

反式-1,4-聚异戊二烯及其混炼胶的流变特性

陈 宏,周伊云,罗锡荣,王名东

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:采用孟山都加工性能试验仪研究了反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)及其混炼胶的流变特性。结果表明,TPI表观粘度 η_a 高于NR,SBR和BR,并随着剪切速率的增大或温度的升高而减小;TPI的粘流活化能 E 与NR相近,比BR和SBR高;在TPI与NR,SBR和BR并用胶料中加入加工助剂可使加工性能得以改善。

关键词:反式-1,4-聚异戊二烯;NR;BR;SBR;流变性能

中图分类号:TQ333.99 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8171(2002)11-0643-04

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)的主链具有与NR相似的双键结构特征,用适当的硫黄硫化体系可以制得TPI弹性体,与通用橡胶并用可以得到物理性能和动态力学性能均较好的TPI硫化胶^[1,2]。TPI主链分子以反式-1,4链节为主,分子链的柔顺性较差,在常温下为晶态高聚物,具有较高的表观粘度,因此TPI混炼胶的加工性能会受到一定的影响。

本工作采用孟山都加工性能试验仪研究了TPI及其混炼胶的流变特性和影响因素。

1 实验

1.1 主要原材料

TPI,反式-1,4结构质量分数 0.98,结晶度约为30%,青岛化工学院小试产品;NR,1#烟胶片,马来西亚产品;SBR,牌号1500,中国石油吉林化工集团公司产品;BR,牌号9000,中国石化北京燕化石油化工有限公司产品;加工助剂T-78和TKO-80,青岛昂记橡塑科技有限公司产品。

1.2 试验配方

无TPI胶料:NR 55;SBR 25;BR 20;硫黄 1.5;其它 73.6。

TPI并用胶料:NR 50;SBR 15;BR 15;TPI 20;硫黄 2.3;其它 73.6。

含加工助剂的TPI并用胶料:NR 50;SBR

15;BR 15;TPI 20;硫黄 2.3;加工助剂 T-78 2;加工助剂 TKO-80 2;其它 73.6。

以上配方中其它配合剂品种和用量一致,分别为:炭黑 N375 60;芳烃油 7;氧化锌 4;硬脂酸 2;促进剂 NS 0.6。

1.3 TPI并用胶料的制备

(1)一段混炼采用 1.57 L 的本伯里密炼机。混炼室温度为 80,转子转速为 80 r·min⁻¹。混料加料顺序为:橡胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 氧化锌、硬脂酸、防老剂 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排料(150)。

(2)二段混炼采用 152 mm 开炼机。一段母炼胶中加入硫黄和促进剂,薄通 6 次,下片。

1.4 流变特性测试

采用孟山都加工性能试验仪(Monsanto Processability Tester)测定胶料的流变特性。所用毛细管直径为 1.5 mm,长径比为 20:1;试验温度分别为 80,100,120 和 140;表观剪切速率为 7.3,73,219 和 730 s⁻¹,这一范围包括了轮胎用胶料加工过程中可能遇到的所有剪切速率。

2 结果与讨论

2.1 TPI的流变特性

根据孟山都加工性能试验仪的试验结果,得到了TPI在不同温度下剪切应力(τ_w)与剪切速率($\dot{\gamma}_w$)和表观粘度(η_a)与剪切速率($\dot{\gamma}_w$)的关系曲线,分别如图1和2所示。

作者简介:陈宏(1967-),女,河北乐亭人,北京橡胶工业研究设计院工程师,工学硕士,主要从事轮胎胶料配方的研究。

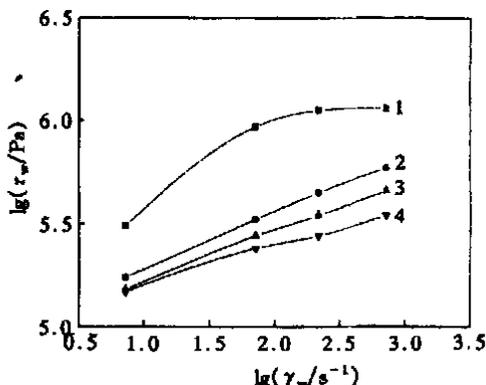


图1 TPI剪切应力与剪切速率的关系

试验温度:1—80 ;2—100 ;3—120 ;4—140

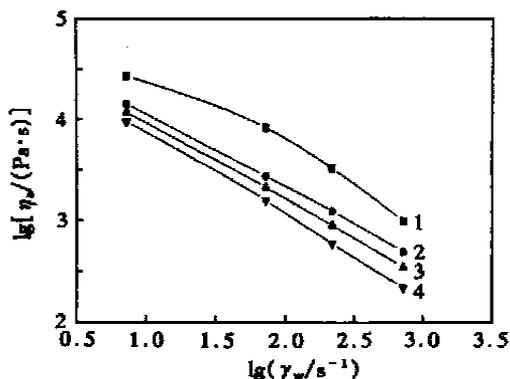


图2 TPI表观粘度与剪切速率的关系

注同图1

由图1和2分析可知:

(1) TPI的非牛顿指数 n 小于1,属于假塑性流体。

(2) TPI的表观粘度随着剪切速率的增大而减小,表现出切力变稀。这是因为高分子在剪切力的作用下发生构象变化,开始解缠结并沿着流动方向取向,随着剪切速率的增大,缠结结构被破坏的速度越来越大于其形成的速度,其表观粘度便随着剪切速率的增大而减小,表现出假塑性流体的流动行为。

(3) 随着温度的升高,TPI的表观粘度减小。这是由于随着温度升高,TPI链段的活动能力增强,分子间的相互作用力减弱的缘故。

2.2 TPI与通用橡胶流变特性的比较

2.2.1 温度的影响

温度对高聚物的流变特性有着重要影响。一般是温度升高,高聚物粘度下降。不同高聚物的粘度对温度变化的敏感度是不同的。在较高温度 ($T_g + 100$) 下,高聚物熔体内的自由体积相

当大,流体粘度大小主要取决于高分子链本身的结构,即链段的跃迁能力,此时高聚物粘度与温度 T 的关系可用阿累尼乌斯方程来描述^[3,4]:

$$\eta = A e^{E/RT}$$

式中 E ——粘流活化能;

A ——与结构有关的常数;

R ——气体常数。

对上式两边取对数,得到

$$\ln \eta = \ln A + E/RT$$

可见,熔体粘度的对数 ($\ln \eta$) 与温度的倒数 ($1/T$) 之间存在线性关系。以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图得图3。因为所得直线的斜率为 E/R ,所以可由此求出高聚物的粘流活化能 E 。由图3曲线计算所得的各种橡胶的粘流活化能示于表1。

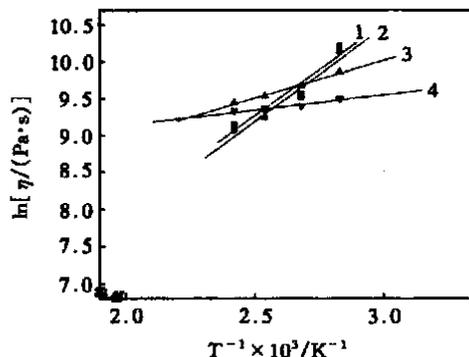


图3 不同橡胶熔体粘度与温度的关系

1—TPI;2—NR;3—SBR;4—BR

表1 各种橡胶的粘流活化能

胶种	粘流活化能 $E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
TPI	20.8
NR	21.2
SBR	8.6
BR	3.4

由表1可见,TPI的粘流活化能比SBR和BR高,而与NR相近。一般地,高聚物的粘流活化能 E 越高,其表观粘度对温度越敏感,因此温度对TPI流动性影响较大,这也是TPI分子链柔性比SBR和BR差并存在结晶之故。在加工过程中,适当提高混炼温度可以使TPI的加工性能有较明显的改善。

2.2.2 剪切速率的影响

TPI和NR,SBR,BR均属于非牛顿流体,其粘度随剪切速率的增大而降低,但不同高聚物粘

度降低的程度不同。图 4 所示是采用孟山都加工性能试验仪测定的几种高聚物的表观粘度与剪切速率关系曲线。

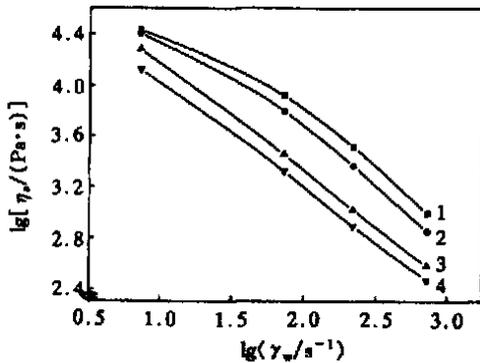


图 4 几种高聚物的表观粘度与剪切速率关系
注同图 3

由图 4 可见, TPI 的表观粘度随剪切速率的增大有较大的下降, 其下降幅度与 NR, SBR 和 BR 相近。在加工剪切速率的范围内, TPI 的表观粘度要高于 NR, SBR 和 BR, 这是因为 TPI 分子间距离比其它几种橡胶要小, 分子间作用力较大之故。因此, 在加工过程中, 采用较高的转子转速对改善 TPI 流动性有利。

2.3 TPI 混炼胶的流变特性

因为 TPI 的表观粘度大于 NR, SBR 和 BR, 所以将 TPI 与它们并用必然会导致并用胶的表观粘度增大, 同时给并用胶料的加工带来困难。孟山都加工性能试验仪的试验结果证实了这一预测(见图 5), TPI 并用胶料的表观粘度比无 TPI 胶料大。为了改善 TPI 并用胶料的加工性能, 在 TPI 并用胶料中加入加工助剂 T-78 和 TKO-80。由图 5 可见, 加入加工助剂降低了 TPI 并用胶料的表观粘度, 改善了加工性能。这是由于助剂的加入, 使高分子间的距离增大, 分子间作用力减小, 提高了链段的运动能力。因此, 在实际应用

中, 最好在 TPI 并用胶料中加入适量的加工助剂以改善其加工性能。

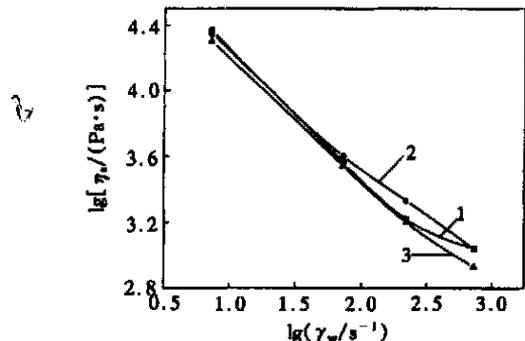


图 5 TPI 并用胶料的表观粘度与剪切速率的关系

1—无 TPI 胶料; 2—TPI 并用胶料;
3—含加工助剂的 TPI 并用胶料

3 结论

(1) TPI 的表观粘度比 NR, SBR 和 BR 高。温度和剪切速率对 TPI 的表观粘度均有较大影响。提高温度和剪切速率都能有效降低 TPI 表观粘度, 改善其流动性。在加工过程中适当提高混炼温度和转子转速均可改善 TPI 的加工性能。

(2) TPI 与 NR, SBR 和 BR 并用胶料的表观粘度比不含 TPI 的胶料略高。加入适量的加工助剂可以适当改善 TPI 并用胶料的加工性能。

参考文献:

- [1] 陈 宏. 反式-1,4-聚异戊二烯及其共混物性能的研究[D]. 北京:北京橡胶工业研究设计院, 1999.
- [2] 宋景社, 范汝良, 黄宝琛, 等. 含反式-1,4-聚异戊二烯的轮胎胶料的加工和使用性能[J]. 轮胎工业, 1999, 19(1): 9-13.
- [3] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 211.
- [4] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998. 45.

收稿日期: 2002-05-28

Rheological properties of TPI and its mix

CHEN Hong, ZHOU Yi-yun, LUO Xi-rong, WANG Ming-dong

(Beijing Research and Design institute of Rubber Industry, Beijing 100039, China)

Abstract: The rheological properties of TPI and its mix were investigated with Monsanto processibility tester. The results showed that the apparent viscosity η_a of TPI increased faster than those of NR, SBR or

BR and decreased as the shear rate or temperature increased; the active energy of viscous flow E for TPI was similar to that for NR and higher than those for BR or SBR; and the processibility of TPI, NR, SBR or BR mixes were improved with the addition of processing aids.

Key words : TPI; NR; SBR; rheological properties