

# 动态硫化 NBR/PFPA 热塑性弹性体 流变性能的研究

李新法, 宋 锐, 牛明军, 陈金周, 田青亮, 沈百拴

(郑州大学 材料工程学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 对动态硫化 NBR/石油发酵尼龙 (PFPA) 共混型热塑性弹性体的流变性能进行了研究。结果表明, NBR/PFPA 为假塑性流体; 表观粘度随剪切速率和剪切应力的增大而减小, 随温度升高而降低; 粘流活化能随 PFPA 用量的增大而减小。

关键词: 动态硫化; NBR; 石油发酵尼龙; 热塑性弹性体; 流变性能

中图分类号: TQ334.9; TQ333.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)12-0716-04

石油发酵尼龙 (PFPA) 是由石油轻蜡直接发酵得到的单一或混合二元酸制得的一系列长碳链均聚或共聚尼龙的总称。它具有碳链长、熔点低、抗冲击韧性好和吸水率低等特点<sup>[1]</sup>。我们曾对动态硫化 NBR/PFPA 共混型热塑性弹性体的力学性能、耐热性能和老化性能进行过研究<sup>[2~5]</sup>。

本工作对动态硫化 NBR/PFPA 的流变性能进行研究, 以期能为其成型工艺的确定、成型方法的选择和成型模具的设计提供一些理论依据。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NBR, 牌号 NBR-26, 丙烯腈质量分数为 0.24~0.26, 中国石油兰州化学工业公司产品; PFPA, 熔点为 122~141℃, 河南开封化工三厂产品。

### 1.2 热塑性弹性体的制备

动态硫化 NBR/PFPA 热塑性弹性体及其试样的制备方法见参考文献 [5]。

### 1.3 主要测试仪器

孟山都 Rheometer 100S 型毛细管流变仪, 毛细管直径  $D$  为 0.6 mm, 长度  $L$  为 54.32 mm, 长径比为 78.66。因为长径比大于 40, 所以本试验

中未作 Beg leg 入口校正。

### 1.4 数据处理方法

$$(1) \text{剪切应力 } \tau_w = \frac{DF}{\pi d_p^2 L}$$

式中  $d_p$ ——柱塞直径;  
 $F$ ——负荷。

$$(2) \text{表观剪切速率 } \dot{\gamma}_w = \frac{2d_p^2 V}{15D^2}$$

式中  $V$  为柱塞下降速度。

$$(3) \text{表观粘度 } \eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w}$$

#### (4) 非牛顿指数 $n$

对幂律方程  $\tau_w = k\dot{\gamma}_w^n$  两边取常用对数, 得

$$\lg \tau_w = \lg k + n \lg \dot{\gamma}_w$$

式中  $k$  为常数。

以  $\lg \tau_w$  对  $\lg \dot{\gamma}_w$  作图得一直线 (在一定的  $\dot{\gamma}_w$  范围内), 其斜率即为非牛顿指数  $n$ 。

#### (5) 粘流活化能 $\Delta E_\eta$

对阿累尼乌斯方程  $\eta_a = A \exp(\Delta E_\eta / RT)$  两边取自然对数, 得

$$\ln \eta_a = \ln A + \frac{\Delta E_\eta}{RT}$$

式中  $R$ ——气体常数;

$A$ ——与物质性质有关的常数。

以  $\ln \eta_a$  对  $1/T$  作图得一直线, 其斜率为  $\Delta E_\eta / R$ , 由此可求得  $\Delta E_\eta$ 。

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (9840406002)

作者简介: 李新法 (1952-), 男, 河南安阳人, 郑州大学教授, 主要从事橡塑并用及高分子材料方面的研究工作。

2 结果与讨论

2.1 剪切应力与剪切速率的关系

NBR/PFPA (共混比为 85/15) 在 205, 220 和 230 ℃时的  $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$  曲线见图 1, 由图 1 求得不同温度下 NBR/PFPA 的非牛顿指数  $n$  见图 2。

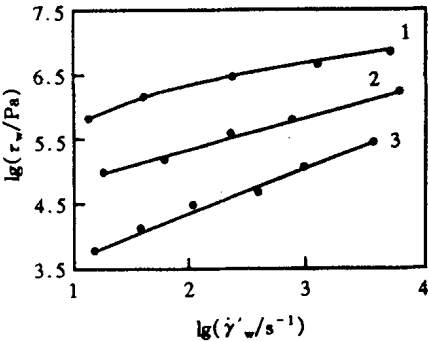


图 1 动态硫化 NBR/ PFPA 剪切应力与剪切速率的关系  
1—205 ℃; 2—220 ℃; 3—230 ℃

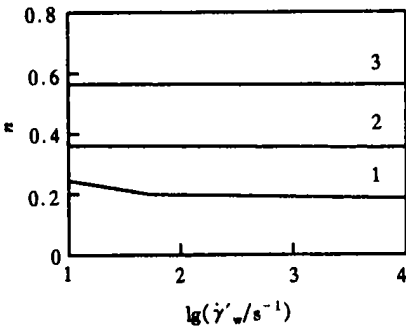


图 2 动态硫化 NBR/ PFPA 非牛顿指数与剪切速率的关系  
注同图 1

由图 1 可见, 220 和 230 ℃时的  $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$  曲线均为直线, 而 205 ℃时却不完全是一条直线。这说明 220 和 230 ℃时  $n$  为定值(见图 2), 即其不随剪切速率的变化而变化; 205 ℃时, 当剪切速率大于  $10^{1.95} \text{ s}^{-1}$  时,  $n$  也基本为一定值。由图 2 还可见, 在试验温度范围内, NBR/PFPA 的非牛顿指数  $n$  均小于 1, 这表明其为假塑性流体。随着温度的升高, NBR/PFPA 的  $n$  值增大, 即非牛顿性减弱。这是因为根据时温等效原理, 提高温度与降低剪切或外力作用速率对形变和分子运动的作用是等效的, 即对材料粘弹行为的影响是等效的, 升高温度即相当于降低剪切速率, 会使材料的分子链运动更活跃, 粘弹效应不突出, 非牛顿性减弱。

2.2 表观粘度与表观剪切速率的关系

NBR/PFPA (共混比为 85/15) 表观粘度与表观剪切速率的关系如图 3 所示。

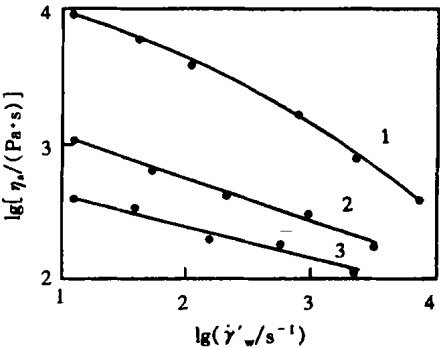


图 3 动态硫化 NBR/ PFPA 表观粘度与表观剪切速率的关系  
注同图 1

由图 3 可见, 随表观剪切速率  $\dot{\gamma}_w$  的增大, NBR/PFPA 的表观粘度  $\eta_a$  降低, 且  $\dot{\gamma}_w$  越大,  $\eta_a$  越小, 表现出假塑性流体的特征。在同样的  $\dot{\gamma}_w$  下, 温度越高, 表观粘度越低。这是因为分子链间的相互作用(包括交联键的形成)或缠结所形成的物理交联点在熔融状态下会被剪切作用所破坏, 从而使分子发生取向。当剪切速率较低时, 交联点可以部分重新建立, 而随着剪切速率的提高, 被破坏的交联点来不及重建, 因而使得表观粘度进一步降低。

2.3 表观粘度与剪切应力的关系

NBR/PFPA (共混比为 85/15) 表观粘度与剪切应力的关系如图 4 所示。

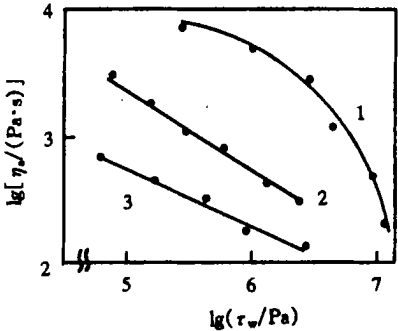


图 4 动态硫化 NBR/ PFPA 表观粘度与剪切应力的关系  
注同图 1

由图 4 可见, 随剪切应力  $\tau_w$  的增大, NBR/PFPA 的表观粘度  $\eta_a$  减小。这主要是因为随着剪切应力的增大, 分子链发生取向, 导致表观粘度降低。

切力作用下,缠结的高分子链解缠并沿流动方向取向,而且剪切应力越大,解开的缠结点越多,表观粘度下降越大。但是同时可见,  $\tau_w$  变化两个数量级,  $\eta_a$  仅变化一个数量级,这表明 NBR/PFPA 的表观粘度对剪切应力变化不太敏感。

## 2.4 表观粘度与温度的关系

不同共混比的 NBR/PFPA 表观粘度与温度的关系如图 5 和 6 所示。

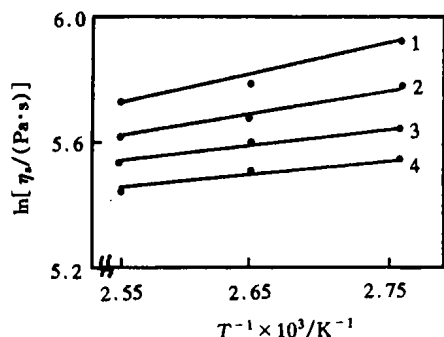


图 5 动态硫化 NBR/PFPA 表观粘度与温度的关系(恒  $\gamma'_w$ )

NBR/PFPA 共混比: 1—95/5; 2—85/15; 3—75/25; 4—65/35.  $\gamma'_w = 10^{3.75} \text{ s}^{-1}$

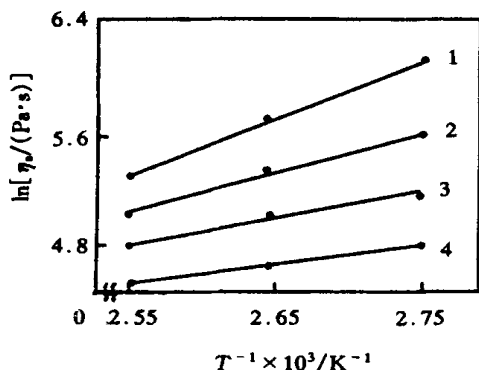


图 6 动态硫化 NBR/PFPA 表观粘度与温度的关系(恒  $\tau_w$ )

1~4 同图 5.  $\tau_w = 0.64 \text{ MPa}$

由图 5 和 6 可见,在恒  $\tau_w$  和恒  $\gamma'_w$  下, NBR/PFPA 的表观粘度都随温度的升高而降低。这是因为随着温度的升高,熔体内的自由体积增大,分子间的相互作用力减弱,链段的活动能力增强,使分子链间的相对滑移更容易进行,材料的流动性增强。熔体的表观粘度随温度的升高呈指数方式下降。

## 2.5 NBR/PFPA 的粘流活化能

不同共混比的 NBR/PFPA 在恒  $\tau_w$  和恒  $\gamma'_w$

下的粘流活化能  $\Delta E_\tau$  和  $\Delta E_\gamma$  数据示于表 1。

表 1 动态硫化 NBR/PFPA 的粘流活化能

| NBR/PFPA 共混比 | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ |                                  |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
|              | $\Delta E_\tau \times 10^{-4}$   | $\Delta E_\gamma \times 10^{-4}$ |
| 95/5         | 5.73                             | 2.78                             |
| 85/15        | 5.50                             | 2.66                             |
| 75/25        | 5.22                             | 2.57                             |
| 65/35        | 5.06                             | 2.42                             |

注: 恒  $\tau_w$  时的  $\tau_w$  值为  $0.64 \text{ MPa}$ ; 恒  $\gamma'_w$  时的  $\gamma'_w$  值为  $10^{3.75} \text{ s}^{-1}$ 。

由表 1 可见,恒  $\tau_w$  和恒  $\gamma'_w$  时的粘流活化能均随 PFPA 用量的增大而减小。这表明,当 NBR/PFPA 中分子间作用力较大的 NBR 用量增大时,分子链流动时用于克服分子间作用力、完成相对位移的能量也增大。由于 PFPA 碳链较长,极性基团含量相对较低,因此分子间作用力较小,粘流活化能较低。由此可以得出:在满足力学性能和工艺混容性的前提下,提高 PFPA 的用量可使动态硫化 NBR/PFPA 热塑性弹性体在较宽的温度范围内得到较稳定的流动性能,有利于挤出和压制成型。

## 3 结论

(1) 动态硫化 NBR/PFPA 属于假塑性流体,其表观粘度随剪切速率和剪切应力增大而减小。

(2) 动态硫化 NBR/PFPA 的表观粘度随温度的升高而减小。

(3) 动态硫化 NBR/PFPA 在恒  $\tau_w$  和恒  $\gamma'_w$  时的粘流活化能均随 PFPA 用量的增大而减小。

(4) 动态硫化 NBR/PFPA 具有良好的热塑性,可采取通常的挤出和压制方法成型。

## 参考文献:

- [1] 李相魁, 赵清香. 石油发酵尼龙 1 号的摩擦磨损与结晶度关系的研究[J]. 固体润滑, 1987(2): 96.
- [2] 李新法, 沈百控, 宋 锐, 等. NBR/PFPA 动态硫化热塑性弹性体的研制[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(增刊): 131.
- [3] 李新法, 宋 锐, 杨吉端, 等. NBR/PFPA 热塑性弹性体组成对力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 100.
- [4] 杨吉端, 李新法, 宋 锐, 等. 动态硫化条件对 NBR/PFPA

TPE 力学性能的影响[J]. 塑料工业, 1997, 25(4): 79.

性能的研究[J]. 橡胶工业, 1996, 43(4): 208.

[5] 李新法, 宋 锐, 杨吉湍, 等. NBR/ PFPA 热塑性弹性体老化

收稿日期: 2002-06-15

Rheological properties of dynamically vulcanized NBR/ PFPA TPE

LI Xin-fa, SONG Rui, NIU Mingjun, CHEN Jin-zhou, TIAN Qing-liang, Shen Bai-shuan  
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The rheological properties of dynamically vulcanized NBR/petroleum fermented polyamide (PFPA) TPE were investigated. The results showed that the NBR/ PFPA TPE was a pseudoplastic fluid, its apparent viscosity decreased with the increase of shear stress, shear rate or temperature; and the activation energy of viscous flow decreased with the increase of PFPA level.

**Keywords:** dynamic vulcanization; NBR; PFPA; TPE; rheological property

原位清洗模具法

中图分类号: TQ330. 4<sup>+</sup>1 文献标识码: B

橡胶制品的硫化正向高温、快速和连续化方向发展。为了保证硫化橡胶制品表面光亮、美观、尺寸符合要求, 模具清洗成为橡胶制品生产中的重要一环。由于传统的清洗方法(研磨法、碱泡法和喷砂法)常常会对模具造成一定的损伤, 同时需要搬运模具, 且模具清洗后硫化的前几个制品外观一般不符合要求, 因此我们对模具的原位清洗法进行了研究。

1 模具污染的因素

在制品硫化时, 模腔表面会形成一层极薄的胶膜, 而且随着硫化次数的增多, 这层胶膜不断增厚, 较长时间后, 形成坚硬的污物, 使得模腔表面凹凸不平, 影响制品表面光洁度。污物(胶膜)的主要组成为: ①脱模时未除净的硫化胶和脱模剂形成的结垢; ②硫化时胶料分离出的含硫化合物及其它物质与模腔表面反应形成的斑点或污渍; ③空气中的水分及硫化胶和脱模剂结垢腐蚀模具形成的锈迹。

2 原位清洗模具法

(1)清洗原理

原位清洗法是一种简便、有效的模具清洗方法, 其洗模胶中的 ZL 洗模剂是一种特殊的清洗剂(含氨基的化合物), 在胶料硫化过程中能渗入

金属与污物的界面, 与金属发生物理或化学吸附, 降低金属与污物的粘合强度, 使污物与洗模胶一起与模具表面脱离, 达到清洗模具的目的。

(2)洗模胶配方

根据洗膜胶应具有流动性和自粘性好的特点及其硫化胶物理性能指标(邵尔 A 型硬度 50 度, 拉伸强度  $\geq 10\text{ MPa}$ , 扯断伸长率  $\geq 300\%$ , 撕裂强度  $\geq 15\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), 确定洗模胶的配方为: EPDM 100; 促进剂 1. 5; 过氧化物 6; 氧化锌 5; 炭黑 20; 钛白粉 10; 硬脂酸 1; ZL 洗模剂 9, 合计 152. 5。

(3)洗模胶混炼

胶料在辊温为 60 ~ 70  $^{\circ}\text{C}$  的开炼机上混炼。由于 EPDM 自粘性差、不易包辊, 应先在辊距下将 EPDM 塑炼至连续包辊后, 再逐步放大辊距加入配合剂。

(4)模具清洗

将洗模胶装模, 在 153  $^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$  条件下硫化, 硫化完毕后取出硫化胶, 即完成模具清洗。

3 结论

本研究原位清洗法避免了传统清洗方法对模具造成的损伤, 简化了清洗工艺, 提高了清洗效率, 对橡胶尤其是 NR 制品硫化模具具有很好的清洗效果, 且洗模胶可以长时间停放。

(唐山市化学厂 张淑菊 李 泽  
任明兰供稿)