

密炼机中胶料的混炼工艺与填充因数研究

田 秦, 陈章全, 王 炜

(厦门翔邦高分子科技有限公司, 福建 同安 361100)

摘要: 对不同硬度的三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶和氯丁橡胶胶料在密炼机中的混炼工艺与填充因数进行研究。结果表明: 胶料的分散过程分为生胶塑炼、添粉/吃粉、分散后结团、形成团聚体、软化、配合剂分散和细分散、配合剂分布以及形成复合结构8个阶段; 影响混炼填充因数的因素主要为胶料粘度和硬度; 胶料的粘度和硬度越高, 混炼填充因数越小; 混炼工艺确定后, 以胶料最佳分散为目标, 可确定适合的混炼填充因数。

关键词: 密炼机; 胶料; 混炼工艺; 填充因数; 分散; 硬度; 粘度

中图分类号: TQ330.6⁺3

文章编号: 1000-890X(2019)09-0691-05

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0691

对于混炼胶制备, 混炼工艺的选择尤为重要。混炼工艺分正混法与逆混法、一段混炼法与多段混炼法^[1-2]。针对不同混炼工艺的橡胶与配合剂的混炼分散机制虽有研究, 但少有深入探讨。本工作对密炼机中胶料的混炼分散机制及混炼填充因数进行深入研究。

1 实验

1.1 主要原材料

三元乙丙橡胶(EPDM), 牌号4869C, 4450S和V2504, 朗盛特殊化学品有限公司产品。丁腈橡胶(NBR), 牌号N1052, N1053, M3340F和3345F, 南帝化学工业股份有限公司产品。天然橡胶(NR), RSS3, 泰国进口产品。氯丁橡胶(CR), 牌号Y-30, S-40V和W, 分别为日本东曹株式会社、电气化学株式会社和昭和电工株式会社产品。炭黑N330, N550和N774, 天津卡博特化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

55 L剪切型捏合机和559 mm(22英寸)开炼机, 中国台湾益宗精机股份有限公司产品; 门尼粘度测试仪, 日本岛津公司产品; 无转子硫化仪和炭黑分散仪, 中国台湾晔中科技有限公司产品; 电

子拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.3 试验方案

调整生胶牌号以及配合剂种类和用量, 得到不同硬度的胶料[胶种后面的数值为邵尔A型硬度(度)]: EPDM40, EPDM50, EPDM60, EPDM70, EPDM80, NBR40, NBR50, NBR60, NBR70, NBR80, CR40, CR50, CR60, CR70, CR80, NR40, NR50, NR60, NR70, NR80。

不同配方胶料的加工工艺不同。正混法是将生胶先塑炼至一定门尼粘度后, 再依次加入小料、炭黑及软化剂进行混炼, 形成预混胶。逆混法是将小料、炭黑及软化剂先进行预分散, 待混炼均匀后, 再加入生胶进行混炼, 形成预混胶。

一段混炼是指将硫化体系直接加在密炼机中, 或预混胶不停放而直接在开炼机上加硫化体系。多段混炼是指预混胶先进行停放(停放时间为8 h以上), 再加硫化体系。

根据胶料配方, 本次试验加工工艺选择如下: EPDM40采用逆混法, 其余均采用正混法; EPDM60, EPDM80和NBR80采用一段混炼(硫化体系直接加入密炼机), 其余均采用多段混炼。

1.4 试样制备

采用55 L剪切型捏合机进行混炼, 无特别说明, 混炼填充因数取0.8。同一配方胶料采用同一混炼工艺, 确保混炼时间和卸料温度一致。卸料

作者简介: 田秦(1988—), 男, 四川南充人, 厦门翔邦高分子科技有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶配方设计与优化工作。

E-mail: bradzhou@163.com

后,在559 mm开炼机上翻炼3 min出片,如果是多段混炼,则胶料停放8 h以上再加硫化体系。胶料用平板硫化机硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

用无转子硫化仪测试硫化特性,温度为 $176.6\text{ }^{\circ}\text{C}$;用炭黑分散仪测试分散度(试样规格为 $30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$),每个试样测试3个数据,取平均值;按ASTM D 2240测试邵尔A型硬度;用电子拉力机按ASTM D 412测试物理性能(试样为哑铃形)。

2 结果与讨论

2.1 混炼分散机制

影响混炼分散的因素有胶料配方和混炼温度、时间、转子类型、转速比、压砣压力、加料顺序、填充因数等^[3]。当胶料配方和密炼机确定后,影响混炼分散的因素只有混炼温度(影响熔体粘度)、时间(动力参数)和填充因数(影响剪切力及分散效率)。混炼分散过程可大致分为以下8个阶段^[4]。

(1) 生胶塑炼。在密炼机中,在剪切力作用下橡胶的分子链断裂,相对分子质量降低,粘度减小,这个阶段称为塑炼。一般橡胶的粘度(或相对分子质量)都非常大,不利于填料分散,故先将生胶塑炼(有时甚至加入增塑剂,促进塑炼),将生胶粘度减小到适当程度。分析认为,当室温加入生胶后,胶块被剪切力撕裂破碎成小块,同时出现“打滑”现象^[5],橡胶的门尼粘度开始下降。此时,胶块表面温度降低,表面能低,无法由表面粘连而结团成大块,胶块逐渐摩擦吸热,被破碎成更小胶块。

(2) 添粉/吃粉。加入小料后,小料先附着在橡胶表面,使橡胶表面变得光滑。在剪切力作用下,橡胶继续被剪成小块,粉料使胶块表面能更低,彼此更无法连在一起,塑炼过程继续进行,橡胶的门尼粘度和温度持续下降;在此过程中,由于剪切力的作用,小料逐渐被拉长的胶块包裹,此过程称为吃粉过程。由于不断的剪切作用,胶体吸热,温度开始上升,橡胶表面变粘,表面能增大。

(3) 分散后结团。加入炭黑后,炭黑颗粒开始吸附在橡胶表面,增大了橡胶表面的摩擦力,类似吃粉过程,炭黑慢慢包入橡胶中,此时,由于填料

填充效应,橡胶的门尼粘度迅速上升,在剪切力作用下,橡胶的温度持续升高,表面能增大,小块生胶表面碰触后开始结团。

(4) 形成团聚体。随着结团的进行,加入的炭黑重复类似添粉/吃粉混炼分散过程,逐渐形成炭黑-橡胶团聚体,炭黑进一步细分散及均匀分布。橡胶的温度和门尼粘度在剪切力作用下持续上升。从炭黑加入到形成团聚体所用的时间称为炭黑的混入时间^[6]。由于炭黑加入量很大,一般分两次添加,有助于混炼分散。

(5) 软化。加入软化剂后,软化剂开始附着在团聚体表面,使其表面“打滑”,当团聚体受到剪切力时,由于表面能迅速降低,团聚体又被剪切破碎。此时,胶料的温度上升变缓(视软化剂添加量不同还可能下降),门尼粘度迅速降低。当软化剂进入团聚体分散后,胶料的表面能上升,破碎胶体再次结团,胶料的温度持续上升,由于软化作用,门尼粘度持续下降。

(6) 配合剂分散和细分散。配合剂分散过程发生在胶料混炼的多个阶段,即所有配合剂从表面附着到包覆入胶体,且胶体被不断剪切破碎,配合剂不断分散和细分散,随着温度的升高,胶料的门尼粘度持续降低。

(7) 配合剂分布。配合剂分布过程与分散过程同时进行,主要是粒子在团聚体内对流置换,使配合剂分布均匀。当配合剂分散均匀后,胶料的门尼粘度变化趋缓,但温度持续上升,达到一定温度后卸料。

(8) 形成复合结构。在橡胶、小料、填料和软化剂充分混炼分散均匀并卸料后,胶料形成橡胶与填料复合的结构。

混炼时间对胶料门尼粘度和温度的影响如图1所示。

从图1可以看出,相对NBR而言,EPDM的塑炼效果差,这是由于EPDM分子主链是饱和键,非常稳定,不易断链降解^[2],在塑炼时门尼粘度变化不大。NBR则因分子主链含大量双键,塑炼效果显著,EPDM的门尼粘度明显下降。对于添粉/吃粉过程,由于填料填充效应,EPDM的门尼粘度会略有上升。

图1显示的生胶塑炼阶段表明,剪切力使橡胶

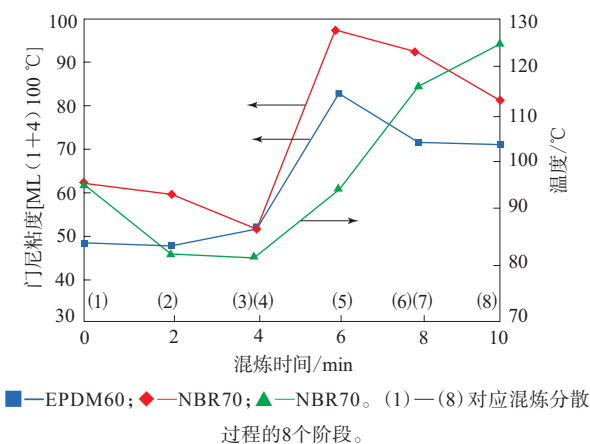


图1 混炼时间对胶料门尼粘度和温度的影响

大分子链断裂,降低了门尼粘度,且温度也下降。这是因为虽然密炼机起始混炼温度高,但生胶温度低,易吸热,所以温度降低。另外,虽然添粉/吃粉过程生热,但随着塑炼持续进行,热量被低温生胶吸收,尚不足以使温度高于起始温度,故该过程呈现胶体温度仍持续下降,同时,因为小料用量不大,填充粘度效应不大,故胶料的门尼粘度仍持续下降。加入炭黑时,由于炭黑填充量很大,填料填充粘度效应逐步显现,胶料的粘度急剧提高,且由于摩擦生热,胶料的温度迅速升高。此过程可用爱因斯坦填料效应公式解释:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)$$

式中, η 为胶料的粘度, η_0 为生胶的粘度, ϕ 为填料的体积分数。

由此可见,填料越多,胶料的门尼粘度增大越快。而软化剂的加入会使胶料在剪切力作用下打滑,门尼粘度降低。待炭黑和软化剂混炼分散均匀后,温度缓慢上升,门尼粘度缓慢降低,当温度达到125 °C左右时卸料。

胶料的塑炼、加料和混炼分散要求都与混炼时间有密切关系,例如塑炼时间长对填料混炼分散更有利,但产量降低,填料混炼分散阶段亦然。在混炼分散品质要求确定和密炼机优化效率下,可确定各混炼阶段的时间。

2.2 混炼填充因数分析

在保证胶料品质的前提下,应使密炼机混炼效率最大化,而这与胶料配方的混炼填充因数有关。为获得最佳填充因数(K),可根据公式 $K = M/(\rho V)$ 来计算^[2](M 是批次胶料质量, ρ 是胶料密度, V 是密

炼机工作体积,也称压砣浮动体积)。因此,可通过改变批次质量,对比批次胶料的分散性、门尼粘度、硫化特性及物理性能,来最终确定胶料配方的最佳填充因数。

2.2.1 混炼填充因数与胶料分散度的关系

混炼过程主要影响胶料的分散度,优化混炼时间需兼顾胶料的分散度与产量^[7]。当混炼工艺和胶料配方确定时,改变混炼填充因数可得到不同的胶料分散度,通过对比分散度,可确定胶料的最佳填充因数。以分散度为指标对胶料配方的最佳填充因数进行试验,结果如图2和3所示。

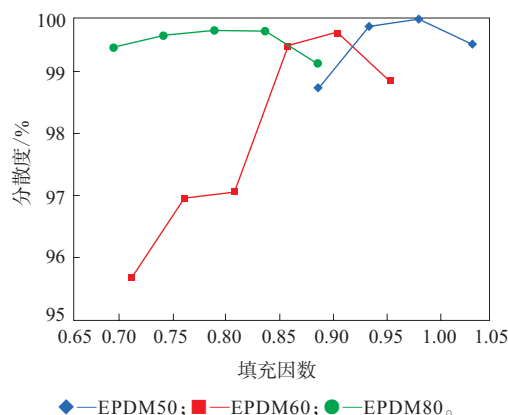


图2 EPDM胶料混炼填充因数与分散度的关系曲线

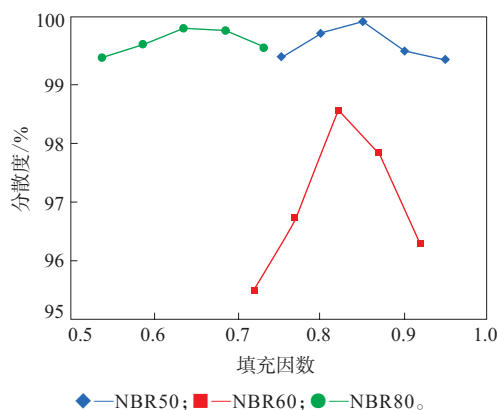


图3 NBR胶料混炼填充因数与分散度的关系曲线

从图2和3可以看出,随着混炼填充因数的增大,胶料的分散度逐渐提升,当达到最高分散度后,随着混炼填充因数的增大,胶料的分散效果降低。这是因为当填充量过大时,胶料在密炼室中不易运动和翻转,对胶料难以形成强烈的剪切作用^[8-9]。此外,随着胶料的硬度增大,最佳混炼填充

因数有减小的趋势,因为高硬度胶料的刚性大,在一定剪切力下必须先升温软化到一定粘度时剪切混炼才有效率。高硬度胶料需更长时间分散,如果限制混炼时间,则需减小混炼填充因数,以保证混炼效果。

2.2.2 混炼填充因数与胶料硫化特性的关系

硫化曲线可直接表征胶料的硫化特性。除了胶料配方外,影响胶料硫化特性的因素还有混炼工艺,包括混炼时间、温度、加料顺序和填充量等^[10]。EPDM80和NBR80胶料在不同混炼填充因数下的硫化曲线分别如图4和5所示。

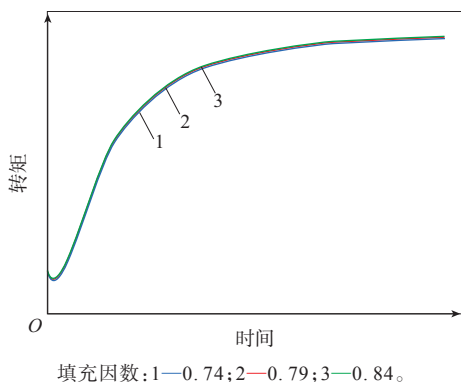


图4 EPDM80胶料在不同混炼填充因数下的硫化曲线

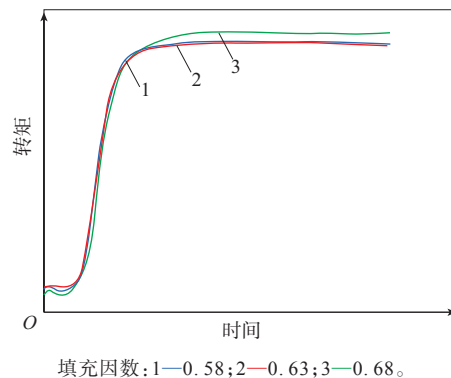


图5 NBR80胶料在不同混炼填充因数下的硫化曲线

从图4和5可以看出,不同填充因数的EPDM80和NBR80胶料的硫化曲线的重合度均很高,说明填充因数对胶料的硫化特性影响很小。由此可见,混炼填充因数对胶料分散度有一定影响,但对硫化特性影响不明显。

2.2.3 混炼填充因数与胶料物理性能的关系

胶料的均匀性会影响其物理性能,均匀性越高,胶料的物理性能越好。而胶料的均匀性与混炼填充因数有关^[3,11]。在不同混炼填充因数下EPDM80和NBR80胶料的物理性能对比如表1所示。

表1 混炼填充因数对胶料物理性能的影响

项 目	EPDM60胶料混炼填充因数			NBR80胶料混炼填充因数		
	0.80	0.85	0.90	0.66	0.71	0.76
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.128	1.127	1.126	1.290	1.291	1.291
邵尔A型硬度/度	63	63	64	82	81	82
100%定伸应力/MPa	3.4	3.5	3.2	8.3	8.7	9.2
拉伸强度/MPa	12.2	11.8	12.2	16.8	16.0	16.4
拉断伸长率/%	380	350	390	200	210	210
压缩永久变形/%	4.5	4.7	4.5	5.8	5.3	5.5

从表1可以看出,对同一配方胶料,由于填充因数变化很小,胶料的物理性能均无明显差异。

2.2.4 混炼填充因数与胶料硬度的关系

胶料的硬度由生胶、交联密度、填料、软化剂和混炼分散均匀度等诸多因素所控制。生胶和交联密度会在一定程度上影响胶料的硬度,而填料和软化剂直接影响胶料的硬度。填料越多,胶料的硬度越高^[5];软化剂越多,胶料的硬度越低。调整填料和软化剂用量是调整胶料硬度最简单的方法。随着填料用量的增大,胶料的硬度和粘度增大,混炼所需机械功率增大,混炼时间延长,填

料分散难度加大。因此,硬度较高的胶料混炼需要较大的剪切力和剪切速率,以达到最佳分散效果。当密炼机的功率固定,混炼填充因数与胶料硬度的关系如图6所示。

从图6可以看出,对于同一胶种,低硬度胶料的混炼填充因数比高硬度胶料大;对不同胶种,相同硬度胶料的混炼填充因数不同,混炼填充因数由大到小的顺序为EPDM,NBR,NR,CR。

2.2.5 混炼填充因数与生胶门尼粘度的关系

混炼胶料加工性能的指标之一是流动性,其与生胶的相对分子质量有关,生胶的相对分子质

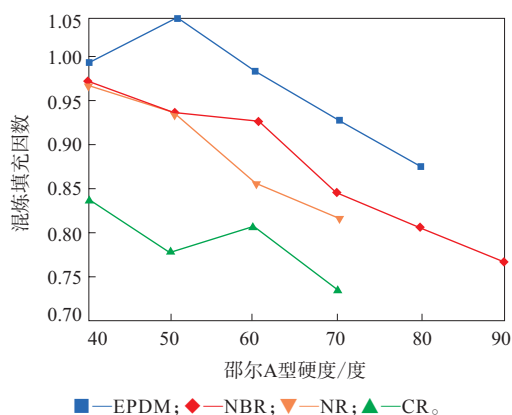


图6 混炼填充因数与胶料硬度的关系

量越大,门尼粘度越大,胶料的流动性越差^[12]。而胶料的门尼粘度还与填料的种类和用量有关,随着填料用量的增大,胶料的门尼粘度升高,加工难度增大。此外,生胶的门尼粘度越高,胶料的门尼粘度也越高,填料越难分散,混炼填充因数应相对减小,在一定混炼条件下除非延长塑炼时间或降低粘度,才可获得最佳分散效果。在常规塑炼和混炼中不同生胶门尼粘度的EPDM和NBR胶料所适用的混炼填充因数如图7所示。

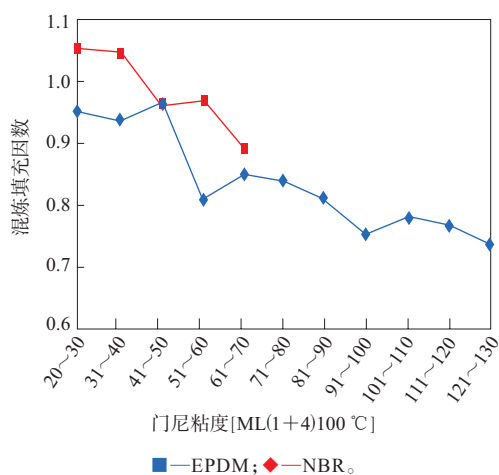


图7 混炼填充因数与生胶门尼粘度的关系

从图7可以看出,对同一胶种,生胶门尼粘度越低,胶料的混炼填充因数越大;在相同门尼粘度下,EPDM的混炼填充因数小于NBR。

3 结论

(1)在密炼机中,胶料的分散过程分为生胶塑炼、添粉/吃粉、分散后结团、形成团聚体、软化、配合剂分散和细分散、配合剂分布以及形成复合结构8个阶段。

(2)影响混炼填充因数的因素很多,主要为胶料粘度和硬度。胶料粘度取决于胶种和生胶门尼粘度(相对分子质量),而硬度主要取决于填料和软化剂的品种和用量。胶料的粘度和硬度越高,混炼填充因数越小。

(3)混炼工艺确定后,以胶料最佳分散为目标,可确定适合的混炼填充因数。

参考文献:

- [1] 中国石油和化工勘察设计协会. 密炼机混炼工艺及其影响因素[J]. 橡塑化工时代, 2006, 18(8): 15-16.
- [2] 谢遂志, 刘登祥, 周鸣雷, 等. 橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 32-35.
- [3] 曲秀芳, 杨金平, 申东明, 等. 低转速密炼机填充系数 β 的选取浅叙[J]. 弹性体, 2006, 16(6): 45-46.
- [4] 马铁军, 蔡群英, 黄有发, 等. 橡胶在密炼机内混炼过程的分析[D]. 广州: 华南理工大学, 1997.
- [5] 张作利, 吴会忠, 吕志文. 混炼技术对密炼机生产效率和混炼胶质量的影响[J]. 轮胎工业, 2010, 30(8): 296-298.
- [6] 高光涛, 王巧玲, 季承远, 等. 混炼工艺对炭黑/氯丁橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 331-334.
- [7] 刘安祥. 密炼机的填充系统对混炼过程的影响[J]. 青岛理工大学学报, 2000, 21(3): 78-80.
- [8] 陈国栋, 汪传生, 满敬国, 等. 填充系数对同步转子密炼机器性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 51-54.
- [9] 陈国栋, 汪传生. 填充系数对啮合转子密炼机混炼性能的影响[J]. 中国橡胶, 2009, 25(23): 30-32.
- [10] 张建, 王国林, 秦文龙, 等. 橡胶材料参数对轮胎硫化特性的影响[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 9-13.
- [11] 杜少忠, 高聿, 张华, 等. 混炼橡胶均匀性的影响因素及研究方法[J]. 科学技术与工程, 2011, 35(11): 8919-8921.
- [12] Andreas Limper. Mixing of Rubber Compounds[M]. Munich: Hanser Publishers, 2012: 84-93.

收稿日期: 2019-04-10

声明 《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》不向作者收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告, 勿信诈骗信息。有任何疑问请及时与编辑部联系。