

# 混炼胶熔体的挤出膨胀研究

赵良知 唐国俊 郑 融

(华南理工大学 510641)

**摘要** 依据粘弹性熔体流变学理论,采用张量分析方法,研究了混炼胶熔体在挤出过程中的膨胀行为。推导出以剪切形变为主,挤出物膨胀率  $B = \sqrt{3} [(1+S_R^2)^{4/3} - 1]^{1/2} / 2S_R$ ; 以拉伸形变为主,挤出物膨胀率  $B^2 = 3(1+K^2S_R^2)^{1/3} - 6(1+K^2S_R^2)^{-2/3} / 7$ 。在理论上进一步论证收敛拉伸流变是导致混炼胶熔体挤出物膨胀率较大的原因。

**关键词** 混炼胶, 拉伸流变, 应力松弛, 挤出膨胀

在橡胶挤出加工过程中,挤出物的尺寸和断面形状往往与口型不同,如汽车橡胶内胎挤出,胎坯直径大于口型直径;方形或三角形胶条挤出,其口型断面形状绝对不是方形或三角形的,而且口型尺寸比挤出物尺寸小。这种现象称为挤出物膨胀。对于口型断面为圆形的挤出物膨胀,一般用挤出物的直径  $D_e$  与口型直径  $D$  的比值  $B$  来衡量其大小,  $B$  称为挤出物膨胀率,  $B = D_e / D$ 。

对于挤出物膨胀现象,曾有过若干不同的解释。目前比较普遍地认为有两个原因:一是胶料在口型中的剪切流场引起的弹性恢复,即胶料进入口型平直段后,由于剪切应力和法向应力差的作用,产生剪切弹性形变,从而导致挤出物膨胀;二是入口收敛所引起的拉伸形变的弹性恢复,胶料熔体由较大口径进入较小口径时,流动速度逐渐变大,在口型入口处形成收敛流动,产生沿流动方向的速度梯度,使胶料产生拉伸形变。对于前一原因, Vlachopoulos 已经作了较为全面的阐述,一些研究人员从不同的理想化模型出发,提出了一些长径比 ( $L/D$ ) 较大的挤出物膨胀理论方程,但还没有公认的十分满意的结果。对于后一原因,不少研究人员做了大量的试验工作,指出收敛流动主要是拉伸流变,其挤出物膨胀主要由拉伸弹性形变所引起。长径比较小的收敛口型挤出物的膨胀率远大于长径

比较大的膨胀率。在理论研究方面,只有 D. Huang 等<sup>[1]</sup>提出过一个收敛口型  $L/D \rightarrow 0$  的挤出物膨胀方程。

本文在前人研究工作的基础上,依据粘弹性熔体流变学理论,应用张量分析方法,对混炼胶熔体在毛细管内的挤出膨胀进行了理论和试验的探讨。

## 1 理论基础

描述可形变运动,采用固定空间坐标系和嵌入移动体坐标系(或称随流坐标系)。在固定的空间坐标系上,定义 3 个基向量  $\vec{e}_i (i=1, 2, 3)$ , 称为协变基向量。协变基向量  $\vec{e}_i (i=1, 2, 3)$  与笛卡儿直角坐标系的正交标准基向量  $\vec{i}_i (i=1, 2, 3)$  有如下关系:

在柱面坐标系中

$$\begin{aligned} \vec{e}_1 &= \cos\theta \vec{i}_1 + \sin\theta \vec{i}_2 \\ \vec{e}_2 &= -r \sin\theta \vec{i}_1 + r \cos\theta \vec{i}_2 \\ \vec{e}_3 &= \vec{i}_3 \end{aligned} \quad (1)$$

在球坐标系中

$$\begin{aligned} \vec{e}_1 &= \sin\theta \cos\phi \vec{i}_1 + \sin\theta \sin\phi \vec{i}_2 + \cos\theta \vec{i}_3 \\ \vec{e}_2 &= r \cos\theta \cos\phi \vec{i}_1 + r \cos\theta \sin\phi \vec{i}_2 - r \sin\theta \vec{i}_3 \\ \vec{e}_3 &= -r \sin\theta \sin\phi \vec{i}_1 + r \sin\theta \cos\phi \vec{i}_2 \end{aligned} \quad (2)$$

引入协变度量张量

$$g_{ij} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (3)$$

从逆变基向量  $\vec{e}^i (i=1, 2, 3)$  得到逆变度量张

量为

$$g^{ij} = \vec{e}^i \cdot \vec{e}^j \quad (4)$$

并有度量张量的如下性质:

$$g^{ik}g_{kj} = \delta^i_j \quad (5)$$

$$\det g_{ij} = |\vec{e}_1 \cdot (\vec{e}_2 \times \vec{e}_3)|^2 = V^2 \quad (6)$$

$$\det g^{ij} = V^{-2} \quad (7)$$

式中  $\det$ ——行列式符号;

$V$ ——以 3 个协变基向量  $\vec{e}_i$  为棱边所构成的平行六面体的体积。

与固定坐标系不同,嵌入移动体的随流坐标系  $\xi^i (i=1,2,3)$ ,其受到与物体一样的变形,与平移或旋转的局部速率无关。引入随流坐标系的协变基向量  $\vec{g}_i$  和逆变基向量  $\vec{g}^i$ , 可得到随流协变度量张量  $\nu_{ij} = \vec{g}_i \cdot \vec{g}_j$  和随流逆变度量张量为  $\nu^{ij} = \vec{g}^i \cdot \vec{g}^j$ 。这时随流坐标系的协变度量张量与固定坐标系的协变度量张量的变换关系为:

$$\nu_{ij}(\xi \cdot t) = \frac{\partial x^k}{\partial \xi^i} \frac{\partial x^l}{\partial \xi^j} g_{kl}(x) \quad (8)$$

同理,有

$$\nu^{ij}(\xi \cdot t) = \frac{\partial \xi^i}{\partial x^k} \frac{\partial \xi^j}{\partial x^l} g^{kl}(x) \quad (9)$$

式中 柱面坐标:  $x^1 = z \quad x^2 = r \quad x^3 = \theta$

球坐标:  $x^1 = r \quad x^2 = \theta \quad x^3 = \varphi$

## 2 挤出过程的运动学描述和理论公式

在混炼胶熔体流变的分析中,由于是轴对称,因此以模口截面的圆心为原点,建立固定空间坐标系。这时,随流基向量  $\vec{g}_i$  所确定的材料元,在时间  $-\infty < t' < t_R$  内处于流动场中,经流动变形后,在时刻  $t_R$  元后离开模口,离开模口瞬时即发生回弹形变。选择随流坐标系  $\xi^i$  在材料元即将离模时刻(记为  $t_R^-$ )恰好与固定坐标系重合,这时,基向量  $\vec{e}_i$  是标准正交的,在时刻  $t' \leq t_R^-$ ,随流坐标与固定空间坐标的关系为:

$$\begin{aligned} \text{柱面坐标} \quad \xi^1 &= z + (t_R - t')\nu_z(r) \\ \xi^2 &= r \quad \xi^3 = \theta \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{球坐标} \quad \xi^1 = r + (t_R - t')\nu_r(r)$$

$$\xi^2 = \theta \quad \xi^3 = \varphi \quad (11)$$

根据混炼胶熔体在圆管内剪切流动和在锥形口形收敛拉伸流动的假设,得出:

大长径比毛细管挤出物膨胀公式( $L/D \rightarrow \infty$ )

$$B = \sqrt{3} [(1 + S_R^2)^{4/3} - 1]^{1/2} / 2S_R \quad (12)$$

锥形收敛口型挤出物膨胀公式( $L/D \rightarrow 0$ )

$$B^2 = 3(1 + K^2 S_R^2)^{1/3} - 6(1 + K^2 S_R^2)^{-2/3} / 7 \quad (13)$$

式中  $B$ ——挤出物的膨胀率;

$S_R$ ——胶料可恢复剪切应变;

$K$ ——胶料入口收敛流变参数,由下式定义。

$$K = [2n / (3n + 1)] \text{tg} \alpha_0 \quad (14)$$

式中  $n$ ——材料的非牛顿指数;

$\alpha_0$ ——胶料入口收敛流变的自然收敛半角。

## 3 试验结果与讨论

使用毛细管流变仪,选择长径比( $L/D$ )分别为 2,5,10,15 和 20 的一组毛细管,观察混炼胶在不同速率下的挤出膨胀现象,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出挤出物膨胀与毛细管长径比的相关性:在一定温度和挤出速率下,挤出物膨胀率  $B$  随长径比  $L/D$  的增大而逐渐减小,在  $L/D$  进一步增大时, $B$  值趋于恒定。

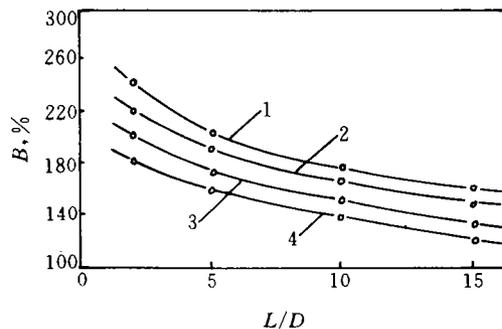


图 1 不同剪切速率下挤出物膨胀率  $B$  与毛细管  $L/D$  的关系

剪切速率  $\dot{\gamma}_w (\text{s}^{-1})$ : 1—600; 2—450; 3—300; 4—200  
 $D = 1.00 \text{mm}$ ;  $T = 90^\circ \text{C}$ ; 入口角为  $90^\circ$

图 2 示出了  $L/D \approx 0$  和  $L/D = 40$  的毛细管挤出物膨胀率与剪切速率的关系。从图 2 可以看出,长径比  $L/D \approx 0$  时的  $B$  值远大于  $L/D = 40$  的  $B$  值。

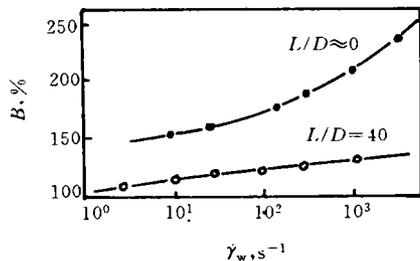


图 2  $L/D \approx 0$  与  $L/D = 40$  的挤出物膨胀率  $B$  比较  
 $T = 90^\circ\text{C}$ ; 入口角为  $90^\circ$

从上述试验结果可以看出,当  $L/D \approx 0$  时,  $B$  值较大;  $L/D$  在较小值范围内,  $B$  值比  $L/D \approx 0$  的小; 随着  $L/D$  逐渐增大,  $B$  值下降较多; 当  $L/D$  增大到一定程度时,  $B$  值下降趋于缓慢。

图 3 是笔者推导的公式(12)与(13)的比较。从图 3 可以看出,公式(13)的  $B$  值远大于公式(12)的  $B$  值。原因是,公式(13)以拉伸形变为主,混炼胶熔体在收敛流场中受到拉伸形变,产生强烈的弹性效应,导致挤出物的膨胀率较大;公式(12)以剪切形变为主,熔体主要受到剪切流场的作用而产生较弱的弹性形变,表现为挤出物膨胀率较小。这与试验观察的结果相一致。

#### 4 结语

从上述试验结果与理论推导可见,混炼胶熔体通过收敛口型时,由于拉伸流变,导致挤出物膨胀率较大;熔体进入毛细管后,挤出

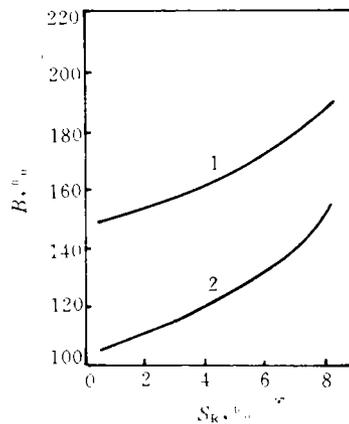


图 3 理论方程挤出物膨胀率  $B$  的比较  
1—公式(13); 2—公式(12)

物膨胀率取决于物料在毛细管中的停留时间,  $L/D$  小,胶料停留的时间短,入口效应引起的弹性形变在毛细管内得到部分松弛,挤出物膨胀率相对较大;随着  $L/D$  的增大,混炼胶熔体因入口效应引起的弹性形变在毛细管内得到充分恢复,此时主要是剪切流变引起的较弱的弹性形变,表现为挤出物膨胀率较小,且衰减缓慢而趋于平稳。

研究表明,公式(13)在理论上进一步论证了收敛拉伸流变使混炼胶熔体在入口处产生强烈的弹性形变,导致挤出物膨胀率较大。

#### 参考文献

- 1 Huang D *et al.* Experimental and theoretical investigation of extrudate swell of polymer melts from small length/cross-section ratio slit and capillary dies. *Polymer Engineering and Science*, 1980; 20(3): 182—189

收稿日期 1996-02-26

## Die Swell of Melted Compound in Extrusion

Zhao Liangzhi, Tang Guojun and Zheng Rong

(South China University of Science and Technology 510641)

**Abstract** Based on the rheological theory of viscoelastic melt, a study was made of the die

# 浇注型端羟基聚丁二烯聚氨酯弹性体的合成及性能研究

郝立新 朱少庆 张虹 苏桂臣 李德和

(青岛化工学院 266042)

**摘要** 采用不同分子量的端羟基聚丁二烯(HTPB)和甲苯二异氰酸酯为主要原料合成预聚物,以N,N-二(2-羟丙基)苯胺为扩链剂制备了浇注型聚氨酯弹性体,并着重研究了预聚体中游离异氰酸酯基含量、扩链剂用量、HTPB分子量以及不同分子量HTPB并用和扩链剂并用对弹性体力学性能的影响,还对弹性体的结构与形态进行了初步分析和探讨。结果表明,预聚体中游离异氰酸酯基含量为9.0%时,拉伸强度最大,且综合性能最佳;扩链系数为0.89时,拉伸强度、定伸应力、硬度出现最大值;HTPB分子量增大,弹性体力学性能有下降趋势,不同分子量HTPB并用时分子量大的HTPB增多,力学性能下降;当HTPB  $\bar{M}_n=3100$ ,游离异氰酸酯基含量为9.0%,扩链系数为0.89时,弹性体综合性能最佳。电子显微镜照片显示HTPB型聚氨酯有微相分离,且软硬链段分布不规整。

**关键词** 浇注型聚氨酯弹性体,端羟基聚丁二烯,扩链剂,力学性能

聚氨酯橡胶是由二元醇、二异氰酸酯和扩链剂在催化剂存在下反应的产物。从它的加工方法上分,可分为混炼型、浇注型、热塑型3种,其中浇注型聚氨酯橡胶又称为液体聚氨酯橡胶<sup>[1]</sup>。近年来由于聚氨酯浇注轮胎的出现<sup>[2]</sup>,使浇注型聚氨酯橡胶有着不可估量的前景。寻找它的最佳配方便成为主要的研究课题。

为了研制适用于聚氨酯浇注轮胎的胶料,我们以端羟基聚丁二烯(HTPB)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、N,N-二(2-羟丙基)苯胺(Isonol C-100)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)等为原料合成浇注型聚氨酯弹性体,研究了预聚体中游离异氰酸酯基含量、扩链剂用量以及不同分子量HTPB的并用、扩链剂并用等对聚氨酯弹性体的物理机械性能的影响。

浇注型聚氨酯橡胶的合成分为一步法和两步法,两步法即预聚体法。由于一步法制得的聚氨酯弹性体物理机械性能一般很差<sup>[3,4]</sup>,因此本研究均采用两步法。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

HTPB,数均分子量 $\bar{M}_n$ 分别为1800,2100,3100和4470,官能度分别为2.18,2.39和2.24,洛阳黎明化工研究院产品;TDI,异构比2,4/2,6=80/20,美国产;Isonol C-100,洛阳黎明化工研究院产品;三羟甲基丙烷(TMP),上海试剂一厂产品;DBTDL,北京化工三厂产品。

### 1.2 主要仪器设备

预聚物合成及扩链采用实验室玻璃仪器进行。浇注硫化采用上海第一橡胶机械厂

swell of the melted compound in extrusion using tension analysis. The extrudate swell equations were derived:  $B = \sqrt{3} [(1 + S_R^2)^{4/3} - 1]^{1/2} / 2S_R (L/D \rightarrow \infty)$ ,  $B^2 = 3(1 + K^2 S_R^2)^{1/3} - 6(1 + K^2 S_R^2)^{-2/3} / 7 (L/D \rightarrow 0)$ . It was confirmed theoretically that the convergent tension rheology was the main mechanism resulting in the higher die swell.

**Keywords** compound, tension rheology, stress relaxation, die swell