

密炼机操作性能的量化和改进方法

P. K. Freakley 著 施庆秋译

Loughborough 大学橡胶工艺技术中心的主要工作是深入研究橡胶胶料的加工、结构与性质之间的关系,为炼胶设备的计算机辅助设计和优化以及为加工助剂的开发提供理论基础。

橡胶胶料是一种在弹性体和细粒子组分之间有很大界面的、多元的、化学活泼的微观复合物。即使只由弹性体和填充剂组成的简单胶料,也呈现粘弹性和触变特性。其它助剂对弹性体和弹性体-填充剂界面的作用使得胶料变形行为更加复杂。因此,测定和阐明胶料的整体形变行为是困难的。

炼胶工艺对胶料整体形变行为有很大影响,且胶料性质与混炼程度密切相关。详细说明“混炼程度”是炼胶专题研究中最困难的课题之一。理论上,混炼程度可根据胶料的微观结构及形态学来进行量化解释,但实际上这仍然是一个对其了解有限和试验难度很大的领域。

1 炼胶工艺流变学与微观结构之间的关系

1.1 填充剂的混入

在混入阶段,粒状填充剂被弹性体夹带,致使胶料的粘度和密度快速增大(胶料粘度的增大会使密炼机功率曲线上出现特征的混入峰)。下面集中研究的是在 Francis Shaw K1 密炼机中乳聚丁苯橡胶和炭黑 N330 混炼的简单胶料。它对其它弹性体、粒状填充剂和炼胶机有参考价值。

炭黑 DBP 吸附测试表明,炭黑聚集体的内部空隙容积较大,就炭黑 N330 而言,约为其聚集体总容积的 2/3。在混入过程中,弹性

体逐渐进入这个空隙容积内,并被固定。因此,混入效果由胶料中有效填充剂容积百分率(Effective filler volume fraction, EFVF)的增大来表征;而粘度的提高也归因于 EFVF 的增大。混入结束时,被固定的弹性体体积和 EFVF 达到最大值;胶料密度达到一个平稳值,它等于按胶料中各组分的含量和密度计算而得的(胶料密度)值。

即使混入还没结束,只要填充剂已全部被弹性体“湿润”,也可获得一个密合一致的混合物。由于此时胶料的非均匀性,测定其粘度是困难的,容易出现试验结果分散的现象。混合完毕,对胶料微观结构进行透射显微镜查看出,它是由弹性体包裹的聚集体构成的,说明这时解聚作用还很少发生。

1.2 分散和解聚

分散开始于混入结束,此时,所有的炭黑实际上处于聚集状态。随着混炼的继续进行,胶料粘度下降,这是因为:一方面弹性体受塑炼作用;另一方面聚集体逐渐转变成一次结构,固定的橡胶被释出,使 EFVF 减小的缘故。假设胶料中弹性体粘度的降低情况是可用纯橡胶的塑炼[在胶料相同的炼胶条件(转速、填充系数和炼胶温度)下]来进行模拟的。图 1 就是胶料和纯橡胶的粘度降低曲线。一旦知道了塑炼对粘度降低的贡献,就有可能确定相对粘度(胶料粘度/纯胶粘度),并可根据 Guth-Gold-Einstein 经典方程预测的曲线,比较相对粘度与 EFVF 的相互关系:

相对粘度 = $1 + 2.5EFVF + K(EFVF)^2$ (1)
式(1)中的二次方项考虑了粒子之间的相互作用。根据假设的球状粒子空间结构,并经测

定, K 值的变化范围为 7.35 (Vand)—14.1 (Guth 和 Gold)。在使该方程适合应用之前, 需对弹性体塑炼粘度降低曲线作两项修正。首先, 根据胶料的应变增幅修正曲线:

$$\text{有效转子转数} = \text{实际转子转数} \times (1 - \text{EFVF}) \quad (2)$$

其次, 在考虑胶料应变速率增幅的条件下, 测定纯橡胶试料的粘度:

$$\text{有效应变速率} = \text{胶料应变速率} / (1 - \text{EFVF}) \quad (3)$$

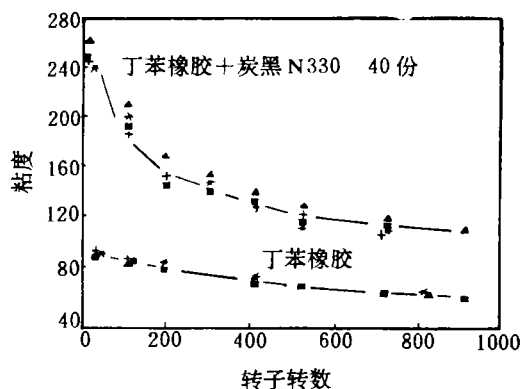


图1 丁苯橡胶胶料粘度降低曲线

转子转速: ■—15r·min⁻¹; +—30r·min⁻¹;
*—45r·min⁻¹; ▲—60r·min⁻¹

从图2中的试验点与预测曲线[由式(1)测算]吻合一致的情况看, 可以得出如下结论: 根据无吸引力假设的 Guth-Gold-Einstein 方程推导, 在研究的 EFVF 范围内, 炭黑聚集体之间不存在吸引力, 因而, 在应变速率 $\geq 1\text{s}^{-1}$ 的稳流状态下, 填充剂-填充剂和填充剂-弹性体的网状组织不复存在。以比浓粘度和 EFVF 作图3, 其中:

$$\text{比浓粘度} = (\text{相对粘度} - 1) / \text{EFVF} \quad (4)$$

图3是一条截距为2.5的直线, 说明在应变速率 $\geq 1\text{s}^{-1}$ 时, 不存在一次聚集体吸留橡胶的现象。

密炼机中解聚集的方式尚不清楚, 但根据对 Francis Shaw K1 密炼机做的试验及其它工作者的研究结果, 认为解聚是一种逐渐

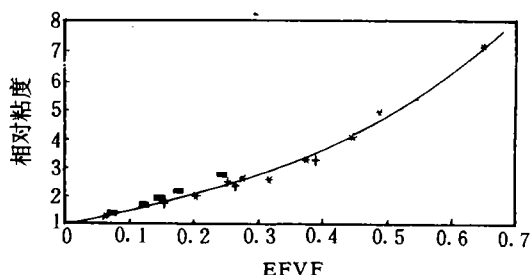


图2 Guth-Gold-Einstein 方程曲线($K=9.7$)

与试验点对比图

■—15—60 份炭黑 N330, 混炼良好; *—15—60 份炭黑 N330, 混炼很差; +—30 份炭黑 N330, 不同混炼程度

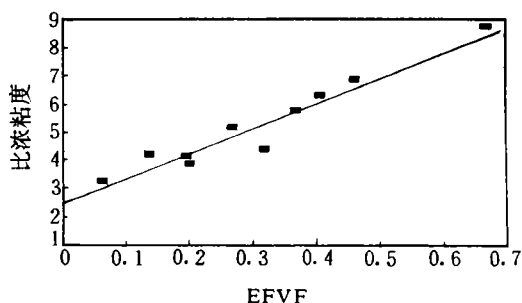


图3 比浓粘度曲线图

磨碎或“洋葱剥皮”式的行为。在炼胶中期, 会产生中等数量的大聚集体, 这时影响解聚量的主要因素是转子转数。图1显示, 转速对混炼程度的影响相对较小。用双锥转子流变仪模拟解聚作用的试验表明, 流变仪中可能达到的解聚量远远低于密炼机中的。上述结果给予的启示是: 解聚量是由应力控制的, 物料通过“有效”应力区的频率是密炼机转子对解聚的一个主要影响因素。由于从大聚集体中将聚集体分离出来所需的应力比从小聚集体中分离出来的应力小, 可以预测, 在混炼初期密炼机密炼室内的有效应力区较大, 因而解聚速率也较高, 如图1所示。

转速对解聚的影响相对较小, 这可以归因于转速加快导致炼胶温度升高, 从而抵消了应变速率增大所起的效应。图1表明, 解聚速率随转子速度增大而减小, 说明温度影响是应力水平的主要因素。

尽管在 Francis Shaw K1 密炼机中的解聚方式似乎是磨碎或“剥洋葱皮”式的行为,但是显微观察试料却反映出,Negretti TMS 双锥转子会使大量的小聚集体产生,这可以被认为是一种裂碎或劈裂机理。差别的原因虽不清楚,但胶料在流变仪中的主要流动方式是剪切流动、在密炼机中的主要流动方式是拉伸流动却是已明确的。

2 操作性能评价

在本节中将介绍密炼机混炼分散性的量化方法。从图 1 可以看到,混炼达到一定程度后,胶料和纯橡胶的粘度曲线彼此趋于平行,说明粘度的继续变化是橡胶塑炼的结果所致。

相对粘度和转子转数作图(图 4)证明,在一个炼胶周期中能达到的分散程度是有限的;相对粘度和转子转数图还能更清楚地表达炼胶的操作性能。通过测定相对粘度,可以得到保持不变的分散程度的曲线平坦区。

此外,相对粘度降低曲线基本上是线性的,可以利用其斜率作为分散速率指数。因此,混炼分散性能可以用上述两个参数来说明。

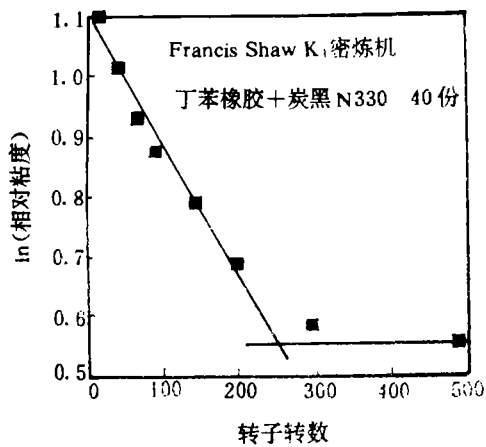


图 4 解聚速率和可达到的分散程度

3 热历程和焦烧时间的缩短

橡胶胶料加入硫化剂后就具有化学活性。在交联开始之前允许继续混炼胶料及后续工艺操作能完成的混入量决定于它所承受的热历程。热历程由炼胶温度-时间曲线图表示。需要预测热历程对焦烧时间缩短的影响,才能为炼胶、冷却和后续工艺确定最佳安全条件。由于热历程是非等温的,因此需要有一个在不同温度范围内促使焦烧时间缩短的计算技术。

热历程增加的结果是使交联增长曲线沿着时间坐标轴整体偏移,而曲线形状变化不大。试样在不同温度下加热作硫化特性测试,可以获得一组硫化曲线,由此推导出的一条特定交联水平的温度-时间曲线,称为等硫化曲线。焦烧时间或硫化时间与温度的相关性可以从等硫化曲线(见图 5)推算出。焦烧时间和硫化时间与温度的关系式如下:

$$\ln t = A(1/T)^2 + B(1/T) + C \quad (5)$$

式中 t ——时间,s;

T ——温度,K;

A, B, C ——常数。

式(5)是试验修正的 Arrhenius 方程,其中的常数是运用某一选定等硫化曲线的最佳回归

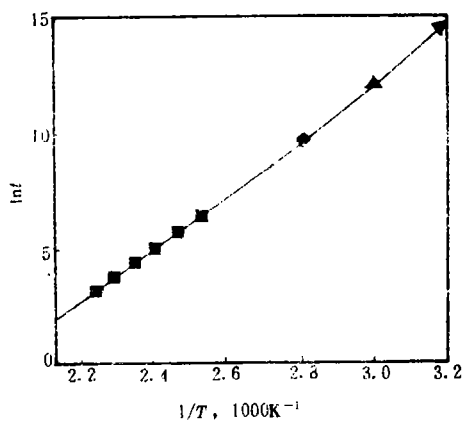


图 5 等硫化曲线

■ — t^* 值的试验点; ◆ — 84°C, 40%; ▲ — 96°C, 1.6h;
▼ — 93°C, 45 天

方程而确定的。

以参比温度(T^*)计算与每个热历程增量相对应的焦烧时间缩短值(t^*)(见图6)可采用下列公式:

$$t^* = t \frac{\exp[A(1/T^*)^2 + B(1/T^*)]}{\exp[A(1/T)^2 + B(1/T)]} \quad (6)$$

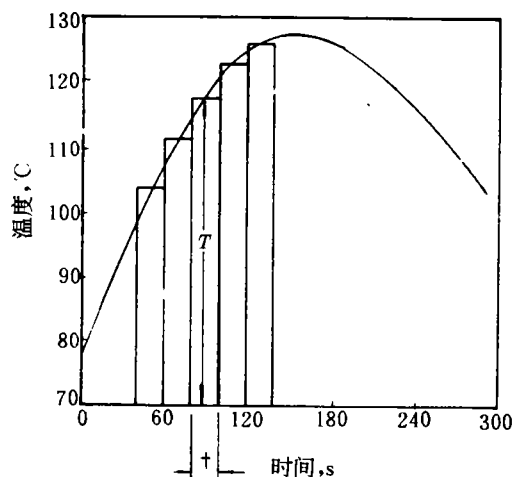


图6 热历程图

以参比温度 T^* 计算 t^* 的单元

4 增强填充剂混入作用和提高分散性能的阳离子表面活性剂

填充剂的 EFVF 与整体形变行为的关系,不仅适用于胶料粘度,也同样适用于胶料模量。下面叙述的是,运用模量与 EFVF 研究一种阳离子表面活性剂(脂肪胺加工助剂,称为多功能助剂 MFA)的功能。MFA 的应用是由 Loughborough 大学首创的,发现其具有降低混炼胶粘度、帮助脱模和提高物理性能的功效,并且还是一种有效的硫化促进剂,因此称为多功能助剂。

在对 MFA 的功能进行定量评价之前,先用含炭黑 N330 50 份的天然橡胶胶料为实例,分析 MFA 的作用原理。天然橡胶塑炼后,MFA 与炭黑同时加入,硫化剂在混炼周期最后加入,总炼胶时间为 320s。从 Francis Shaw K1 密炼机测得的功率曲线图(图7)看出,MFA 可缩短填充剂的混入时间;如果混炼时间不变,可增加填充剂解聚(分散)的有效时间,还有迹象表明,解聚速率也有所提高。

为增强填充剂的混入作用,MFA 应具有加速弹性体进入炭黑聚集体的功能。粗略

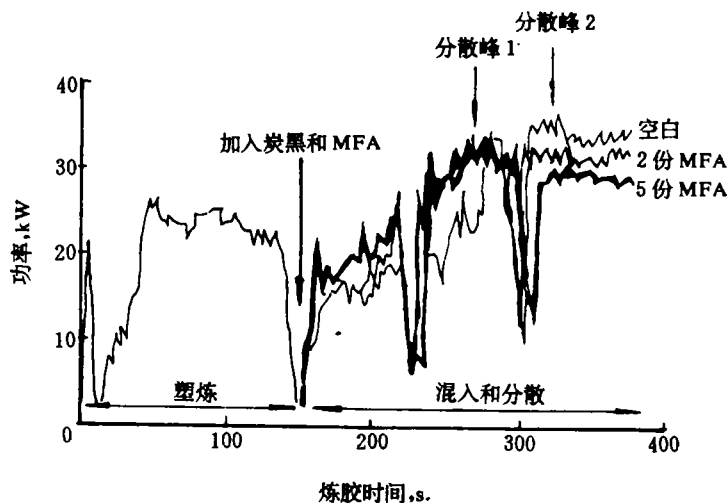


图7 功率曲线图

计算表明,MFA 与橡胶的相互作用能比橡胶与炭黑的低 30%;MFA 分子小,易流动,比弹性体分子更快地移到炭黑表面。MFA 分子“润滑层”使弹性体分子易于进入聚集体。就含 50 份炭黑 N330 的天然橡胶胶料而言,最佳 MFA 用量为 2 份,这是根据大分子吸附测定炭黑表面 MFA 单分子层覆盖量得出的。MFA 还可降低聚集体的聚集强度,从而扩大密炼机密炼室内产生解聚作用高于临界水平的应力区。

图 8 显示,MFA 用量为 0—2 份时,随 MFA 用量增加,炭黑表面 MFA 覆盖面积及解聚量增大,从而使得胶料模量提高,MFA 用量超过 2 份后,随 MFA 用量增加,胶料模量下降,初步认为这是由于 MFA 第一覆盖层上又生成 MFA 第二层,从而形成弱中间层的结果。如所预料,胶料损耗角正切($\text{tg}\delta$)因 MFA 用量增加、分散性改善而减小。但 MFA 为 1 份时, $\text{tg}\delta$ 达到最低值是费解的。按理, $\text{tg}\delta$ 最低值应在 2 份 MFA 处,然后随 MFA 弱中间层处能量耗散增加而增大。

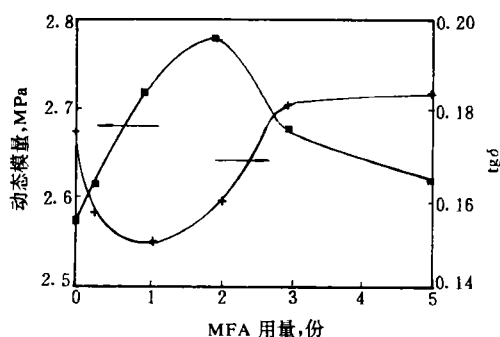


图8 动态模量与 $\text{tg}\delta$ 和MFA用量的关系

图 9 表明,新月型撕裂强度与模量遵循相似的曲线走向。其它研究工作者曾指出,撕裂强度对分散性不敏感,我们所做的无 MFA 胶料的试验也证实了该观点的正确性。初步认为,MFA 对撕裂强度的提高是 MFA 分子层使弹性体和炭黑之间的相互作用能下降,进而使填充剂聚集体周围的应力分布得到改善的结果。MFA 用量大于 2 份,

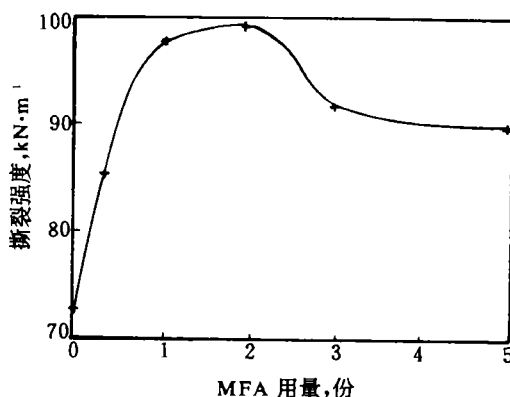


图9 不同MFA用量与胶料撕裂强度的关系
胶料撕裂强度下降的原因仍然是由于弱中间层的形成。

为评价加入 MFA 对混炼时间缩短的效应,采用延长不加 MFA 胶料的混炼时间[直至达到相同的填充剂分散程度(EFVF)]的方法。图 10 加与不加 MFA 胶料对比结果表明,加 MFA 的胶料比不加 MFA 的胶料达到相同分散程度的混炼时间可能缩短 40%—50%。不加 MFA 的胶料不可能完全解聚。尽管 MFA 用量超过 2 份时,胶料分散性还能继续有所改善,然而由于生成第二 MFA 层和弱中间层的有害作用,失去了它的优点。

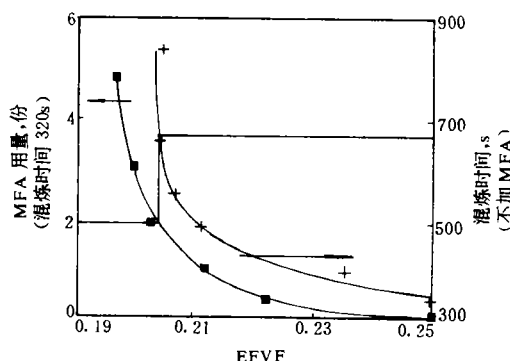


图10 MFA用量与EFVF的关系及其缩短混炼时间的作用

译自英国“Tire Technology International
'94”, 94—99