

密炼机投料顺序对混炼效果的影响

孙茂忠,刘华侨,陈松,顾培霜

[特拓(青岛)轮胎技术有限公司,山东青岛 266061]

摘要:针对BB430型密炼机,通过设定9组工艺分别对特定配方进行混炼,考察混炼胶的均匀性、综合物理性能及动态加工性能。研究表明,9组工艺控制水平平均平稳,其中胶药炭同时/110℃注油的混炼工艺条件下,终炼胶具有最优的加工性能和较好的综合物理性能。

关键词:投料顺序;混炼工艺;物理性能;Payne效应;加工性能

中图分类号:TQ336.1;TQ330.6⁺.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)12-0748-04

密炼机作为目前最主流的炼胶设备,在橡胶制品行业占有举足轻重的地位。目前,世界上大多数的橡胶产品是通过密炼机混炼制得,因此密炼工艺的最优选择直接关系到橡胶产品的质量,尤其在医药、轮胎等质量要求较高的行业,密炼工艺优化至关重要。

密炼是将橡胶与各种配合剂进行混合的工艺,各种原材料由于具有不同的理化属性及温度响应能力,在混炼时需要设定不同的加料顺序。一方面,需要考虑材料的协同作用与冲突性,例如先加入促进剂DPG有利于后续白炭黑的分散,过早加入活性剂氧化锌不利于白炭黑分散等;另一方面,需要考虑材料的相容性与相容机理,例如选择油品的注入时间节点应合理利用炭黑的吸油性促进橡胶对油品的吃入。本工作针对BB430型密炼机,通过设定9组工艺分别对特定配方进行混炼,考察混炼胶的均匀性、综合物理性能及动态加工性能,通过综合分析,寻求最优密炼工艺。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号RC2557S,中国石油独山子石化分公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1502,中国石油化工股份有限公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑

有限公司产品;白炭黑,牌号1115MP,青岛罗地亚白炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方为:SSBR 75.63, BR 25, ESBR 20, 炭黑N234 65, 白炭黑 15, 活化体系 4, 防老剂 2, 防护蜡 1.5, 偶联剂Si69 3, 硫化体系 3.2, 其他 15。

1.3 主要设备和仪器

BB430型密炼机,日本神户制钢公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

采用表1所示9种混炼工艺,研究配方投料顺序对混炼效果的影响,其中“胶”为3种生胶体系,“炭”为炭黑N234和白炭黑的混合料,“药”为除硫化体系的所有功能填料。

2 结果与讨论

2.1 快检均匀性

胶料快检例查制度是目前工厂最主流的检验方法和评判胶料混炼质量的主要手段。对于终炼胶而言,快检项目一般为门尼粘度、门尼焦烧时间和流变特性。门尼粘度及门尼焦烧时间用以控制胶料的加工性能,硫化特性用以测试硫化体系的配合精度和工艺稳定性。一般而言,多批次胶料的快检结果符合控制指标,则可认为配方准确、工艺稳定。本轮试验9组工艺密炼的胶料快检结果如表2所示。

作者简介:孙茂忠(1980—),男,山东青岛人,特拓(青岛)轮胎技术有限公司工程师,学士,主要从事密炼工艺和密炼设备管理工作。

表1 混炼对比工艺设定								
工艺序号	方案	初始	预混时间及步序		注油温度及步序			
			15 s	30 s	90 ℃	100 ℃	110 ℃	120 ℃
1 [#]	油炭同时	胶+药			操作油+炭黑			
2 [#]	胶药同时	胶+药	炭		操作油			
3 [#]	胶药同时	胶+药		炭	操作油			
4 [#]	药炭同时	胶	药+炭		操作油			
5 [#]	药炭同时	胶		药+炭	操作油			
6 [#]	胶炭药同时	胶+炭+药			操作油			
7 [#]	胶炭药同时	胶+炭+药				操作油		
8 [#]	胶炭药同时	胶+炭+药					操作油	
9 [#]	胶炭药同时	胶+炭+药						操作油

注:排胶温度均为155 ℃。

表2 胶料快检结果							
工艺序号	门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	门尼焦烧时间 (130 ℃) t_5 /min	硫化特性(191 ℃)				
			M_L /(dN·m)	M_H /(dN·m)	t_{10} /s	t_{50} /s	t_{90} /s
1 [#]	68	19.5	2.5	12.9	36	66	109
2 [#]	71	17.9	2.6	13.2	35	64	108
3 [#]	68	18.7	2.6	13.0	36	65	108
4 [#]	68	18.6	2.6	13.0	37	65	108
5 [#]	69	17.2	2.6	13.2	37	64	107
6 [#]	70	17.4	2.7	13.2	37	63	106
7 [#]	69	18.3	2.6	13.2	37	64	107
8 [#]	70	18.4	2.6	12.9	37	64	107
9 [#]	68	17.8	2.6	13.2	35	63	108
标准偏差	1.011	0.711	0.050	0.136	0.866	0.972	0.882
平均值	68.91	18.20	2.60	13.09	36.33	64.22	107.56
变异系数	0.014 7	0.039 0	0.019 2	0.010 4	0.023 8	0.015 1	0.008 2
快检标准	62~74	16~25	1.8~2.8	12.0~15.0	33~41	62~74	103~123

从表2可以看出,9组工艺条件下混炼胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间及流变特性均符合快检例查指标,混炼质量在现行质量管控水平下达到合格水准,且9组胶料快检测试结果的平均偏差及变异系数皆处于重复性测试允差范围内,在工艺控制水平下均表现为工艺平稳。

2.2 基本物理性能

对9组工艺的终炼胶进行硫化,硫化胶的各项性能测试结果如表3所示。

由表3可以看出,9组工艺胶料的综合物理性能均达到大料物性指标要求。对于油炭同时加入的1[#]工艺、胶药同时/预混30 s/90 ℃加油的3[#]工艺

表3 终炼胶综合性能测试结果								
工艺序号	邵尔A型硬度/度	10%定伸应力/MPa	50%定伸应力/MPa	100%定伸应力/MPa	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	拉断永久变形/%
1 [#]	63	0.48	1.19	2.17	10.4	16.4	436	14
2 [#]	62	0.53	1.27	2.44	11.8	17.4	424	14
3 [#]	63	0.38	1.22	2.37	11.4	16.2	401	14
4 [#]	62	0.48	1.22	2.32	11.6	17.7	441	16
5 [#]	63	0.57	1.36	2.47	11.6	16.8	413	16
6 [#]	63	0.50	1.32	2.52	12.2	17.0	398	14
7 [#]	64	0.54	1.34	2.48	11.9	16.9	415	16
8 [#]	61	0.48	1.28	2.47	12.0	17.5	419	16
9 [#]	62	0.56	1.33	2.46	11.3	16.4	410	16
测试指标	59~65		1.15~1.45	2.1~2.7	10.4~12.6	≥15.2	≥440	10~16

注:硫化条件为150 ℃×40 min。

及胶药炭同时/120℃加油的9[#]工艺而言,胶料拉伸强度及300%定伸应力略差,与其余工艺相比,性能下降6%左右。

对于胶药同时/预混15 s/90℃加油的2[#]工艺、药炭同时/预混15 s/90℃加油的4[#]工艺及胶药炭同时/110℃加油的8[#]工艺而言,胶料具有较好的综合物理性能。其余3组工艺条件下胶料的综合物理性能差异较小,无明显变化趋势。

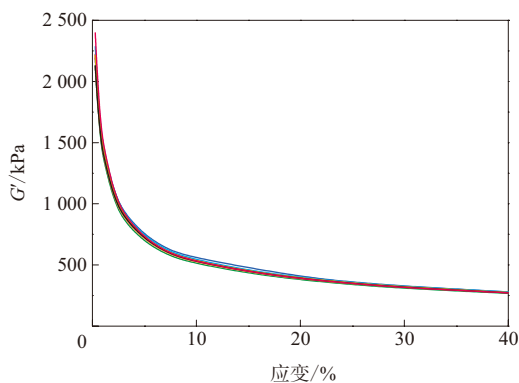
2.3 动态加工性能

2.3.1 Payne效应

采用RPA对胶料的分散性进行评价。将待测试样在RPA中、频率1 Hz下进行应变扫描(应变范围0.28%~20%)。然后在60~170~60℃范围内进行变温硫化,随后在60℃下调节5 min,再对硫化试样进行两次同条件应变扫描。其中第1次应变扫描中剪切模量为填料-填料和填料-橡胶分子链相互作用的综合体现,并且在扫描过程中打破填料间的相互作用,即出现Payne效应。而第2次应变扫描的剪切模量主要表现为填料-橡胶分子链的相互作用。

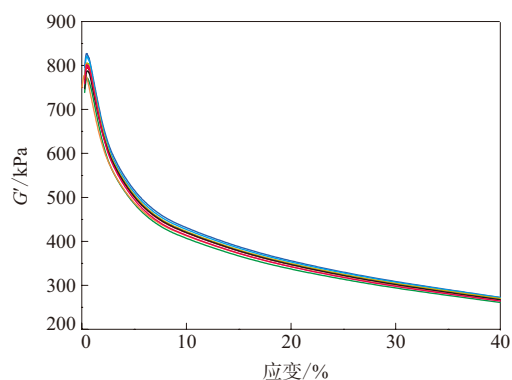
分别对混炼胶和终炼胶进行应变扫描,结果如图1—4所示。

从图1—4可以看出,9组不同工艺的混炼胶和终炼胶表现出相同的动态性能,形变扫描下剪切储能模量(G')未有明显区别。分析认为,9组胶料的填料-填料网络相互作用效果相同,Payne效应一致,在循环应力的作用下,填料网络的破坏方式及外部反应相同,9组工艺对胶料均可达到相同的混炼效果。



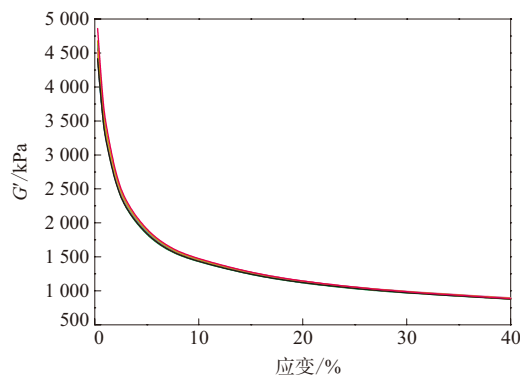
工艺:—1[#];—2[#];—3[#];—4[#];—5[#];—6[#];—7[#];—8[#];—9[#]。

图1 混炼胶第1次应变扫描



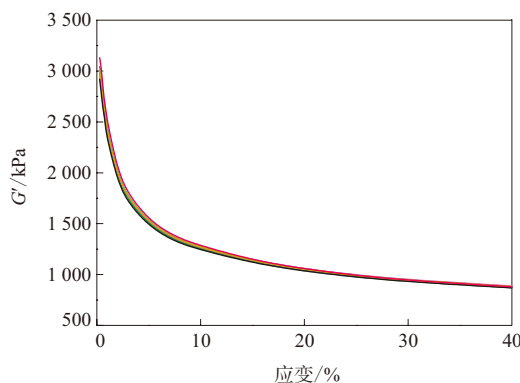
注同图1。

图2 混炼胶第2次应变扫描



注同图1。

图3 终炼胶第1次应变扫描



注同图1。

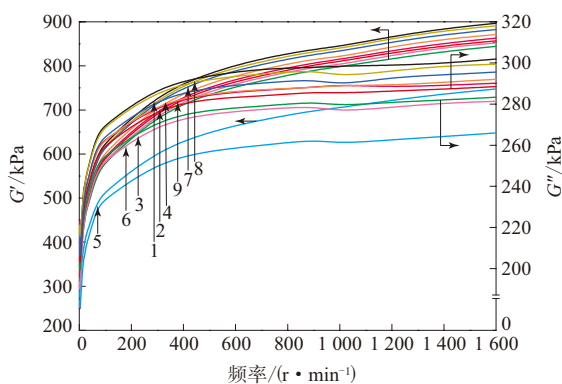
图4 终炼胶第2次应变扫描

2.3.2 加工性能

将9组工艺混炼的终炼胶置于RPA中进行频率扫描测试,试验条件为:温度 60℃,应变 7%,频率范围 1.67~1 600 r·min⁻¹。

终炼胶频率扫描的动态性能如图5所示。

由图5可以看出,低频下9组终炼胶的 G' 均较



1—9为1[#]—9[#]工艺G'与G''曲线的交点;其余注同图1。

图5 终炼胶频率扫描下G'和G''的变化曲线

小,聚合物分子链的弹性回复及分子链与补强体系间的相对滑移回复时间短,剪切损耗模量(G'')也较小。随着扫描频率的增加,聚合物分子链间及分子链与炭黑表面滑移运动不能对外界应力变化做出及时响应,表现出明显的动态刚性及滞后损失, G' 和 G'' 均增大。

通常认为 G' 和 G'' 曲线出现交点的频率为 ω_x ,表征聚合物类弹性与类粘性的分界点,反映聚合物的松弛时间。 ω_x 越大,松弛时间越短; ω_x 越小,松弛时间越长。

从图5可以看出,9种终炼胶的 ω_x 由大到小依次为:8[#],7[#],9[#],1[#],4[#],2[#],3[#],6[#],5[#]。对于胶药炭同时炼胶工艺(6[#]—9[#]),110℃的注油温度加工性能最好,其次是100,120,90℃。这是因为橡胶与油品的混合难易取决于两个关键因素:

(1) 油品温度,油品需保持一定的运动状态,保证油品易于注入橡胶并受到合适的剪切分散作用。

(2) 环境状态,油品若与少量炭黑混合,则易借助于炭黑进入橡胶内部,从而有利于分散。

对于胶药同时加入的炼胶工艺(2[#],3[#])和药炭同时加入的炼胶工艺(4[#],5[#]),2[#]与4[#]的加工性能优于3[#]与5[#],这是因为3[#],5[#]工艺炭黑加入时间过晚,粉状炭黑未能及时吃入,粉状炭黑较多,油品注入后絮凝,影响分散。

3 结论

从物理性能上看,油炭同时、胶药同时/预混30 s/90℃加油、胶药炭同时/120℃加油的3种工艺胶料拉伸强度及300%定伸应力略差,其中油炭同时加入的工艺情况下炭黑分散度及300%定伸应力最差,因此油炭同时的工艺不可取。胶药同时/预混15 s/90℃加油、药炭同时/预混15 s/90℃加油、胶药炭同时/110℃加油的工艺条件下胶料具有较好的综合物理性能。

胶药炭同时/110℃加油的混炼工艺条件下胶料具有最优的加工性能。

综合来看,对于BB430型密炼机,胶药炭同时/110℃加油的混炼工艺具有最好的混炼效果,加工性能最优。

第19届中国轮胎技术研讨会论文

Influence of Feeding Order on Mixing Effect

SUN Maozhong, LIU Huaqiao, CHEN Song, GU Peishuang

(TTA Tire Technology Alliance Co., Ltd, Qingdao 266061, China)

Abstract: The influence of processing parameters on the uniformity, physical properties and dynamic properties of the mixed compound was investigated using inner mixer BB430 and a fixed formulation. 9 groups of processing were studied and all of them showed stable control. The compound with the best processing property and good physical properties was obtained under the processing condition in which rubber, additives and carbon black were added at the same time and the extending oil was added at 110℃.

Key words: feeding order; mixing process; physical property; Payne effect; processing property