

顺式 1, 4-聚丁二烯的流变性质

I. 流动曲线的不连续性*

秦 汶 李素清 张 芄

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用毛细管流变仪测定了四种不同催化体系高顺式 1, 4-聚丁二烯的流动曲线。流动曲线由连续变成不连续的临界温度随顺式含量的增加而增高。并发现长链支化也起重要作用, 线性程度愈好则临界温度也愈高。挤出物的不同形状可作如下描述: 流动不稳定性可独立地发生于口模入口、口模出口及模壁, 但滑移本身并不导致外形不规整。

Bartos^[1] 及 Vinogradov 等^[2] 曾报道过锂系聚丁二烯生胶具有不连续的流动曲线。最近 Eisele^[3] 研究了顺式含量相差较大的锂、钛、铈三种体系的聚丁二烯, 发现流动曲线的不连续现象只发生于某一临界温度以上。此临界温度随体系而异并且与其工艺行为有一定联系。周彦豪等^[4] 曾系统测定过镍系顺丁胶的流动曲线, 但只选用了 40—70℃ 的温度范围, 因而没有涉及不连续性。续大义^[5] 曾在 100℃ 测定过镍及稀土系顺丁胶的流动曲线并观察到不连续现象, 可惜未能在较低温度下进行测量以比较其流变特性的差异。

本工作对比了四种工业上典型的高顺式聚丁二烯胶在 50—100℃ 范围内流动曲线的差异, 并对相应的挤出物外形进行了观察。

实 验 及 结 果

采用 Instron 3211 型毛细管流变仪。毛细管直径为 1.27mm 并有 45° 入口半角, 长径比 L/R 为 40。因此端部改正很小^[6], 可直接由 $(\Delta PR)/(2L)$ 计算管壁切应力 τ_w 。

选用试样的表征数据列于表 1。其中除钛系顺丁胶 (Ti-BR) 顺式含量较低外, 钴系顺丁胶 (Co-BR)、镍系顺丁胶 (Ni-BR) 及稀土系顺丁胶 (Ln-BR) 的顺式含量仅略有差异, 以 Ln-BR 为最高。各体系的流动曲线及相应的挤出物外形示于图 1—4。

图 5—7 为一些挤出物外形的照片, 是挤出后立即拍摄的。为了显示清晰, 各别样品采用较大的放大比例。可以看出, 挤出物外形变化很大, 在振荡区除发现有两种不同形状的破裂交替出现外, 还发现三种外形交替出现。这些现象仅用 Tordella 提出的入口破坏与管壁破坏来说明是不够的。我们认为以下观点较符合我们观察到的现象。

* 1982 年 8 月 2 日收到。

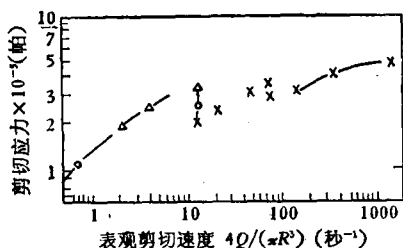


图 1 Ti-BR 在 50°C 时的流动曲线及挤出物的外形

○ 挤出物光滑 △ 挤出物呈表面破裂
× 挤出物呈无规破裂

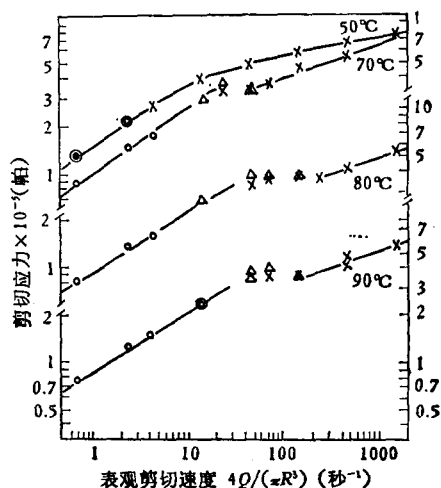


图 2 Co-BR 在不同温度下的流动曲线及挤出物的外形

○ 挤出物表面光滑但呈微小波浪
⊙ 挤出物表面光滑但有较大波浪
其他符号同图 1

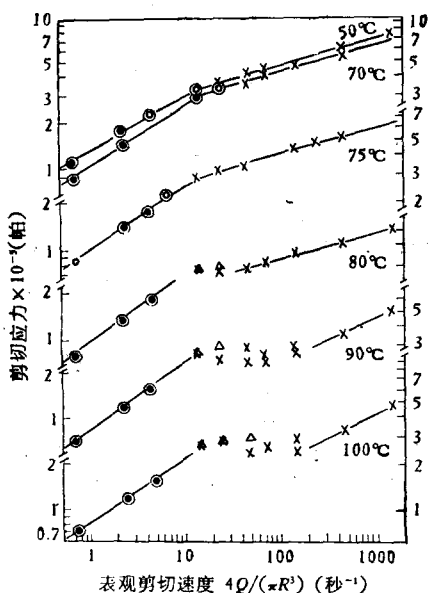


图 3 Ni-BR 在不同温度下的流动曲线及挤出物外形

符号同图 1、2

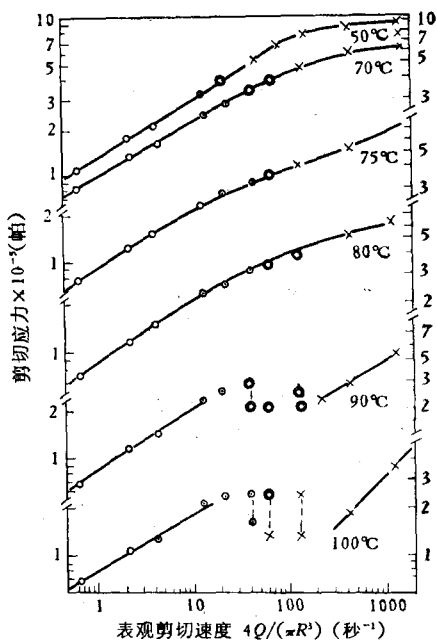


图 4 Ln-BR 在不同温度下的流动曲线及挤出物外形

符号同图 1、2

首先,不稳定流动可分别产生于三个地点:

(a) 入口——包括因入口流线的螺旋运动、左右摆动造成的螺旋或曲折的挤出物,及入口处的拉伸流超过临界可回复拉伸形变后流线断裂造成的无规破坏。

(b) 出口^[6]——由于接近管壁处流速基本为零的流体在出口后立即要达到挤出线速

表 1 所用试样的表征数据

胶 种 (牌号)	Ti-BR (Phillips Cis-41023)	Co-BR (Cariflex1220)	Ni-BR (北京78标)	Ln-BR (锦B-37-1)
顺式含量(%)	93.1	96.8	96.1	97.7
	92.7	97.2	95.9	97.7
	92.2	97.7	96.3	97.7
门尼粘度(ML_{1+4}^{100})	49.5	47.1	50.6	42.5
特性粘数, $[\eta](\text{ml/g})30^{\circ}\text{C}$, 甲苯	227	195	233	331
本体粘度, $\eta \times 10^{-7}(\text{泊})\dot{\gamma} = 0.01\text{s}^{-1}$	1.27	2.8	2.3	1.9
$\eta/[\eta]$	5.6	14.3	9.8	5.8
流动曲线开始不连续的临界温度($^{\circ}\text{C}$)	<50	50—70	75—80	80—90

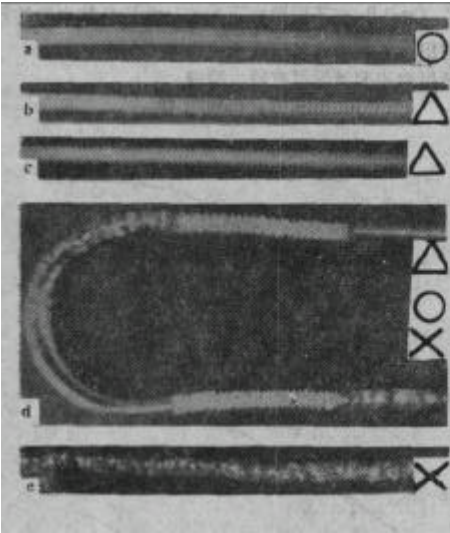


图 5 Ti-BR 在压力振荡前及振荡区内挤出物外形示例, 50°C

d—e 为压力振荡区,
 $4Q/\pi R^3$, 秒^{-1} : $a = 7.1 \times 10^{-1}$, $b = 2.4 \times 10^0$,
 $c = 4.4 \times 10^0$, $d = 1.47 \times 10$, $e = 7.1 \times 10$

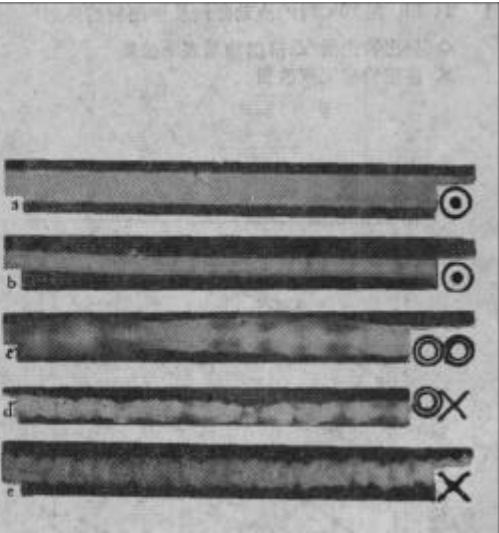


图 6 Ln-BR 在压力振荡前及振荡区内挤出物外形示例, 100°C

c—e 为压力振荡区,
 $4Q/\pi R^3$, 秒^{-1} : $a = 1.47 \times 10$, $b = 2.4 \times 10$,
 $c = 4.4 \times 10$, $d = 7.1 \times 10$, $e = 1.47 \times 10^2$

度,由此产生很大的瞬时加速度而导致的表面撕裂。

(c) 管壁——由于剪切速度超过流体所能承受的限度后而产生的滑移。包括相当于不连续区的粘-滑交替流动,及相当于流动曲线右侧的完全滑移。

由于产生不稳定流动的地点及机理不同,所以这三种情况可以彼此独立地发生。其次,管壁滑移本身并不导致外形改变。

如上所述,出口破裂的前提是出口或接近出口管壁处的流速为零,出口破裂只能产生于正常流动区即流动线左侧以及粘-滑区的粘着状态下,这与图 1—3 所出现的情况相符。

Ti-BR 胶在振荡区出现如图 5d 所示的三段不同外形组成的挤出物, 类似的现象 Vinogradov^[2] 在 Li-BR 也曾观察到. 他们还注意到, 在表面破裂段出口流速很低, 处于压力振荡曲线的压力上升部分; 光滑段出口流速最高, 处于振荡曲线压力迅速下降的一段, 并且其体积相当于毛细管内的容积. 我们认为可以这样解释: 在粘着阶段流速较低, 这时进入毛细管的物料在入口受到的扰动本来就不严重, 在管内又有足够的松弛时间, 当压力增高至“滑移”产生时, 这些管内物料迅速滑出; 由于滑移本身并不造成破裂, 同时出口处管壁的速度又不为零, 不会造成表面破裂, 因而挤出物表面是光滑的. 而滑移发生后才迅速进入毛细管的物料由于流速高产生了入口破坏, 在排出后表现为无规破裂, 直至压力降低重新“粘着”后流速降低, 入口破坏的原因消除, 挤出物重新表现为表面破裂.

图 6c 中出现粗细相间的挤出物可以解释为: Ln-BR 有较高的强度, 在粘-滑区仍能承受出口处的撕裂及入口处的拉伸断裂, 但在粘、滑两状态下流经入口的速度及在毛细管中停留时间不同, 而使得出口膨胀效应不同的结果. 对高分子量线性聚乙烯, Uhland^[7] 也曾观察到类似的现象, 我们认为也同样是它的熔体强度很高, 有时甚至在全滑区开始阶段也不破裂, 而在流动曲线上出现所谓的第二光滑区.

讨 论

50℃ 时, Ti-BR 在很低的剪切速度下(2 秒⁻¹)产生表面破裂, 说明此时胶的抗撕裂能力很低. 而 Ln-BR 产生无规破裂的入口破坏与其它胶相比发生在更高的剪切速度处, 即使在振荡条件下也不出现表面破裂, 说明它经受剪切及拉伸破坏的能力最高. Co-BR、Ni-BR 的情况介于两者之间, 即表面破裂产生在较高的剪切速度下(10 秒⁻¹).

由图 2—4 可见, 流动曲线在低温时是连续的, 当温度升高后才变成不连续的, 这个流动曲线开始变为不连续的临界温度随胶种而异. Ti-BR 的临界温度在 50℃ 以下, 这与 Eisele 的结果完全一致, 他们曾得到 40℃ 时连续、由 60℃ 开始直至 100℃ 均为不连续的结果. Co-BR 的临界温度在 50—70℃, Ni-BR 在 75—80℃. 而 Ln-BR 的最高, 在 80—90℃, 它与 Eisele 所得到的 U-BR 的临界温度相近.

Eisele^[3] 曾用流动诱导结晶或流动取向的难易来说明 Li-BR、Ti-BR、U-BR 在临界温度上的差别, 处于后面的在较高温度下还能产生流动诱导结晶或流动取向, 从而增加了抵抗剪切撕裂的强度, 故可在较高的温度下仍不产生滑移. 至于流动诱导结晶或流动取向的难易, Eisele 认为是与顺式含量有关, 含最低的 Li-BR 最难、Ti-BR 则次之.

我们认为, 当顺式含量的差别足够大时此规律是明显的, 如表 1 中 Ln-BR 及 Ti-BR 的结果很符合, 但顺式含量相差不多时, 其它结构因素的影响就不能不考虑, 如长链支化就必然对流动诱导结晶或取向产生不利的影响.

Ambler^[8] 曾报道过钴胶的支化程度比钛、镍胶高, 而钛、镍胶的支化程度随催化体系



图 7 Ni-BR(a) 由波浪型破坏转为无规破裂时, Co-BR(b) 在压力振荡开始时挤出物外形示例, 70℃
 $4Q/\pi R^3$, 秒⁻¹: a、b 均为 1.47×10

的其它组分而异,有时可以很低。我室曾测定过钴胶 (Cariflex 1220) 较国产镍胶的支化度高,稀土胶的支化度虽未经正式订定,但由各种性能判定支化度应是最底的^[10]。为统一比较,我们采用低剪切速度 (1×10^{-2} 秒) 下本体粘度与特性粘度的比值来估量其支化程度^[9],比值愈大支化程度愈高。由表 1 可知,钴胶支化高于镍胶更高于稀土胶,故其顺式含量虽略高于镍胶,但因支化影响了流动取向的倾向,结果临界温度反而低于镍胶。至于钛胶虽然支化程度也低,但顺式含量下降较多,结果临界温度最低。而稀土胶不但有最高的顺式含量其线性程度也最好,故其临界温度最高。这样的解释不但能说明各种胶临界温度的差异,也可以说明它们挤出破裂情况的不同。

致谢 本工作得到中国科学院化学所许元泽、赵得禄等同志大力协助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Bartos, O., Holomek, *Polym. Eng. Sci.*, **1971**, 11, 324.
- [2] Vinogradov, G. V., Malkin A. Ya., Yanovskii, Yu. G., Borisenkova, E. K., Yarlykov, B. V., Be-rezhnaga, G. V., *J. Polym. Sci.*, A2, **1972**, 10(6), 1061.
- [3] Eisele, U., *Prog Colloid Polym. Sci.*, **1979**, 66, 59.
Kautsch Gummi. Kunstst., **1980**, 33, 165. 橡胶译丛, **1980**(5), 1.
- [4] 周彦豪、柳百坚、王明杰,合成橡胶工业, **1981**, 4, 453.
- [5] 续大义,中国科学院长春应用化学研究所研究生硕士论文 **1981**.
- [6] Bergem, N., "Proceeding of the 7th International Congress of Rheology, Gothenburg," **1976**.
- [7] Uhland, E., *Rheol. Acta*, **1979**, 18, 1.
- [8] Ambler, M. R., Mate R. D., Purdon, J. R. Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1974**, 12, 1771.
- [9] 秦汶、李素清、方爱美,合成橡胶工业, **1979**, 2, 500.
- [10] 钱保功、余赋生、程谔时、秦汶、周恩乐,科学通报, **1981**, 26(20), 1244.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CIS 1,4-POLYBUTADIENES

I. DISCONTINUITY OF FLOW CURVES

Qin Wen Li Suqing Zhang peng

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The flow curves of cis 1,4-polybutadiene prepared by four different catalytic systems have been measured by a capillary rheometer. The critical temperature at which the flow curves change from continuousness to discontinusness increased as the cis content increased. It was also found that the long chain branching plays an important role, the better the linearity the higher the critical temperature. The different shapes of extrudate were well explained in the light of the picture that the flow instability can occurs independently at the die entrance, die outlet and die wall, but the slippage itself gives no contribution to the irregularity of the extrudate.