

Метиловый эфир β -хлоризомасляной кислоты выделяли из смеси летучих продуктов разгонкой. По физическим свойствам и по ИК-спектру он не отличался от синтезированного специально. Остаток после отгонки метилового эфира β -хлоризомасляной кислоты и промывки ацетоном представлял собой полиэтилен с т. пл. 43—44°, ИК-спектр которого был идентичен литературным данным. Найдено, %: С 85,14; Н 14,82. $M = 273$ (криоскопия в бензоле). $(C_2H_4)_n$. Вычислено, %: С 85,16; Н 14,84.

Выходы

- Показано, что при температурах до 250—270° деполимеризация полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии хлористого водорода резко замедляется.
- Предложена схема взаимодействия ПММА с хлористым водородом, согласно которой стабилизирующее действие последнего основано на образовании в полимере ангидридных групп.
- Идентифицированы летучие продукты термодеструкции ПММА в присутствии хлористого водорода.

Поступила в редакцию
11 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Тепляков, А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, В. В. Гузев, Л. А. Карабёва, Т. Д. Данюшевская, Л. Н. Смирнов, Пласт. массы, 1971, № 6, 57.
- I. C. McNeill, D. Neill, Europ. Polymer J., 6, 143, 569, 1970.
- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
- D. H. Grant, N. Grassie, Polymer, 1, 125, 445, 1960.
- А. В. Рябов, Б. М. Калинушкин, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1966, вып. 1, стр. 45; вып. 2, стр. 205.
- С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 403, 1958.
- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
- O. F. Solomon, I. Z. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 683, 1962.

УДК 539.199 : 532.77-3

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИБУТАДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ

*И. М. Сапожников, Н. Г. Павлов, В. А. Гречановский,
Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин*

Изучение связи между вязкостными свойствами растворов полимеров и их молекулярными параметрами является актуальной задачей, поскольку она связана с проблемой выяснения фундаментальных особенностей полимеров. Кроме того, такие исследования связаны непосредственно с задачей синтеза полимеров с оптимальными технологическими свойствами.

Изучению влияния полидисперсности на реологические свойства полимеров и их растворов посвящен ряд работ. Так, в работах [1—3] на примере полимеров бутадиена, пропилена и раствора полизобутилена было показано, что увеличение полидисперсности приводит к усилению степени аномалии при течении.

Известны [4, 5] попытки оценки молекулярно-весового распределения (МВР) по соотношению вязкости концентрированного раствора и характеристической вязкости.

Задача настоящей работы состояла в выяснении влияния МВР (при этом фиксировали средневесовой молекулярный вес) и молекулярного веса (при фиксированной величине полидисперсности) на вязкостные свойства концентрированных растворов *цис*-полибутадиенов.

Характеристики полимеров

Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$I = M_w/M_n$	[η]	Вязкость по Муни	Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$I = M_w/M_n$	[η]	Вязкость по Муни
	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$I = M_w/M_n$	[η]	Вязкость по Муни		$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$I = M_w/M_n$	[η]	Вязкость по Муни
1	370	140	2,6	2,41	42	5	370	86	4,3	2,38	41
2	370	122	3,0	2,41	40	6	370	78	4,8	2,37	42
3	370	104	3,6	2,40	41	7	—	—	1,2	2,08	44
4	370	95	3,9	2,39	40						

Объектами исследования служили растворы двух серий образцов *цис*-полибутадиена в толуоле. Первая серия была получена смешением в различных пропорциях трех исходных каучуков разного молекулярного веса, которые были синтезированы с применением катализитической системы на основе солей титана. Содержание *цис*-1,4-звеньев во всех образцах было в пределах 88–92%. Известно [6], что полимеры, полученные с помощью этой катализитической системы, характеризуются нешироким МВР, и их индекс полидисперсности I (отношение средневесового молекулярного веса M_w к среднечисленному M_n) составляет величину порядка 2.

Характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Вторую серию составляли образцы с различными молекулярными весами и близкими значениями индекса полидисперсности, $I \approx 2$. Были изучены также вязкостные свойства растворов полибутадиена с узким МВР ($I \approx 1,2$), синтезированного с помощью бутиллития. Растворы каучуков первой серии и каучука с $I \approx 1,2$ имели постоянную весовую концентрацию $c = 12,5\%$, а второй серии — различные концентрации.

Исследования проводили на капиллярном вискозиметре постоянного расхода [7] и на ротационном вискозиметре типа «Реотест».

Из кривых 1–6 рис. 1, а следует, что увеличение полидисперсности приводит к возрастанию вязкости в области малых скоростей сдвига и к более значительной степени проявления аномалии вязкости при повышении скорости сдвига, что приводит к пересечению кривых.

Аналогичную картину наблюдали при изучении течения расплавов *цис*-полибутадиенов [1]; различие состоит только в порядке величин. Если в расплавах (100°) инверсия вязкости имеет место при скоростях сдвига $\sim 1 \text{ сек}^{-1}$, то в растворах ($c = 12,5\%$, 20°) инверсия происходит в области скоростей сдвига 100 – 200 сек^{-1} . Кроме того, в растворах явление инверсии выражено отчетливее. Из приведенных данных непосредственно следует, что наибольшая ньютоновская вязкость концентрированных растворов определяется моментом МВР более высокого порядка, чем средневесовой, по-видимому, близким к z -среднему молекулярному весу, так как их средневесовые молекулярные веса равны.

Заметим, что в рассматриваемом диапазоне скоростей сдвига течение раствора полибутадиена с узким МВР (кривая 7) имеет ньютоновский характер почти на всем протяжении.

Характер кривых течения растворов полимера с узким МВР ($I \approx 1,2$) и с индексом полидисперсности $I \approx 2$ показан на рис. 1, б. Раствор полимера с узким МВР имеет участок ньютоновского течения в значительном диапазоне скоростей сдвига, дальнейшее увеличение скорости сдвига приводит к резкому падению вязкости в относительно узком диапазоне значений скорости сдвига. У раствора каучука с более широким МВР ($I \approx 2$) наблюдается только тенденция выхода на участок с ньютоновской вязкостью, и кривая течения характеризуется плавным изменением вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

На рис. 2, а представлены кривые течения исследованных растворов в системе координат, нормированных по величине наибольшей ньютоновской вязкости, согласно [8]. При этом использованы координаты $\lg(\eta_0 / \eta_a - 1) - \lg(\eta_0 \dot{\gamma})$, что предполагает возможность описания кривых течения двухпараметрическим уравнением вида

$$\eta_a / \eta_0 = 1 / [1 + b(\eta_0 \dot{\gamma})^a] \quad (1)$$

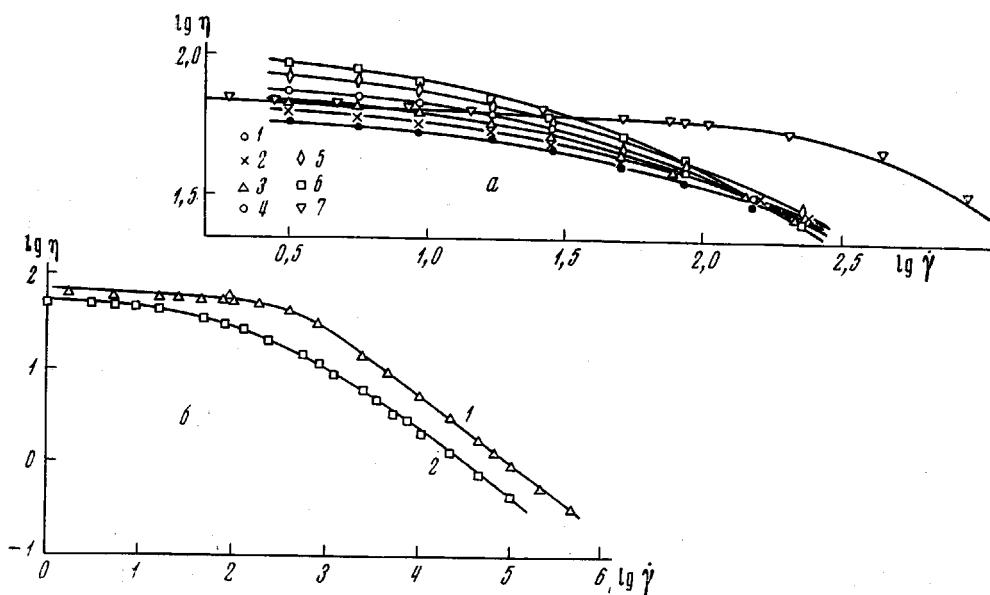


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига при 20°C :
 а — здесь и на рис. 4 1—7 соответствуют номерам образцов в таблице; с = 12,5%; б — $M_w/M_n \approx 1,2$ (1) и 2 (2)

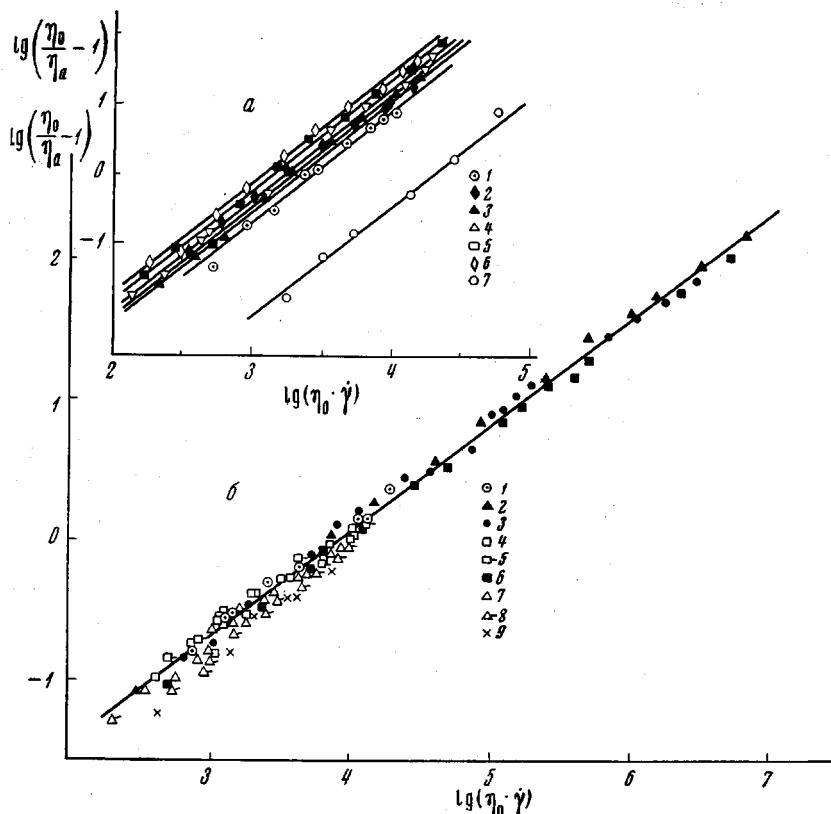


Рис. 2. Зависимость $\lg(\eta_0/\eta_a - 1)$ от $\lg(\eta_0 \dot{\gamma})$:
 а — 1—7 — номера образцов; б — $M_w = 320\,000$ (1, 2); 250 000 (3); 210 000 (4—6);
 190 000 (7, 8); 55 000 (9); с, вес. %: 17,7 (1); 10,2 (2); 13,9 (3, 7, 8); 15,5 (4, 5); 10,4
 (6); 20 (9); Т, $^\circ\text{C}$: 20 (1—4, 6, 7, 9), 50 (5, 8)

В этой системе координат кривые течения действительно могут быть аппроксимированы рядом параллельных прямых линий с тангенсом угла наклона $\alpha \approx 0,75$, но при этом каждая линия смещена относительно другой в зависимости от полидисперсности полимера, т. е. параметр b зависит от МВР. Увеличение полидисперсности приводит к переносу линий в область более высоких значений $\lg(\eta_0 / \eta_a - 1)$.

На рис. 2, б показаны кривые течения в приведенной системе координат для растворов цис-полибутадиенов с индексом полидисперсности $I \approx 2$, но для различных средневязкостных молекулярных весов, кон-

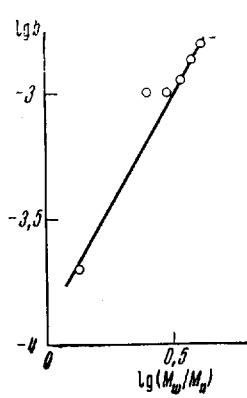


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента b от полидисперсности

Рис. 4. Зависимость $\lg \eta_a / \eta_0$ от $\lg(\gamma \eta_0 I^{2/5})$

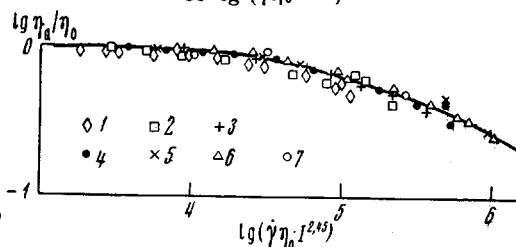


Рис. 4

центраций и температур. Как видно из рисунка, в этом случае зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига инвариантна относительно этих параметров, что доказывает определяющее влияние полидисперсности на величину параметра b , как это следует из рис. 2, а.

В логарифмической системе координат (рис. 3) зависимость коэффициента b от полидисперсности может быть аппроксимирована прямой линией, которая описывается уравнением

$$b = 1,3 \cdot 10^{-4} (M_w / M_n)^{1,85} \quad (2)$$

Указанное влияние полидисперсности на положение кривой течения связано с выбором аргумента, который определяет характер развития аномалии вязкости. Таким аргументом в общем случае является безразмерное произведение $(\gamma \theta)$, где θ — характерное время релаксации системы. Этот аргумент, согласно [9], можно представить в виде $(\gamma \eta_0 / G_0)$, где η_0 и G_0 — начальные значения вязкости и модуля высокопластичности системы.

Если концентрация и МВР полимера не влияют на G_0 , то безразмерный аргумент $(\gamma \theta)$ сводится к $\gamma \eta_0$, как это было показано в работе [8], однако модуль высокопластичности G_0 в сильной степени зависит от индекса полидисперсности [10]. Поэтому в рассматриваемом случае пренебречь влиянием МВР на величину приведенной скорости сдвига нельзя.

Пусть, согласно [10], зависимость G_0 от I выражается степенным уравнением

$$G_0 \sim I^{-m} \quad (3)$$

Тогда полученные экспериментальные результаты можно представить в виде единой характеристики вязкостных свойств, инвариантной по отношению к МВР полимера, если рассмотреть зависимость η_a / η_0 от $(\gamma \eta_0 I^m)$. Согласно полученным результатам (формулы (1), (2) и, учив-

тывая, что $\alpha \approx 0,75$), величина $m \approx 2,45$, что близко к значениям параметра m , найденного для других полимеров [10]. По-видимому, для линейных полимеров предложенное инвариантное соотношение может носить общий характер.

Обобщенное представление всех полученных экспериментальных данных в виде зависимости приведенной вязкости η_a / η_0 от приведенной скорости сдвига $(\dot{\gamma}\eta_0)^{2,45}$ показано на рис. 4.

Выводы

1. На основании исследования растворов цис-полибутадиенов в толуоле, характеризующихся различной полидисперсностью, показано, что расширение молекулярно-весового распределения (при неизменном средневесовом молекулярном весе) приводит к повышению начальной ньютоновской вязкости η_0 и к усилению аномальной вязкости растворов полимеров.

2. Кривые течения растворов полидисперсных полимеров могут описываться двухпараметрическим уравнением вида

$$\eta_0 / \eta_a = 1 + b(\dot{\gamma}\eta_0)^{\alpha},$$

где средний молекулярный вес определяет величину начальной ньютоновской вязкости η_0 , полидисперсность — значение параметра b , а показатель α для всех исследованных случаев равен 0,75.

3. Обобщенное представление зависимости приведенной вязкости от скорости сдвига может быть осуществлено только с учетом полидисперсности полимера. Для этого следует рассмотреть зависимость (η_a / η_0) от $(\dot{\gamma}\eta_0)^{2,45}$). Фактор $I^{2,45}$ связан с влиянием полидисперсности на модуль высокоэластичности системы, так что параметром, определяющим характер развития аномалии вязкости, является безразмерное произведение $(\dot{\gamma}\eta_0 / G_0)$.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VIII 1970

- ### ЛИТЕРАТУРА
1. В. А. Гречановский, Е. З. Динер, В. А. Кроль, Высокомолек. соед., **A12**, 561, 1970.
 2. A. K. van der Vegt, Plast. Inst. Trans. J., **32**, 165, 1964.
 3. Г. Н. Кичкин, Коллоидн. ж., **30**, 238, 1968.
 4. M. D. Baijal, J. Macromolec. Sci., **A2**, 1055, 1968.
 5. N. Nakajima, Polymer, **10**, 43, 1969.
 6. Б. Д. Бабицкий, В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, И. Я. Поддубный, И. Н. Смирнова, Докл. АН СССР, **169**, 832, 1966.
 7. Г. В. Виноградов, В. А. Нелидов, Н. Г. Павлов, И. М. Сапожников, Авт. свид. 210470; Бюлл. изобретений, 1967, № 6.
 8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, J. Polymer Sci., **A2**, 2357, 1964.
 9. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Высокомолек. соед., **A13**, 2793, 1971.
 10. М. П. Загутина, Диссертация, 1970.