

· 研究简报 ·

顺丁橡胶挤出过程中熔体不稳定流动的研究*

梁基照 唐国俊

(华南理工大学化工机械系, 广州 510641)

关键词 高聚物熔体、挤出、不稳定流动、相关性分析

在高聚物挤出过程中,当挤出速率在一定条件下增大到某一数值时,挤出物表面将出现竹节状或鲨鱼皮状、扭曲等现象,此即为熔体破裂或不稳定流动。它严重影响着高聚物制品的外观质量,并限制了生产速率的进一步提高。所以,深入探讨不稳定流动产生的机理,进而建立判定不稳定流动的临界条件,对指导高聚物压出成型加工过程参数的选择及过程控制,具有实际意义。

一些学者^[1-5]从不同的角度探讨了粘弹性流体不稳定流动产生的机理及其临界条件,提出了一些形式各异的判据。但是这些判据大多数以1—2个由高聚物分子结构性能参数组成的无因次数群来表达。高聚物材料通常为两种以上物质配合而成,其结构参数于一般条件下不易测定,故难于在工程实际中推广应用。

本工作考察了压出过程中混炼胶熔体不稳定流动临界速率对过程参变量及口型几何参数的依赖性,并试图建立它们之间的定量关系。以期有助于挤出工艺参数的选择及过程控制,及便于在生产实际中应用和推广。

试样材料

试样采用工业混炼胶,分别 A、B 两种。试样 A 的配方(重量份)为: 烟片胶 47、顺丁胶 53、高耐磨炭黑 53、氧化锌 4、硬脂酸 3、石蜡 1 以及防老剂、促进剂等。试样 B 含有硫化剂和硫化促进剂,其余与试样 A 大致相同。

试样的主要物理性能为: 硬度(邵尔 A) 55 ± 2 , 密度 $1.10 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, 可塑度(威氏) 0.34 ± 0.03 。

试验方法

应用 Monsanto 加工性能试验机,选择一组长径比 L/D 分别为 16、20、30,相应直径(mm)为 2、1.5、1,入口角为 90/60 二级复合结构的毛细管口型,在温度为 90、105、120、135°C,切速率为 10^1 — 10^3 s^{-1} 条件下观测试样的挤出物外观。

结果

不稳定流动是高聚物弹性的一种重要的表征。高聚物熔体在毛细管挤出过程中因高弹性而引起的不稳定流动,大致可分为三类:(1)入口区,包括流线收敛、旋转或摆动引起的挤出物畸变,进而发展成流线断裂形成弹性湍流,挤出物呈无规破碎状,或螺旋状、波浪状的周期性畸变;(2)出口区,由于熔体离模后速度分布的调整而导致表面拉伸效应,

* 1989年6月12日收到。

使挤出物呈鲨鱼皮 (Sharkskin) 状表面破裂或皱纹; (3) 毛细管壁, 当剪切应力超过熔体与管壁间的粘附力时, 熔体产生整体粘滑 (Stick-Slip) 运动, 形成周期性表面形状的挤出物, 如竹节状之类。

表 1 试样 A 不稳定流动临界条件

T ($^{\circ}\text{C}$)	D (m)	L/D	$\dot{\gamma}_w$ (s^{-1})	η_a ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	$(\sigma_{11})_w$ (Pa)	ΔP (kPa)	V_c (m/s)
90	0.0010	30	100	488.51	49134	5895.225	3.471×10^{-3}
	0.0015	20	100	577.86	57754	4619.650	11.642×10^{-3}
	0.0020	16	100	541.69	54198	3468.185	27.517×10^{-3}
105	0.0010	30	200	206.95	41376	4964.400	6.900×10^{-3}
	0.0015	20	300	158.98	47841	3826.725	35.052×10^{-3}
	0.0020	16	400	142.69	57108	3654.350	110.066×10^{-3}
120	0.0010	30	300	130.04	39078	4688.600	10.372×10^{-3}
	0.0015	20	400	113.65	45600	3647.455	46.736×10^{-3}
	0.0020	16	600	93.30	56030	3585.400	165.100×10^{-3}
135	0.0010	30	550	80.00	43962	5274.675	18.965×10^{-3}
	0.0015	20	600	80.45	48272	3861.200	69.892×10^{-3}
	0.0020	16	800	68.65	54953	3516.450	220.133×10^{-3}

1. 熔体不稳定流动影响因素分析

表 1 列示了试样 A 在刚出现不稳定流动状态时各参变量的测量值。从表中可看出各参数的变化趋向而且互相间存在某种交联, 分析如下:

(1) 随着温度的升高, 临界挤出速率 (发生不稳定流动时挤出速率转变点) V_c 亦随之提高。这是由于挤出温度升高, 使熔体粘度下降, 应力松弛过程加快, 挤出物中残余的弹性应变变小, 熔体不易破裂之故。

(2) 随着温度的升高, 尽管切变速率 $\dot{\gamma}_w$ 增加的幅度较大, 但剪切应力 $(\sigma_{11})_w$ 和压力降 ΔP 的变化不大。这表明, 壁面剪切应力与熔体和壁面之间的粘附力保持着某种平衡关系, 而粘附力与温度和压力密切相关。当剪切应力未超过粘附力而发生不稳定流动时, 如前所述, 可将其划归于不稳定流动的第 (1) 类或第 (2) 类。

(3) 在同一温度条件下, 随着口型直径的增加, 临界挤出速率和切变速率随之上升, 而压力降却随之减少。我们认为, 在料筒直径一定时, 口型直径的增大, 使入口流动阻力下降, 入口收敛流动引起的拉伸弹性应变减小。入口拉伸弹性应变可由下式估算^[7]:

$$\varepsilon_T = \xi^2 - 1 \quad (1)$$

式中 $\xi = D_c/D$, D_c 为熔体入口收敛流动边界流线直径。显然, 在一定条件下, 口型直径 D 越大, ξ 就越小, 即 ε_T 变小, 入口压力降随之下降, 从而有效地减少了引起入口不稳定流动的因素。

在相同情况下, 若增加口型长径比, 则在切变速率一定时使熔体于口型内的停留时间延长, 熔体内的应力和形变的弹性部分将获得更多的松弛, 挤出物残余弹性应变亦随之减少, 从而导致 V_c 相应提高。

2. 不稳定流动判据

文献[8]提出一个以熔体出口残余收敛弹性应变为基础的出口不稳定流动判据:

$$\varepsilon_e = \varepsilon \exp[-\pi R^2 L / (Q\tau)]. \quad (2)$$

式中 Q 为体积流量, τ 为熔体特征松弛时间。文献[9]则选择温度和切变速率为基本变量, 导出了实验条件下挤出不稳定流动临界温度——切变速率方程。Pearson 和 Petrie^[10] 基于壁面滑移的假设, 提出了流动稳定性理论, 其判别准则为一无因次数群:

$$S = \frac{Dn}{2\eta_0 [dV_s/d(\sigma_{12})_w]} \quad (3)$$

但该准则是基于非弹性幂律流体研究而提出的。式中 n 为非牛顿指数, V_s 为壁滑移速度。

综上所述, 影响高聚物熔体挤出过程中不稳定流动的主要因素 (就流变学唯象论而言) 有: 温度、切变速率、剪切应力、停留时间、松弛时间、压力降, 以及口型的几何参数。由于熔体的表观粘度间接反映了温度的影响, 因而与熔体不稳定流动临界挤出速率 V_c 有关的参变量是: $V_c = f(t_R, \tau, \dot{\gamma}_w, \eta_0, \Delta P, L, D)$ (4)

式中 t_R 为熔体于口型内的停留时间。

根据量纲分析原理, 可建立起指数形式的临界挤出速率方程^[7]。应用线性回归分析方法, 借助电子计算机, 对试样 A 的毛细管挤出不稳定流动实验测量数据进行多元线性回归, 得 $V_c = 7.4247562(D/t_R)(\tau/t_R)^{4.9314039}(t_R\dot{\gamma}_w)^{-4.8150767}(\eta_0/t_R\Delta P)^{-2.7922336}(L/D)^{-1.9325317}$ (5)

此即为实验条件下混炼胶挤出不稳定流动临界速率方程。式中 τ 为熔体特征松弛时间, 可由下式确定: $\tau = \eta_0/G$ (6)

式中 G 为熔体的剪切模量, t_R 可按平均停留时间定义^[10] $t_R = 8L/\dot{\gamma}_w D$ (7)

讨论

方程(5)描述了混炼胶熔体临界挤出速率与熔体粘弹特性、过程参变量及口型结构参数的关系。对回归结果进行 F 检验, 证明在 0.001 水平下线性回归效果是显著的。其中, 回归平方和 $U = 0.211708373$, 残差平方和

$$Q = 2.40383769 \times 10^{-3}, F = 15.4124239,$$

表 2 试样 B 临界挤出速率实测值与计算值比较

温度(°C)	90	100	110	120
计算值(m/s)	5.4283×10^{-4}	13.1325×10^{-4}	13.5624×10^{-4}	13.9476×10^{-4}
实测值(m/s)	5.5033×10^{-4}	13.7540×10^{-4}	13.9699×10^{-4}	14.4989×10^{-4}

相关系数 $R = 0.994370656$ 。由数理统计学知, 相关系数越接近于 1, 表明 V_c 与各准数之间的线性关系越强。

取试样 B 的实测值与根据方程(5)的预测值作一比较, 结果如表 2 所示。其中口型直径 $D = 2.00\text{mm}$, 长径比 $L/D = 16$ 。由表中可见, 实测值与方程(5)的计算值较为接

近。这表明, 本文提出的指数形式的混炼胶熔体挤出不稳定流动临界经验方程较为符合实际。此外, 方程中的各项参数易于测定, 可方便于工程上的应用和推广。

致谢 华南理工大学王孟钟教授审阅了本文, 并给予指教, 谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Tordella, J. P., *Rheol. Acta*, **1958**, 1, 216.
- [2] White, J. L., *J. Appl. Sci.*, **1964**, 8, 2339.
- [3] Vlachopoulos, I., Alam, M., *Polym. Eng. Sci.*, **1972**, 12, 184.
- [4] Bagley, E. B., *Trans. Soc. Rheol.*, **1961**, 5, 355.
- [5] Bialas, G. A., White, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **1969**, 42, 682.
- [6] Liang, J. Z., Tang, G. J., *Proceedings of the Fourth Asian Congress of Fluid Mechanics*, Hong Kong, **1989**, 2, D59.
- [7] Tang, G. J. and Zheng, Y. Z., *Proceedings of 10th International Congr. Rheol.*, Sydney, **1988**, 2, 308.
- [8] Zhao, J. H. and Tang, G. J., *Proceedings of 10th International Congr. Rheol.*, Sydney, **1988**, 2, 398.
- [9] Pearson, J. R. A. and Petrie, C. J.S., *4th International Congr. Rheol.*, London, **1965**, 3, 265.
- [10] Bagley, E. B., Storey, S. H. and West, D. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1963**, 7, 1661.

STUDY ON THE UNSTEADY FLOW OF CIS-POLYBUTADIENE MELTS IN EXTRUSION

LIANG Jizhao and TANG Guojun

(South China University of Technology, Guangzhou)

ABSTRACT

Extrusion of rubber compounds were made on a Monsanto Processability Tester (MPT) to examine the relationship between the instable flow and the parameter variables in extrusion process. An empirical equation distinguishing the critical extrusion rate for instable flow was presented as follows:

$$V_c = 7.4247562(D/t_R)(\tau/t_R)^{4.9314038}(t_R\dot{\gamma}_w)^{-4.8150767}(\eta_a/t_R\Delta P)^{-2.7922336}(L/D)^{-1.9325317}$$

where L/D is the ratio of length-to-diameter of capillary die; η_a is apparent shear viscosity of the melts, $\dot{\gamma}_w$ the shear rate at wall; τ is the melt characteristic relaxation time and t_R , the resident time of the melts in die; ΔP is pressure drop. The results of regression analysis and experiment verification showed that the calculation values using equation (5) were better correspondent with the data measured.

Key words rubber, melt elasticity, unsteady, extrusion, correlativity analysis