

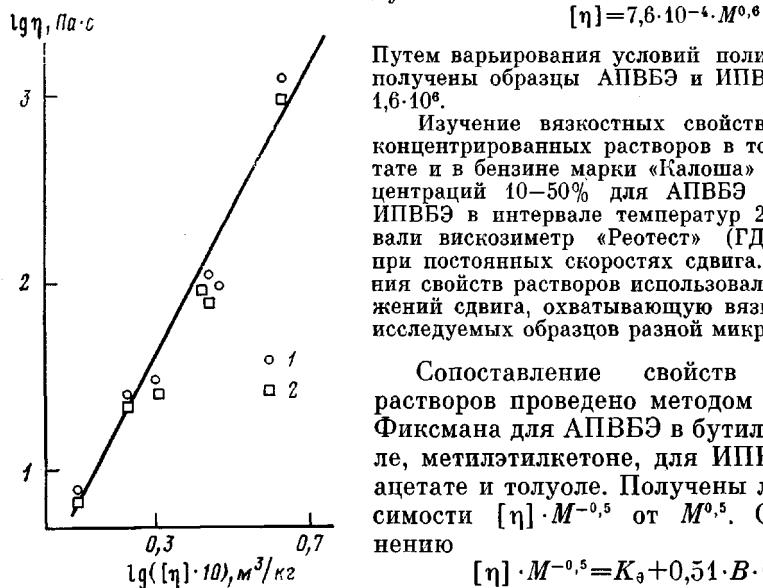
**ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ПОЛИВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА АТАКТИЧЕСКОГО
И ИЗОТАКТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

Шаховская Л. И., Кузнецова О. Г.

В настоящее время накоплен большой опыт по синтезу полимеров, различающихся стереорегулярностью цепи. Однако исследования влияния стереорегулярности на вязкостные свойства ограничены в основном расплавами полимеров. Сложность изучения поведения изотактических полимеров в концентрированных растворах часто связана с подбором растворяющей жидкости. Способность поливинилбутилового эфира (ПВБЭ) изотактического строения растворяться в ряде растворителей дает возможность изучить влияние стереорегулярности на свойства его концентрированных растворов.

Образцы полимеров были получены катионной полимеризацией винилбутилового эфира в пентане по методу, описанному в работе [1]. Растворение образцов в метилэтилкетоне при комнатной температуре и концентрации 1% сопровождалось образованием истинного раствора и некоторой доли гелеподобной массы. Согласно работе [2], гель образует изотактический ПВБЭ (ИПВБЭ), а в раствор переходит полимер атактического строения (АПВБЭ). Разделение смеси проводили центрифугированием. Полимеры высаживали этиловым спиртом.

Для исследований в области малых концентраций использовали фракционированные образцы, подготовленные по методике работы [3]. Использовали перегнанные растворители марки ч.д.а. ММ образцов определяли вискозиметрическим методом по характеристической вязкости растворов в бензole при 30° и рассчитывали по формуле



Зависимость логарифма эффективной вязкости η от логарифма характеристической вязкости растворов АПВБЭ и ИПВБЭ при 30° и напряжениях сдвига 20 (1) и 32 Па (2)

Путем варьирования условий полимеризации были получены образцы АПВБЭ и ИПВБЭ с $M=3 \cdot 10^6 - 1,6 \cdot 10^6$.

Изучение вязкостных свойств проводили для концентрированных растворов в толуоле, бутилацетате и в бензине марки «Калоша» в интервале концентраций 10–50% для АПВБЭ и при 13% для ИПВБЭ в интервале температур 20–50°. Использовали вискозиметр «Реотест» (ГДР), работающий при постоянных скоростях сдвига. Для сопоставления свойств растворов использовали область напряжений сдвига, охватывающую вязкостные свойства исследуемых образцов разной микроструктуры.

Сопоставление свойств разбавленных растворов проведено методом Штокмайера – Фиксмана для АПВБЭ в бутилацетате, толуоле, метилэтилкетоне, для ИПВБЭ – в бутилацетате и толуоле. Получены линейные зависимости $[\eta] \cdot M^{-0.5}$ от $M^{0.5}$. Согласно уравнению

$$[\eta] \cdot M^{-0.5} = K_0 + 0.51 \cdot B \cdot \Phi_0 \cdot M^{0.5},$$

отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину K_0 . По K_0 рассчитывали величины невозмущенных размеров макромолекул \bar{r}_0^2 по уравнению

$$K_0 = [\eta] \cdot M^{-0.5} = \Phi_0 \cdot \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{1/2}$$

В таблице представлены результаты вискозиметрических исследований растворов АПВБЭ и ИПВБЭ в θ -условиях (по данным работы [3]) и найденные по методу Штокмайера – Фиксмана. Оба метода показывают,

что макромолекулы АПВБЭ и ИПВБЭ имеют различные невозмущенные размеры.

На рисунке представлена зависимость вязкости исследуемых образцов от ММ в координатах $\lg \eta - \lg [\eta]$ ($[\eta]$ измерена в толуоле) при одинаковом напряжении сдвига. Результаты измерений укладываются на одну прямую для обеих стереоформ. Аналогичная зависимость была получена в работе [4] при изучении расплавов ПС.

Температурные измерения вязкости 13%-ных растворов полимера в толуоле позволили рассчитать энергию активации вязкого течения ΔH . Оказалось, что значения ΔH близки для АПВБЭ и ИПВБЭ. Полученные

Величины K_θ и \bar{r}_0^2 для АПВБЭ и ИПВБЭ

Полимер	$(\bar{r}_0^2/M) \cdot 10^4$	$K_\theta \cdot 10^4$	$(\bar{r}_0^2/M) \cdot 10^4$	$K_\theta \cdot 10^4$
	метод θ -состояния	метод Штокмайера — Фиксмана		
АПВБЭ	0,52	10,6	0,49	10,0
ИПВБЭ	0,57	12,2	0,63	13,3

результаты, а также данные работы [4] показывают, что на вязкостные свойства ПС в расплаве и поливинилбутилового эфира в концентрированном растворе тактичность не влияет. Это не согласуется с результатами работ [5, 6], в которых установлено влияние стереорегулярности на вязкость и ΔH таких полимеров, как ПП в расплаве [5] и ПММА в растворе [6].

Случаи влияния микроструктуры цепи полимеров на вязкость и активационные параметры течения являются более оправданными в связи с существующими представлениями о взаимосвязи невозмущенных размеров \bar{r}_0^2 макромолекул полимеров и их вязкостью в концентрированных растворах и расплавах [7]. Достаточно убедительно показано, что \bar{r}_0^2 изотактических макромолекул на 15–20% выше, чем атактических [8], что должно повлечь за собой различия в параметрах жесткости σ . Установленная в работе [7] корреляция между ΔH и параметром σ требует, чтобы ΔH расплавов стереорегулярных образцов были выше, чем атактического полимера. Напротив, экспериментально для ПП [5] были установлены более высокие значения ΔH для атактических образцов.

Таким образом, имеющиеся сведения не дают определенных представлений о том, как стереорегулярность цепи влияет на вязкость и активационные параметры растворов и расплавов полимеров. Неоднозначность результатов по влиянию микроструктуры цепи на вязкостные свойства расплавов и растворов требует дальнейших экспериментальных и теоретических изысканий по выявлению причины обнаруженных различий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mosley A. S. Pat 2549921 (USA).
2. Okamura S., Higashimura T., Sakurada J., J. Polymer Sci., 1959, v. 39, № 135, p. 507.
3. Барбашин Я. Б., Шаховская Л. И., Лившиц Р. М., Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 186.
4. Boon J., Challa G., Hermans P. H., Makromolek. Chem., 1964, B. 74, S. 129.
5. Фридман М. Л., Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Попадий О. М. Высокомолек. соед. А., 1970, т. 12, № 10, с. 2163.
6. Шаховская Л. И., Краева Л. В., Титова Н. А. В сб.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1978, с. 176.
7. Фокс Т. Химия и технология полимеров, 1966, № 10, с. 30.
8. Бирштейн Т. М., Птицын О. П. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964, с. 221.

Томский политехнический институт
Томский государственный университет

Поступила в редакцию
26.IX.1981