис. 6. Зависимость энергии активации вязкого течения от микроструктуры полибутиадиенов (пунктиром приведена зависимость E_∞ от размеров молекулярных клубков)

транс-звеньев выражается степенными уравнениями, причем для молекулярных весов, меньших некоторого критического (M_{kp}) $\eta_0 = AM^{1.6}$, а для $M > M_{kp}$ $\eta_0 = BM^{3.65}$.

2. При $M < M_{kp}$ микротактичность при одном и том же молекулярном весе практически не влияет на вязкость полимера, а при $M > M_{kp}$ влияет очень резко. Это обусловлено зависимостью η_0 от величины M_{kp} , которая в свою очередь определяется микротактичностью полибутадиеновой цепи.

3. Отклонение от ньютоновского режима течения возможно только для полимеров с $M > M_{kp}$, причем напряжения, при которых вязкость начинает отклоняться от наибольшей ньютоновской тем меньше, чем выше молекулярный вес. Однако для образцов с молекулярными весами более 60 000 эти напряжения остаются примерно постоянными.

4. Энергия активации вязкого течения зависит от молекулярного веса при $M < M_{kp}$ и от микротактичности цепи при всех молекулярных весях. С повышением содержания *цис*-1,4 звеньев энергия активации понижается.

5. Полученные экспериментальные результаты обсуждены, исходя из современных представлений об особенностях строения стереорегулярных полимеров. Показано, что влияние микротактичности на вязкостные свойства полибутадиенов можно объяснить, если учесть зависимость длины молекулярной цепи и, следовательно, ее гибкости от *цис*-, *транс*-изомерии в ряду полибутадиенов.

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

Поступила в редакцию
22 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кригбаум, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, гл. I, стр. 9.
2. F. Danusso, G. Mogaglio, J. Polymer Sci., 24, 1045, 1960.
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1045, 1966.
4. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 9, 739, 1965.
5. Б. Д. Бабицкий, В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, И. Я. Поддубный, И. Н. Смирнова, Докл. АН СССР, 169, 832, 1966.
6. В. Г. Куличихин, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Л. И. Редькина, И. А. Копьева, Высокомолек. соед., Б10, 739, 1968.
7. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, А. А. Константинов, И. В. Крашенинников, Б. А. Рогов, А. Я. Малкин, И. В. Конюх, Заводск. лаб., 30, 364, 1964.
8. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
9. H. B. Schreiber, E. B. Bagley, D. C. West, Polymer, 4, 355, 1963.
10. R. Porter, J. Johnson, Chem. Res., 66, 1, 1966.
11. R. Porter, J. Johnson, Trans. Soc. Rheol., 6, 107, 1962; 7, 24, 1963.
12. J. T. Gruver, G. Kraus, J. Polymer Sci., A2, 797, 1964.
13. T. G. Fox, J. Polymer Sci., C9, 35, 1965.
14. H. Markovitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.
15. A. Tegamoto, R. Okada, J. Fujita, J. Phys. Chem., 67, 1228, 1963.
16. S. P. S. Yen, G. C. Berry, T. G. Fox, Mellon Inst. Res., 52 Annual Rept., 1966, p. 1.
17. E. A. Collins, W. H. Bauer, Trans. Soc. Rheol., 9, 1, 1965.
18. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, J. Appl. Polymer Sci., 10, 767, 1966.
19. F. Bueche, S. W. Harding, J. Polymer Sci., 32, 177, 1958.
20. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
21. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., C15, 365, 1966.
22. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., C15, 373, 1966.

VISCOUS PROPERTIES OF STEREOREGULAR POLYBUTADIENES

G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. G. Kulichikhin

Summary

The paper concerns with influence of molecular weight and microtacticity of stereoregular Ziegler polybutadienes on their viscous properties. It was shown that initial Newtonian viscosity and activation energy for polymers with $M > M_{cr}$ are the parameters, most sensible to changes of microtacticity. The character of development of non-Newtonian flow is investigated as well. Obtained experimental facts are discussed in terms of modern theories concerning the structure of polymer systems.