

顺丁生胶加工行为的流变学表征*

杜雪 许元泽 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

对于不同聚合条件下得到的顺式1,4-聚丁二烯生胶, 往往加工行为差异较大, 而用传统的溶液分子量测定, 门尼粘度等方法不能很好地表征。五十年代以来, 发展了以应力松弛求得最大松弛时间的方法^[1,2], 及采用毛细管流变仪研究^[3-5]。关于生胶加工行为与流变性质和高分子结构的关系, 已有不少报道^[6]。对于顺丁橡胶, 不同研究者强调的因素有: 分子量和分子量分布、长链支化、凝胶、反1,4-和1,2-构型含量及结晶等。曾发现顺丁生胶本体流动特性曲线的不连续性与其包辊性能有联系^[4,5]。至今对顺丁生胶的流变性能研究较集中于切粘度和线性粘弹性^[7,8]。对于大变形中弹性表现及其与聚合物结构关系的报道尚少。本文对一组已知加工性能进行了较好结构表征的试样着重以毛细管挤出流变仪研究其弹性表现, 即弹性不稳定流动和入口流中的拉伸弹性, 并结合结构数据讨论影响加工性能的机理。

采用 Instron 3211 型毛细管挤出流变仪, 入口角为 90° , 毛细管为 $L/D = 40$, $L/D = 0$ (有关实验方法参见文献 [9])。因 $L/D = 40$ 的毛细管长径比较大, 切应力未做 Bagley 校正。试样采用北京燕山石油化学公司胜利化工厂 1983 年出厂的具有不同双辊混炼性能的镍催化聚顺丁生胶, 并以日本 BR-01 试样作对照, 其结构参数和性能见表 1。

高聚物熔体在毛细管挤出过程中因高弹性引起的不稳定流动可分三类: (1) 入口不稳定流动, 包括流线旋转或摆动引起的挤出物的畸变, 进而发展成流线断裂形成弹性湍流, 挤出物呈无规破碎状; (2) 出口区, 由于出口速度分布的调整使挤出物呈鲨鱼皮状表面破

表 1 顺丁生胶性质

编 号	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	支化因子 (g)	凝胶含量 (G, 漏斗)	$C_{1,1}$	$V_{1,1}$	$T_{1,1}$	门尼值	加工性
1*	14.8	53.9	0.982	1.1	96.6	1.1	1.6	44	优
2*	16.7	83.9	0.950	3.5	95.5	1.8	3.2	50	次
3*	13.5	127	0.702	2.6	95.1	1.3	3.6	49	劣
4*	10.7	85.2	0.819	3.8	95.4	1.3	3.4	51	劣
5*	10.9	121	0.429	14.0	93.2	1.2	5.7	52	无法加工
BR-01 (日)	7.1	32.9	0.983	1.7	96.1	1.1	2.4	43	优

注: 结构数据由中国科学院长春应用化学研究所测定, 加工性由胜利化工厂提供。

* 1985年12月20日收到; 本工作为科学基金资助课题。

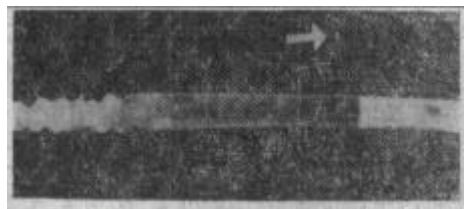


图1 试样在滑脱段的挤出物外观
140℃, 毛细管 $L/D = 40 \sim 0.05$ “x7”,
箭头所示为挤出方向。

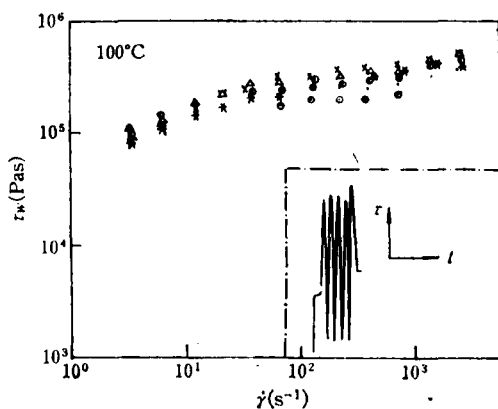


图2 100℃时各试样的挤出特性曲线
其它条件同图1, - - - 1#, -○- 2#, -x- 3#, -△- 4#, -+- 5#; ○ - 1# 出现滑粘时的应力振荡, 右下
图为记录到的应力振荡。

裂; (3) 毛细管壁, 当剪切应力超过管壁粘附力, 毛细管中熔体产生整体滑粘运动。这几类不稳定流动在顺丁生胶中已有报道^[4,8]。加工性能较好的 1# 和 BR-01 胶在低切速率下为稳态层流, 当切速率增加时, 产生鲨鱼皮状出口不稳定流动。当切应力达到一临界值时, 发展为管壁的滑粘运动, 产生周期性的挤出物及应力振荡, 呈现出“鲨鱼皮 (应力上升)-光滑段 (应力骤然下降) 的不规则形 (应力下降后期)”的周期性现象。(见图 1 和 2)。应该指出, 直至毛细管长度为零时, 也存在不规则形挤出物, 因此是入口流场中产生的。

我们还观察到 2# 试样也产生应力振荡, 但由于 2#—5# 试样在整个毛细管流变仪切变速率范围内都已是不同程度的入口不稳定流动, 所以挤出物外观没有明显差别。也可

表 2 各试样的挤出特性

挤出特性 试样	光滑层流	鲨鱼皮状	管壁滑脱	起始滑脱		入口不稳定流动	
				切应力 (Pa.s)	切速率 (s^{-1})	螺旋状	弹性湍流
1#	有	有	有	3.0×10^3 3.3×10^3	$3.0 \times 10^1 (100^\circ C)$ $8.1 \times 10^1 (140^\circ C)$	有	有
2#	无	无	有	2.3×10^3 3.3×10^3	$3 \times 10^1 (100^\circ C)$ $8.1 \times 10^1 (140^\circ C)$	有	有
2A	无	无	有	3.0×10^3	$2.7 \times 10^1 (140^\circ C)$	有	有
3#	无	无	无			无	有
4#	无	无	无			无	有
5#	无	无	无			无	有
BR-01 (日)	有	有	有	3.25×10^3	$2.7 \times 10^1 (140^\circ C)$	有	有

以如有些工作那样^[4],可以测定其压力降与挤出速率的关系,但这并不是真正的流动曲线而只是挤出特性。图2所示各试样的挤出特性曲线(包括应力振荡区),并不能反映试样迥异的加工性能,也难以对此进行深入的流动分析。

入口不稳定流动在线型高聚物熔体中也存在^[9],临界切速率随分子量增高,尤其是高分子量部分的存在而移向较低切速率值。对加工性能较好的试样,稳定层流动的切应力、切速率范围较宽,加工性能较差的试样,则是入口不稳定流动占优势,其相关性见表2。

用 $L/D = 0$ 的入口角测定入口压力降 ΔP_0 。与同样挤出速率下的毛细管切应力之比 $e = \Delta P_0 / 2\tau_w$, 是一个反映入口收缩流场中拉伸弹性的无量纲数^[10,11]。对于表征线型高分子的高分子量部分^[12]和表征长链支化高分子甚为有效。我们用 e 值对切应力作图(见图3)。在稳定流动中,一般 e 值递增,在非稳定流中 e 值有递增和递减两种趋势。如图中 1* 和 BR-01 试样,其流动方式以稳态流动为主,而趋势相反的 2* 及与 2* 性能类似的 2A 和 3*, 其流动方式为完全非稳态流动。对某些支化体系曾报道过低应力下 e 值高,高切应力下非稳态流动的 e 值降低^[13]。将试样 2*, 2A 和 3* 在 140°C 下经毛细管多次挤出降解,发现 e 值虽有所降低,但曲线趋势不变(图3中虚线)。从结构数据看, 2* 与 1* 支化均很小,反式 1, 4-和 1, 2-构型有所增加, e 值趋势和加工性能有这样大的差别,是否还与反式 1, 4-结构的增多有关值得进一步分析。

对线型分子体系, e 值对平均分子量并不敏感,但对分子量分布中的高分子量部分的存在很敏感^[14]。为此,我们选用了稀土催化聚合的顺丁生胶试样 B37, 按钱保功等^[14]的研究,稀土催化聚合的顺丁橡胶分子是线型的,且分子量极高。结果如图4,可见到 B37 有很高的 e 值,曲线呈递增状,为完全非稳态流动,易出现挤出破裂。

在 100°C 左右, B37 试样经薄通 1 小时,观察到试样包辊性能大有改善,再经毛细管挤出(见图4), e 值有所降低,同时,其稳定层流出现的切速率有所增加,入口不稳定流动出现的切速率相应增加,且挤出畸变有所改善,并有不明显的应力振荡,这些表明 B37 经

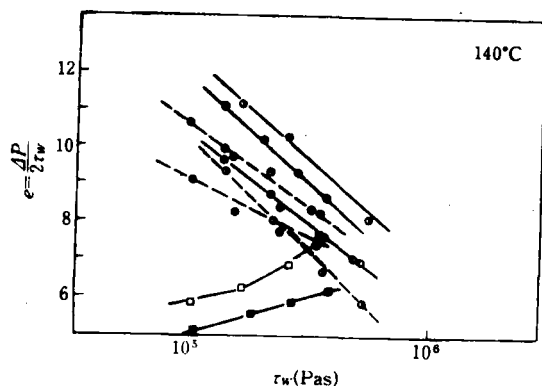


图3 弹性无量纲数 e 值随切应力 τ_w 的变化曲线
-□- BR-01, -■- 1*, -○- 2*, -●- 2A, -○- 3*。

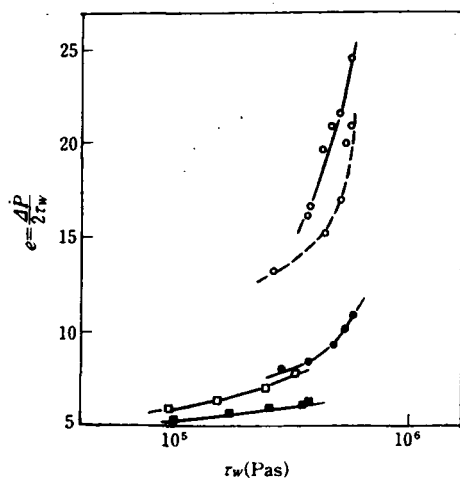


图4 几个具有相同 $e \sim \tau_w$ 曲线趋势的试样 e 值随切应力变化曲线 (140°C)
-□- BR-01, -■- 1*, -○- B37 (虚线为薄通后),
-●- B37 试样薄通后在 80°C 挤出。

表 3 薄通后 B37 试样在不同温度下的 ΔP_0 与 τ_w 值比较

温度(℃) \ 切速率(s^{-1}) \ 数 值		1.01×10^3	3.02×10^3	1.01×10^4	3.02×10^4	1.01×10^5	3.02×10^5
140	$\Delta P_0 \times 10^{-7}$ (Pas)	2.31	2.09	1.65	1.32	1.10	0.688
	$\tau_w \times 10^{-3}$ (Pas)	4.0	3.9	3.85	3.70	3.40	3.02
80	$\Delta P_0 \times 10^{-7}$ (Pas)	1.21	1.06	0.845	0.613	0.441	0.303
	$\tau_w \times 10^{-3}$ (Pas)	5.6	5.3	4.0	3.7	2.8	1.7

薄通后,其分子发生降解,使其接近性能较好的 1[#] 和 BR-01 胶。在 80℃ 测定薄通后的 B37, e 值下降较大。从表 3 中可以看到 ΔP_0 值降到 140℃ 时的一半左右,才使 e 值有较大幅度的降低,可见入口压力降对 e 值影响之大。

在高聚物流变性质研究中,人们很难区分线性高分子量链和长链支化分子的表现,而在我们对这一组结构错综复杂且加工性能有较大差异的顺丁橡胶试样的表征中,可以发现采用入口拉伸弹性无量纲数 e 值对切应力 τ_w 值的关系曲线,清楚地反映了试样的高分子量链和长链支化的分子的区别,分别表现在 $e \sim \tau_w$ 曲线中 e 值随 τ_w 值递增和递减两种截然相反的趋势,同时这两种趋势也反映了不同的切流动表现,对照试样的加工性能,可以看到在较低的切速率时有较小的 e 值的试样其加工性能较好,反之则加工性能不好或根本无法加工。

总之,生胶加工中的大弹性形变是不利于包辊、混炼和成型过程的。利用反映入口拉伸流动中弹性形变的不稳定流动发生点和 e 值可以很好地表征生胶的加工性能。

致谢 作者感谢中国科学院化学研究所朱丽兰同志的帮助和建议,中国科学院长春应用化学所余赋生同志的有益讨论并提供稀土顺丁胶试样。

参 考 文 献

- [1] Tobolsky, A. V., Properties and Structure of Polymers, John Wiley and Sons, Inc., 1960, 186.
- [2] 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理研究室, 化学通报, 1977, 5, 12.
- [3] Giuliani, G. P., Sorta, E. and Bruzzone, M., *Angew. Makromol. Chem.*, 1976, 50, 87.
- [4] 秦汶、李素清、张芃, 高分子通讯, 1984, 2, 120.
- [5] 李素清、秦汶, 高分子通讯, 1984, 2, 125.
- [6] 钱人元, 橡胶工业, 1976, 6, 1.
- [7] Vinogradov, G. V., Malkin, A. Ya., Yanovskii, Yu. G., Borisenkova, E. K., Yarlykov, B. V. and Berezhnaya, G. V., *J. Polym. Sci., Part A-2* 1972, 10(6), 1061—84.
- [8] White, J. L., *Rubber Chem. and Tech.*, 1976, 50, 163.
- [9] 中国科学院化学研究所 705 组, 北京塑料研究所, “塑料”, 1976, 1, 1.
许元泽、赵得禄、范庆荣、徐振森、杜雪、许荣华、吴德珍、王培林, “塑料”, 1979, 3, 84.
- [10] Phillipoff, W. and Gaskin, F. H., *Trans. Soc. Rheol.*, 1958, 2, 263.
- [11] Cogswell, F. N., *Trans. Soc. Rheol.*, 1981, 25, 605.
- [12] 许元泽、徐振森、杜雪、钱人元, 高分子通讯, 1985, 3, 221.
- [13] Huang, D. C. and Shroff, R. N., *J. Rheol.*, 1981, 25, 605.
- [14] 钱保功、余赋生、程锦时、秦汶、周恩乐, 科学通报, 1981, 26(20), 1244.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF PROCESSABILITY OF UNVULCANIZED POLYBUTADIENE

DU Xue, XU Yuanze and QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Rheological investigation on a series of unvulcanized polybutadiene elastomers of different processability has been carried out by means of a capillary extrusion rheometer. It is found that the processability of unvulcanized polybutadiene can be correlated with the occurrence of unsteady flow and the wall stress dependence of the dimensionless number e characterizing the entrance elongational elasticity which has been found to be sensitive to the branching structure and the molecular weight distribution of the samples. Interpretations based on the structural data of unvulcanized polybutadiene were discussed.