

密炼机中炭黑与橡胶混炼的数值模拟

刘苗苗,安 璞,刘海超,马 昆,杨卫民*

(北京化工大学 机电工程学院,北京 100029)

摘要:利用聚合物加工分析软件 POLYFLOW 模拟密炼机中炭黑与橡胶的混合过程,采用团聚体累积粒径分布函数表征炭黑团聚体在橡胶中的分散状态,以直观反映炭黑团聚体在橡胶流场中粒径的变化情况;利用分离尺度表征混合物的分布混合性能。模拟结果表明:要得到良好的炭黑与橡胶混炼效果,提高密炼机的使用效率,必须有合理的转子转速与混炼时间。

关键词:炭黑;橡胶;密炼机;混合性能;数值模拟

中图分类号:TQ330.4⁺92 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)08-0490-05

随着高分子材料行业的迅猛发展,密炼机在高分子材料加工中占有的地位越来越重,用途也愈发广泛^[1]。密炼机的混炼周期短,生产效率高,能适应大多数高分子材料的加工,已成为塑炼和混炼的关键设备,并不断完善^[2-3]。

在橡胶混炼加工过程中,为获得高性能混炼胶,通常加入炭黑等添加剂或改性剂。制备混炼胶的过程本质上是添加剂或改性剂与橡胶共混的过程。炭黑在橡胶中的分散情况对混炼胶的质量影响很大,从而影响后续的加工性能和产品使用性能。在聚合物的混炼加工过程中,密炼机转子构型以及工艺条件对制品的质量和性能有决定性作用。利用密炼机混炼炭黑与橡胶时,需要了解密炼机的混炼机理并研究工艺条件对混炼效果的影响,可以通过试验对其进行研究,但这种方法成本高、耗时长并且提供的信息有限。数值模拟方法能够获取混炼机中任意位置的局部信息^[4],为认识密炼机的混炼机理和物料的混炼过程提供了方便。

近年来,密炼机混炼过程的数值模拟研究越来越多,其中多数研究针对转子构型或胶料配方的改良对混合效果的影响^[5-8]。这些模拟大多利用分析软件求解流场,进而完成动态混合过程,用于表征混合性能的大多是混合指数、剪切速率、最

大剪切应力等量化指标。研究结果表明,这些指标均能间接表征炭黑等固体添加剂与橡胶的混合效果,但不能表征炭黑等固体添加剂团聚体在橡胶中的粒径大小,因此也不能直观反映其分散性。借助聚合物加工专业分析软件 POLYFLOW 模拟密炼机中炭黑与橡胶的混炼过程,在利用分离尺度分布表征混合物的分布混合性能的基础上,采用团聚体累积粒径分布函数表征炭黑团聚体在橡胶中的分散状态。这两个指标可用来综合评价密炼机中炭黑与橡胶的混合性能^[9-10]。

本研究对密炼机不同转子转速以及混炼时间进行模拟,根据模拟结果改善密炼机的混炼工艺,提升混炼胶质量和制品性能,降低生产能耗并提高生产效率,为获得高性能混炼胶提供一定的理论指导。

1 模型建立

1.1 有限元模型和几何模型

根据实验室现有密炼机,建立密炼机转子和流道的几何模型,并利用 Gambit 进行网格划分。图 1 所示为密炼机转子及流道的有限元模型。其中,转子顶径为 50 mm,根径为 32 mm,长度为 90 mm,导程为 240 mm,相位角为 180°的两断面分别从转子的两端绕各自螺旋线旋转,所得两条棱的轴向长度分别为 60 和 40 mm,两螺旋线同向,且两转子中心距为 52 mm,相位角为 180°;机筒内径为 54 mm,长度为 90 mm。

作者简介:刘苗苗(1991—),女,吉林长春人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工成型的研究。

* 通信联系人

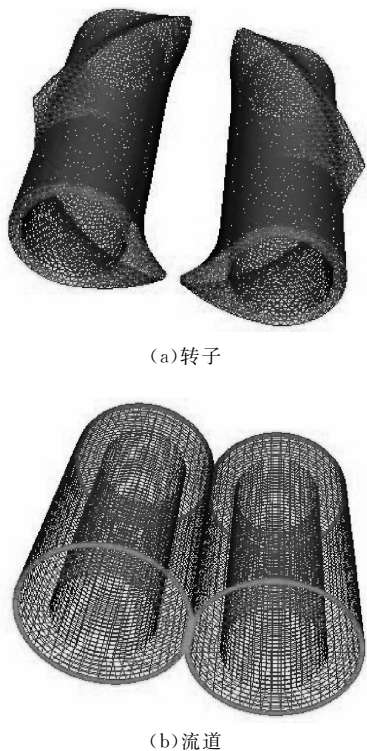


图 1 转子和流道的有限元模型

1.2 数学模型

在进行三维流场计算时,考虑到熔体输送的具体条件和聚合物的特性,做出以下假设:①熔体为非牛顿流体;②流场为稳定等温流场;③流动为层流流动;④重力和惯性远小于粘滞力,可忽略不计;⑤流体为粘性不可压缩流体;⑥流道壁面无滑移。根据以上假设,流道内熔体流动的连续性方程、动量方程、本构方程可以简化为

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$-\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0 \quad (2)$$

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta \dot{\mathbf{D}} \quad (3)$$

式中, $\mathbf{u}$ 为速度向量, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为压力, Pa ; $\boldsymbol{\tau}$ 为应力张量, Pa ; η 为表观粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; $\dot{\mathbf{D}}$ 为剪切速率, s^{-1} ; $\mathbf{D}$ 为变形速率张量, s^{-1} 。

本研究选用的聚合物材料为天然橡胶,模拟采用 Carreau 模型,其物料性能符合下式:

$$\dot{\eta} = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})(1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (4)$$

式中, η_{∞} 为无穷剪切粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; η_0 为零剪切速率粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; λ 为松弛时间, s ; n 为非牛顿指数。模拟计算时,物性参数为: $\eta_0 = 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\eta_{\infty} = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda = 10 \text{ s}$, $n = 0.23$ 。

2 计算结果及讨论

当密炼机构型确定后,对混炼效果影响较大的因素主要是转速和混炼时间。为比较工艺条件对炭黑/橡胶混合性能的影响,计算时采用不同的转子转速,分别为 50, 75, 100, 125, 150 和 175 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,总混炼时间为 10 min。

2.1 团聚体累积粒径分布

团聚体累积粒径分布曲线分为两部分,左边为剥蚀引起的粒径分布,右边为破裂引起的粒径分布。该曲线能够直观反映炭黑团聚体在橡胶流场中的粒径变化,用以表征混合物的分散混合性能。团聚体累积粒径分布是在三维流场的基础上完成动态混合模拟,并通过动态混合模拟结果进行统计学分析完成。本研究的模拟中,假设炭黑团聚体初始粒径按标准正态分布在 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ 的区间内,分别求取各转速下混炼 10 min 后橡胶流场内炭黑团聚体的累积粒径分布函数,并进行比较,如图 2 所示。

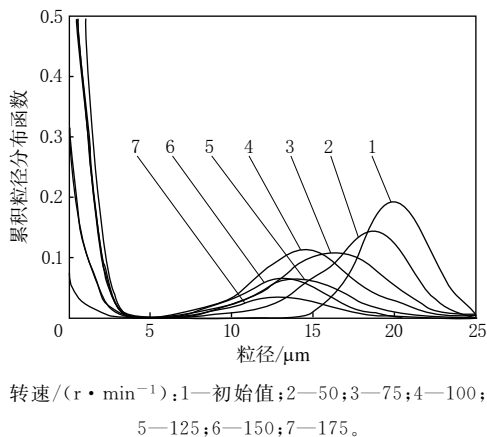


图 2 不同转子转速下橡胶流场中炭黑团聚体的累积粒径分布函数

从图 2 可以看出,当转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,炭黑团聚体的粒径分布相对集中于较大数值区域,并与原始分布形态基本一致,这是由于转子转速过低,橡胶流场所提供的剪切应力不足以克服炭黑团聚体的内聚力,团聚体不能直接发生破裂破碎,只有少数炭黑团聚体在反复经过高剪切区后被破碎,因而其粒径值较大。当转子转速从 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 提高到 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,炭黑团聚体的粒径减小程度较为明显,这是由于随着转子转

速的提高,橡胶流场所提供的剪切应力不断增大,当炭黑团聚体所经受的剪切应力大于其内部的团聚力时,团聚体发生破碎,分散为粒径较小的团聚体。当转子转速超过 $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 后,炭黑团聚体粒径减小的程度越来越不明显,这是由于较小粒径的团聚体内聚力增大,需要更大的剪切应力才能使其破碎,随着转子转速的继续提高,流场所产生的剪切应力不足以使已破裂到一定尺寸的团聚体进一步破碎,团聚体的粒径无法进一步减小;同时,随着剪切变强,胶料的粘度会因剪切变稀而有所下降,剪切应力的升高有限。这说明不能单纯依靠提高转子转速无限提高炭黑团聚体在橡胶中的分散性,在本研究中 $100 \sim 125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 是一个理想的转速范围。从图 2 可看出,剥蚀效果随转速增大而增强,剥蚀引起的小颗粒随转速增大而增多。

炭黑在橡胶中的分散除受剪切应力的影响外,还与混炼时间有关,为此针对 $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速,对不同混炼时间下的粒径分布进行了模拟。转速为 $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时不同混炼时间下橡胶流场中炭黑团聚体的累积粒径分布函数如图 3 所示。从图 3 可以看出,混炼时间长短影响炭黑团聚体粒径分布。在分散初期,粒径分布随混炼时间延长向小尺度移动明显,但当混炼时间达到 240 s 后,粒径分布随混炼时间变化移动趋势减慢。这是由于当流场提供足以克服团聚体内聚力的剪切应力后,炭黑团聚体开始破裂分散,但并不是所有

的团聚体在同一时间内完全破裂分散开,随着团聚体在流场中的混炼时间延长,承受高剪切应力破碎的团聚体逐渐增多,粒径分布随混炼时间延长向小尺度移动明显,但继续延长混炼时间,大尺度团聚体基本破碎成小团聚体,要使粒径进一步变小需要流场提供更大的剪切应力才能达到,因此粒径分布不再随混炼时间变化。从图 3 可以看出,随着混炼时间延长,发生剥蚀破碎引起的小粒径团聚体增多。

2.2 分离尺度分布

分离尺度用来表征混合物的分布混合性能。对炭黑而言,分离尺度指其团聚体在橡胶中分布的均匀程度。分离尺度越小,说明炭黑在橡胶中分布越均匀。不同转子转速下橡胶流场中炭黑团聚体随混炼时间变化的分离尺度分布见图 4。

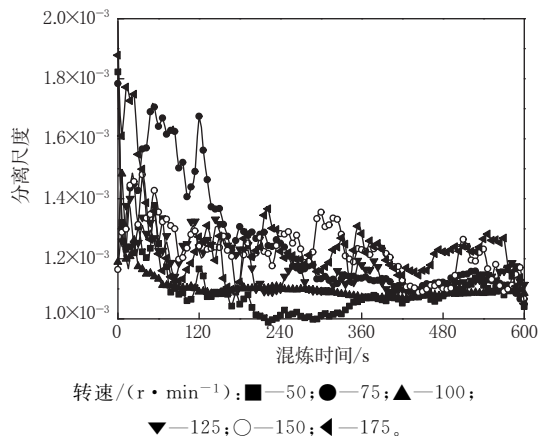


图 4 不同转子转速下橡胶流场中炭黑团聚体随混炼时间变化的分离尺度分布

从图 4 可以看出,6 种转速下的分离尺度在最初一段时间内变化明显,即炭黑团聚体随混炼时间延长分布逐渐均匀,当混炼时间达到一定值后,分离尺度不再有剧烈变化,而是在一定范围内波动,这个时间值表征了分布混合效率。从图 4 可以看出,分布混合效率与转速间没有明显的相关性,但转速为 $50, 125$ 和 $175 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的混合效率较高。这是由于在 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,大多数炭黑团聚体没有被分散开,很容易分布均匀。随着转速增加,剪切应力增大,但仍不足以直接克服内聚力时,有部分团聚体反复经过高剪切区后也能被破碎,这使团聚体粒径的差异加大,分布均匀性变差,其分布混合效率受到影响。当剪切应力足

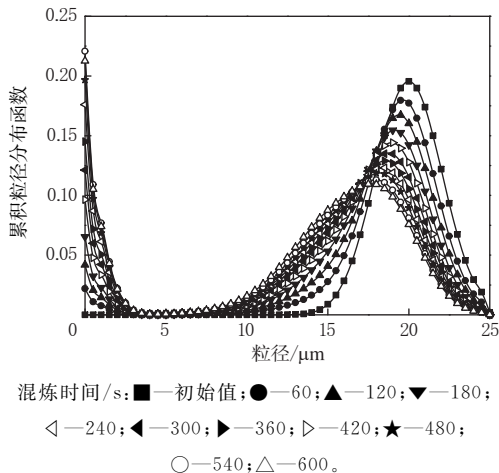


图 3 不同混炼时间下橡胶流场中炭黑团聚体的累积粒径分布函数

以克服炭黑团聚体内聚力后,直接破碎分散的团聚体增多,整个流场中团聚体粒径较均匀,分布混合效率提高。当转速进一步增大时,对破裂分散的影响不大,但剥蚀分散的量变大,使粒径分布不均匀性提高,影响分布混合效率。

从图4还可以看出,在密炼机中,分离尺度在一定时间后的波动虽然没有开始时剧烈,但一直在一定范围内波动,这主要受剥蚀破碎的影响。从图3可知,随混炼时间延长,发生剥蚀破碎引起的小粒径团聚体增多,这些小颗粒与已破碎到一定尺寸的团聚体相混合,反而令团聚体的粒径分布不均匀。这说明混合物的分布混合效率和分布混合性能并不随转子转速的提高以及混炼时间的延长而提高。在一定范围内提高转子转速,有利于提高混合物的分布混合效率和分布混合性能。

从图4可以看出,在不同转速下,混炼时间超过240 s后,分布混合性能基本能维持在一定范围内。除 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速外,当转速为 $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,混炼时间超过240 s后,分离尺度波动较小,分布混合性能最佳。这一结论与累积粒径分布所得结论相互呼应,也印证了表征方法的有效性。

3 结语

本研究利用累积粒径分布函数表征混合物的分散混合性能,用分离尺度表征分布混合性能,对不同转子转速以及不同混炼时间下炭黑与橡胶在密炼机中的共混过程进行了数值模拟。结果表明:转子转速只有在达到一个特定值后,橡胶流场提供的剪切应力才足以克服炭黑团聚体内聚力,使炭黑团聚体破裂分散。在此条件下,混炼时间是决定炭黑团聚体分散混合以及分布混合的主要

因素。当转子转速进一步提高时,橡胶流场所提供的剪切应力不足以使团聚体进一步破碎,同时由于剪切变稀,抵消了剪切应力的增大,使团聚体粒径减小的程度变小;由于剥蚀分散量增大,使分布均匀性变差,分布混合性能下降。在实际操作中,要达到良好的混炼效果,转子转速不能过低,但也不能盲目提高转速,同时需要合理的混炼时间。通过数值模拟可以得到合理的转速与混炼时间范围,在获得高性能混炼胶的同时,提高了密炼机的工作效率以及使用效率。

参考文献:

- [1] 汪传生. 同步转子密炼机混炼橡胶的理论和实验研究[D]. 北京:北京化工大学,2000.
- [2] 周广斌. 密炼机的混炼工艺对天然橡胶炭黑胶料结构性能的影响[D]. 青岛:青岛科技大学,2011.
- [3] 赵光贤. 密炼机的混炼过程控制[J]. 中国橡胶,2009,25(2):34-36.
- [4] 徐达梁. 同步转子密炼机混炼过程物料剪切升温模型的研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [5] 边慧光,王雷,汪传生. 密炼机啮合转子的三维流场模拟[J]. 橡胶工业,2012,59(3):111-114.
- [6] 刘彩军,汪传生. 采用新型变间隙转子混炼短纤维/橡胶复合材料[J]. 轮胎工业,2011,31(11):692-695.
- [7] 李果. 密炼机转子结构优化及其流场混合特性的研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [8] 汪传生,赵嘉澍,纪冰,等. 密炼工艺条件对胶料分散性能的影响[J]. 特种橡胶制品,1993,14(3):44-45.
- [9] 安瑛. 连续混炼机混合性能及制备碳纳米管/环氧树脂复合材料的研[D]. 北京:北京化工大学,2011.
- [10] An Y, Ding Y M, Wang J Q, et al. Numerical Simulation on Dispersive Mixing of Solid Powders/Polymer Matrix in Two-rotor Mixer [J]. Key Engineering Materials, 2013 (561):80-85.

收稿日期:2015-02-26

Numerical Simulation on Mixing of Carbon Black and Rubber in Internal Mixer

LIU Miao-miao, AN Ying, LIU Hai-chao, MA Kun, YANG Wei-min

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The mixing process of carbon black and rubber in an internal mixer was simulated by using polymer processing analysis software POLYFLOW. The dispersion of carbon black agglomerates in rubber was characterized by using accumulative size distribution function, which described size

change of carbon black agglomerates in rubber. The mixing performance of the compound was characterized by using segregation scale. The results showed that, with optimized rotor speed and mixing time, the mixing result and efficiency were good.

Key words: carbon black; rubber; internal mixer; mixing performance; numerical simulation

石墨烯橡胶纳米复合材料获突破

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ336.4⁺2 文献标志码: D

日前从四川省科技厅传出消息, 四川大学在石墨烯橡胶纳米复合材料领域获得新突破, 成功制备了含均匀分散石墨烯和石墨烯隔离网络的橡胶纳米复合材料。

四川大学依托国家级高分子材料与工程国际联合研究中心平台, 与意大利研究机构在石墨烯复合材料研究方面建立国际合作项目, 针对石墨烯在聚合物基体中难以分散、聚合物石墨烯复合材料难以规模化制备等技术难题, 建立聚合物/石墨烯复合材料制备和加工新技术, 提出了超声剥离、胶乳混合及原位还原新方法, 制备了含均匀分散石墨烯和石墨烯隔离网络的橡胶纳米复合材料, 开发了石墨烯用于橡胶复合材料的应用潜力。

利用该技术制备的石墨烯橡胶复合材料力学性能优异, 且具有高的电导率和气体阻隔性能, 可广泛应用于高品质轮胎、特殊密封圈、高性能减震器以及橡塑复合材料等。

该项目已获授权中国发明专利1项。四川大学与成都创威新材料有限公司在聚合物/石墨烯复合材料制备新技术方面签订了专利实施许可及转让协议, 可望将石墨烯橡胶复合材料技术产品推向市场。

(摘自《中国化工报》, 2015-06-25)

一种电缆填充材料及其制备方法

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由国网河南省电力公司平顶山供电公司申请的专利(公开号 CN 103613896A, 公开日期 2014-03-05)“一种电缆填充材料及其制备方法”, 涉及的电缆填充材料配方为: 聚异戊二烯橡胶 75~95, 丙烯酸酯橡胶 80~120, 白炭黑 20~35, 炭黑 1~3, 氧化锌 40~70, 硬脂酸 10~15, 氢氧化铝 60~70, 氢氧化镁 50~70, 防老剂 5~10, 硫化助剂 14~27, 硫化剂 4~17。

该电缆填充材料化学结构稳定, 不能被微生物分解, 具有良好的阻燃和导热性能, 可有效避免填充材料对电缆传输能力的影响, 降低电流在同等截面导体的损耗, 节约了资源, 提高了导电率。

(本刊编辑部 赵敏)

一种耐高温氟硅橡胶垫片

中图分类号: TQ336.4⁺2; TQ333.93 文献标志码: D

由青岛嘉利福环保科技有限公司申请的专利(公开号 CN 103613933A, 公开日期 2014-03-05)“一种耐高温氟硅橡胶垫片”, 涉及的氟硅橡胶垫片配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 170, 三元乙丙橡胶 10, 四丙氟橡胶 55, 碳酸钙 7, 环烷油 2, 石蜡 5, 增塑软化剂 6, 二苯甲酸酯 3, 2,2-二噻吩基乙醇酸甲酯 5, 二硫化二苯并噻唑 3。该产品耐油性能提高, 使用寿命延长, 加工过程简单, 原料易得, 成本低廉, 耐老化性能非常优异, 耐候性好, 电绝缘性能优良, 耐化学腐蚀和冲击弹性较好。

(本刊编辑部 赵敏)

高韧性高耐磨聚甲醛复合物及其制备方法

中图分类号: TQ334.9 文献标志码: D

由上海盈致橡塑制品有限公司申请的专利(公开号 CN 103627135A, 公开日期 2014-03-12)“高韧性高耐磨聚甲醛复合物及其制备方法”, 涉及的聚甲醛复合物配方为: 聚甲醛 100, 聚四氟乙烯 10~20, 聚氧化乙烯 10~16, 三元乙丙橡胶 5~7, 丁苯橡胶 3~5, 热塑性聚氨酯 10~15, 苯乙烯化苯酚 0.2~0.6, 硅酸钙 1~3, 抗氧剂 1010 0.1~0.3。该聚甲醛复合物兼具高韧性和高耐磨性, 且加工工艺简单, 参数易控, 原料成本适中, 产品质量稳定, 可广泛应用于大型机械、精密仪器的零部件以及汽车等交通运输工具、五金建材和纺织配件等。

(本刊编辑部 赵敏)