

氯磺化聚乙烯流变性能研究

李新法, 张 征, 魏爱卿, 陈金周, 牛明军, 李中原

(郑州大学 材料工程学院, 河南 郑州 450052)

摘要:研究氯磺化聚乙烯(CSM)的流变性能,特别是剪切速率、剪切应力和温度对CSM熔体表现粘度的影响。试验结果表明,CSM熔体在试验温度范围内为假塑性流体,随温度的升高其非牛顿性减弱;CSM熔体的表现粘度随表观剪切速率和剪切应力的增大以及温度的升高而降低;剪切应力对CSM的粘流活化能影响不大。

关键词:氯磺化聚乙烯;流变性能;表现粘度;粘流活化能

中图分类号:TQ325.1⁺2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)09-0521-03

氯磺化聚乙烯(CSM)具有优异的耐候性、耐热性、耐磨性和耐腐蚀性,广泛用于特种橡胶制品、防腐涂料和增容剂等^[1~3]。目前,已经有人对CSM的化学交联和辐射交联进行了研究^[4,5],但对CSM的基础研究还不多见^[6],对其流变性能的研究尚未见报道。本工作采用XLY-II型毛细管流变仪测定CSM的表现粘度、粘流活化能和非牛顿指数,并研究了表观剪切速率、剪切应力及温度对CSM表现粘度的影响,以期为合理确定CSM的成型工艺、科学设计模具、提高制品质量提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料

CSM,牌号40,氯磺化基团的质量分数为0.33~0.37,吉林化学工业公司产品。

1.2 试验仪器

XLY-II型毛细管流变仪,毛细管长径比为40,吉林大学科教仪器厂产品。

1.3 性能测试

将一定量的CSM放入毛细管流变仪的料筒中压实,恒温10 min,然后在恒定温度和压力下将CSM熔体从毛细管中挤出,用电子记录仪记录挤出速度和温度。

1.4 数据处理

(1)剪切应力 τ_w

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (1)$$

式中 ΔP ——毛细管两端的压力差;

R ——毛细管半径;

L ——毛细管长度。

(2)表观剪切速率 $\dot{\gamma}_w$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

式中 Q ——熔体的体积流率。

(3)表现粘度 η_a

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (3)$$

(4)非牛顿指数 n

由幂率方程 $\tau_w = K \dot{\gamma}_w^n$ 两边取对数得到:

$$\lg \tau_w = \lg K + n \lg \dot{\gamma}_w \quad (4)$$

式中 K ——流体稠度系数。

以 $\lg \tau_w$ 对 $\lg \dot{\gamma}_w$ 作图,在一定范围内可近似得到一条直线,由直线斜率可得非牛顿指数 n 。

(5)粘流活化能 ΔE

CSM熔体服从 Arrhenius 方程:

$$\eta_a = A \exp \frac{\Delta E}{RT} \quad (5)$$

式中 ΔE ——粘流活化能;

R ——气体常数;

T ——绝对温度。

以 $\ln \eta_a$ 对 $1/T$ 作图,可得一条直线,由直线斜率可求出氯磺化聚乙烯的粘流活化能 ΔE 。

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0311060500)

作者简介:李新法(1952-),男,河南安阳人,郑州大学教授,主要从事高分子复合材料的研究工作。

2 结果与讨论

2.1 CSM 的流变曲线

CSM 的流变曲线如图 1 所示。

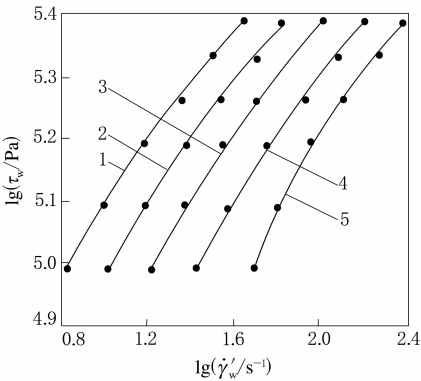


图 1 CSM 的流变曲线

温度(°C): 1—130; 2—140; 3—150; 4—160; 5—170。

由图 1 可以求出不同温度下 CSM 的非牛顿指数, 结果如表 1 所示。

表 1 温度对 CSM 非牛顿指数的影响

温度/°C	非牛顿指数	温度/°C	非牛顿指数
130	0.58	160	0.72
140	0.60	170	0.87
150	0.61		

从表 1 可以看出, CSM 熔体在 130~170 °C 范围内, 非牛顿指数均小于 1, 说明在研究的温度范围内, CSM 为假塑性流体; 随温度的升高, CSM 的非牛顿指数增大, 说明 CSM 熔体的非牛顿性随温度升高而减弱。

2.2 表观剪切速率对 CSM 表观粘度的影响

CSM 的表观粘度与表观剪切速率的关系曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 在试验温度范围内, CSM 的表观粘度随表观剪切速率的增大而减小, 即出现剪切变稀现象。分析原因认为, 随表观剪切速率的增大, CSM 分子链的运动速度比松弛速度大, 分子链来不及松弛收缩或已取向的分子链只有一部分收缩, 从而减小了收缩对流动产生的阻力; 此外, 表观剪切速率的增大使 CSM 分子链的缠结点容易解缠也是 CSM 表观粘度减小的原因之一。

2.3 剪切应力对 CSM 表观粘度的影响

CSM 的表观粘度与表观剪切应力的关系曲

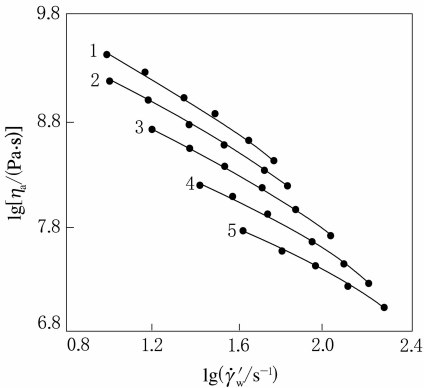


图 2 CSM 表观粘度与表观剪切速率的关系曲线

注同图 1。

线如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 随剪切应力的增大, CSM 熔体的表观粘度降低, 且剪切应力增大 1 个数量级, 表观粘度几乎减小 2 个数量级, 说明 CSM 熔体的表观粘度对剪切应力比较敏感。出现这种现象的主要原因是增大剪切应力能够促进 CSM 分子链缠结点解缠, 而缠结点对流动影响较大。

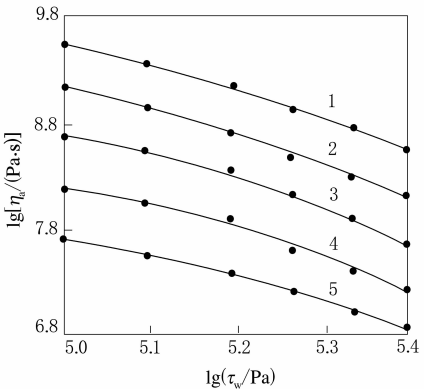


图 3 CSM 表观粘度与剪切应力的关系曲线

注同图 1。

2.4 温度对 CSM 表观粘度的影响

CSM 的表观粘度与温度的关系曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出, CSM 熔体的表观粘度随温度的升高而减小。分析原因认为, 温度升高, 分子链热运动能力提高, 分子链间距增大, 分子内摩擦减小, 有利于分子链的相对滑移, 因此流动阻力减小, 表观粘度降低, 流动性提高, 这对 CSM 的成型加工比较有利。

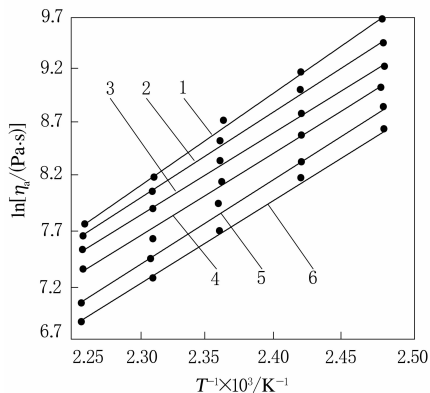


图 4 CSM 表观粘度与温度的关系曲线
剪切应力 (MPa): 1—16; 2—20; 3—25; 4—30;
5—35; 6—40。

2.5 CSM 的粘流活化能

由图 4 可以求出 CSM 在恒剪切应力下的粘流活化能 ΔE , 结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 随着剪切应力的增大, CSM

表 2 CSM 在恒剪切应力下的粘流活化能

τ_w/MPa	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	τ_w/MPa	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
16	74.64	30	66.68
20	68.81	35	69.28
25	63.95	40	68.29

的粘流活化能变化不大。

3 结论

(1) 在本研究范围内, CSM 熔体为假塑性流体, 随温度升高, CSM 熔体的非牛顿性减弱。

(2) CSM 熔体的表观粘度随表观剪切速率和剪切应力的增大以及温度的升高而降低。

(3) 在试验温度范围内, 剪切应力对 CSM 的粘流活化能影响不大。

参考文献:

[1] 李新法, 沈百栓, 杨进元, 等. PA₁₀₁₀/CSM/EPR 共混物的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(5): 136-139.
[2] 李新法, 沈百栓, 杨进元, 等. PA₁₀₁₀/CSM/EPR 共混物的塑化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6): 101-104.
[3] 陈太和. JX-52 型氯磺化聚乙烯涂料[J]. 江苏化工, 1986 (2): 63-65.
[4] Canterno P J, Kable G R. Chlorinated and chlorosulfonated polyolefins[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1962, 6(19): 20-31.
[5] 李树忠, 何忠达, 杨金荣. 氯磺化聚乙烯的 γ -射线交联[J]. 应用化学, 1989, 6(3): 75-77.
[6] 李新法, 沈百栓, 陈建勋, 等. 氯磺化聚乙烯的热行为和热降解过程[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(3): 131-134.

收稿日期: 2004-03-29

Study on rheological properties of chlorosulfonated polyethylene

LI Xin-fa, ZHANG Zheng, WEI Ai-qing, CHEN Jin-zhou, NIU Ming-jun, LI Zhong-yuan
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The rheological properties of chlorosulfonated polyethylene (CSM), especially the effect of the shear rate, shear stress and temperature on the apparent viscosity of CSM melt, were investigated. The test results showed that the CSM melt was a pseudoplastic fluid and its non-Newtonian behaviour weakened as the temperature raised; the apparent viscosity of CSM melt decreased as the apparent shear rate and shear stress increased and the temperature raised; and the shear stress had little effect on the activating energy of CSM viscous flow.

Keywords: CSM; rheological property; apparent viscosity; viscous flow activating energy

邢橡公司大型农业轮胎内胎新产品上市

中图分类号: TQ336.1+2 文献标识码: D

近来, 河北鲸鱼集团邢台橡胶有限公司抓住国内大型农业轮胎内胎短缺的市场行情, 集中优势技术力量, 快速开发了 19.5L-24, 18.4-38, 18.4-34, 16.9-38, 16.9-34, 16.9-30 和 11.0-

32 大型农业轮胎内胎并已顺利投入市场。

这 7 个规格的新产品上市以来, 订单不断, 产品供不应求。今年上半年, 内胎产量达到 37.3 万条, 产值 1 600 多万元, 利税和工业增加值已分别达到年计划的 70.6% 和 71.2%, 经济效益显著。

(河北鲸鱼集团 范振强供稿)