

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ НА СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА

Я. В. Барбашии, Л. И. Шаховская, Р. М. Лившиц

Одним из интересных в научном отношении вопросов является изучение влияния микроструктуры цепи на свойства разбавленных растворов полимеров. Такое изучение имеет и важное практическое значение, если его объектами являются полимеры, используемые в качестве вязкостных присадок, например поливинилбутиловый эфир.

Ниже представлены результаты изучения свойств разбавленных растворов изотактического (ИПВБЭ) и атактического поливинилбутилового эфира (АПВБЭ) в хороших и плохих растворителях.

ПВБЭ получали катионной полимеризацией в растворе [1]. АПВБЭ и ИПВБЭ разделяли экстракцией метилэтилкетонем (МЭК) согласно [2]. Полученные образцы пересаждали из гексана в спирт и фракционировали осаждением из 2%-ного раствора ПВБЭ в диэтиловом эфире спиртом. Молекулярные веса как АПВБЭ, так и ИПВБЭ определяли вискозиметрически в бензоле. Расчет M вели по формуле $[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6}$ [3] независимо от микроструктуры цепи. Характеристики выбранных для исследования образцов приведены в таблице.

Существенный интерес представляло сопоставление свойств растворов образцов АПВБЭ и ИПВБЭ в θ -точке. В качестве идеального растворителя был выбран МЭК. Для нахождения θ -температуры использовали метод Флори - Кригбаума [4]. Най-

Характеристики разбавленных растворов ПВБЭ

Полимер	$M \cdot 10^{-5}$	В толуоле				В МЭК				$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	
		T, °C	$[\eta]$, дЛ/г	K'	α	T, °C	$[\eta]$, дЛ/г	K'	α		
ИПВБЭ	5,95	10	2,22	0,405	1,305	20	1,10	0,75	1,035	350	
		17	2,20	0,425	1,30	25	1,13	0,74	1,04		
		30	2,10	0,460	1,28	30	1,15	0,73	1,05		
		40	2,05	0,48	1,27	40	1,17	0,73	1,055		
	1,46	10	0,84	0,344	1,23	20	0,465	0,81	1,005		
		17	0,82	0,375	1,22	25	0,47	0,73	1,01		
		30	0,77	0,408	1,19	30	0,48	0,70	1,02		
		40	0,75	0,42	1,18	40	0,50	0,64	1,04		
	0,505	10	0,46	0,29	1,18	17*	0,46	1,108	1,0		82
		20	0,29	0,83	1,01	20	0,29	0,83	1,01		
		25	0,43	0,33	1,16	25	0,295	0,69	1,01		
		30	0,41	0,26	1,14	30	0,30	0,67	1,025		
АПВБЭ	6,30	10	2,54	0,40	1,36	10	1,07	0,79	1,02	350	
		17	2,50	0,38	1,35	20	1,14	0,72	1,04		
		30	2,38	0,44	1,33	30	1,18	0,67	1,055		
		40	2,32	0,48	1,30	40	1,24	0,61	1,075		
	2,86	10	1,51	0,31	1,33	10	0,69	0,75	1,02		
		17	1,47	0,33	1,31	20	0,72	0,71	1,04		
		30	1,33	0,345	1,27	30	0,76	0,60	1,055		
		40	1,28	0,40	1,24	40	0,80	0,62	1,075		
	1,41	10	0,92	0,30	1,32	10	0,65**	—	1,0		161
		20	0,44	1,00	1,03	20	0,44	1,00	1,03		
		30	0,87	0,33	1,30	30	0,48	0,78	1,06		
		40	0,79	0,364	1,25	40	0,52	0,70	1,09		
—	10	0,72	0,445	1,22	10	0,55	0,64	1,11	73		
	20	0,40	1,33	1,0	20	0,40	1,33	1,0			
	30	0,79	0,364	1,25	30	0,52	0,70	1,09			
	40	0,72	0,445	1,22	40	0,55	0,64	1,11			

* θ -температуры, ** $[\eta]$ получены из графика $[\eta]=f(T)$.

денная таким образом θ -температура для АПВБЭ составляет -2° , для ИПВБЭ $+17^\circ$. Зависимость $[\eta]=KM^a$ в θ -точке дает значение $a=0,505$, что находится в хорошем согласии с теоретическими представлениями.

Вискозиметрические измерения проводили в толуоле, МЭК и смеси толуол — этанол в интервале температур $-2 - +40^\circ$ на вискозиметре Уббелоде (время истечения растворителей не менее 100 сек.). Используемые растворители тщательно очищали согласно [5].

Величины $[\eta]$ и K' из уравнения $\eta_{\text{вн}}/c=[\eta]+K'[\eta]^2c$ были найдены обработкой экспериментальных данных зависимостей $\eta_{\text{вн}}/c$ от c методом наименьших квадратов. Эти значения для различных температур и молеку-

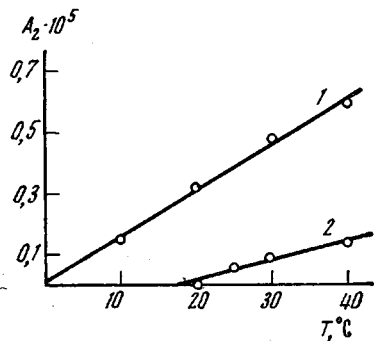


Рис. 1

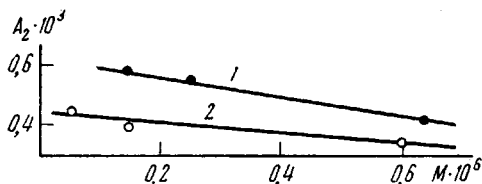


Рис. 2

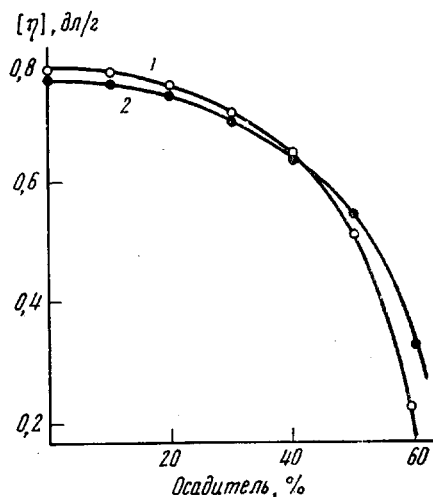


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость A_2 от температуры в МЭК для АПВБЭ (1) и ИПВБЭ (2)

Рис. 2. Зависимость A_2 от M для АПВБЭ (1) и ИПВБЭ (2) в толуоле при 17°

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от количества осадителя для АПВБЭ с $M=141\ 000$ (1) и ИПВБЭ с $M=146\ 000$ (2)

лярных весов АПВБЭ и ИПВБЭ даны в таблице. Там же приведены и значения размеров макромолекул в идеальном растворителе r_0^2 , которые рас-

считывали по уравнению Флори: $[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{(r_0^2)^{3/2}}{M}$ где $[\eta]_0$ — характери-

стическая вязкость в θ -точке, $\Phi_0=2,84 \cdot 10^{21}$ dl/g [6]. Из уравнения $\alpha^3=[\eta]/[\eta]_0$ были найдены значения фактора набухания α (таблица). Эти величины использовали для расчета вторых вириальных коэффициентов по уравнению

$$A_2 = \frac{2^{5/2} \pi N_A [\eta]}{3^3 \Phi M} \ln \left[1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} (\alpha^2 - 1) \right] \quad [7]$$

Зависимость A_2 от температуры в МЭК такова, что $A_2=0$ при -1° для АПВБЭ и 17° для ИПВБЭ (рис. 1), что хорошо совпадает с найденными θ -точками методом фазовых диаграмм.

Сопоставление величины r_0^2 и A_2 для АПВБЭ и ИПВБЭ показывает, что значения r_0^2 ИПВБЭ больше, а A_2 меньше, но разница в значениях A_2 уменьшается с ростом M , как это видно из рис. 2. Такая закономерность известна и для других стереоизомеров [8—10]. Можно предположить, что

причиной более низких значений A_2 стереорегулярных полимеров для $M < 10^6$ является менее благоприятное взаимодействие сегментов цепи с растворителем вследствие того, что в изотактических цепях возможна реализация большего числа взаимодействий между заместителями, препятствующих их свободному вращению вокруг связей главной цепи валентностей, результатом чего должна стать меньшая величина α для стереорегулярных цепей по сравнению с их атактическими аналогами. И, действительно, сравнение α для двух форм ПВБЭ с равными M (в этом случае исключается влияние M на α) показывает, что макромолекулы ИПВБЭ набухают меньше, чем АПВБЭ. Этот результат согласуется с предсказаниями теории взаимодействий дальнего порядка [6], согласно которой в хорошем растворителе размеры макромолекул увеличиваются в тем большей степени, чем меньше их размеры в θ -растворителях. Указанные выше соображения подтверждаются влиянием качества растворителя на $[\eta]$ АПВБЭ и ИПВБЭ (рис. 3). Качество толуола изменяли добавлением осадителя — спирта. Из рис. 3 видно, что в области небольших добавок осадителя $[\eta]$ для обеих стереоформ близки. В этом случае взаимодействия полиметилметакрилата с растворителем нивелируют различия в микроструктуре цепи. По мере ухудшения качества растворителя все в большей степени проявляется индивидуальность цепи макромолекул, что обуславливает все большие различия в $[\eta]$. Влияние качества растворителя на поведение макромолекул АПВБЭ и ИПВБЭ было прослежено и по температурной зависимости $[\eta]$. Согласно данным таблицы, $[\eta]$ растет с повышением температуры в плохом растворителе — МЭК ($K' \sim 0,7$) и падает в хорошем — толуоле ($K' \sim 0,3$) как для АПВБЭ, так и для ИПВБЭ. Однако величина $d[\eta]/dt$ ниже для ИПВБЭ, т. е. при изменении температуры изотактические макромолекулы разворачиваются в меньшей степени, чем атактические.

Томский государственный университет
Институт химии нефти СО
АН СССР

Поступила в редакцию
28 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okamura, T. Higashimura, T. Watanabe, Makromolek. Chem., 50, 137, 1961.
2. А. П. Алимов, Диссертация, 1968.
3. J. Manson, G. Arguette, Makromolek. Chem., 37, 187, 1960.
4. Ч. Генфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1961.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 278.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1064, 1967.
8. W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, P. Smith, J. Phys. Chem., 65, 1984, 1961.
9. S. Okamura, T. Higashimura, J. Sakurada, J. Polymer Sci., 39, 507, 1959.
10. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.

УДК 541.64:532.539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА ИЗ РАСТВОРОВ

С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, В. Д. Калмыкова,
С. П. Папков

Одним из основных способов повышения прочности волокон является ориентация макромолекул в волокне. Однако обычные приемы ориентации, в частности пластификационная и термическая вытяжка, особенно при больших кратностях наряду с ориентацией макромолекул могут приводить к возникновению в волокне напряжений и дефектов, существенно сни-