

提高混炼胶分散性的探讨^{*}

张 海 贺德化 马铁军 朱锋峰 邵蓉鲁

(华南理工大学, 广州 510641)

蔡大扬 邹明清

(广州珠江轮胎有限公司 510828)

吴苾仁 周友生

(桂林南方橡胶国际有限公司桂林轮胎厂 541004)

摘要 在分析一些试验现象后指出: 影响密炼机橡胶混炼过程的因素主要有变形量、作用力、胶料粘度和填料粒子附聚体的附聚力 4 种因素; 最佳混炼工艺的主要条件是胶料处于最佳粘度状态; 最佳粘度值随着填料性质和密炼机技术特征会有所变化, 最佳粘度时, 填料较易混入, 胶料能传递足够大的力分散填料粒子附聚体, 此时的变形为有效变形, 因而可用最短时间和最少能量获得较好的分散性。

关键词 密炼机, 混炼胶, 分散性, 粘度

根据一般的经验, 要获得好的炭黑混炼胶的分散性, 基本有以下几点共识: ①油料要在炭黑完全或基本完全混入后才能加入; ②要有足够的混炼时间; ③用密炼机混炼时, 在压片机(如果有)上要用较小辊距通过数次; ④对某些分散要求较高的还可采用两段或多段混炼的方法。以上这些方法都是行之有效的, 但按上述方法花的时间较多, 如在炭黑完全混入后加油料密炼机就有较长时间不起负荷。有时不完全按上述方法, 时间用得较少, 分散性差别也不太大。总之, 要获得好分散性的规律还没有完全掌握。本文介绍了一些零星的混炼工艺试验现象和结果, 供分析讨论。

1 实验

试验是在广州珠江轮胎有限公司和桂林南方橡胶国际有限公司桂林轮胎厂的炼胶车间的 GK270 和 BB270 密炼机上进行的。试

验胶料为轮胎胎面胶, 混炼过程参数由 MGKJ 密炼机微机监控系统采集。分散性分由两厂实验室检测。

2 结果与讨论

2.1 相关矩阵提出的问题

试验在 GK270 密炼机上进行, 混炼为两段混炼, 胎面胶一段混炼时采集有关参数, 分散性为二段混炼后检测的结果, 共混炼 40 批胶。混炼过程有关参数和分散性的相关系数矩阵^[1]中, t_3 为混炼总时间, T_3 为排料时胶料温度, P_3 为排料时密炼机的瞬时功率, E_3 为混炼总的能量消耗, $E_{21}(E_{21}=E_2-E_1)$ 为投填料到投油料时的能量消耗, P_{21} 为投填料到投油料时的平均功率, $E_{31}(E_{31}=E_3-E_1)$ 为投填料到排料时的能量消耗, P_{31} 为投填料到排料时的平均功率。 F 为分散度。矩阵中前面有的数值便是分散度与上述参数的相关系数。从这些相关系数可以看出, 绝对值最大的是总能量消耗 $E_3(0.468)$, 其次是排料时胶料温度 T_3 、总时间 t_3 和 E_{31} , 且都是负值。这就是说, 一段混炼的总时间缩短, 排料温度降低, 总能量消耗减小, 对混炼胶分散有利。但从一般经验看, 似乎是矛盾的。

^{*}国家自然科学基金资助项目。

作者简介 张海, 男, 62 岁。教授。1960 年毕业于华南工学院橡胶专业。从事教育工作近 40 年, 在《橡胶工业》等刊物上发表论文 20 余篇。

混炼过程参数与分散度的相关系数矩阵

	t_3	T_3	P_3	E_3	F	E_{21}	P_{21}	E_{31}	P_{31}
t_3	1.000	0.076	0.107	0.203	-0.421	-0.212	-0.268	0.121	-0.267
T_3	0.076	1.000	-0.238	0.823	-0.424	0.018	0.010	0.670	0.511
P_3	0.107	-0.238	1.000	-0.327	0.097	-0.267	-0.365	-0.126	-0.222
E_3	0.203	0.823	-0.327	1.000	-0.468	0.015	0.009	0.770	0.558
F	-0.421	-1.424	0.097	-0.468	1.000	0.109	0.103	-0.417	-0.236
E_{21}	-0.214	0.018	-0.267	0.015	0.109	1.000	0.958	-0.540	-0.310
P_{21}	-0.268	-0.010	-0.365	0.009	0.103	0.958	1.000	-0.516	-0.251
E_{31}	0.121	0.670	0.126	0.770	-0.417	0.540	-0.516	1.000	0.781
P_{31}	-0.267	0.511	-0.222	0.558	-0.236	-0.310	-0.251	0.781	1.000

2.2 一段混炼时间缩短对分散度的影响

(1)在桂林轮胎厂 BB270 密炼机上,对胎面胶进行优化试验,一段混炼时间从原 220 s 缩短到 170 s,每批混炼工艺周期缩短了 50 s(见图 1)。在监控条件下生产 21 批胶,每批均做分散度检测,分散度平均为 6.77 级,与原生产差不多。从方差分析看,优化混炼工艺的胶料炭黑分散度的各批数据比较集中,各批次之间质量比较均一^[2]。

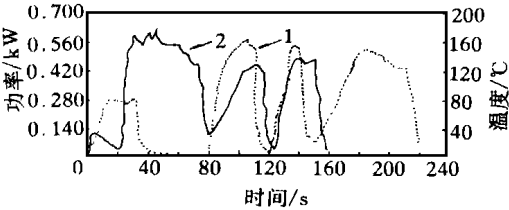


图 1 混炼工艺功率曲线

1—正常混炼工艺;2—优化混炼工艺

(2)在广州珠江轮胎有限公司的另一次试验中,一段混炼时间缩短约 10%,二段塑性值平均为 0.327,硫化仪最小转矩值在 (15.25±1) N·m 的范围内,分散度一般都在 6 级以上^[3]。

2.3 相同混炼工艺条件下分散度的波动

桂林轮胎厂将优化的胎面胶混炼工艺投产后一段时间天气较冷,每次混炼的第一批胶,分散度就比一般差一级。原材料相同,工艺规程(时间控制)相同,消耗能量也相近,为什么分散度就明显变差呢?在仔细分析比较了混炼过程功率曲线(见图 2)后发现,主要差别仅在投炭黑压砣下压到位后,一般的功

率曲线很快升高,而此时的功率曲线不能很快升高,要经过约 30 s 后才升高。以后又在另一工厂发现了类似的现象,该厂 MGKJ 密炼机混炼微机监控系统记录的混炼过程图中有温度曲线显示。发现此时密炼室中物料的温度比一般偏低,功率曲线较难很快升起来。

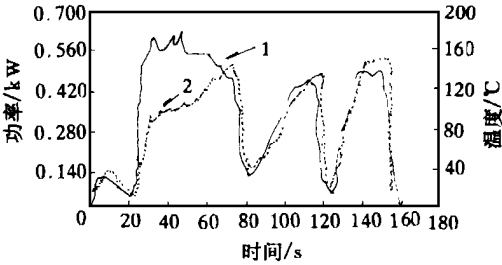


图 2 混炼过程功率曲线示意图

1—分散性较好;2—分散性较差

2.4 问题分析

(1)上述试验现象说明了什么?相关系数矩阵中总能量消耗 E_3 、总时间 t_3 、排胶温度 T_3 和从投入填料到排料时的能量消耗 E_{31} 均为负相关,相关系数绝对值都在 0.4 以上。这一结果已明显显示出,两段混炼,在一段混炼中,总时间缩短,总能量消耗减小,混炼胶温度降低,对混炼胶的分散有利。这一点也为另两个试验所证明。但相同混炼工艺条件下分散性试验(即 2.3 节)表明相同的工艺规程分散性有好有坏。我们不能因为这一试验现象,否定前述试验结论,而应认为总时间、总能量消耗等因素还不是充分的条件,还有更深层次的影响因素。

(2)根据相关系数矩阵提供的信息,通过

回归建立了混炼过程诸参数与分散度的数学模型^[1], 相关系数达到 0.6, 用来预测混炼胶的分散性。与实测值比较, 一般差值在半级左右, 个别的也有 1 级以上的。能否认为这也是上述所有试验的一种总体的反映?

(3) 根据密炼机混炼能量控制法的理论——等变形量理论^[4], 填料分散在胶块之间, 在受到相等变形量的条件下, 分散状态也相等。变形量大, 则分散性也更好, 因此采用能量控制在原材料相同时, 获得的混炼胶质量、分散性也相同。这里假设了一个条件, 即随着胶片变形表面积增大, 原分散在胶块胶片间的填料也均匀地分散在整个表面, 随着变形的进行, 分散的均匀性也增大。但如果填料粒子彼此有一定的力吸附, 附聚在一起, 变形时胶料传递给附聚粒子的力小于粒子彼此的附聚力, 这时填料就不会随着胶料变形而均匀分散在整个表面。相同混炼工艺条件下所表现出的分散性有好有坏, 其原因是否就在于此?

(4) 根据 Palmgren 理论^[5], 橡胶混炼过程包括有破碎、混入或混合、分散(粒子附聚体受力分散)、单纯混合、塑化或粘度降低等 5 个阶段。结合密炼机混炼的情况, 在一定转速下, 转子给密炼室中物料以一定变形, 转子能提供多大的力, 则主要由物料的粘度决定。在密炼机的混炼过程中, 可以看出有变形量、作用力、胶料的粘度、填料粒子附聚体的附聚力等 4 种因素的作用。变形量在物料不打滑的情况下由密炼机转速、混炼时间决定, 作用力由胶料的粘度和温度决定, 胶料的粘度由原料性能和混炼时密炼机的技术特征决定, 粒子附聚体的附聚力由填料本身的性质所决定。一般来说, 非补强性填料附聚力很小, 而补强性填料则较大。在配方和密炼机选定后, 最佳的工艺就是如何不打滑并协调好这 4 个因素。若胶料粘度较小, 混入或混合、单纯混合等都较易, 产生一定变形量消耗的能量较小, 但如果这时填料粒子附聚力

较大, 胶料传递给粒子的力小于粒子本身的附聚力, 则粒子附聚体分散不开, 进一步单纯混合就不起作用, 当然如粒子附聚力较小, 胶料传递给粒子的力大于粒子本身的附聚力, 则附聚体可以分散, 整个混炼过程可以顺利进行; 如果胶料粘度较大, 密炼机温度又较低, 则混入困难, 胶料在密炼室中存在不同程度的打滑。这对混炼是很不利的。从以上分析可以看出, 4 个因素中起主要作用的是胶料粘度, 粘度太大不好, 太小也不好, 即有一最佳值。这一最佳值的大小, 相对不同性质的填料会有变化, 相对不同特征的密炼机也会有所变化。

将前 4 点的分析结合起来看:

(1) 混炼过程参数相关系数矩阵所得到的总能量消耗、总时间与分散性负相关, 说明可缩短时间, 减小能量消耗, 也就是说让两段混炼中的第二段混炼时混炼胶的粘度大些, 这样对分散有好处。因此, 尽管第一段混炼生产的混炼胶粘度较大, 但在第二段相同混炼的条件下分散会好些。

(2) 根据等变形量理论的讨论, 只要加“有效”二字, 就是对粒子分散有效, 就可包括前面讨论到的问题。即在有效等变形量的条件下混炼胶的分散程度相等。

(3) 混炼中还有一个打滑的问题, 打滑时变形和分散作用大大降低。一般出现在投填料后, 此时打滑主要是由于胶料温度偏低和油料分布不均所致。混炼时间缩短, 分散效果不错, 就是减少打滑、强化混炼的结果。

(4) 相同混炼工艺条件下的分散效果不一, 主要是因为此时胶料粘度偏大, 填料混入胶料困难, 引起胶料在填料中打滑。而此时是整个一段混炼中所能产生最大剪切力之时, 由于打滑而受到破坏, 因而分散性不好。当采取措施提高密炼室温度时, 此种现象即不存在。

3 结论

(1) 影响橡胶混炼过程的因素主要有变

形量、作用力、胶料粘度和填料粒子附聚体附聚力4个因素,变形量和作用力除受粘度影响外,还取决于密炼机的技术特征。

(2)最佳混炼工艺的主要条件是胶料处于最佳粘度状态。此最佳粘度值随着填料性质和密炼机技术特征会有所变化。

(3)最佳粘度时,填料较易混入,胶料能传递足够大的力分散填料粒子附聚体,此时胶料的变形为有效变形,因而可用最短的时间、最少的能量,获得较好的分散性。

参考文献

- 1 张 海,贺德化,李 华,等.混炼胶质量在线检测技术的研究.橡胶工业,1997,44(3):160
- 2 周友生,何桂德,霍柱辉,等.应用MGKJ微机监控仪优化混炼工艺.轮胎工业,1997,17(2):108
- 3 邹明清,蔡大扬,张 海,等.MGKJ密炼机微机监控仪在GK-270密炼机上的应用.轮胎工业,1996,16(1):45
- 4 Funt I M. Mixing of Rubbers. Shrewsbury, England: RAPRA, 1997. 1~57
- 5 周彦豪.聚合物加工流变学基础.西安:西安交通大学出版社,1988.279~347

收稿日期 1997-11-17

Discussion on Improving Dispersibility of Rubber Mix

Zhang Hai, He Dehua, Ma Tiejun, Zhu Fengfeng and Shao Ronglu
(South China University of Science and Technology 510641)

Cai Dayang and Zou Mingqing
(Guangzhou Zhujiang Tire Company Ltd 510828)

Wu Yiren and Zhou Yousheng
(Guilin Tire Factory 541004)

Abstract A study was made on the effective factors in rubber mixing. The results showed that the most effective factors in rubber mixing included deformation value, applied stress, mix viscosity and cohesion of filler agglomerate; the mix viscosity changed with the filler properties and the internal mixer specification; when the mix viscosity was the most suitable, the optimal mixing process was obtained, the filler was more easily incorporated because the mix could transfer enough power to disperse filler agglomerates, and the deformation was effective, thereby the better dispersion was obtained with the shortest time and the least power.

Keywords internal mixer, mix, dispersibility, viscosity

杜邦和土耳其 Sabanci 计划 在南美建尼龙纱线厂

美国《橡胶和塑料新闻》1997年12月8日4页报道:

杜邦和土耳其 Sabanci 集团计划在南美建一座生产尼龙纱线的合资厂,这些纱线将用于制造轮胎帘线和其它增强材料。

杜邦和 Sabanci 已在土耳其建了一家合资厂。Sabanci 还在与阿克苏-诺贝尔商谈成

立生产轮胎、胶管和胶带用聚酯、人造丝和尼龙增强材料的50:50合资厂的计划。

杜邦是世界上最大的工业用尼龙纱线生产厂家,年产能力为19万t。该公司最近投资6500万美元购买了印度尼西亚轮胎尼龙帘线生产厂家 Branta Mulia 公司20%的股份。两家公司还同意就在亚洲的销售和扩大生产能力进行合作。

(涂学忠摘译)