Том (А) XII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1970 № 3

УДК 541.64+678.01

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНОВ

В. А. Гречановский, Е. З. Динер, В. А. Кроль

В связи с проблемой создания общей теории вязкоэластических свойств полимеров, а также задачей синтеза полимеров с оптимальными технологическими свойствами, изучение связи между реологическими характеристиками полимеров и их молекулярными параметрами является весьма актуальным. Поскольку в процессе вязкого течения происходит перемещение центра тяжести отдельных макромолекул в среде им подобных, следует ожидать, что реологические свойства данного полимера будут в первую очередь определяться геометрическими (размеры, молекулярный вес) и статистическими (молекулярно-весовое распределение (МВР), характер разветвленности) параметрами макромолекул.

Влияние величины молекулярного веса и разветвленности на некоторые реологические свойства эластомеров были недавно рассмотрены в работах Крауса с сотр. [1—3] и Виноградова с сотр. [4]. В то же время влияние полидисперсности на их реологические свойства изучено мало.

Задачей настоящей работы было изучение реологического поведения *цис*-полибутадиенов с различной степенью полидисперсности в области малых, средних и больших сдвиговых напряжений σ, и скоростей сдвига γ, что соответствует самопроизвольному течению полимеров на холоду ($\gamma \simeq 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$) при оценке вязкоэластических свойств ($\gamma \simeq 1$ *сек*$^{-1}$) и в процессе их переработки ($\gamma > 20$ *сек*$^{-1}$).

Экспериментальная часть

Было исследовано несколько серий образцов *цис*-полибутадиена (каучука СКД), полученных под влиянием каталитической системы на основе солей титана [5]. Содержание *цис*-1,4-звеньев во всех образцах было в пределах 88—92%.

Известно, что полимеры, полученные с помощью этой каталитической системы, без специального регулирования характеризуются нешироким распределением по молекулярным весам; в зависимости от концентраций катализатора и мономера индекс полидисперсности, определяемый как отношение средневесового (M_w) к среднечисловому (M_n) молекулярному весу — M_w / M_n, изменяется в пределах от 1,5 до 2 [6]. Следует отметить также, что изучение гидродинамических свойств узких фракций каучука СКД, проведенное ранее, показало отсутствие длинноцепочечных разветвлений в макромолекулах этих полимеров [7].

Все изученные полимеры были полностью растворимы и характеризовались полным отсутствием микрогеля. Серия А — образцы с однотипным и сравнительно узким МВР, они получены по методике, описанной ранее [5, 6]; средний молекулярный вес их регулировали путем изменения исходной концентрации катализатора. Серия В — образцы, полученные смешением на вальцах образцов различного молекулярного веса из серии А в соотношении 1 : 1. Серия С — образцы, полученные путем специального регулирования МВР в ходе процесса полимеризации.

Реологические свойства *цис*-1,4-полибутадиенов в области средних и высоких скоростей сдвига изучали с помощью многоскоростного ротационного вискозиметра, сконструированного на основе вискозиметра типа Муни. Вискозиметр имел 7 скоростей вращения ротора: 0,0025; 0,01; 0,04; 0,15; 0,62; 2,4; 10 *об/мин*. При измерениях вязкости исходили из предположения, что стационарный режим течения достигается

после 4—5 мин. вращения ротора [8]. Опыты проводили при 20 и 100°. Измерения вязкости по Муни, используемые обычно для характеристики технологических свойств полимеров, которые проводятся при 100° и $N = 2$ *об/мин*, будем обозначать M_2^{100}, а те же измерения, выполненные при 20°, — M_2^{20}. Текучесть полимеров при малых скоростях сдвига определяли по методике, аналогичной определению пластичности с помощью пластометра Вильямса, но при нагрузках на порядок меньше; более подробно методика описана в работе [9]. При этом определяли так называемую хладотекучесть — величину обратно пропорциональную вязкости полимера; вязкость, соответствующая данному значению хладотекучести, обозначен $\eta_{хт}$. Приближенный расчет на основании теории пластометра Вильямса, развитый в работе [10], показывает, что величина скорости сдвига при этих измерениях в зависимости от вязкости полимера составляет 10^{-2}—10^{-3} *сек*$^{-1}$.

Значения индекса полидисперсности и средние молекулярные веса полимеров были получены на основании данных скоростного седиментационного анализа по методике, описанной ранее [11—12]. Использовали следующую зависимость скорости седиментации от молекулярного веса при концентрации раствора 0,3% ($S_{0,3}$).

$$S_{0,3} = 8{,}22 \cdot 10^{-2}\, M^{0,375} \qquad (1)$$

Здесь скорость седиментации выражена в сведбергах, растворитель при седиментации — смесь гексана с гептаном (1 : 1), температура 20°. Опыты проводили на ультрацентрифуге «Spinco» при скорости вращения ротора 44770 *об/мин*. Характеристические вязкости измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде в бензоле $[\eta]_б$ при 25° и в смеси гексана с гептаном (1 : 1) $[\eta]_\theta$ при 20°. Ранее для полимеров этого типа на основании исследования узких фракций были получены следующие зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса [11]:

$$[\eta]_б = 2{,}65 \cdot 10^{-4}\, M^{0,725} \qquad (2)$$

$$[\eta]_\theta = 1{,}38 \cdot 10^{-3}\, M^{0,53} \qquad (3)$$

Результаты и их обсуждение

Данные измерений для всех трех серий полимеров приведены в табл. 1 и 2. Абсолютные значения вязкости полимеров η рассчитывали по методу Уайта — Токита [13], используя следующие соотношения, связывающие экспериментально измеряемые величины с переменными кривой течения σ и $\dot{\gamma}$:

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= 0{,}214 \cdot 10^5 M F(n); \\ \gamma &= 0{,}785\, N; \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

здесь M — показание вискозиметра Муни при скорости вращения ротора, равной N; n — тангенс угла наклона зависимости $\lg M$ от $\lg N$; $F(n)$ — функция, рассчитанная в работе [13]. На рис. 1 приведены зависимости $\lg M$ от $\lg N$ для нескольких образцов серии С; отметим, что увеличение полидисперсности образцов приводит к уменьшению наклона прямых.

По данным рис. 1 была рассчитана зависимость абсолютного значения вязкости при 100° от величины скорости сдвига для ряда исследованных образцов. Эти результаты приведены на рис. 2; там же нанесены данные по вязкости линейного полибутадиена (синтезированного с помощью бутиллития) с узким МВР, $[\eta]_б = 2{,}35$, заимствованные из работы [1]. Следует отметить, что все полимеры серии С имеют очень близкие значения характеристической вязкости и соответственно близкие средневязкостные молекулярные веса. Как следует из рис. 2, для всех исследованных полимеров, в отличие от полимера с узким МВР, наблюдается быстрое падение вязкости с увеличением скорости сдвига, причем наименьшую вязкость при $\dot{\gamma} > 5$ *сек*$^{-1}$ имеют полимеры с наиболее широким

Таблица 1

Данные реологических измерений образцов серий А и В

Измеряемая величина	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Серия А						
$[\eta]_б$, $\frac{г}{100\ см^3}$	1,17	1,77	2,20	3,07	3,38	3,57
M_2^{100}	5,0	20,0	35,0	70,0	90,0	110
M_2^{20}	18,7	55,0	69,7	131	140	167,7
Хладотекучесть, *мм/час*	2100	70	25	9,2	2,5	1,4

Измеряемая величина	Номер образца								
	1 (1+4)	2 (2+4)	3 (3+4)	4 (1+5)	5 (2+5)	6 (3+5)	7 (1+6)	8 (2+6)	9 (3+6)
Серия В									
$[\eta]_б$, $\frac{г}{100\ см^3}$	2,35	2,50	2,80	2,39	2,66	2,82	2,45	2,77	3,02
M_2^{100}	33	42	52	36	46	59	41	54	68
Хладотекучесть, *мм/час*	25,0	15,0	7,0	10,0	7,0	4,0	6,0	4,0	2,0

Примечание. Обозначения (1+4), (2+4) и т. д. показывают номера образцов серии А, из которых получен соответствующий образец серии В.

Таблица 2

Молекулярные параметры образцов серии С и данные реологических измерений

Измеряемая величина	Порядковый номер образца					
	1	2	3	4	5	6
M_w/M_n	1,67	1,76	2,29	2,57	3,47	4,50
$[\eta]_б$, $\frac{г}{100\ см^3}$	2,37	—	2,50	—	—	2,39
$[\eta]_\theta$, $\frac{г}{100\ см^3}$	1,06	1,07	1,13	—	1,09	1,10
Хладотекучесть, *мм/час*	9,4	6,1	15,5	4,5	7,5	11,0
$\eta_2^{100}\cdot 10^5$ *пуаз*	1,22	1,20	1,14	1,02	0,95	0,83
M_2^{20}	97	101	86	80	73	65
N, *об/мин*	M_N^{100}					
0,0025	3,5	3,5	2,0	4,0	3,5	2,0
0,01	5,5	6,0	4,5	7,0	5,5	4,7
0,04	11,0	11,5	9,0	14,2	11,0	9,5
0,15	15,0	16,5	14,5	20,0	15,5	15,5
0,62	26,5	28,0	26,0	28,5	26,0	25,0
2,0	45,0	44,0	42,0	45,0	41,0	36,0
2,4	50,0	52,5	48,5	49,0	45,5	40,0
10,0	82,5	81,0	75,0	70,0	65,0	57,0

Примечание. M_N^{100} — показания вискозиметра Муни при температуре 100° и скорости вращения ротора, равной N *об/мин*.

МВР. Эти результаты согласуются с тем, что расширение кривой МВР при заданном значении средневязкостного молекулярного веса приводит к уменьшению вязкости *цис*-1,4-полибутадиенов в области средних величин скоростей сдвига, в частности показателя вязкости по Муни [14, 15]. Из рис. 2 также следует, что для некоторых полимеров (кривые *2—3*) с равным средневязкостным молекулярным весом имеет место инверсия,

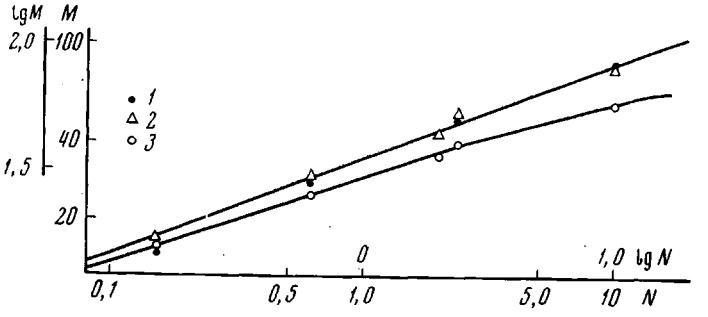

Рис. 1. Зависимость показания вискозиметра *M* от числа оборотов ротора *N* для различных образцов *цис*-полибутадиена серии С при 100°. Образцы: *1* — 1; *2* — 2; *3* — 6

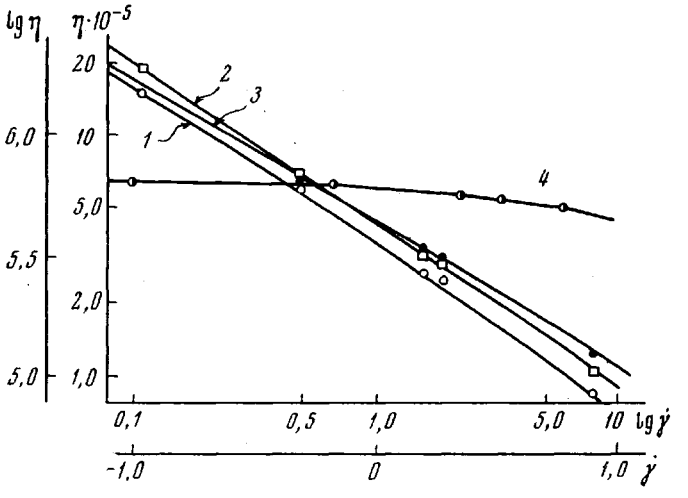

Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов серии С при 100°

Образцы: *1* — 1; *2* — 6; *3* — 4; *4* — линейный «узкий» полибутадиен (I)

а именно: вязкость более широких полимеров при малых скоростях сдвига больше, чем узких, а при высоких скоростях, наоборот, меньше.

В зависимости от полидисперсности и молекулярного веса для данных полимеров инверсия происходит в интервале от 0,5 до 3 *сек*$^{-1}$. Более строгое рассмотрение явления инверсии вязкости полидисперсных полимеров в данном случае осложняется наложением двух факторов, определяющих величину вязкости — полидисперсности и разветвленности. В связи с этим следует отметить, что неньютоновский характер течения *цис*-полибутадиенов, полученных под влиянием сходных каталитических систем, отмечался и ранее [3, 4]. Это явление связано или с полидисперсностью, или с разветвленностью полимерных цепей, но так как в цитируемых работах измерений полидисперсности и разветвленности не проводи-

ли, то этот вопрос нуждается в уточнении. Как уже отмечалось, гидродинамические исследования показали отсутствие длинноцепочечных разветвлений у полимеров типа СКД *, однако, поскольку при этом исследовали в основном фракции полимеров с молекулярным весом более $200 \cdot 10^3$, то возможность обнаружения боковых ветвей с $M < (20—25) \cdot 10^3$ находится за пределами разрешающей способности метода. В то же время известно, что критический молекулярный вес боковых ветвей для полибутадиенов, при котором происходит образование переплетений, лежит именно в пределах $(20—25) \cdot 10^3$ [2]. Можно ожидать, что *цис*-полибутадиены, полученные под влиянием каталитической системы на основе солей титана, характеризуются наличием короткоцепочечных разветвлений. Образованные ими непрочные связи под влиянием внешнего напряжения быстро разрушаются, поэтому полимеры СКД демонстрируют неньютоновский характер течения, начиная с очень малых скоростей сдвига. Можно считать, что дальнейшее снижение вязкости в области $\dot{\gamma} > 10$ *сек*$^{-1}$ обусловлено в основном различной полидисперсностью полимеров. Действительно, из рис. 3 видно, что при $\dot{\gamma} = 7{,}85$ *сек*$^{-1}$ влияние разветвленности нивелируется, и вязкость, а также показания вискозиметра Муни изменяются симбатно с индексом полидисперсности полимеров (кривые *1*, *2*), однако эта корреляция проявляется значительно слабее при $\dot{\gamma} = 1{,}57$ *сек*$^{-1}$ (кривая *4*). Интересно, что отмеченная симбатность проявляется и при $\dot{\gamma} = 1{,}57$ *сек*$^{-1}$, если температура испытания понижается до 20°. Это, видимо, объясняется тем, что в условиях больших напряжений сдвига, которые создаются при понижении температуры, также происходит разрушение связей, образованных короткоцепочечными разветвлениями, и величина вязкости определяется в основном тем количеством узлов, которое соответствует данной полидисперсности полимера [16].

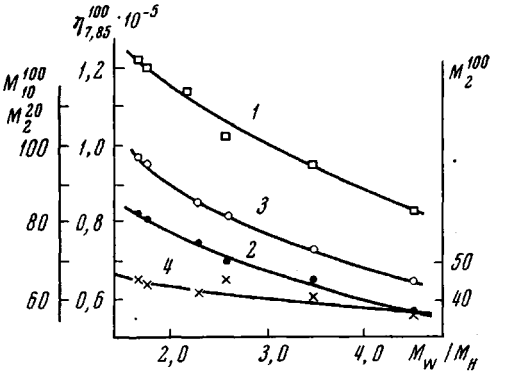

Рис. 3. Зависимость реологических характеристик *цис*-полибутадиенов серии С от их полидисперсности: *1* — $\eta_{7,85}^{100}$; *2* — M_2^{20}; *3* — M_{10}^{100}; *4* — M_2^{100}

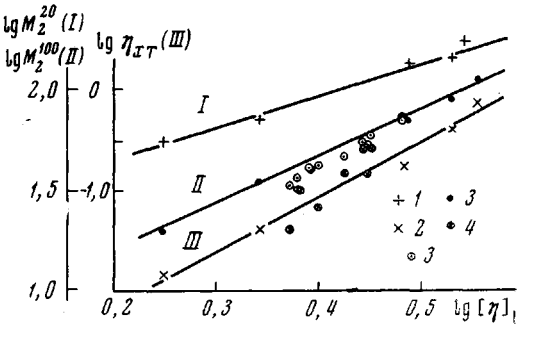

Рис. 4. Зависимость вязкости *цис*-полибутадиенов, измеренной при различных режимах течения, от их характеристической вязкости: *1—3* — данные для серии А; *4*, *5* (⊙) — соответствующие данные для серии В

Рассмотрим теперь влияние молекулярного веса на вязкость полимеров, измеренную при различных скоростях и напряжениях сдвига. В первом приближении можно считать, что величина абсолютной вязкости полимеров, имеющих различный молекулярный вес, но одинаковое МВР, пропорциональна показанию вискозиметра *M*. Так как образцы серии А имеют

* Учитывая чувствительность гидродинамических способов определения разветвленности, можно лишь утверждать, что количество узлов длинноцепочечных разветвлений не превышает 0,5 на одну макромолекулу.

сходные МВР, то функциональные зависимости M_2^{100} и M_2^{20} от молекулярного веса отражают зависимость вязкости соответствующих полимеров от молекулярного веса.

На рис. 4 нанесена зависимость вязкости по Муни при 20° (кривая *I*) и 100° (кривая *II*) от характеристической вязкости полимеров. Там же нанесена зависимость вязкости, рассчитанной на основании данных хладотекучести, $\eta_{хт}$ (кривая *III*); так как сдвиговые скорости при этих испытаниях составляют величину $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, то значения $\eta_{хт}$ близки к наибольшей вязкости для этих полимеров. Обработка приведенных на рис. 4 данных совместно с уравнением (2) приводит к следующим соотношениям:

$$\eta_{хт} = k_1 M^{3,9} \quad (5) \qquad M_2^{100} = k_2 M^{1,7} \quad (6) \qquad M_2^{20} = k_3 M^{1,1}, \quad (7)$$

где k_1, k_2, k_3 — константы.

Как видно из уравнений (5)—(7), увеличение скорости или напряжения сдвига приводит к ослаблению зависимости вязкости (измеренной в соответствующих условиях) от молекулярного веса.

Показатель степени в уравнении (7) близок к предельному наименьшему значению 1,0, которое, как полагают Портер и Джонсон, реализуется в случае течения при очень больших нагрузках, когда разрушаются межмолекулярные контакты (переплетения) [17]. С другой стороны, показатель степени в уравнении (5) несколько больше предельного наибольшего теоретического значения, характерного для ньютоновского течения линейных монодисперсных полимеров и равного 3,4 [18].

Как следует из рис. 4, вязкость по Муни при 100° С (M_2^{100}) у смешанных образцов (серия В) оказывается меньше, а вязкость по хладотекучести — больше, чем у образцов серии А, при равных значениях характеристической вязкости *.

Так как при смешении молекулярно-весовое распределение полимеров расширяется, то наблюдаемый факт можно рассматривать как прямое следствие описанного ниже явления инверсии вязкости при течении полидисперсных полимеров.

Выводы

1. Получены три серии образцов *цис*-полибутадиена, отличающиеся величиной среднего молекулярного веса и (или) индексом полидисперсности M_w / M_n. Исходные полимеры синтезированы под влиянием каталитической системы на основе солей титана.

2. Показано, что увеличение полидисперсности при фиксированной величине средневязкостного веса приводит к уменьшению вязкости *цис*-полибутадиенов. При этом величина вязкости в области скоростей сдвига $\gamma \simeq 1$ *сек*$^{-1}$ почти не зависит от полидисперсности, в то время как при $\gamma \geqslant 10$ *сек*$^{-1}$ их вязкость однозначно определяется полидисперсностью. Величина вязкости *цис*-полибутадиенов в области высоких напряжений сдвига также определяется их полидисперсностью.

3. Получены уравнения зависимости вязкости *цис*-полибутадиенов от их молекулярного веса при различных режимах течения. Показано, что показатель степени в уравнении зависимости вязкости от молекулярного веса уменьшается при увеличении напряжения и (или) скорости сдвига.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию 4 III 1969

* Исключение составляют лишь значения вязкости по хладотекучести для трех образцов серии В, полученных на основе образца с $M_2^{100} = 70$, которые имеют заниженные значения $\eta_{хт}$ так же, как и исходный образец, который, видимо, был более разветвленным. Влияние разветвленности уменьшается при увеличении скорости сдвига, поэтому отмеченное различие не привело к аномалиям в зависимостях $\lg M_2^{100} - \lg [\eta]_б$ и $M_2^{20} - \lg [\eta]_б$.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Gruver, G. Kraus, J. Polymer Sci., A2, 797, 1964.
2. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Polymer Sci., A3, 105, 1965.
3. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 9, 739, 1965.
4. Г. В. Виноградов, В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., A10, 2522, 1968.
5. Е. З. Динер, В. А. Кроль, Каучук и резина, 1968, № 2, 5.
6. Б. Д. Бабицкий, В. А. Гречановский, Б. А. Долгоплоск, И. Я. Поддубный, И. Н. Смирнова, Докл. АН СССР, 169, 832, 1966.
7. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 6, 64, 1964.
8. W. E. Wolstenholme, Rubber Chem. and Technol., 38, 769, 1965.
9. Е. З. Динер, В. А. Кроль, Каучук и резина, 1968, № 10, 2.
10. G. J. Dienes, H. F. Klemm, J. Appl. Phys., 7, 458, 1946.
11. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевицкий, Высокомолек. соед., 5, 1049, 1963.
12. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A10, 1440, 1968.
13. J. White, N. Tokita, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1929, 1965.
14. В. А. Кроль, Е. З. Динер, Каучук и резина, 1969, № 1, 5.
15. И. Я. Поддубный, Л. А. Недойнова и др., Каучук и резина, 1969, № 4, 5.
16. W. W. Graessley, J. Chem. Phys., 47, 1942, 1967.
17. R. S. Porter, J. E. Johnson, SPE Trans, 3, 18, 1963.
18. F. Bueche, J. Chem. Phys., 40, 484, 1964.

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF POLYDISPERSE *cis*-POLYBUTADIENES

V. A. Gretchanovskii, E. Z. Diner, V. A. Krol'

Summary

Rheological behavior of *cis*-polybutadienes differing on average molecular weight or polydispersity index ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) have been studied. Increase of polydispersity at fixed average viscosimetric molecular weight brings decrease of viscosity. Viscosity in the range of shear rates $\dot{\gamma} < 1$ sec^{-1} practically does not depend on the polydispersity, while at $\dot{\gamma} > 10$ sec^{-1} it is determined with polydispersity. Relationships between viscosity of *cis*-polybutadienes and molecular weight at different flow regimes have been derived. The power index in the equation is decreased at higher stress and (or) shear rate

---