

# 轮胎胶料挤出流动中粘弹特性分析

梁基照

(华南理工大学 工业装备与控制工程系,广东 广州 510640)

**摘要:**考察了洞口胶、缓冲胶和翻胎胎面胶胶料在毛细管挤出流动中的粘弹性行为及机理。结果表明,在温度为 90 °C 和表观剪切速率为  $1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$  的操作条件下,3 种胶料的剪切流动均服从幂律,且非牛顿指数值相差不大;入口压力降和挤出膨胀比均随表观剪切速率的增大而呈非线性函数形式增大,且洞口胶的挤出膨胀比最大,缓冲胶最小;而缓冲胶的入口压力降最大,洞口胶最小。应用挤出膨胀方程估算的试样剪切弹性模量与壁面剪切应力呈线性函数关系,其预测值与文献值相当接近。

**关键词:**混炼胶;粘弹特性;挤出流动

**中图分类号:** TQ336.1;TQ330.6+4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2001)09-0545-05

轮胎胶料在挤出流动中的流变行为对成型过程参数的选择与调控及机头模具设计起重要作用,并与轮胎产品的质量和生产成本密切相关。

轮胎胶料的粘度、入口压力损失、口模膨胀比和剪切弹性模量等均是其挤出流动中粘弹性表征的重要参数,如何测量和预测一直备受关注<sup>[1~3]</sup>。

洞口胶、缓冲胶和胎面胶均是典型的轮胎胶料。本工作的重点是考察这些胶料在接近实际挤出工艺条件下的粘弹特性,并加以比较和分析,旨在了解其流变行为的影响因素及发生机理。

## 1 实验

### 1.1 原材料

洞口胶(试样 )为碳酸钙填充 NR 胶料,碳酸钙用量为 20 份;缓冲胶(试样 )为炭黑填充 NR 胶料,基本配方为:NR 100,混气槽黑 10,高耐磨炭黑 20;翻胎胎面胶(试样 )的基本配方为:NR 45,SBR 10,BR 45,中超耐磨炭黑 56;上述材料均由北京橡胶四厂提供<sup>[4,5]</sup>,其物理性能列于表 1。

**作者简介:**梁基照(1953-),男,广东顺德人,华南理工大学工业装备与控制工程系副教授,博士,主要从事聚合物加工及成型设备设计的教学与科研工作。

表 1 胶料的硫化参数和物理性能

项 目	试样	试样	试样
塑性值	0.53 ±0.04	0.44 ±0.04	0.28 ±0.05
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.131	1.119	1.095
邵尔 A 型硬度/度	51 ±3	57 ±3	63 ±3
起硫时间/min	3~4	3~7	7~11
正硫化时间/min	20	20	30

注:起硫温度为 140 °C;正硫化温度为 142 °C。

### 1.2 仪器及方法

主要试验仪器是 Instron-3211 型毛细管流变仪。分别选用长毛细管口模[直径( $D$ )为 1.214 mm,长径比( $L/D$ )为 40]和短毛细管口模( $D$ 为 0.78 mm, $L/D$ 为 0.256 4)测量试样的流动性和入口压力降( $P_e$ )。

应用定长称重法测量试样的挤出膨胀比( $B$ ),采用 DT-100 型电光精密天平,料筒温度为 90 °C,柱塞速率( $v$ )分别为 0.45,1.5,4.5,15,45 和 150 mm·min<sup>-1</sup>。

表观剪切速率( $\dot{\gamma}_a$ )与  $v$  的相互关系可用下式表示:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{2v}{15D} \quad (1)$$

式中, $\dot{\gamma}_a = D_R/D$ , $D_R$  为料筒直径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理论描述

#### 2.1.1 入口压力损失

混炼胶在挤出口模入口区流动中,由于流

道截面的收缩及自身的粘弹特性而形成了入口收敛流动。入口流动包括拉伸流和剪切流,产生弹性变形能的贮存和粘性耗散,导致明显的入口压力损失。入口压力降( $P_e$ )主要分为弹性部分( $P_{e1}$ )和粘性部分( $P_{e2}$ ),即

$$P_e = P_{e1} + P_{e2} \quad (2)$$

一般认为,入口压力降主要是贮存弹性能的贡献。Han<sup>[6]</sup>指出, $P_{e1}$ 占 $P_e$ 的比例不足5%。

对于给定的聚合物材料, $P_e$ 是流动条件(如温度、压力、挤出速率等)和流道几何参数(如截面形状、收缩比和口模入口角等)的函数<sup>[7]</sup>:

$$P_e = 2 K_e \ln \left[ \left( 2 K_1 \dot{\gamma}_w^n + \frac{1}{2} K_e K_2 \dot{\gamma}_w^m \right) + K_1 \dot{\gamma}_w^n \left[ 1 - (1/\dots)^{3n} \right] / (3n K_e) \right] \quad (3)$$

式中  $m$  —— 拉伸流的流动行为指数;  
 $n$  —— 剪切流的流动行为指数;  
 $K_1, K_2$  —— 相应的粘性因数;  
 $\dots$  —— 流道收缩比;  
 $\dot{\gamma}_w$  —— 壁面剪切速率;  
 $K_e$  —— 流体入口自然收敛半角( $\theta_0$ )的函数:

$$K_e = \frac{1}{2} \tan \theta_0 \quad (4)$$

### 2.1.2 挤出物膨胀

挤出物膨胀(又称为 Barus 效应、口模膨胀)是粘弹性流体弹性行为的重要表征,它直接关系到制品尺寸精度和模具设计,因而一向是理论界和工程界研究的热点之一。

迄今,已提出过许多描述粘弹性流体挤出膨胀行为的数学模型,熟知的有 Bagley 和 Duffey 等以及 Tanner 分别提出的挤出膨胀方程<sup>[8]</sup>。在先前的工作<sup>[9]</sup>中,我们考察了聚合物熔体在长口模挤出中的膨胀行为,推导出如下的挤出膨胀方程:

$$B = (1 + S_R^2)^{1/4} \quad (5)$$

式中, $S_R$  是可恢复剪切应变,可由下式定义:

$$S_R = \dot{\gamma}_w / G \quad (6)$$

式中  $\dot{\gamma}_w$  —— 壁面剪切应力;  
 $G$  —— 剪切弹性模量。

### 2.1.3 剪切弹性模量

聚物流体的剪切弹性模量是表征其在成型加工过程中粘弹特性的重要参数之一。应用旋转型流变仪,可测量流体在低剪切速率下的剪切弹性模量。然而,在一般条件下,直接测量压力流动(如挤出和注射)中流体的  $G$  值是相当困难的。

在长口模挤出过程中,聚合物材料的流动可视为稳态剪切流动,而挤出物膨胀是流体弹性行为的表现,因而, $B$  与  $G$  应存在某种形式的内在联系。

联立公式(5)和(6),可得

$$G = \dot{\gamma}_w / (B^4 - 1)^{1/2} \quad (7)$$

由于应用长毛细管可方便地测定操作条件下的  $\dot{\gamma}_w$  和  $B$  值,因此可通过上式估算出试样挤出成型工艺条件下的  $G$  值。

### 2.2 流动特性

3种试样在 90 ° 下经长口模挤出时的流动曲线见图 1。

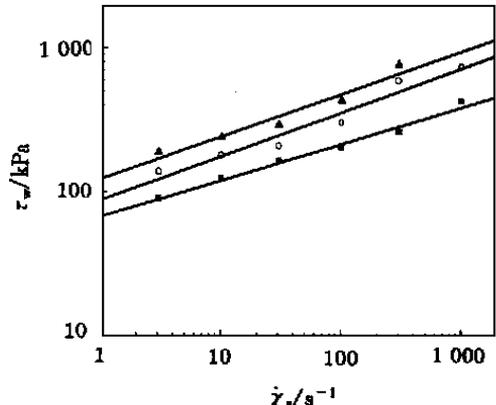


图 1 胶料的流动曲线

—○—试样 ; —△—试样 ; —□—试样

由于所用的毛细管较长,在计算壁面剪切应力时,可忽略入口效应,即

$$\dot{\gamma}_w = \frac{PD}{4L} \quad (8)$$

由图 1 可以看出,壁面剪切应力随着表观剪切速率的增大而增大;在双对数坐标系中,两者之间呈线性函数关系。这意味着试样的剪切流动服从幂律,即

$$\dot{\gamma}_w = K_a \dot{\gamma}_w^n \quad (9)$$

式中, $K$  和  $n$  为流体稠度和流动行为指数,分

别反映了流体的粘性和非牛顿性。

应用线性回归分析方法,可求得试样在试验条件下的  $K$  和  $n$  值,结果示于表 2。

表 2 试样的  $K$  和  $n$  值

试样	$K/(\text{kPa}\cdot\text{s})$	$n$	线性相关 因数 $R$
67.170 7	0.253 7	0.993 23	
100.023 2	0.279 9	0.959 79	
123.336 0	0.294 1	0.973 55	

从图 1 和表 2 可以看出,试样 的粘性最差,试样 次之,而试样 最好。就非牛顿性而言,结果则相反。不过,3 种试样的  $n$  值相差不大。

根据试样的非牛顿性,可对表观剪切速率作非牛顿校正(或称 Rabinowitch 修正),即真实的壁面剪切速率可由下式确定:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{(3n+1)}{4n} \dot{\gamma}_a \quad (10)$$

而真实的剪切粘度( $\eta_w$ )可定义为:

$$\eta_w = \tau_w / \dot{\gamma}_w \quad (11)$$

3 种试样于  $90^\circ$  下经长口模挤出时的  $\eta_w$ - $\dot{\gamma}_w$  关系曲线见图 2。

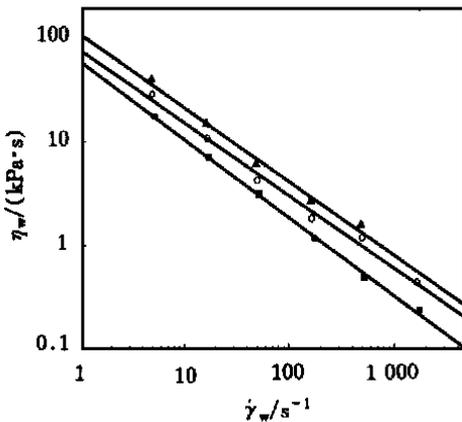


图 2 试样的粘度曲线

注同图 1

在双对数坐标系中,  $\eta_w$  随着  $\dot{\gamma}_w$  的增大而呈线性函数形式减小。在相同的剪切速率下,洞口胶的  $\eta_w$  值最小,缓冲胶次之,翻轮胎面胶最大。

由于缓冲胶和翻轮胎面胶分别填充 30 和 56 份炭黑,填料粒子表面上有活性中心参与形成交联键,阻碍了流体层之间的相对滑动,能量

的粘性耗散随之增加,导致剪切粘度相应地增大。

对于无机刚性粒子填充聚合物,有关粘度与填料体积分数之间的关系已被广泛而深入地探讨过,并提出过各种形式的表达式。

一般,相对剪切粘度  $R$  ( $R = \tau_c / \tau_m$ ,  $\tau_c$  和  $\tau_m$  分别为复合材料和基体材料的剪切粘度)可用下式表达:

$$R = f(d, f) \quad (12)$$

式中,  $d$  表征粒子的尺寸特征,  $f$  是填料的体积分数。

### 2.3 试样入口压力降

由于短毛细管口模的长径比非常小,故所测量的压力降可近似地视为试样挤出过程中的入口压力降。3 种试样在  $90^\circ$  下的  $P_c$ - $\dot{\gamma}_a$  关系曲线见图 3。

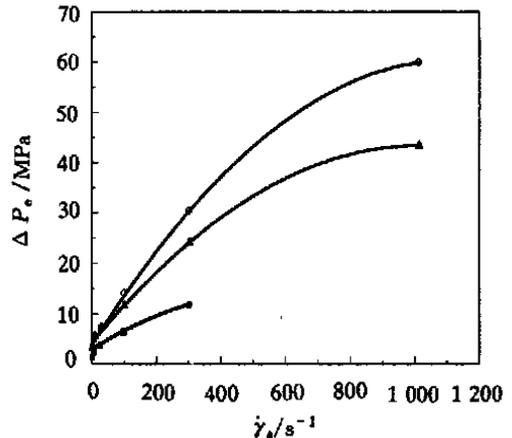


图 3 试样的  $P_c$ - $\dot{\gamma}_a$  关系曲线

注同图 1

从图 3 可以看出,随着  $\dot{\gamma}_a$  的增大,  $P_c$  呈非线性函数形式增大。在相同的挤出条件下,缓冲胶的  $P_c$  值最大,翻轮胎面胶次之,洞口胶最小。

由于该仪器的流道收缩比高达 12.2,故试样的入口收敛流动主要为拉伸流动。因此,试样的入口压力降可视作贮存于流体的拉伸弹性形变能的贡献。

对于填充剂补强胶料,填料粒子与弹性体之间形成交联键,提高了胶料的内聚强度,使胶料在收敛流动的拉伸弹性形变能的耗散与贮存相应提高,导致入口压力降随之增大。

### 2.4 试样口模膨胀比

3种试样材料在90 °C下经长口模挤出时的  $B-\dot{\gamma}_a$  的关系曲线见图4。

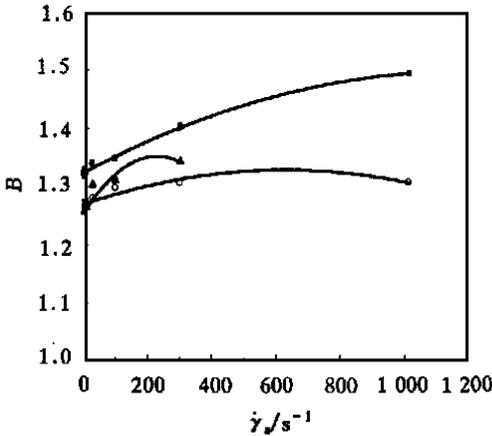


图4 试样的  $B-\dot{\gamma}_a$  关系曲线

注同图1

从图4可以看出,随着性函数形式增大,但增幅相对较小。在相同的挤出条件下,洞口胶的  $B$  值最大,翻轮胎面胶次之,缓冲胶最小,这与图3所示的结果恰好相反。

试样材料流经长口模时,入口区流动所形成的拉伸弹性形变基本上得到恢复,口模内的流动属于稳态剪切流动,故试样的挤出物膨胀主要是剪切弹性形变恢复的贡献。

对于填充剂补强胶料,在加工过程中,填料粒子表面起到自由基受体作用,有熔结成链状或串状聚结体的趋势,形成胶料特殊结构。这些结构除使胶料的粘性提高外,还将胶料的弹性复原性减小,导致口模膨胀程度下降。

比较图3和4所示的测量结果可知,缓冲胶胶料的拉伸弹性特性较为显著,故在设计机头流道时应予注意,如设计适当的口模入口角和口模长度等;而洞口胶胶料的剪切弹性特性则相对突出,在设计模具时应加以充分考虑。

### 2.5 剪切弹性模量的预测

将图4所示的挤出膨胀比测量数据代入式(7),可估算出试样材料在试验条件下的剪切弹性模量,结果如图5所示。

从图5可以看出,  $G$  随着  $\dot{\gamma}_w$  的增大而增

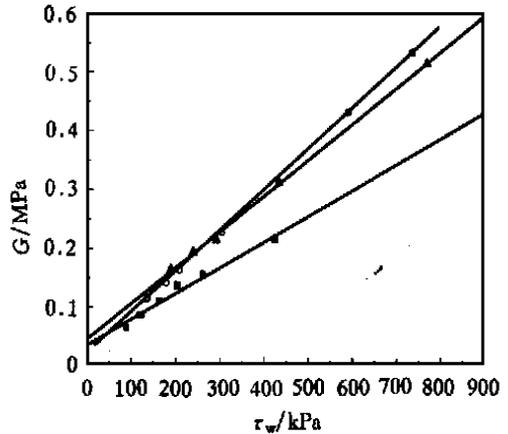


图5 试样的  $G-\dot{\gamma}_w$  关系曲线

注同图1

大,两者之间大致呈线性函数关系,即

$$G = \alpha_1 + \alpha_2 \dot{\gamma}_w \quad (13)$$

式中,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  是待定常数。

应用线性回归分析方法可确定试样在试验条件下的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  值,结果列于表3。

表3 试样的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  值

试样	$\alpha_1$ / MPa	$\alpha_2$	线性相关 因数
	0.034 56	0.000 44	0.987 26
	0.015 18	0.000 70	0.999 94
	0.044 49	0.000 61	0.999 33

从表3可以看出,缓冲胶和翻轮胎面胶胶料的  $G$  对  $\dot{\gamma}_w$  相对地敏感,而洞口胶胶料的  $G$  对  $\dot{\gamma}_w$  的依赖性则较弱。此外,线性相关因数均大于0.98,表明式(13)描述的  $G$  与  $\dot{\gamma}_w$  关系是可行的。从图5还可以看出,试样的  $G$  值范围基本为0.05~0.55 MPa,这与文献值<sup>[10]</sup>相当接近。

### 3 结论

(1)在温度为90 °C和表观剪切速率为1~10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>的挤出条件下,3种胶料的剪切流动均服从幂律。其中,洞口胶的粘度最小,而其余两种胶料的粘性特性则较为接近。

(2)试样的  $P_e$  和  $B$  均随着  $\dot{\gamma}_a$  的增大而呈非线性函数形式增大。在相同的试验条件下,缓冲胶的  $P_e$  最大,翻轮胎面胶次之,洞口胶最小;而洞口胶的  $B$  值最大,缓冲胶最小。

这反映出各试样的拉伸弹性和剪切弹性的差异。

(3)在先前工作的基础上,提出估算混炼胶挤出流动中剪切弹性模量的方程式,并预测了试样的  $G$  值。结果表明,  $G$  与  $w$  呈线性函数关系,且预测的  $G$  值与文献报道值相当接近。

### 参考文献:

- [1] Singh M, Batchelor J, Freakley P K. A model for the viscosity of carbon black filled rubb. compounds[J]. *Plast. Rubb. Process. Appl.*, 1989, 11(3):175-177.
- [2] Kannabiran R. Correlation between end correction and extrudate swell for some raw elastomers and black-filled rubber compounds[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1984, 57(5):1 001-1 011.
- [3] Sinha D, Kole S, Banerjee S, *et al.* Dependence of flow behaviour on carbon black distribution in polyblend systems [J]. *Rheologica Acta*, 1986, 25(5):507-512.

- [4] 郑融. 毛细管进出口流动中聚合物熔体粘弹行为的唯象研究[D]. 广州:华南工学院,1984.
- [5] 谭志明. 毛细管挤出过程中参变量与橡胶流变性能的相关性研究[D]. 广州:华南工学院,1984.
- [6] Han C D. *Rheology in polymer processing*[M]. New York: Academic Press,1976. 93.
- [7] Liang J Z, Sun X L, Tang G J. Research on pressure drop of the flow of polymer melt through conical dies [A]. *China-Japan International Conference on Rheology* [C]. Beijing: Peking University Press,1991. 190-192.
- [8] Han C D. *Rheology in polymer processing*[M]. New York: Academic Press,1976. 114.
- [9] Liang J Z. Predictions of primary normal stress difference from extrudate swell for rubber compound[J]. *Plast. Rubb. Compos. Process. Appl.*, 1996, 25(5):257-259.
- [10] 沃斯特罗克努托夫 E, 诺维科夫 M, 诺维科夫, 等. 生胶和混炼胶的加工 [M]. 周彦豪, 陈伦纪, 李美霞, 等译. 北京:化学工业出版社,1985. 343.

第11届全国轮胎技术研讨会论文

## Analysis for viscoelasticity in extrusion flow of retread tire compounds

LIANG Ji-zhao

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The viscoelastic behaviour and mechanism in capillary extrusion flow of three retread tire compounds (cavity stock, buffer stock and retread stock) were investigated. The results showed that under the operation conditions with the temperature of 90 and the apparent shear rate ( $\dot{\gamma}_a$ ) of  $1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ , the shear flows of all three samples obeyed the power law and their non-Newtonian index values were close to each other; the entry pressure drop ( $P_e$ ) and the die swell ratio ( $B$ ) increased nonlinearly with the increase of  $\dot{\gamma}_a$ ; the  $B$  value for cavity stock was the highest, and that for buffer stock was the lowest, but it was contrary in terms of  $P_e$ ; and the shear modulus ( $G$ ) of the samples estimated by means of a die swell equation were the linear functions of the wall shear stresses, and close to those reported in previous literatures.

**Key words:** rubber compound; viscoelasticity; extrusion flow

### 轮胎行业 2000 年增产增收不盈利

中图分类号:F403.8;TQ336.1 文献标识码:D

轮胎分会统计的 58 家轮胎生产企业 2000 年轮胎产量增长较快,销售收入有所提高,而利润总额却出现赤字。

2000 年综合外胎产量和产值分别增长 11.7% 和 12.8%,其中子午线轮胎增幅达

28.9%,子午化率较上年增长 5.6%。轮胎出口保持强势,实物交货量和交货值分别增长 38.1% 和 38.4%,占综合轮胎产量的 31%,出口比例比上年增加约 6%。轮胎销售收入增长 12%,轮胎销售率上升 0.37%,而实现利润总额却出现赤字,为 -4.95 亿元。

(本刊讯)