

УДК 541.64:532.135

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БОКОВОЙ ЭФИРНОЙ ГРУППЫ
ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИХ РАСТВОРОВ В ГИДРИРОВАННЫХ МОНОМЕРАХ**

***Д. Н. Емельянов, Л. И. Мясникова, Г. Д. Панова,
Н. Н. Ульянова, А. В. Рябов***

Исследованы реологические свойства концентрированных растворов гребнеобразных полиалкилметакрилатов (ПМА) в их гидрированных мономерах. Показано, что растворы ПМА, содержащих в боковой эфирной группе до шести углеродных атомов, обладают аномалией вязкого течения, которая понижается по мере роста длины боковой цепи и увеличивается с ростом молекулярного веса полимера. Растворы ПМА, содержащих в боковой цепи шесть и более углеродных атомов, не проявляют аномалии вязкого течения в изученном интервале скоростей сдвига и молекулярных весов. Увеличение числа углеродных атомов в боковой эфирной группе приводит к снижению вязкости растворов ПМА.

Боковые ответвления макроцепей полиалкилметакрилатов (ПМА) придают им ряд специфических свойств [1, 2].

Данная работа посвящена изучению влияния особенностей строения ПМА на реологическое поведение их растворов в собственных гидрированных мономерах — алкилизобутиратах. Подобные растворы являются модельными системами полимеризующихся метакрилатных масс [3].

Объектами исследования служили 60%-ные растворы ПМА, содержащие в боковом алкильном заместителе 1–16 углеродных атомов. Некоторые физико-химические характеристики используемых алкилметакрилатов: метил-(ММА), этил-(ЭМА), бутил-(БМА), гексил-(ГМА), октил-(ОМА), додецил-(ДДМА), пентилметакрилатов (ЦМА) и алкилизобутиратов: метил-(МИБ), этил-(ЭИБ), бутил-(БИБ), гексил-(ГИБ), октил-(ОИБ), додецил-(ДДИБ) и цетилизобутирата (ЦИБ) приведены в таблице. Исследуемые растворы ПМА получали полимеризацией соответствующего очищенного мономера в растворе его гидрированного аналога при 60° в присутствии перекиси бензоила (ПБ) (0,5–4,0 вес. %). В качестве регулятора молекулярного веса полимера использовали меркаантогтилкапронат (до 0,3 вес. %). Указанные выше условия полимеризации обеспечили глубину конверсии мономера до 98–99 %. Поэтому условию считали, что концентрация полимера в растворе соответствует содержанию мономера в исходной смеси. Величину M исследуемых ПМА оценивали вискозиметрически и рассчитывали по характеристической вязкости их растворов [2, 4]. Для оценки реологических свойств растворов ПМА использовали методы капиллярной и ротационной вискозиметрии. Вязкость η растворов полимеров MMA (ПММА), ЭМА (ПЭМА) и БМА (ПБМА) измеряли на автоматическом капиллярном вискозиметре АКВ-2а [5]. Вязкостные свойства растворов высших ПМА (ПГМА, ПОМА, ПДДМА и ПЦМА) оценивали с помощью ротационного вискозиметра «Реотест» [6].

Представляло интерес оценить влияние величины M ПМА на вязкостное поведение их равноконцентрированных растворов в алкилизобутиратах. Ранее нами показано, что растворы ПММА и ПБМА в их гидрированных мономерах обладают аномально-вязким течением, проявляющимся в снижении η с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$ [7, 8]. Из рис. 1 видно, что растворы ПЭМА в ЭИБ также характеризуются аномально-вязким течением. Увеличение M ПЭМА способствует росту η растворов и степени ее аномального снижения. Степень аномального снижения η растворов оценивали по величине K_t , которую рассчитывали из отношения

$$K_t = \eta_1 / \eta_2,$$

где η_1 и η_2 — вязкости растворов, определенные при $\dot{\gamma}=1$ и $1 \cdot 10^2$ сек⁻¹ соответственно [9]. Вязкость 60%-ных растворов ПГМА, ПОМА и ПДДМА практически постоянна в изученном интервале M и $\dot{\gamma}$, а следовательно, течение указанных растворов подчиняется закону Ньютона.

Полученные результаты позволяют оценить влияние величины M ПМА на наибольшую ньютоновскую вязкость η_{\max} растворов (рис. 2). Величину

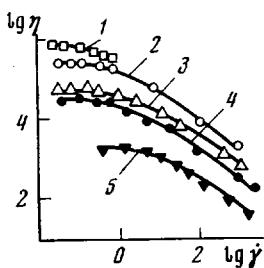


Рис. 1. Зависимость вязкости η 60%-ных растворов ПЭМА от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 90° и $M \cdot 10^{-5} = 4,9$ (1); 3,7 (2), 1,7 (3); 1,3 (4) и 0,5 (5)

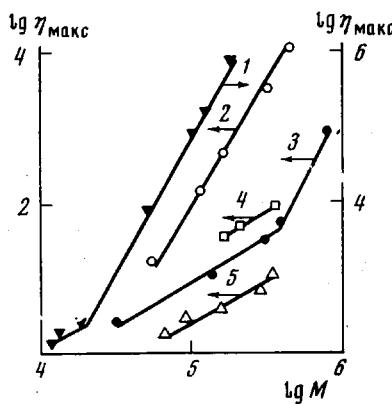


Рис. 2. Влияние величины M ПМА (1), ПЭМА (2), ПБМА (3), ПОМА (4) и ПДДМА (5) на наибольшую ньютоновскую вязкость η 60%-ных растворов при 90° (1-3) и 70° (4, 5)

η_{\max} растворов в некоторых случаях определяли экстраполяцией зависимости $\lg \eta = f(\dot{\gamma})$ к $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ [10]. Зависимость η_{\max} растворов ПМА от величины M в логарифмических координатах описывается прямыми линиями с тангенсами углов наклона ~ 1 и $3,4$. Точка пересечения прямых линий соответствует критическому молекулярному весу M_{kp} полимеров (рис. 2, кри-

Физико-химические характеристики используемых соединений

Соединения	n_D^{20}	d_{4}^{20}	Т. кип., °C/tor	Соединения	n_D^{20}	d_{4}^{20}	Т. кип., °C/tor
ММА	1,413	0,936	100	МИБ	1,385	0,89	92,0
ЭМА	1,414	0,934	30/8	ЭИБ	1,393	0,88	98
БМА	1,420	0,887	163	БИБ	1,402	0,899	4/12
ГМА	1,430	0,881	62/3	ГИБ	1,414	0,81	60/6
ОМА	1,435	0,776	77/0,9	ОИБ	1,424	0,91	85/1
ДДМА	1,443	0,866	—	ДДИБ	1,43	—	205
ЦМА	1,451	0,875	190/5	ЦИБ	1,441	0,851	274

вые 1, 3). Величина M_{kp} ПММА равна $\sim 2 \cdot 10^4$, а ПБМА $\sim 3,5 \cdot 10^5$. В области молекулярных весов ниже M_{kp} вязкость растворов ПМА пропорциональна длине цепи макромолекул, и тангенс угла наклона равен ~ 1 (рис. 2, кривые 1, 3). В области же молекулярных весов больше M_{kp} степень зависимости η_{\max} от M увеличивается до $\sim 3,4$, а η становится функцией $\dot{\gamma}$ (рис. 2, кривые 1-3). Для растворов ПОМА и ПДДМА в изученном интервале молекулярных весов вязкость пропорциональна величине M (рис. 2, кривые 4, 5).

Для оценки влияния длины бокового заместителя на вязкостные свойства растворов ПМА нами изучено вязкостное поведение растворов ПМА, имеющих близкие значения степеней полимеризации. На рис. 3 приведены вязкостные кривые растворов ПМА, степень полимеризации которых находится в пределах $\sim 1600-1800$.

Вязкое течение указанных растворов в зависимости от размера бокового алкильного радикала носит либо аномально-вязкий характер, либо ньютоновский (рис. 3, кривые 1-3 и 4-6 соответственно). Рост длины бокового

алкильного радикала ПМА приводит к уменьшению степени аномального снижения η растворов. Так, величина K_r при переходе от раствора ПММА к раствору ПЦМА уменьшается от 800 до 1. Кроме того, увеличение длины боковой алкильной цепи ПМА приводит также к снижению η_{\max} и теплоты активации вязкого течения ΔH растворов (рис. 4). Величину ΔH растворов

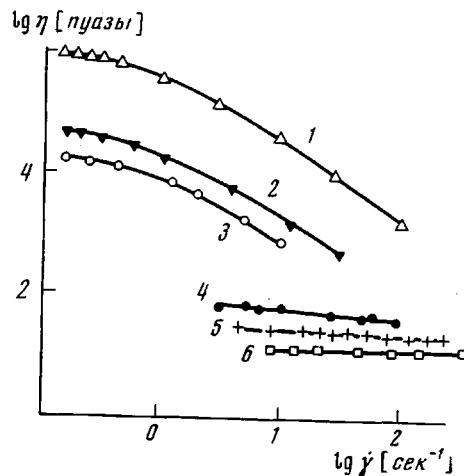


Рис. 3. Зависимость вязкости η 60%-ных растворов ПМА (1), ПЭМА (2), ПБМА (3), ПГМА (4), ПОМА (5) и ПЦМА (6) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 90°

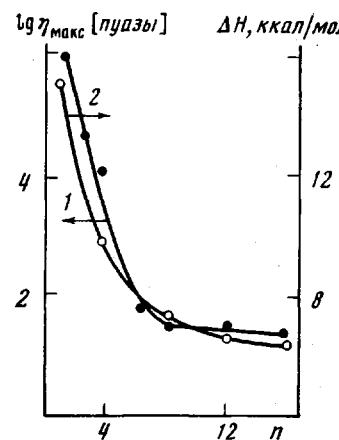


Рис. 4. Зависимость η_{\max} (1) и ΔH (2) растворов ПМА от числа групп CH_2 в боковой эфирной группе n при 90°

определяли по зависимости: $\lg \eta_{\max} = f(1/T \cdot 10^{-3})$ в соответствии с [11]. Наиболее интенсивное понижение η_{\max} и ΔH растворов происходит при увеличении числа углеродных атомов в алкильном радикале от 1 до 8. Дальнейшее увеличение длины боковой цепи ПМА незначительно влияет на изменение η_{\max} и ΔH растворов.

Полученные результаты предположительно можно объяснить следующим образом. Уменьшение η растворов ПММА, ПЭМА, ПБМА и ПГМА с ростом величины $\dot{\gamma}$, вероятно, связано с наличием и разрушением структурных элементов в потоке. Можно также предположить, что началу перепутывания (образованию зацеплений) макромолекул и интенсивного структурообразования в растворах ПМА соответствуют значения их M_{kp} .

При молекулярном весе меньше M_{kp} заметного структурообразования не наблюдается, и течение растворов полиметакрилатов подчиняется закону Ньютона. При $M \geq M_{kp}$ вязкость растворов становится функцией $\dot{\gamma}$ и происходит резкое увеличение η растворов. Снижение η растворов ПМА по мере увеличения числа углеродных атомов в боковом алкильном радикале, по-видимому, вызвано ослаблением межмакромолекулярных взаимодействий. Об этом же свидетельствует снижение величины ΔH растворов при переходе от ПММА к ПЦМА.

Таким образом, показано, что растворы ПМА, содержащих в боковой цепи до шести углеродных атомов, обладают аномалией вязкого течения, которая снижается по мере роста длины боковой цепи и увеличивается с ростом M полимера. Растворы ПМА, содержащих в боковой цепи шесть и более углеродных атомов, не проявляют аномалии вязкого течения в изученном интервале $\dot{\gamma}$ и M . Кроме того, также показано, что увеличение числа углеродных атомов в боковом алкильном радикале приводит к снижению η растворов ПМА.

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

Поступила в редакцию
25 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Поголак, А. Малкин, В. Шибаев, Н. Платэ, Г. Виноградов, Изв. АН ЭССР, Химия. Геология, 21, 231, 1972.
 2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
 3. Д. Н. Емельянов, Л. И. Мясникова, А. В. Рябов, О. В. Шацкий, В. А. Мячев, Химия и химич. технол., 17, 749, 1974.
 4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
 5. В. В. Синицын, А. Д. Константинов, Г. В. Виноградов, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1956; Л. И. Корецкая, А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, Химич. волокна, 1960, № 2, 35; В. М. Виноградов, Г. С. Головкин, Практикум по технологии переработки пластических масс, «Химия», 1973.
 6. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы, «Машиностроение», 1968.
 7. А. В. Рябов, И. В. Чекмадеева, Д. Н. Емельянов, В. А. Рослякова, Н. А. Шабалина, Высокомолек. соед., А12, 192, 1970.
 8. Д. Н. Емельянов, А. В. Рябов, Л. И. Мясникова, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1973, вып. 1, стр. 130.
 9. G. J. Brownlie, J. Oil and Colour. Chemists Assoc., 43, 737, 1960.
 10. А. П. Киселев, В. Н. Цветков, Л. Д. Фролова, Ю. Боярский, И. Н. Андреева, Пласт. массы, 1971, № 10, 17.
 11. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
-