

胎面胶料挤出过程中弹性参数的估算

梁基照

(华南理工大学化工机械系 510641)

摘要 讨论聚合物挤出流动中的弹性行为及产生机理。在前人工作的基础上,提出计算弹性应变能和剪切弹性模量的公式,并将胎面胶料在毛细管流变仪中的测量数据与文献报道的模型进行了比较。

关键词 聚合物,弹性应变能,剪切弹性模量,毛细管流变仪

混炼胶是典型的粘弹性材料,在挤出流动中常呈现复杂的流变行为,包括粘性行为(如剪切稀化)和弹性行为(如口型膨胀、不稳定流动或熔体破裂)。由于后者直接关系到材料的加工性能和制品尺寸的稳定性,因而弹性特性往往显得分外重要。

聚合物流体挤出流动中的弹性行为(力学响应)同样是一种应力松弛过程,它在很大程度上取决于流体内弹性应变能的贮存和释放。松弛时间是表征流体应力松弛过程快慢的重要参数,它涉及到流体粘度和弹性剪切模量的测定。由此可见,弹性应变能和剪切模量是表征聚合物流体(尤其是熔体)弹性行为的两个重要参数,而如何简便地确定这两个弹性参数就成为解决定量描述弹性行为问题的关键。

1 理论分析

由于毛细管挤出流动与挤出机圆口型挤出过程极为相似,因此本文着重研究胶料于毛细管流动中的弹性行为。理论分析基于下述假设条件:(1)流动是等温稳态过程,流体是不可压缩的;(2)胶料的剪切应力与剪切应变的关系服从虎克定律;(3)忽略重力和表面张力对流动的影响。

1.1 弹性应变能 W 的确定

胶料在毛细管挤出过程中,产生可逆和不可逆的拉伸和剪切形变,贮存和耗散一定的弹性应变能,导致明显的压力损失。若假定

物料所贮存的弹性应变能与应力和应变成正比,则单位长度挤出物所贮存的弹性应变能 W 可由下式表示^[1]:

$$W = C\gamma_m\tau_m \quad (1)$$

式中 τ_m ——最大的剪切应力;

γ_m ——相应的最大可回复剪切应变;

C ——与材料粘弹性有关的常数。

对于主伸长比为 x_1, x_2 和 x_3 的弹性体,其弹性应变能为^[2]:

$$W = G(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - 3)/2 \quad (2)$$

式中 G ——剪切弹性模量。

由假设条件(1)知,胶料离模前后的体积不变,于是有

$$x_1 = B^{-2}, x_2 = x_3 = B \quad (3)$$

式中 $B = D_e/D$, 称为挤出胀大比。其中 D_e 为挤出物直径; D 为口型直径。

将式(3)代入式(2),可得弹性应变能的另一表达式:

$$W = G(B^{-4} + 2B^2 - 3)/2 \quad (4)$$

上式描述了弹性应变能与剪切弹性模量和挤出胀大比之间的关系。通常, B 较容易测定,因此,若确定相应的 G ,则应用上式可方便计算出 W 。

1.2 可回复剪切应变 γ_m 的确定

由式(1)和(4),可得

$$C\gamma_m\tau_m = G(B^{-4} + 2B^2 - 3)/2 \quad (5)$$

根据假设条件(2),上式可改写成

$$\gamma_m = \sqrt{(B^{-4} + 2B^2 - 3)/2C} \quad (6)$$

显然,要确定 γ_m ,必须先计算 C 。

1.3 C 的确定

如前所述, C 是与材料粘弹性有关的常数, W 是应力和应变的函数,它们均强烈地依赖于所施加力的作用时间和速度。若设单位时间内挤出物所贮存的弹性应变能为 ω ,则 ω 可由下式表示:

$$\omega = \int_0^R 2\pi r V(r) \left[\int_0^\gamma \tau d\gamma_e \right] dr \quad (7)$$

式中 R ——毛细管半径;

r ——管内任意点到轴线的距离;

$V(r)$ ——速度分布;

γ 和 γ_e ——可回复剪切应变参变量;

τ ——剪切应力, $\tau = \tau_m r/R$ 。

由幂律模型及假设条件(1)和(3),可写出胶料于管内的速度分布公式

$$V(r) = \frac{3n+1}{n+1} V_{av} (1 - \lambda \frac{r}{R}) \quad (8)$$

式中 n ——幂律指数;

V_{av} ——平均流速;

$\lambda = r/R$ 。

把上式代入式(7),并根据假设条件(2)和积分式(7),整理后得

$$\omega = \frac{3n+1}{4(5n+1)} QG \gamma_m^2 \quad (9)$$

式中 $Q = \pi R^2 V_{av}$,称为体积流率。于是上式亦可写成

$$W = \omega/Q = \frac{3n+1}{4(5n+1)} \tau_m \gamma_m \quad (10)$$

对比式(1),我们有

$$C = \frac{3n+1}{4(5n+1)} \quad (11)$$

1.4 G 的确定

把式(11)代入式(6),可得 γ_m 的最终表达式

$$\gamma_m = \sqrt{\frac{2(5n+1)}{3n+1} (B^{-4} + 2B^2 - 3)} \quad (12)$$

再由虎克定律, $\tau_m = G\gamma_m$,我们有

$$G = \tau_m / \sqrt{\frac{2(5n+1)}{3n+1} (B^{-4} + 2B^2 - 3)} \quad (13)$$

2 结果与讨论

2.1 实验测量数据

本文采用文献^[4,5]发表的混炼胶毛细管挤出实验测量数据。表1列出了试样流变特征参数的测量值。表中, $\dot{\gamma}_w$ 是经过非牛顿校正过的壁面处剪切速率, η_a 是试样的表观剪切粘度。试样是胎面胶,主要组成包括烟片胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、炭黑以及一些配合剂。实验仪器是 Instron-3211 型毛细管流变仪,毛细管直径 $D=1.214\text{mm}$,长径比 $L/D=40$,料筒温度为 90°C 。

表1 试样的流变特性参数

$\dot{\gamma}_w, \text{s}^{-1}$	τ_m, kPa	$\eta_a, \text{kPa} \cdot \text{s}$	n	B
21.22	240	11.30	0.186	1.264
53.13	293	5.52	0.251	1.303
135.20	434	3.21	0.428	1.311
351.80	770	2.19	0.615	1.343

2.2 弹性参数的估算

将表1中列出的实验测量数据代入式(10),(12)和(13),可分别求得试样于实验条件下的 $W, \dot{\gamma}_m$ 和 G 的计算值。再由特征松弛时间 t_R 的定义式

$$t_R = \eta_a / G \quad (14)$$

计算试样的 t_R 。计算结果列于表2。

表2 试样弹性特性参数计算值

$\dot{\gamma}_w, \text{s}^{-1}$	γ_m	G, kPa	W, kPa	t_R, s
21.22	1.206	198.99	58.413	0.0568
53.13	1.382	209.82	78.696	0.0263
135.20	1.461	297.06	115.305	0.0108
351.80	1.619	475.65	217.587	0.0046

从表2可以看出,随着 $\dot{\gamma}_w$ 的增大,试样的 γ_m, G, W 值随之增大,而 t_R 却随之减小。这是因为,随着 $\dot{\gamma}_w$ 的增大,流动场中的剪切作用增强,大分子链的伸展取向及变形随之增加,使得胶料内贮存的应变能增大(B 值增大)。另一方面, η_a 随着 $\dot{\gamma}_w$ 的增大而减小,呈现出剪切稀化特征(参见表1),从而导致 t_R 值迅速减小。比较而言, G 值随 $\dot{\gamma}_w$ 增大的幅

度小于 W , 这是由于 τ_m 和 γ_m 均随 $\dot{\gamma}_w$ 增加而增大之故。

2.3 比较和讨论

公式(10), (12)和(13)分别描述了弹性应变能、可回复剪切应变和剪切弹性模量与聚合物熔体流变特性参数 n, B 和 τ_m 之间的简单函数关系。应用毛细管流变仪, 可方便地测量这些流变特性参数, 进而大致确定相应的弹性特性参数。

Sinha 等人^[3]和 Kumar 及其同事^[6]应用上述方法, 先后导出类似的关于 W, γ_m 和 G 的表达式。例如, 关于 G , 分别为:

$$G = \tau_m / \sqrt{\frac{2(5n+1)}{3n+1}(B^4 + 2B^{-2} - 3)} \quad (15)$$

$$\text{和 } G = \tau_m / \sqrt{\frac{2(n+1)}{3n+1}(B^{-4} + 2B^2 - 3)} \quad (16)$$

将上述两式与式(13)加以比较, 不难发现, 式(13)与(15)之间的差异在于 B 的幂形式, 而与式(16)的差异则在于 C 的表达形式。为便于观察和分析, 现将试样的实验测量数据分别代入式(15)和(16), 计算 G 值, 并与式(13)的计算值进行比较, 结果如表 3 所示。从表中可见, 应用式(13)计算的试样的 G 值, 介于式(15)和(16)之间。此外, 当 $\dot{\gamma}_w$ 值较低时, 式(15)所计算的 G 值几乎不随 $\dot{\gamma}_w$ 的增大而增大, 而式(16)所计算的 G 值则随 $\dot{\gamma}_w$ 的增大而明显增大。

3 结论

聚物流体在挤出流动中的弹性行为,

表 3 试样 G 计算值的比较

$\dot{\gamma}_w, s^{-1}$	G, kPa		
	式(13)	式(15)	式(16)
21.22	198.99	170.00	253.88
53.13	209.82	178.98	276.52
135.20	297.06	247.55	440.60
351.80	475.65	389.80	755.71

在很大程度上取决于流体内弹性应变能的贮存和释放的快慢。对于橡胶一类的弹性体, 应用弹性应变能和剪切弹性模量来表征其于挤出流动中的弹性行为, 尤为合适。

挤出物胀大同样是聚物流体挤出过程中弹性行为的重要表现。本文提出一些描述弹性应变能、剪切弹性模量和可回复剪切应变与挤出胀大比及其它流变参数的关系式, 便于工程上的应用。

参考文献

- 1 Vinogradov G V and Malkin A Ya. Rheology of polymer. Moscow: Mir Publishers, 1979: 106
- 2 Treloar L R G. The Physics of rubber elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975: 60
- 3 Sinha D. Kole S *et al.* Dependence of flow behaviour on carbon black distribution in polyblend systems. Rheol. Acta, 1986; 25: 507
- 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. 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. 华南工学院, 1984
- 6 Kumar N R. Bhowmick A K *et al.* Viscous and elastic effects during processing of gum and filled natural rubber. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1992; 45 (7): 513

收稿日期 1994-02-21

Estimation of Elastic Parameters of Tread during Extrusion

Liang Jizhao

(South China University of Science and Technology 510641)

Abstract The elastic behaviour and mechanism of polymers in flow during extrusion

涡轮膨胀空气制冷在胶粉生产中的应用及其前景

王鸿福

(山东省高密县再生胶厂 261500)

摘要 涡轮膨胀空气制冷应用于胶粉生产,成本大大低于液氮制冷,发展了废橡胶的利用。介绍了其工艺参数的确定和工艺流程原理。

关键词 涡轮膨胀空气制冷,胶粉生产

我国是一个废橡胶资源丰富的国家,而在废橡胶利用方面主要是靠生产再生胶。虽然我国再生胶产量已超过 20 万 t,居世界首位,但废橡胶的利用率不过 10%左右,同时有些废橡胶使用目前的再生胶生产工艺难以达到再生的目的而无法利用。

进入 70 年代以来,美国、欧洲、日本等工业发达国家在废橡胶应用方面逐步淘汰再生胶生产而转向胶粉的开发和应用,并取得了长足的进展。胶粉生产工艺有多种,从生产温度方面分,一是常温粉碎,二是冷冻粉碎。常温粉碎通常只能生产 40 目以下(粒径大于 $450\mu\text{m}$)的胶粉。而 50 目以上(粒径小于 $355\mu\text{m}$)的微细胶粉基本上都是以液氮为介质冷冻粉碎制造的,这一工艺方法在国外胶粉制造中已广泛应用。在各工业发达国家,废橡胶不收费,液氮价格低廉,用液氮冷冻工艺制造胶粉是可行的。在我国,因废橡胶是有偿使用,液氮价格昂贵,故不能实现工业化生产。

涡轮膨胀空气制冷技术,早已应用于空气分离等技术领域。我厂与航空工业总公司

第 609 研究所合作,将这一技术应用到废橡胶冷冻粉碎中,制取微细胶粉成功。

1 涡轮膨胀空气制冷在橡胶粉碎中的应用

1.1 工艺参数

我厂冷冻的是废轮胎胎面胶粒(2—18 目),所用生胶胶种及掺用比例虽不尽相同,但基本上是天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶并用,其中顺丁橡胶玻璃化温度最低,为 -90°C 。因此我们确定胶粒冷冻温度为 -90°C ,一次冷冻量为 600kg,空气流量 $1200\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$,输入冷冻室的冷空气温度为 -130°C ,相应的冷冻时间为 3h。

1.2 冷冻工艺流程

工艺参数确定后,又经反复论证,确定空气闭路循环的冷冻工艺流程原理图如附图所示。空压机送出的压缩空气,经干燥器干燥、除水后送入一级换热器,与从二级换热器逆流来的冷空气热交换,吸收冷量,使温度下降后进入二级换热器,与从冷冻室出来的冷空气进行第二次换热,使温度进一步降低后,进入涡轮,经膨胀制冷,使温度降到 -130°C ,送

were discussed. A formula to calculate the elastic strain energy and the shear elasticity was proposed. The data of the tread from the capillary rheometer were compared with those from the model in the published papers.

Keywords polymer, elastic strain energy, shear elasticity, capillary rheometer