

# 分子结构参数对顺丁胶浓溶液 流变性质的影响\*

刘胜平\*\* 秦文

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

## 摘 要

本工作用 GPC-Automatic Viscometer 方法测定了顺丁胶样的分子量、分子量分布和支化因子,用同轴圆筒粘度计及落球法测定了顺丁胶浓溶液的粘度,主要研究了分子量分布和长链支化对顺丁胶浓溶液非牛顿流动的影响。提出了描述不同分子量分布的顺丁胶浓溶液粘度的切变速率依赖性的简单公式,并讨论了长链支化对顺丁胶浓溶液非牛顿流动的影响。

**关键词** 结构参数、顺丁橡胶、浓溶液、流变性质

迄今为止,国内外对顺丁胶浓溶液的牛顿流动性质作过一些研究,但对非牛顿流动性质的研究却较少。对于长链支化顺丁胶,往往由于分子量、分子量分布和支化交织在一起,对研究其浓溶液的非牛顿流动带来一定困难。本工作系在不同切变速率下对不同分子量分布和不同支化程度的顺丁胶浓溶液的非牛顿流动作较为深入的研究。

## 实 验 部 分

### 试样的制备

选用国产稀土(Ln-B37-1)和日本产钴(Co-1220)催化体系的顺丁胶,其中钴顺丁胶的支化程度高,稀土顺丁胶几乎无支化但分布较宽。对两种胶样用工业己烷作溶剂,无水乙醇:工业己烷(1:3)作沉淀剂的倒分级方法进行了大量分级,得到了分布较窄的试样。顺丁胶-正辛烷浓溶液的配制,用正辛烷作溶剂,试样在充分溶胀后,以不大于3转/分的转速搅拌,并按溶剂用量的千分之一加入防老剂NBC。

### 试样的表征

本实验使用福建师范大学制造的NJ792型GPC仪,并与自动粘度计联用测定了试样的分子量、分子量分布和支化因子,所有数据都作了GPC的加宽改正。GPC所用淋洗剂为四氢呋喃(THF),试样用THF作溶剂配成约0.003g/ml浓度的溶液,经G<sub>6</sub>烧结玻璃滤斗过滤后进样<sup>[1]</sup>。

### 粘度的测量

\* 1985年4月16日收到; \*\* 现在哈尔滨电工学院电材系。

顺丁胶浓溶液粘度的测量参照文献[2].

### 零切变粘度

零切变粘度代表的是聚合物流动的粘性部分,定义为切变速率趋近于零时聚合物的粘度。往往由于仪器条件的限制,实验上很难得到很低切变速率时的粘度,因而必须用外推方法确定零切变粘度。采用 Cross 经验式<sup>[3]</sup>  $1/\eta_r = 1/\eta_0 + K\dot{\gamma}^2$ , 分别对不同分子量、不同分子量分布和不同浓度的顺丁胶浓溶液以  $1/\eta_r$  对  $\dot{\gamma}^2$  作图,在较低切变速率时都得到一直线,这说明沿直线外推至零切变速率来求零切变粘度是可靠的。式中  $\eta_r$  为表观粘度,  $\dot{\gamma}$  为切变速率,  $K$  为常数。外推法得到的零切变粘度与落球法(切变速率范围  $10^{-3}$ — $10^{-2}$ 秒<sup>-1</sup>)测量的粘度值列于表 1,落球法测定的粘度接近(略低于)外推的零切变粘度。因此认为用 Rheotest-2 型旋转粘度计测量粘度时,与落球法配合,可以采用 Cross 经验式外推求零切变粘度。

表 1 用 Cross 经验式外推与落球法的结果对比

编 号	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	C(Wt%)	$\eta_0$ 外推	$\eta_0$ 落球
1	3.72	7.40	3.45	10	72	70
				8	9.7	9.1
				5	0.95	0.85
2	2.20	2.38	2.57	10	4.8	4.8
				5	1.86	1.84
3	8.26	2.48	1.81	8	645	635
				5	47	46
4	12.30	1.75	1.66	4	54	53

## 结 果 与 讨 论

### 非牛顿性

在大于临界切变速率  $\dot{\gamma}_{crit}$  (习惯上把临界切变速率  $\dot{\gamma}_{crit}$  规定为粘度降低到零切变粘度的 90% 时的切变速率值)时,顺丁胶浓溶液的粘度随切变速率增加而减小,此时的顺丁胶浓溶液的粘度是切变速率的递减函数,表现出非牛顿性。有关粘度的这种切变速率依赖性的分子理论虽各有不同,但他们都指出,在给定切变速率下的粘度  $\eta_r$  与零切变粘度  $\eta_0$  的比值(通常称为对比粘度)是切变速率  $\dot{\gamma}$  和松弛时间  $\lambda$  乘积(通常称为对比切变速率)的函数,即

$$\eta_r/\eta_0 = F(\dot{\gamma}\lambda)$$

$$\lambda \propto \eta_0 M / \rho RT$$

式中  $\rho$ 、 $M$  为聚合物的密度和分子量。

以  $\eta_r/\eta_0$  对  $\dot{\gamma}\lambda$  双对数作图通常称为“流动主曲线”。按照分子理论,当以  $\eta_r/\eta_0$  对  $\dot{\gamma}\lambda$  双对数作图时,如果线型聚合物的分子量分布、溶液浓度和温度不变,那么不同分子量的对比粘度曲线应叠加在一起构成一流动主曲线<sup>[4]</sup>。

### 分子量分布对顺丁胶浓溶液流动主曲线的影响

稀土顺丁胶无支化, 已由 GPC 数据证实。图 1 为不同分子量分布的稀土顺丁胶的  $\log \eta_t/\eta_0$  对  $\log \dot{\gamma}\lambda$  图, 其中松弛时间为

$$\lambda = 12\eta_0\bar{M}_w/C\pi^2RT$$

式中  $\eta_0$  为零切变粘度,  $\bar{M}_w$  为重均分子量,  $C$  为稀土顺丁胶浓溶液的浓度,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度。从图 1 看出, 分子量分布改变顺丁胶浓溶液流动曲线的形状和位置, 分子量分布宽的顺丁胶比分布窄的在更低切变速率下偏离牛顿行为; 分布越宽, 从牛顿流动到非牛顿流动的转变区也就越宽, 粘度的切变速率依赖性也就越大。为了定量地描述

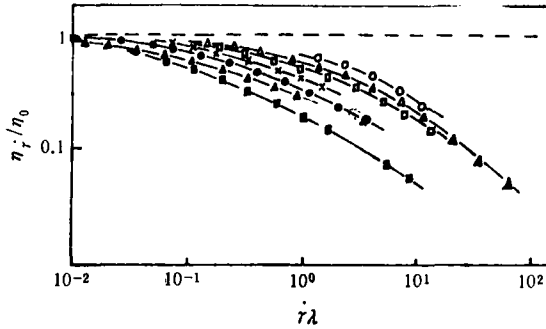


图 1 稀土顺丁胶浓溶液对比粘度与对比切变速率的关系  
( $C = 8\text{Wt}\%$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ )

	○	△	□	×	●	▲	■
$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	12.3	8.26	6.66	4.90	3.72	2.85	5.03
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1.75	2.48	2.58	3.32	7.40	4.10	5.76
$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	1.66	1.81	2.10	2.93	3.45	3.50	3.70

这种行为, 首先讨论 Soong 的动力学网络理论<sup>[5]</sup>, 该理论认为, 链缠结过程由热扩散决定, 而解缠过程则由切应力决定, 如果忽略了分子链段摩擦对粘度的贡献(一般高切变速率是不易得的, 因此忽略这一项的影响是许可的), 那么该理论给出了描述聚合物粘度的切变速率依赖性的简单方程

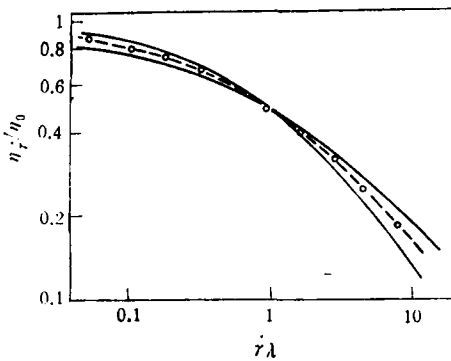
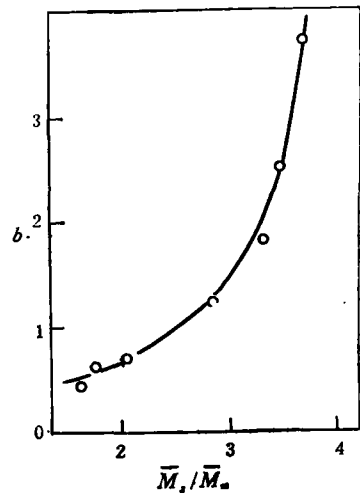
$$\eta_t/\eta_0 = 1/[1 + b(\dot{\gamma}\lambda)^a]$$

式中  $a$  为弹性参数, 只改变流动主曲线的形状。Cross<sup>[6]</sup> 曾指出,  $a$  是一个多分散指数, 从单分散体系  $a = 1$  减少到多分散体系  $a = \frac{2}{3}$ , 并且指出, 对于线型聚合物  $a = (\bar{M}_z/\bar{M}_w)^{0.2}$ 。但许多文献都指出, 流动主曲线主要由  $z$  均分子量与重均分子量比值  $\bar{M}_z/\bar{M}_w$  (而不是  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) 决定, 在对稀土顺丁胶浓溶液的实验中也证实了这一点。因而可以认为把  $a$  与  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  联系起来能更好地符合实验结果, 他们之间存在如下关系  $a = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)^a$ , 为了确定  $a$  值, 首先取  $b = 1$ ,  $a$  分别等于 0.2、0.3、0.4, 算出对应于不同分布的  $a$  值列于表 2, 再以  $\log \eta_t/\eta_0$  对  $\log \dot{\gamma}\lambda$  作图得到理论曲线, 最后把实验流动主曲线 ( $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 3.45$ ) 与理论曲线比较(见图 2), 结果  $a = 0.3$  时实验流动主曲线与理论曲线相重合, 同理把其他不同分布的实验流动主曲线与理论曲线比较,  $a$  都等于 0.3。

对于单分散体系  $b$  为常数, 不同的聚合物  $b$  值不同;  $b$  只改变流动主曲线的水平位置, 不改变其形状。给定一种聚合物, 分布增加  $b$  值增加。因此  $a$  值给定,  $b$  值可以用沿

表 2 对应于不同分子量分布的  $a$  值

$\alpha$	$a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$						
		1.66	1.81	2.10	2.93	3.45	3.50	3.70
0.2		0.90	0.89	0.86	0.80	0.78	0.78	0.77
0.3		0.86	0.84	0.80	0.72	0.69	0.69	0.68
0.4		0.82	0.79	0.74	0.65	0.60	0.60	0.59

图 2 实验流动主曲线与理论曲线的比较  
——, --- 为理论曲线; ○ 为实验数据图 3  $b$  与  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  的关系

$\dot{\gamma}\lambda$  轴平移使实验数据与 Soong 的理论曲线重合的办法来确定。[稀土顺丁胶浓溶液用这种方法求出的  $b$  值随  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  而增加(见图 3), 他们之间的关系为

$$b = 9.95 \times 10^{-2} (\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{2.75}$$

最后得到描述不同分子量分布的稀土顺丁胶浓溶液粘度的切变速率依赖性的公式为

$$\eta_r/\eta_0 = 1/[1 + b(\dot{\gamma}\lambda)^a]$$

其中

$$a = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{0.3}, \quad b = 9.95 \times 10^{-2} (\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{2.75}.$$

### 支化对顺丁胶浓溶液流动主曲线的影响

目前通常用支化因子  $g$  来表征聚合物的支化程度, 支化因子定义为支化聚合物分子的均方迴转半径  $\langle r_g^2 \rangle$  与相同分子量的线型聚合物分子的均方迴转半径之比, 即

$$g = \langle r_g^2 \rangle / \langle r_L^2 \rangle$$

式中  $b$  为支化分子,  $L$  为线型分子。  $g$  取值范围  $0 < g < 1$ ,  $g$  值越小支化程度越高。

为了便于比较, 把线型稀土顺丁胶和支化的钴顺丁胶浓溶液的流动主曲线画在同一图上(见图 4)。从图 4 可以看出, 分子量分布相同时, 支化的顺丁胶比线型的顺丁胶在更低的切变速率下偏离牛顿流动行为和更容易受切变速率的影响, 支化增加顺丁胶浓溶液粘度的切变速率依赖性增大。一般认为, 由 3—5 个碳原子数构成的支链属于短链支化,

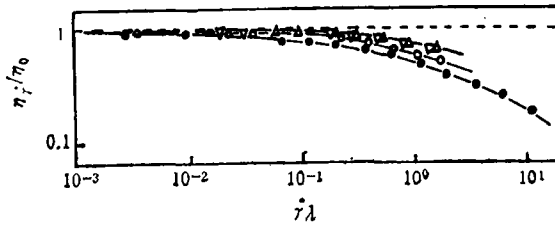


图4 稀土和钴顺丁胶浓溶液流动主曲线的比较  
 $C = 8\text{Wt}\%$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	$\bar{M}_w \times 10^4$	$g$
△	稀土胶	1.79	1.95	3.66	1
▽	稀土胶	2.30	1.88	5.27	1
○	钴胶	2.19	1.91	3.68	0.82
●	钴胶	1.80	1.92	4.16	0.43

它对聚合物粘弹性没有特殊贡献; 因此可以说是长链支化造成顺丁胶浓溶液粘度的这种切变速率依赖性。

为了对比分子量分布和支化对顺丁胶浓溶液流动曲线的影响程度, 这里引入曲线平移因子  $a_{\dot{\gamma}\lambda}$ 。

选定相同的对比粘度(例如  $\eta_t/\eta_0 = 0.6$ ), 此时不同分布(或不同支化)样品相应的  $\dot{\gamma}\lambda$  值之比即可表示平移因子。

如对  $M_z/M_w$  分别为 3.70 及 1.81 的两个线型稀土顺丁胶液, 其平移因子

$$a_{\dot{\gamma}\lambda} = \dot{\gamma}\lambda(M_z/M_w = 1.81) / \dot{\gamma}\lambda(M_z/M_w = 3.70) = 12$$

即曲线沿  $\dot{\gamma}\lambda$  轴平移一个多数量级。

而分子量分布相同、支化因子分别为 0.82 及 0.43 的两个钴顺丁胶液的平移因子

$$a_{\dot{\gamma}\lambda} = \dot{\gamma}\lambda(g = 0.82) / (\dot{\gamma}\lambda)(g = 0.43) = 2$$

即曲线的移动不到三分之一数量级。

考虑到同一系列聚合物的  $M_z/M_w$  由 1.81 变化至 3.70 是常常出现的, 而支化因子由 0.82 变至 0.43 在支化程度上已经相差很多了。因此可以说, 分子量分布对顺丁胶浓溶液非牛顿流动的影响比支化的影响大得多。在工业生产中, 当发现胶液的非牛顿性有变化时, 首先应该考虑到分子量分布宽窄是否有了变化。

**致谢** 本文中试样的 GPC 表征方法由金春山同志提供, 实验中得到金春山和孙淑莲同志的帮助, 特致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 金春山, 孙淑莲, 王凤毓, 孙文明, 余赋生, 应用化学, 1984, 1(4), 34.
- [2] 王 英, 秦 汶, 合成橡胶工业, 1984, 4, 304.
- [3] Cross, M. M., *Eur. Polym. J.*, 1966, 2, 299.
- [4] Kumar, N. G., *Macromolecular Reviews*, 1980, 15, 299.

- [ 5 ] Soong, D. and Shen, M., *J. Rheol.*, 1981, 25(2), 259.  
[ 6 ] Cross, M. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 765.

## EFFECTS OF MOLECULAR STRUCTURE PARAMETERS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF CIS-POLYBUTADIENE RUBBER

LIU Shengping and QIN Wen

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun*)

### ABSTRACT

Molecular weight, molecular weight distribution and branching factor of cis-polybutadiene rubber (BR) were measured by GPC-Automatic viscometer method and the viscosities of concentrated solutions of BR were measured by coaxial cylinder viscometer and falling-ball method. The effects of molecular weight distribution and long-chain branching on non-Newtonian flow of concentrated solutions of BR were studied. A simple formula which describes the viscosity shear rate dependence of these solutions is obtained, and the effect of long-chain branching on non-Newtonian flow of concentrated solutions of BR are discussed.

**Key words** Structural parameter, Cis-polybutadiene rubber, Concentrated solution, Rheological property