

УДК 541.64.532.13

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАЦИИ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

© 2000 г. В. П. Володина*, Н. Н. Сигаева*, Е. И. Кулиш**, С. В. Колесов**

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 30.09.99 г.
Принята в печать 14.12.99 г.

Сделана попытка интерпретации вязкостных свойств растворов ПВХ в бензиловом спирте и в *o*-дихлорбензоле при высоких температурах в широком концентрационном интервале с точки зрения обратимых процессов агрегации макромолекул. Показано, что как в термодинамически плохих, так и в хороших растворителях агрегационные процессы происходят во всей исследованной области концентраций.

При исследовании термической деструкции ПВХ в разбавленных и полуразбавленных растворах наблюдали зависимость скорости дегидрохлорирования полимера от концентрации полимерного раствора; этот эффект был связан с изменением надмолекулярной структуры раствора [1]. Структурообразование в растворах ПВХ при сравнительно невысоких температурах (20–80°C) хорошо известно [2, 3]. Однако также известно, что при повышенных температурах происходит разрушение ассоциатов и агрегатов макромолекул ПВХ [4]. В связи с этим существование надмолекулярных образований в растворах ПВХ при характерных температурах термической деструкции (>150°C) не столь очевидно. Экспериментально структурообразование может быть обнаружено по динамическому поведению макромолекул, например, при вискозиметрических измерениях. В настоящей работе сделана попытка интерпретации вязкостных свойств растворов ПВХ в бензиловом спирте и в *o*-дихлорбензоле при высоких температурах в широком концентрационном интервале с точки зрения оценки обратимых процессов агрегации макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПВХ марки С-70 с $M_n = 1.1 \times 10^5$. С помощью вискозиметра типа Уббелоде ($K = 0.009183$) в масляном термостате фирмы "TAMSON" определяли, согласно работе [5],

относительную вязкость растворов ПВХ в интервале концентраций 0.1–5.0 г/дл при 150 и 170 ± 0.5°C в бензиловом спирте (БС) и в *o*-дихлорбензоле (ДХБ). Растворы готовили путем предварительного прогревания при 150°C в течение 30 мин с дальнейшим перемешиванием на магнитной мешалке при нагревании. При уменьшении температуры растворы в ДХБ с концентрацией более 1 г/дл образовывали гель, а растворы в БС расслаивались, поэтому растворы фильтровали через предварительно нагретый фильтр Шотта № 2 в ДХБ при 100°C, а в БС – при 150°C в термостате.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании динамических свойств растворов полимеров в различных концентрационных интервалах установлено, что в области перехода от разбавленных к полуразбавленным растворам (область кроссовера) происходит формирование флюктуационной сетки зацеплений. Это сопровождается изменением механизма массопереноса макромолекул. При концентрации с ниже концентрации кроссовера c^* массоперенос осуществляется посредством трансляционного перемещения целых макромолекул, а при $c > c^*$ происходит изменение механизма на рептационный.

Согласно известным представлениям, касательные к начальному и конечному участку этой зависимости в двойных логарифмических координатах пересекаются при c^* , а тангенсы соответ-

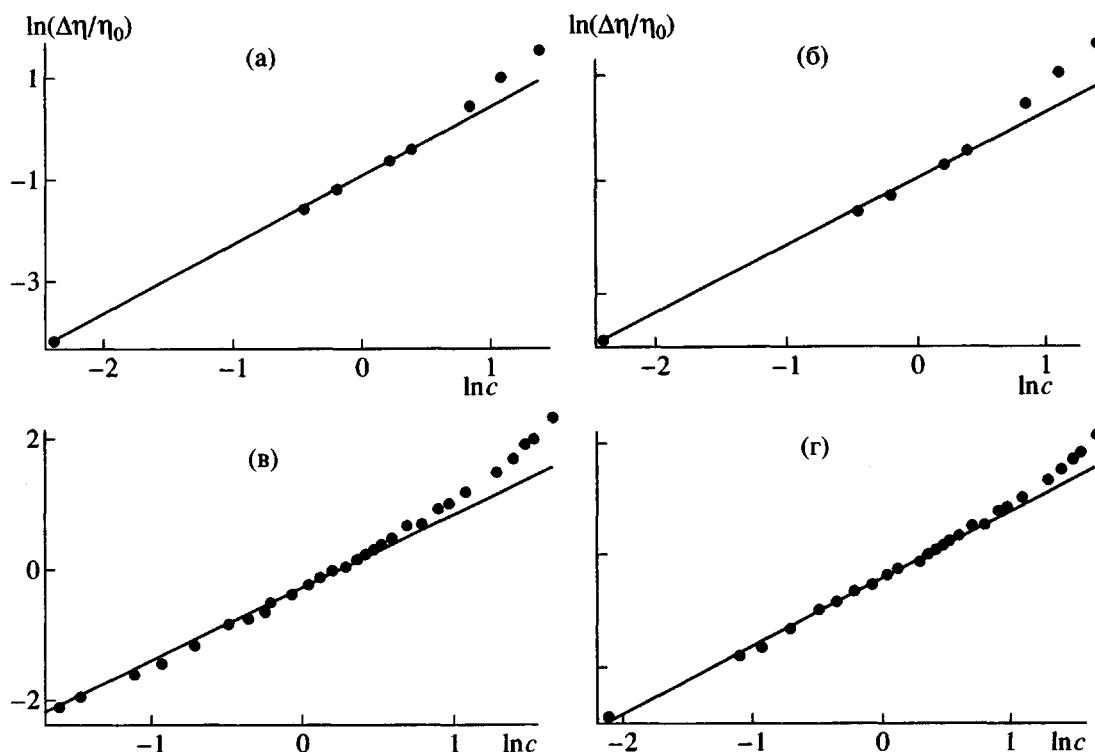


Рис. 1. Определение скейлингового показателя в концентрационной зависимости вязкости растворов ПВХ в бензиловом спирте (а, б) и в *o*-дихлорбензоле (в, г) при 150 (а, в) и 170°C (б, г).

ствующих углов наклона равны 1 и 15/4 [6]. Однако вследствие протекания обратимых процессов агрегации макромолекул и в области $c < c^*$ также возможно отклонение концентрационной зависимости вязкости от линейной. В качестве аналогии можно указать на вязкостные свойства агрегированных суспензий. Так, в работе [7] было показано, что вследствие агрегационных процессов, протекающих при малых концентрациях частиц, когда их гидродинамическим взаимодействием можно пренебречь, концентрационная зависимость вязкости отличается от линейной. При трансляционном механизме массопереноса в агрегированных суспензиях вклад в вязкость вносят не отдельные частицы с объемом V_0 , а их агрегаты, объем которых $V(n)$ зависит не только от числа составляющих частиц n , но и от плотности их упаковки, характеризуемой фрактальной размерностью D

$$V(n) = V_0 n^{3/D} \quad (1)$$

В результате неплотной упаковки частиц суспензии в агрегате их вклад в вязкость зависит от концентрации нелинейно

$$\Delta\eta \sim \eta_0 c^\gamma, \quad \gamma > 1 \quad (2)$$

Этот подход можно распространить и на полимерные растворы, когда динамические свойства

полимерных клубков рассматриваются с учетом эффекта исключенного объема (модель непроницаемых клубков).

Представление зависимостей приведенной вязкости полимерных растворов от концентрации в логарифмических координатах позволяет определить показатель γ в скейлинговой (степенной) зависимости (2) (рис. 1). Этим же методом определяется концентрация c^* (нижняя граница области кроссовера), начиная с которой экспериментальная кривая отклоняется от прямой линии. Соответствующие данные приведены в таблице.

Численные значения показателя γ позволяют сделать вывод о том, что даже в области разбав-

Некоторые параметры, характеризующие свойства растворов ПВХ

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	c^*	γ
Бензиловый спирт	150	2.1–2.2	1.347
	170		1.187
<i>o</i> -Дихлорбензол	150	1.5–1.6	1.122
	170		1.206

ленных растворов при повышенных температурах концентрационная зависимость вязкости отличается от линейной, что является следствием агрегационных процессов. Наибольшее значение показателя $\gamma = 1.347$, полученное для раствора ПВХ в БС при 150°C , довольно близко к значению показателя, определенного для целлюлозных суспензий ($\gamma = 1.36 \pm 0.01$) по экспериментальным данным работы [8] в том же концентрационном интервале [7].

Сравнение полученных значений γ показывает, что склонность ПВХ к структурообразованию зависит как от вида растворителя, так и от температуры. Различное изменение γ в зависимости от температуры для выбранных растворителей дает основание предполагать, что механизмы образования агрегатов в этих растворителях различны. Для БС, склонного к комплексообразованию и образованию водородных связей, это может быть связано с агрегированием макроцепей через комплексообразование с растворителем, как, например, в случае МЭК [9]. Повышение температуры способствует разрушению таких комплексов и соответственно ослаблению степенной зависимости (2). Для ДХБ, не склонного к образованию таких комплексов, возможной причиной агрегирования является физическое зацепление полимерных клубков. Вероятность этого эффекта возрастает с повышением температуры из-за разбухания клубков при усиливающемся взаимодействии с растворителем. Сопоставление значений c^* также показывает, что в ДХБ перекрывание клубков начинается при меньших концентрациях рас-

твора, в то время как в БС – при несколько больших из-за более плотной упаковки полимерных клубков в растворителе худшего качества.

Таким образом, можно утверждать, что агрегационные процессы происходят в растворах ПВХ в области термической деструкции, и они вполне могут оказывать влияние на кинетические закономерности процессов химических превращений макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1383.
2. Kobayashi T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1962. V. 35. P. 726.
3. Moor W.R., Hutchinson R.J. // Nature. 1963. V. 200. P. 1095.
4. Kratochvil P. // Collection Chez. Chem. Commun. 1954. V. 29. P. 2767.
5. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. С. 325.
6. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. С. 368.
7. Аринштейн А.Э. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 101. № 4. С. 1209.
8. Marchessault R.H., Morehead F.F., Koch M.J. // J. Coll. Sci. 1961. V. 16. P. 327.
9. Чалых А.Е., Сапожникова И.А., Булгакова Р.Ф., Соколова Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1149.

Effect of Aggregation on Viscosity of Poly(vinyl chloride) Solutions

V. P. Volodina*, N. N. Sigaeva*, E. I. Kulish**, and S. V. Kolesov**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

**Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

Abstract—An attempt is made to interpret the viscosity properties of PVC solutions in benzyl alcohol and in *o*-dichlorobenzene at high temperatures within a wide concentration interval from the viewpoint of the reversible processes of macromolecular aggregation. It was shown that both in thermodynamically poor and good solvents, aggregation processes proceed within the entire concentration range studied.