

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Б. П. Бухонов, В. Н. Ветохин, Г. Л. Грановская,  
С. Г. Тихомиров, С. В. Шабанов, В. Л. Лурье,  
А. И. Гаршин

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ ДИВИНИЛЬНОГО КАУЧУКА

Молекулярные параметры разветвленного полибутадиена связаны с реологическими характеристиками выражением эффективной вязкости через максимальную ньютонаскую. По правилу логарифмической аддитивности в уравнение для максимальной ньютоновской вязкости включены факторы, учитывающие разветвленность и полидисперсность полимера. Рассмотрены условия, позволяющие упростить вид полученной зависимости. Параметрическая идентификация осуществлена прямым численным методом по результатам исследований образцов каучука, отобранных в условиях промышленного производства.

Целесообразным и достаточно оперативным с точки зрения контроля и управления полимеризацией является измерение эффективной вязкости реагирующей среды.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи вязкостных свойств растворов дивинильного каучука СКД-1 с молекулярными параметрами.

Прежде всего необходимо отметить, что эффективная вязкость  $\eta$  растворов СК может быть выражена следующим образом [1]:

$$\eta = \eta \{c_n(t), M(t), K_n(t), T(t), \dot{\gamma}(t), g(t)\},$$

где  $c_n$  — концентрация полимера;  $M$  — средняя ММ;  $T$  — температура;  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига;  $K_n$  — коэффициент полидисперсности;  $g$  — фактор разветвленности;  $t$  — время.

В рамках теории свободного объема [2] было показано, что зависимость  $\eta(\dot{\gamma})$  для умеренно концентрированных растворов имеет вид

$$\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}0)$$

Здесь  $0$  — время релаксации, а  $\eta_0$  — наибольшая ньютоновская вязкость. В работе [3] зависимость  $\eta(\dot{\gamma})$  удалось привести к виду

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + B(\dot{\gamma}\eta_0)^{\xi_1} K_n^{\xi_2}) \quad (1)$$

( $B, \xi_1, \xi_2$  — постоянные).

Согласно работе [4], максимальная ньютоновская вязкость умеренно концентрированных растворов полимеров может быть описана уравнением

$$\eta_0 = A M_n^{3/4} c_n^\alpha \exp[-E/R/T], \quad (2)$$

где  $A, \alpha$  — постоянные,  $E$  — энергия активации вязкого течения,  $M_n$  — средневязкостная ММ,  $R$  — универсальная газовая постоянная, при этом было [5] высказано предположение, согласно которому

$$E = f(M, c_n).$$

Величина  $\alpha_1$  в формуле (2) определена неоднозначно и изменяется в пределах 3–5.

В приведенной зависимости не учтены факторы, отражающие полидисперсность и разветвленность полимера, которые, однако, существенно влияют на вязкость.

Для включения в зависимость  $K_n$  и  $g$  воспользуемся правилом логарифмической аддитивности [6, 7], из которого следует, что параметры полимера влияют на вязкость его растворов независимо друг от друга в определенном диапазоне их изменения. Экспериментальные исследования влияния температуры, концентрации и средней ММ полимера СКД-1 на вязкость его раствора в толуоле, проведенные в работе [3], подтвердили, что в области умеренных концентраций указанные параметры оказывают независимое влияние на величину  $\eta_0$ .

Включим полидисперсность и фактор разветвленности в выражение (2) в соответствии с изложенным выше

$$\eta_0 = A M_n^{3/4} c_n^{\alpha_2} K_n^{\alpha_3} g^{\alpha_4} \exp[E/(RT)], \quad (3)$$

где  $\alpha_2, \alpha_3$  – постоянные. Подставив выражение (3) в формулу (1), получим

$$\eta = \frac{A M_n^{3/4} c_n^{\alpha_2} K_n^{\alpha_3} g^{\alpha_4} \exp[E/(RT)]}{1 + BK_n^{\xi_1} (\gamma AM_n^{3/4} c_n^{\alpha_2} K_n^{\alpha_3} g^{\alpha_4} \exp[E/(RT)])^{\xi_2}} \quad (4)$$

В случае, когда выполняется условие

$$BK_n^{\xi_1} (\gamma AM_n^{3/4} c_n^{\alpha_2} K_n^{\alpha_3} g^{\alpha_4} \exp[E/(RT)])^{\xi_2} \gg 1,$$

формула (4) допускает упрощение. Пренебрегая единицей в знаменателе, получим

$$\eta = A^{(1-\xi_2)} \gamma^{(1-\xi_2)} c_n^{(1-\xi_2)\alpha_2} M_n^{(1-\xi_2)\alpha_3} K_n^{(1-\xi_2)\alpha_4} g^{(1-\xi_2)\alpha_4} \exp[(1 - \xi_2) E/(RT)]/B$$

Если

$$BK_n^{\xi_1} (\gamma AM_n^{3/4} c_n^{\alpha_2} K_n^{\alpha_3} g^{\alpha_4} \exp[E/(RT)])^{\xi_2} \ll 1, \quad (5)$$

воспользуемся разложением правой части выражения (4) в ряд, сохранив два первых члена разложения

$$\eta = \eta_0 (1 - BK_n^{\xi_1} \gamma^{\xi_2} \eta_0^{\xi_2}) \quad (6)$$

Для экспериментальной проверки полученных зависимостей использовали промышленные образцы каучука СКД-1. Полидисперсность образцов определяли методом ГПХ, а фактор разветвленности – вискозиметрически.

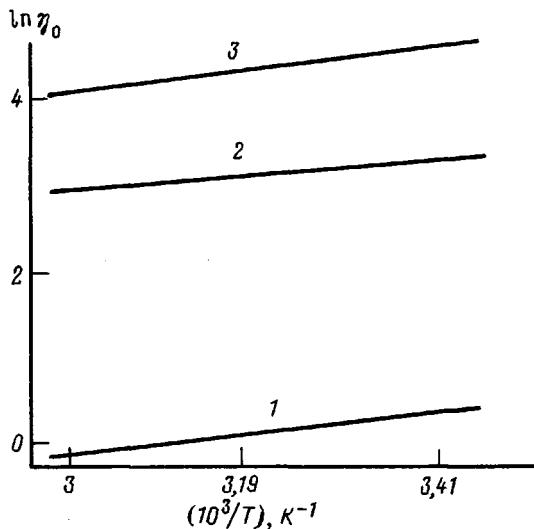
При определении коэффициентов полученной зависимости использовали метод целокальной оптимизации, представляющий собой аддитивное расширение метода переменного многогранника. В качестве критерия оптимальности значений коэффициентов был выбран модульный критерий отклонения расчетных данных от экспериментальных

$$I = \sum_i P_i |y_i - y_i^{\text{эксп}}| \rightarrow \min,$$

где  $i$  – номер наблюдаемого показателя,  $P_i$  – весовое значение показателя.

Первый этап экспериментальных исследований посвящен идентификации коэффициентов уравнения (3). С целью выявления зависимости  $\eta_0$  от концентрации, величину вязкости определяли для растворов полимера в толуоле.

Диапазон концентраций  $c_n = 2,5–20$  мас. %.



Температурная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов с концентрацией полимера 5 (1), 10 (2) и 15% (3)

Исходя из предположения, что зависимость  $\eta_0(c_n)$  имеет вид

$$\eta_0 = D(c_n)^\beta, \quad (7)$$

получены следующие значения коэффициентов:

$$\begin{aligned} 2,5\% \leq c_n \leq 10\% & \quad \beta = 3,5 \quad 3 \cdot 10^{-3} \leq D \leq 10^{-3} \\ 10\% \leq c_n \leq 20\% & \quad \beta = 5,1 \quad 8 \cdot 10^{-5} \leq D \leq 17 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Варьирование коэффициентов  $D$  в формуле (7), очевидно, обусловлено влиянием температурного фактора и молекулярных параметров изучаемых образцов. Коэффициент множественной корреляции для зависимости (7) равен 0,99.

Влияние температуры раствора полимера на величину  $\eta_0$  исследовали при фиксированных концентрации, ММР и разветвленности полимера. Вязкость измеряли при 293, 313, 333 К. Графические материалы, представленные на рисунке, иллюстрируют изменение  $E$  в соответствии с изменением концентрации раствора. Это свидетельствует о функциональной связи энергии активации с концентрацией полимера. Оценка по экспериментальным данным приводит к заключению, что энергия активации не зависит от средней ММ полимера. Таким образом, зависимость вязкости от температуры можно представить в виде

$$\eta_0 = E_0 \exp [(\beta_1 + \beta_2 c_n)/(RT)],$$

где  $E_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  — постоянные.

Суммируя влияние рассмотренных факторов на  $\eta_0$ , можно записать

$$\eta_0 = F M_n^{3,4} c_n^{3,5} \exp [(\beta_1 + \beta_2 c_n)/(RT)] K_n^{\alpha_1} g^{\alpha_2}.$$

Здесь  $F$  — постоянная;  $2,5\% \leq c_n \leq 10\%$ .

Параметрическую идентификацию полученной зависимости осуществляли по 36 точкам. В результате получено определяющее соотношение

$$\eta_0 = 8,203 \cdot 10^{-23} M_n^{3,4} c_n^{3,5} g^{0,239} K_n^{-0,847} \exp \left[ \frac{2288,6 + 37,4 c_n}{RT} \right]$$

Адекватность полученной зависимости проверяли по критерию Фишера:  $F_p=29,68$ ;  $F_{tab}=2,26$ , где  $F_p$  — рассчитанное значение критерия Фишера,  $F_{tab}$  — табличное значение критерия Фишера для уровня доверительности  $\alpha=0,01$ . В связи с тем, что  $F_p>F_{tab}$  полученная зависимость адекватна, и можно перейти к идентификации выражения для эффективной вязкости.

Исследование эффективной вязкости растворов полимера с концентрацией, близкой к промышленной (2,5–10%), показало, что относительное отклонение эффективной вязкости от максимальной ньютоновской составляет в среднем 0,2. Таким образом, выполняется условие (5) и обосновано использование формулы (6). При измерениях получено 110 точек, отвечающих различным скоростям сдвига и максимальным ньютоновским вязкостям.

В результате идентификации получена зависимость

$$\eta = \eta_0 [1 - 2,558 \cdot 10^{-2} \dot{\gamma}^{0.4} \cdot \eta_0^{0.172} K_n^{-0.612}]$$

Адекватность этой зависимости проверяли по критерию Фишера:  $F_p=13,5$ ;  $F_{tab}=1,39$ . Поскольку  $F_p>F_{tab}$ , полученная зависимость адекватна и позволяет от значений ММ и  $K_n$  перейти к расчетному значению вязкости или наоборот, от нескольких измерений вязкости при различных значениях влияющих на него факторов, перейти к молекулярным параметрам полимера, что в целом позволяет идентифицировать характер и величину воздействия неконтролируемых возмущений на процесс полимеризации каучука СКД-4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапожников И. М., Павлов Н. Г., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 3. С. 219.
- 2.魏斯切 F., Harding S. W. // J. Polymer Sci. 1958. № 32. Р. 177.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: 1977. С. 440.
4. Сапожников И. М., Павлов Н. Г., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 24. № 3. С. 613.
5. Малкин А. Я., Кильчигаш С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: 1986. С. 239.
6. Fox T. G., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. № 70. Р. 2384.
7. Бартенев Г. М., Вишнецкая Л. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 751.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
12.02.91

V. P. Руконов, V. N. Ветокhin, G. L. Granovskaya,  
S. G. Tikhomirov, S. V. Shabanov, V. L. Lur'ye,  
A. P. Garshin

#### MOLECULAR STRUCTURE AND VISCOSITY OF DIVINYL RUBBER

##### Summary

Correlation of molecular parameters of branched polybutadiene with rheological characteristics has been derived by expression of effective viscosity through the maximal Newtonian one. The factors taking into account the branching and polymolecularity of a polymer are introduced into the equation for the maximal Newtonian viscosity following the logarithmic additivity rule. Conditions permitting to simplify the obtained dependence are discussed. Parametric identification has been performed by the direct numerical method basing on results of studies of commercial rubber samples.