

研究简报

线型与支化聚烯烃熔体高速挤出时的不稳定扰动源^{*}吴其晔¹, 李 鹏, 慕晶霞, 范海军, 张 娜, 王 新

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要: 采用恒速型双毛细管流变仪对比研究线型与支化聚烯烃熔体在高速流场中的流动曲线、挤出畸变、挤出压力变化及粘弹性的特征, 分析讨论了引发熔体不稳定流动的扰动源位置及扰动性质。结果表明, 高速流场中的扰动源有: 口模入口区的扰动、口模壁处的扰动、口模出口区的扰动。支化聚合物易受入口区的扰动干扰, 造成挤出物无规破裂; 线型聚合物易受口模壁处的扰动干扰, 造成挤出压力振荡和挤出物有规畸变; 鲨鱼皮畸变主要由于口模出口区的振荡扰动造成。

关键词: 聚烯烃熔体; 毛细管流变仪; 不稳定流动; 扰动源

引言

聚合物熔体挤出过程中, 当挤出速率超过某一临界速率, 挤出物表面发生畸变。畸变类型很复杂, 粗分可分为有规畸变、无规畸变、粉碎性熔体破裂等。为了认识和控制挤出畸变, 人们进行了广泛研究^[1~4]。与常年来混乱的报道不同, 目前一个比较清晰的关于挤出流动不稳定性和熔体破裂的分子机理和界面机理已经形成^[5]。挤出畸变的原因可归结为熔体在口模入口区、出口区及熔体/口模壁界面处的吸附状态、拉伸流动、分子链的取向与缠结状态的变化。但是聚合物种类繁多, 挤出畸变的表现复杂, 科学地将其分门别类地归纳梳理十分必要。同时在机理研究中, 探究不同种类的熔体发生不稳定流动的起源——即探究扰动源的位置及扰动性质, 对于深刻理解这一复杂现象, 掌握其内在规律, 进而抑制和利用该现象具有重要意义。

1 线型和支化聚烯烃熔体流动曲线的差别

采用英国 BOHLIN 公司生产的 RH2000 恒速型双筒毛细管流变仪研究了一批聚烯烃样品的流变性能。样品分两类: 一是以大庆石化公司的高密度聚乙烯 HDPE5000S ($MI = 1.02g \cdot (10min)^{-1}$, $190^\circ C$, $2.16kg$) 为代表的线型聚合物, 包括 LLDPE、PB 等; 二是以齐鲁石化公司的低密度聚乙烯 LDPE2101TN00 ($MI = 0.7268g \cdot (10min)^{-1}$, $190^\circ C$, $2.16kg$) 为代表的支化聚合物, 包括 PS、PP。两类聚合物的流动曲线有很大差别, 见图 1、2。

主要差别有两点, (1) LDPE 的流变曲线是一条典型的假塑性流体流动曲线, 曲线连续发展, 不发生断裂, 即使在发生熔体破裂处 (图中箭头所指) 曲线仍保持连续; 而 HDPE 的流变曲线中部发生明显的断裂, 在断裂区仪器测得熔体压力发生规律性振荡, 挤出物表面交替出现一段较光滑、一段粗糙的特征。挤出速率再提高, 第二段流动曲线又从一个低的剪切应力水平继续发展, 此时剪切应力相当低, 而剪切速率非常大, 与第一段稳定流动区比较, 剪切速率可以大 1—2 个数量级。(2) LDPE 发生熔体破裂的特征为无规则粉碎破裂, 发生破裂的临界剪切速度较低; 而 HDPE 熔体是首先发生有规畸变——随剪切速率提高, 先

基金项目: 国家自然科学基金会资助项目 (Nos. 50390090, 50573037);

作者简介: 吴其晔, 青岛科技大学教授, 博士生导师, 研究方向为高分子物理学, 高分子流变学, E-mail: qywu@public.qd.sd.cn.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

后出现鲨鱼皮畸变、竹节状畸变(伴随发生挤出压力振荡)、螺旋状畸变等。在第二段流动曲线范围内,也可能出现准稳定的第二光滑挤出区。最后在很高剪切速率下,发展为粉碎性无规破裂。

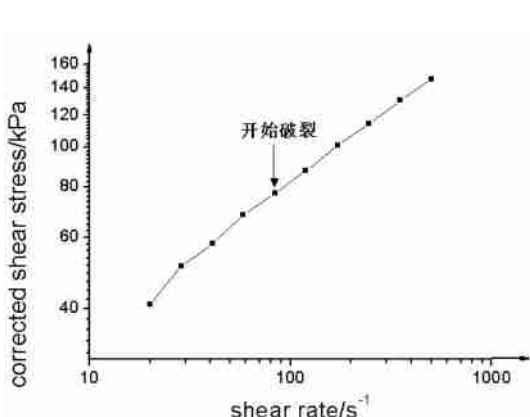


图 1 LDPE2101TN00 在 180℃挤出的流动曲线
Figure 1 The flow curve of LDPE2101TN00 at 180℃
↓ means a gross melt fracture onset

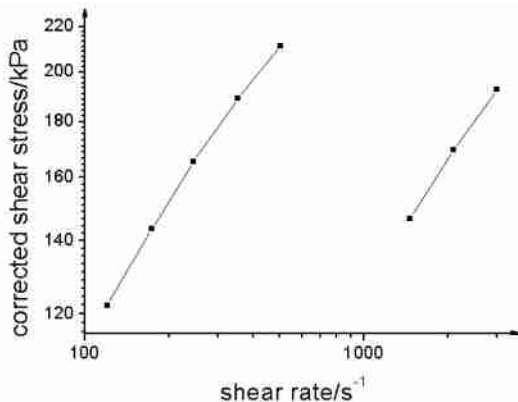


图 2 HDPE5000S 在 180℃挤出的流动曲线
曲线断裂区发生挤出压力振荡
Figure 2 The flow curve of HDPE5000S at 180℃
the curve is broken at middle

流动曲线断裂是 HDPE 类熔体的重要标志性特征,与该类熔体的线型分子链结构,以及熔体与口模壁的界面吸附作用有关。流动曲线断裂,意味着在某个流动阶段熔体/口模壁界面吸附状态发生突变。与之伴随出现的挤出压力振荡和挤出物表面形态的交替变化说明此时熔体/口模壁的界面状态,在吸附与脱吸附、粘界面与滑界面之间交替变化,即发生了动态的界面粘-滑转变。这种界面吸附状态的变化,也意味着该类熔体流动时,应力(形变能)易集中在界面处。当应力集中增大到足以克服熔体与口模壁的吸附力与摩擦力时,界面发生大规模整体粘-滑转变,称整体流动不稳定性(global flow instability)^[9]。

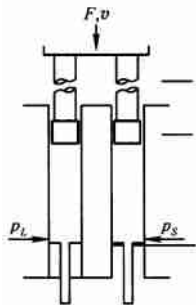


图 3 RH2000 型双毛细管流变仪结构示意图
Figure 3 Sketch map of RH2000 Capillary rheometer

2 线型和支化聚烯烃熔体挤出压力振荡曲线的差别

实验采用的恒速型毛细管流变仪有长短不同两根毛细管,一根长径比 $L/d = 16/l$; 一根为零长毛细管, $L/d = 0.4/l$ (见图 3)。两柱塞以等速度下推,两毛细管流量相等。该仪器的特点是,一方面可以方便地进行入口压力校正(无需 Bagley 校正),在长口模测量粘度;另一方面可在短口模上测量入口压力降和拉伸粘度,表征熔体弹性。料筒上有两个压力传感器,可直接测量长口模和零长口模上挤出压力随流速的变化。

LDPE2101TN00 和 HDPE5000S 的挤出压力随挤出流量的变化曲线如图 4、图 5 所示。图中横坐标的时间坐标实际是仪器按时间段设置的不同挤出流量,从左向右段次越高,流速越大,挤出压力也越高。左右纵坐标分别代表长口模、短口模测得的熔体压力降。

由图可见,挤出速率达到某一水平后,两类熔体均发生挤出压力振荡。不同的是,LDPE 的压力振荡
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

发生在短口模上, 振荡幅度约 0. 2MPa, 而 HDPE 的压力振荡主要发生在长口模上, 振荡幅度大于 2 0MPa。这种不同位置的 压力振荡表明, LDPE 类熔体流动时应力集中效应和周期性变化主要发生在短口模处, 即口模入口处; 而 HDPE 类熔体流动时, 主要应力集中在长口模壁上。

口模入口处的应力集中, 是由于入口处流道尺寸急剧变化, 产生很强拉伸场造成的。LDPE 等熔体的流动应力主要集中在口模入口处, 早已由流动双折射实验得以证实^[6]。由图 4 可见, LDPE 熔体在长口模上即使剪切速率很高也未发生明显的压力振荡, 表明该类熔体在口模壁上的应力较小。

HDPE 熔体的压力振荡主要发生在长口模上, 而短口模上没有明显的振荡(见图 5), 再次表明其流动应力主要集中在长口模壁上。熔体在口模壁附近承受高剪切场和高拉伸场作用, 一旦作用力大于熔体与口模壁的吸附力, 发生解吸附, 熔体将克服壁面摩擦力而发生滑动。熔体开始发生压力振荡所对应的临界剪切应力 σ_{cl} 相当于熔体/壁面的最大静摩擦力。不同的熔体/管壁对具有不同的 σ_{cl} , 如 HDPE/钢壁的 σ_{cl} 约为 0. 3MPa; 相对而言 PS 仅为 0. 09MPa^[7]。由此可见 HDPE/钢壁间的吸附力大, 属于强吸附, 而 PS/钢壁间的吸附属于弱吸附。在强吸附界面上应力集中效应非常明显, 界面吸附状态的变化对熔体流动的稳定性影响很大。

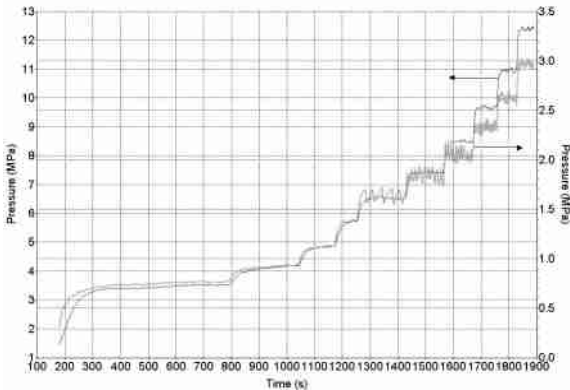


图 4 LDPE2101TN00 熔体的挤出压力振荡曲线
挤出温度 180 °C

Figure 4 The extrusion pressure oscillation of
LDPE2101TN00 melt at 180 °C

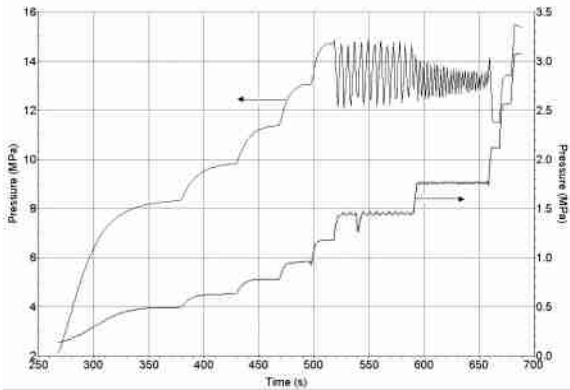


图 5 HDPE5000S 熔体的挤出压力振荡曲线
挤出温度 180 °C

Figure 5 The extrusion pressure oscillation of
HDPE5000S melt at 180 °C

3 不稳定流动的扰动源分析

由上述实验结果可知, 聚合物熔体高速挤出发生不稳定流动时, 其扰动源至少有两处: 一处 在口模入口区, 即流道尺寸发生急剧变化引起扰动; 一处 在毛细管壁上, 即熔体/口模壁的界面吸附状态发生变化引起扰动。不同聚合物熔体因结构、性质不同, 造成应力集中的位置不同, 因而发生流动扰动, 乃至发展成不稳定畸变的起始扰动源的位置及扰动性质也不相同。

(1) 口模入口处的不稳定扰动; 由此引起的熔体破裂多属于无规破裂

口模入口区的流动扰动, 主要因流道尺寸发生急剧变化而引起, 该变化形成沿流动方向的纵向速度梯度场, 造成强烈拉伸流动。当流速较低时, 速度梯度小, 熔体承受的拉伸形变较小, 流动处于稳定状态, 见图 6。速度较高时, 纵向速度梯度大, 熔体承受强拉伸应力, 发生强弹性形变。由于任何一种熔体承受弹性形变能是有限的, 因此当速度足够高时, 就会产生流线断裂、紊乱和扰动。此外, 图 6 中还指出在料筒拐角处存在二次涡流, 当流速由低变高时, 涡流会由稳定变为破碎, 混入主流道。由于涡流和主流道中的熔体经历了不同的应力史和形变史, 其混合物在挤出口模后会 发生不同的形变恢复, 也是影响挤出物外观的因素之一^[8]。

口模入口区的扰动, 多发生在支化聚合物熔体流动中, 如 LDPE、PS 等, 这与此类熔体的弹性效应较显著有关。图 7 给出 LDPE2101 与 HDPE5000S 的剪切粘度、入口压力降及挤出胀大比的比较, 可以看出与

HDPE 相比, LDPE 的剪切粘度低而入口压力降及挤出胀大比大, 即弹性效应较显著。较强的入口压力降也意味着入口处的应力集中效应显著。结果是 LDPE 一类熔体易在口模入口处发生流动扰动, 这类扰动导致的熔体破裂多为粉碎性无规破裂。

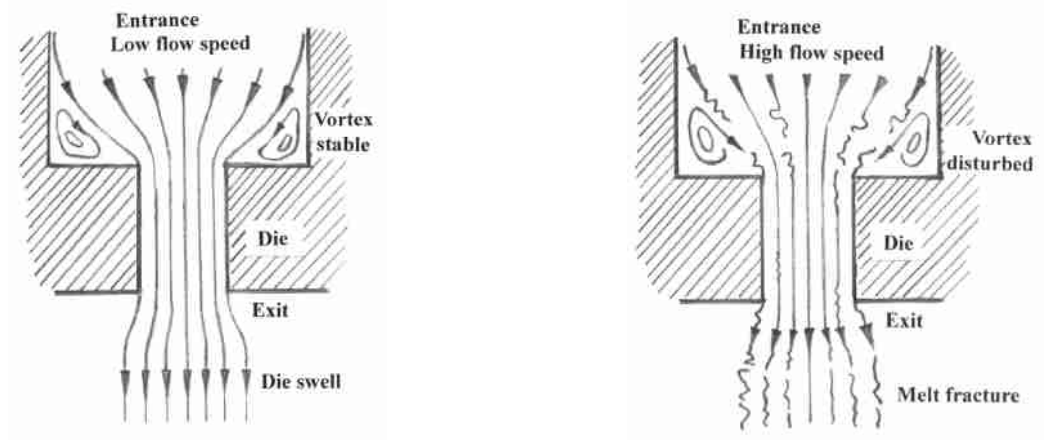


图 6 口模入口处的扰动引起熔体破裂示意图
左图: 低挤出速度; 右图: 高挤出速度

Figure 6 The sketch map of melts fracture caused by the destabilization on die entranceLeft one is under lower extrusion speed; right one is under higher extrusion speed

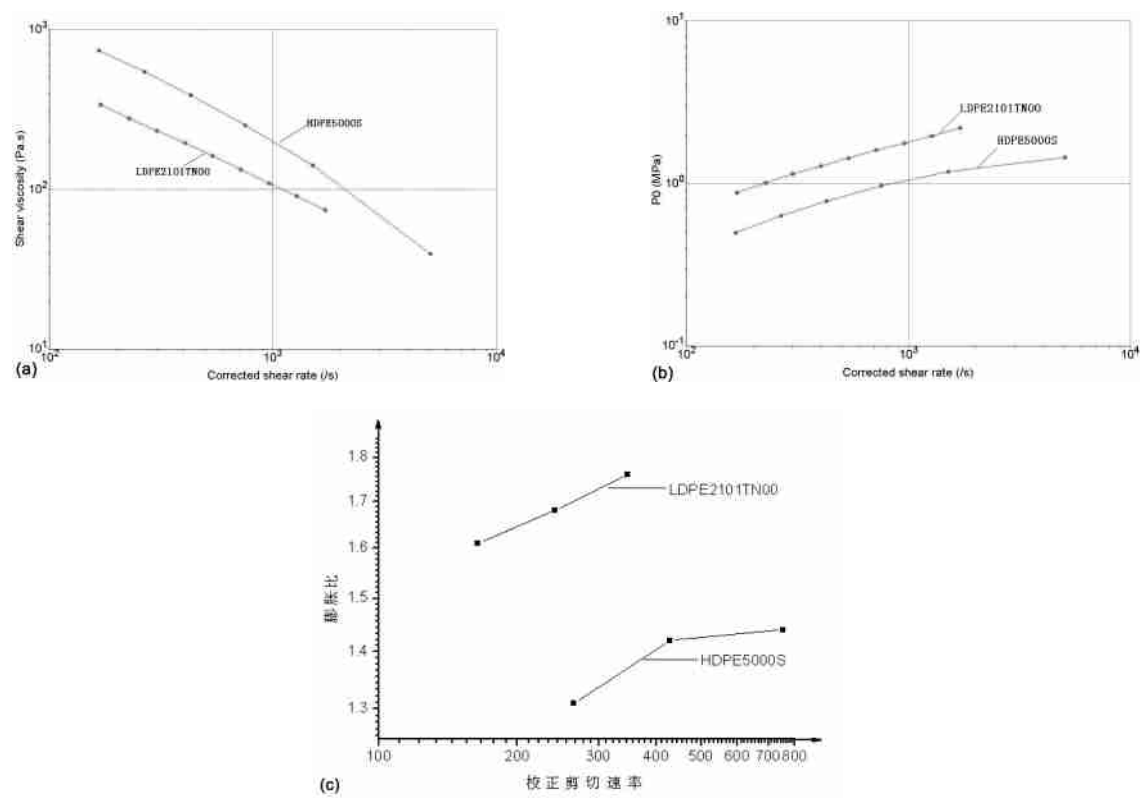


图 7 LDPE2101TN00 与 HDPE5000S 的剪切粘度 (a)、入口压力降(b)及挤出胀大比(c)对比
Figure 7 The comparison on the shear viscosity(a), the pressure drop at die entrance(b) and the ratio of die swell(c)between LDPE2101TN0 and HDPE5000S

(2) 口模壁处的不稳定扰动;由此引起的挤出畸变多属于有规畸变

在毛细管的 Poiseuille 流场中, 流速和剪切速率的分布不均匀。口模壁附近剪切速率最大, 同时存在

强剪切和强拉伸场。产生该力场的原因至少有两点:一是熔体和口模壁间有强作用力(吸附力、摩擦力),二是熔体分子链有强缠结效应。满足这两个条件,口模壁附近会产生很大应力集中。当应力大到导致熔体发生脱附,或者造成分子链明显解缠结,则将发生不稳定扰动,导致熔体在毛细管内整体滑移,发生界面状态的整体粘-滑转变,从而造成挤出压力振荡和产生有规挤出畸变,见图 8。

图中给出两种不同的壁滑情形。左图是分子链与口模壁吸附力强,分子链缠结弱的情形。图中粗链为吸附链,细链为自由链。当吸附链在中间一处或几处吸附在口模壁上时,其自由伸展链的长度大大缩短,因而在强剪切场中,吸附链与自由链容易解缠结。此时滑移发生在熔体吸附层和流动层之间,这种滑移称 Cohesive 滑移。右图是分子链与口模壁吸附力弱,分子链缠结强的情形。在高速流场中,强剪切和强缠结将造成分子链与口模壁脱吸附,滑移发生在熔体与口模壁之间,这种滑移称 Adhesive 滑移^[9]。

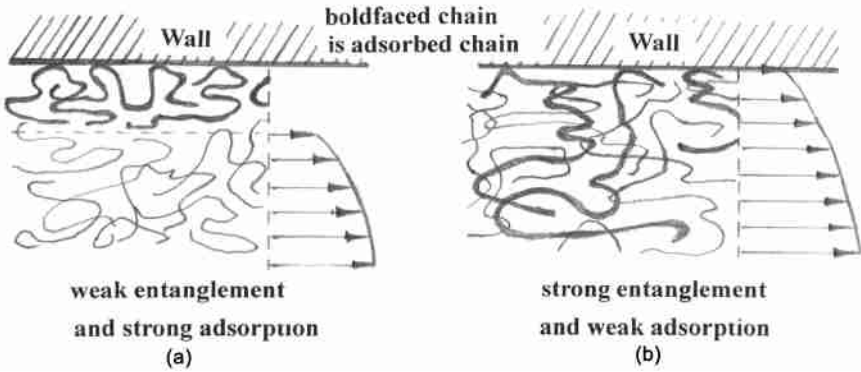


图 8 口模壁附近发生熔体滑动的两种情形
(a) 图: 强吸附, 弱缠结情况, 滑动发生在吸附层上; (b) 图: 弱吸附, 强缠结情况, 滑动发生在口模壁上
Figure 8 The sketch map of two states of melt slippage on die wall nearby
(a) cohesive slippage; (b) adhesive slippage

讨论强吸附、强缠结的情形。首先强吸附会导致口模壁处很强的应力集中效应, 积累形变能; 同时强缠结又有可能使强吸附的分子链脱吸附, 形成 Adhesive 滑移。滑移一旦发生, 挤出压力和口模壁上的剪应力骤降, 积累的形变能(一部分)得以释放, 转变成表面能, 使挤出物表面破裂。能量释放后, 熔体又吸附到口模壁上, 挤出压力再上升, 重新集中应力, 达到一定程度再发生脱吸附。如此周而复始, 造成挤出压力规律性振荡, 挤出物表面出现一段较光滑、一段破裂的竹节状有规畸变。因此一个明显的长口模压力振荡往往发生在强吸附、强缠结熔体上。

HDPE 熔体属于强吸附、强缠结熔体, 这与其分子链的线型结构有关。HDPE 与口模壁的吸附力强(约 0.3MPa, 相对而言 PS 仅为 0.09MPa), 分子链易缠结(临界缠结分子量为 4000, 相对而言 PS 为 38000)^[8], 因此 HDPE 熔体容易在口模壁上形成应力集中, 发生挤出压力振荡和挤出物出现有规破裂。实验发现, 其它线型聚合物如大庆石化公司的 LLDPE-7047($MI=0.962g^{\circ}(10min)^{-1}$, 2.16kg, 190℃)、DuPont Dow 公司的 EPDM-Nordel3745P($ML_{1+4}^{125}=45$)高速挤出时也发生长口模压力振荡。

(3) 口模出口处的不稳定扰动; 由此引起的挤出畸变多为鲨鱼皮畸变

HDPE 一类熔体在发生压力振荡之前的较低剪切速率下, 挤出物表面产生鲨鱼皮畸变。此时挤出物表面失去光泽, 出现有规律的高频表面波动, 而后呈现许多基本垂直于流动方向的有规律和有一定间距的细微棱脊(见图 9)。棱脊高度约为挤出物直径的 1%~10%左右^[10]。出现鲨鱼皮畸变时, 流动过程保持稳定, 流动曲线不断裂。

通常认为, 鲨鱼皮畸变因口模出口处的边界扰动造成。出口处流场边界条件有两个突变。一是边界速度, 在口模内, 按壁面无滑移假定, 界面处熔体流速等于零; 一旦流出口模, 界面会产生一个加速度, 发生速度突变, 使熔体界面承受一定拉伸变形。二是由于挤出胀大, 挤出物直径大于口模直径, 挤出物形状发生突变, 容易造成拓扑性扰动, 见图 10a。但仅是如此, 还不足以说明鲨鱼皮畸变的有一定规律的振荡表面形态, 作者认为, 另一原因应该与口模出口处熔体/界面粘着状态的转变相关。

两个实验事实支持该观点:一、实验表明鲨鱼皮畸变只发生于线型聚合物,不发生于支化聚合物,而线型聚合物熔体易在口模壁处形成应力集中和吸附/脱吸附转变;二、实验表明,发生鲨鱼皮畸变的临界剪切速率比发生压力振荡的临界剪切速率低得多^[10]。由于口模出口处的熔体压力最低^[11],熔体/壁面间摩擦力最小,因而最易发生滑动。在较低剪切速率下,当熔体还不足以形成沿口模壁的整体滑动时,在口模出口附近却可能首先形成局部边界的粘-滑转变,称局部流动的不稳定性(local instability)^[5](见图 10b)。该扰动使挤出速度产生一种时间依赖性的振荡,使挤出物表面的拉伸发生时大时小的变动,导致产生鲨鱼皮畸变。

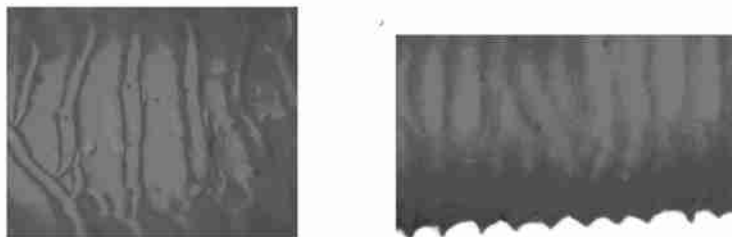


图 9 HDPE5000S 熔体挤出物的鲨鱼皮外观

(左图:正面;右图:侧面), $T=180^{\circ}\text{C}$, $L/D=16/1$

Figure 9 The photos of sharkskin of HDPE5000S melt at $T=180^{\circ}\text{C}$ and $L/D=16/1$

Left one: face picture; Right one: side picture

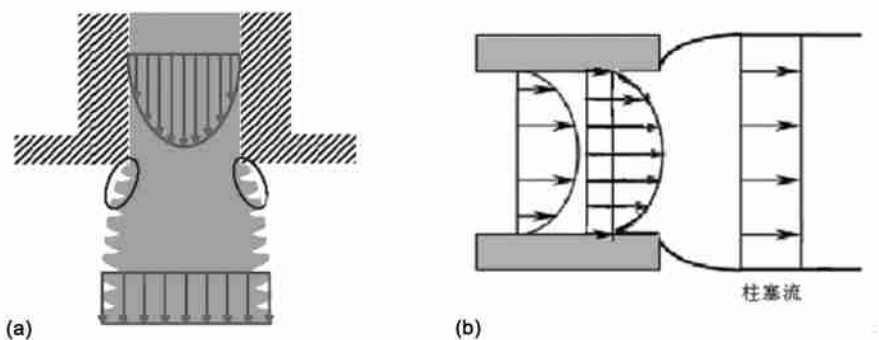


图 10 口模出口附近发生局部熔体滑动示意图

Figure 10 The sketch map of local slippage of melt on die exit nearby

4 结论

(1) 线型与支化聚烯烃熔体的流动曲线有很大差别。支化聚烯烃熔体的流动曲线始终连续,而线型聚烯烃熔体的流动曲线发生特征性断裂。断裂区内挤出压力发生振荡,挤出物表面出现竹节状有规畸变;

(2) 高速挤出时,线型与支化聚烯烃熔体的挤出压力均产生振荡。差别是,支化聚烯烃在短口模处入口压力降发生振荡;线型聚烯烃在长口模发生大规模压力振荡。说明支化聚烯烃的流动应力集中在入口区,线型聚烯烃的流动应力集中在口模壁附近,压力振荡时,熔体/口模壁界面发生整体粘-滑转变;

(3) 实验表明,高速挤出流场中,发生熔体不稳定流动的扰动源有:口模入口区的扰动、口模壁处的扰动、口模出口区的扰动。支化聚烯烃易受入口区的扰动干扰,造成挤出物无规破裂;线型聚烯烃易受口模壁处的扰动干扰,造成挤出压力振荡和挤出物有规畸变;鲨鱼皮畸变主要因口模出口区的局部粘-滑转变形成。

参考文献:

[11] Pérez-González J., Leonor Pérez-Trejo, Lourdes de Vargas, et al. Rheologica Acta, 1997, 36(6): 677~685.

[2] Arun K K, Graham M D. Rheologica Acta, 1998, 37(3): 245~ 255.

[3] Aarts A C T, van de Ven A A F. Continuum Mechanics and Thermodynamics, 1999, 11(2): 113~ 139.

[4] Doeringhaus Phillip J, Baird Donald G. Rheologica Acta, 2003, 42(6): 544 ~ 556.

[5] Wang S Q. Advances in Polymer Science, 1999, Volume 138: 227 ~ 275.

[6] Tordella J P. Rheology, 1969, (5): 58 ~ 92.

[7] 王十庆. 毛细管流动中的聚合物熔体分子不稳定性——界面粘滑转变、壁滑及挤出物畸变. 见: 何天白, 胡汉杰编. 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[8] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学. 北京: 高等教育出版社, 2002; 第 4.9 章.

[9] Douglass S. K, Morton M D. Journal of Rheology, 1987, 31(8): 818.

[10] 吴其晔, 李鹏, 张娜, 等, 2005 年全国高分子科学论文报告会论文集, 北京, 2005 年 10 月, C-P-802 ~ 805.

[11] Uhland E. Rheol Acta , 1976, 15: 30 ~ 39.

The Trouble Headstream of Unstable Flow in High Speed Extrusion of Linear and Branched Polyolefine Melts

WU Qi-ye, LI Peng, MU Jing-xia, FAN Hai-jun, ZHANG Na, WANG Xin
(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The flow curves, extrudate distortions, extrusion pressure variety and the characters of viscoelasticity of linear and branched polyolefine melts in high speed extrusion was investigated by a double capillary rheometer of constant speed type. The unstable flow behaviors and the trouble headstream of different melts were discussed. The results indicate that there are three kinds of trouble headstreams in high speed extrusion flow field, such as the destabilization on die entrance, on die wall, and on die exit. Branched polymer is easily disturbed by the destabilization on die entrance, which will cause a irregular extrudate fracture; while the linear polymer is easily disturbed by the destabilization on die wall, which will cause an extrusion pressure oscillation and a regular extrudate distortion. The sharkskin-like distortion is caused by an oscillatory destabilization on die exit.

Key words: Polyolefine melts; Capillary rheometer; Unstable flow; Trouble headstream