

胶料辊筒操作性能的分析与表征

陈名行,蔡尚脉,李花婷,陈瑞军,赵天琪

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:以乳聚丁苯橡胶和溶聚丁苯橡胶胶料为例,研究胶料辊筒操作性能的测试与分析。结果表明:采用门尼粘度和门尼松弛特性参数不能有效表征胶料的辊筒操作性能;采用橡胶加工分析仪分析胶料对频率、应变和温度的响应可全面评价胶料的辊筒操作性能。

关键词:辊筒操作性能;乳聚丁苯橡胶;溶聚丁苯橡胶;门尼粘度;门尼松弛;橡胶加工分析仪

中图分类号:TQ330.6⁺3;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)06-16-05

在橡胶加工过程中,胶料的辊筒操作性能十分重要。胶料辊筒操作性能好是指胶料包辊状态良好,既不脱辊,也不粘辊,同时在辊筒间保持一定的堆积胶量。良好的辊筒操作性能有利于配合剂包括补强填充剂、软化剂和硫化剂等混入胶料,且分散良好;有利于提高胶料的压延通过性,使压延胶片光滑平整和尺寸稳定性好。目前,胶料的加工性能仅用门尼粘度和门尼松弛特性参数预测,混炼操作性能尚无确定的特征参数表征。进一步分析,受试验条件限制,门尼粘度仅能反映胶料在单一温度下对低频剪切应力的反作用力,其只能在一定程度上反映胶料的加工流动性,有时用其预测的胶料加工性能与实际情况相反。橡胶加工分析仪能在较大的温度、应变和频率范围内测试胶料的剪切粘弹性能^[1-2]。与门尼粘度仪相比,橡胶加工分析仪试验设计灵活,试验条件更贴近胶料实际加工条件,从而能较好地预测胶料的辊筒操作性能。

本工作以丁苯橡胶(SBR)胶料为例,对胶料辊筒操作性能进行分析与表征。

1 实验

1.1 主要原材料

乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1712,充油量为37.5份,中国石化齐鲁石化分公司橡胶厂产品。溶聚丁苯橡胶(SSBR)(I),未充油;SSBR(II),

充油量为37.5份;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山分公司合成橡胶厂产品。天然橡胶(NR),牌号SMR20,马来西亚产品。白炭黑1165MP,罗地亚化学品(青岛)有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]试验配方:ESBR 75,BR 25,NR 20,炭黑N375 74,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,防老剂 4.25,芳烃油 10,硫化剂/促进剂 3.4。

2[#]试验配方:SSBR(I) 75,BR 25,白炭黑1165MP 65,炭黑N339 5,氧化锌 2.5,硬脂酸 2.2,偶联剂Si69 6.4,防老剂 4,软化剂/增塑剂 20,硫化剂/促进剂 10.1。

3[#]试验配方:SSBR(II) 110,NR 20,白炭黑1165MP 75,炭黑N339 5,氧化锌 2.5,硬脂酸 2,偶联剂Si69 7.6,防老剂 4,软化剂/增塑剂 15,硫化剂/促进剂 10.9。

1.3 混炼工艺

胶料混炼采用两种工艺,1[#]试验配方胶料采用混炼工艺A,2[#]和3[#]试验配方胶料采用混炼工艺B。

混炼工艺A:针对炭黑胶料的混炼工艺,一段混炼在F370型密炼机中进行,加入橡胶、2/3炭黑以及除防老剂外的小料,排胶温度为150℃;二段混炼在F370型密炼机中进行,加入剩余1/3炭黑和防老剂,排胶温度为150℃;三段混炼在F270型密炼机中进行,加入硫化剂和促进剂,排胶温度不超过105℃。3段混炼胶均在XKY-660型三辊开炼机上下片。

混炼工艺B:针对添加白炭黑胶料的混炼工艺,

作者简介:陈名行(1983—),男,湖南新化人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事橡胶材料性能及应用研究工作。

一段混炼在F370型密炼机中进行,先加入橡胶和小料,再分两次加入白炭黑,然后加入芳烃油,并增添恒温混炼阶段,排胶温度为150℃;二段混炼在F370型密炼机中进行,加入炭黑,排胶温度为150℃;三段混炼在F270型密炼机中进行,加入硫化剂和促进剂。3段混炼胶均在XKY-660型三辊开炼机上下片。

1.4 性能测试

- (1) 门尼粘度和门尼松弛特性采用北京友深电子仪器有限公司的M200E型门尼粘度计测试,应变为7%,频率为1.7 Hz。
- (2) 混炼胶加工性能采用阿尔法科技有限公司的RPA2000橡胶加工分析仪表征。

2 结果与讨论

2.1 胶料的辊筒操作性

胶料在开炼机上的加工状态通常分为4种。第1种状态:胶料硬度较低,塑性较高,既有一定的流动性,又有适当的高弹形变,紧包在辊筒上形成弹性胶圈,正常出片;第2种状态:胶料粘度较低,流动性较好,橡胶分子间作用力较小,强度低,不能紧包在辊筒上,有脱辊或破碎现象,可出片;第3种状态:胶料弹性大,硬度高,不易进入辊隙间,易碎裂,不能包在辊筒上,不能正常出片;第4种状态:胶料门尼粘度低,呈粘流态包在辊筒上,虽有利于压出操作,但粘辊严重,不能正常出片。

SBR胶料的辊筒操作性能如表1所示。从表1可以看出:在高温(150℃)下,1[#]试验配方胶料一段和二段混炼胶出片辊压时包辊性能良好,可正常出片;2[#]和3[#]试验配方胶料一段和二段混炼胶出片辊压时粘辊严重,需要人工牵引并增大辊距后方可勉强出片。在较低温度下,1[#]~3[#]试验配方胶料包辊性能良好,可正常出片。

2.2 胶料的门尼粘度和门尼松弛特性

SBR胶料(二段混炼胶)的门尼粘度和门尼粘度松弛特性如表2所示。从表2可以看出:1[#]试验配

表1 SBR胶料的辊筒操作性能

胶料	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方	3 [#] 试验配方
一段混炼胶(150℃)	良好	粘辊	粘辊
二段混炼胶(150℃)	良好	粘辊	粘辊
二段混炼胶(70℃)	良好	良好	良好

表2 SBR胶料的门尼粘度和门尼粘度松弛特性

项目	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方	3 [#] 试验配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	54	71	81
门尼松弛特性(100℃)			
t_{70}/s	6	5	5
t_{80}/s	9	8	7
k	50.8	65.7	78.1
a	-0.7	-0.8	-0.7
A	543	527	834
门尼粘度[ML(1+4)130℃]	41	51	66
门尼松弛特性(130℃)			
t_{70}/s	7	6	6
t_{80}/s	11	9	8
k	39.1	48.9	63.1
a	-0.6	-0.7	-0.7
A	566	522	674

注: t_{70} 和 t_{80} 分别为负载应变下应力衰减70%和80%所需时间, k 和 a 分别为应力-应变对数线性回归直线的截距和斜率, A 为应力松弛面积。

方胶料的门尼粘度远低于2[#]和3[#]试验胶料,按照一般原理,门尼粘度低的胶料弹性低,易出现粘稠状包辊的粘辊现象,辊筒操作性能差,这与1[#]试验配方胶料辊筒操作性能好不符,说明门尼粘度不能准确表征胶料的辊筒操作性能;1[#]试验配方胶料的门尼松弛特性参数 A 大于2[#]试验配方胶料,远小于3[#]试验配方胶料,而通常来说, A 小的胶料易松弛,塑性低,即胶料变形不易恢复,这与1[#]试验配方胶料辊筒操作性能优于3[#]试验配方胶料不符,说明门尼松弛特性参数也不能准确表征胶料的辊筒操作性能。

分析认为,门尼粘度不能准确表征胶料辊筒操作性能有两个原因:一是温度,门尼粘度测试温度一般为100℃,而胶料密炼的非终炼排胶温度较高,多在130~160℃之间,如本研究为150℃;二是频率和应变,门尼粘度测试的应变和频率分别为7%和1.7 Hz,而胶料在开炼机辊筒上的加工频率变化较大,应变也较大,即门尼粘度测试条件与胶料在辊筒上的实际加工条件相差较大,影响了门尼粘度对胶料辊筒操作性能的表征。门尼松弛特性参数 A 不能准确表征胶料辊筒操作性能的原因基本相同。

2.3 橡胶加工分析仪分析

为了更好地分析胶料的辊筒操作性能,采用RPA2000橡胶加工分析仪对SBR胶料(二段混炼胶)进行温度、应变以及频率扫描,以准确表征胶

料在各种条件下的粘弹性能。

2.3.1 频率扫描

由于3个试验配方胶料的排胶温度均控制为150℃,因此确定在温度150℃和应变7%(与门尼粘度测试相同)的条件下进行频率扫描,扫描频率范围为1~30 Hz。

弹性模量(G')表征胶料的弹性变形, G' 越大,胶料抵抗变形的能力越强。胶料的 G' -频率关系如图1所示。从图1可以看出,2[#]和3[#]试验配方胶料的 G' 明显大于1[#]试验胶料,这与门尼粘度良好对应,即门尼粘度大的胶料 G' 也大。

粘性模量(G'')表征胶料的粘性变形或塑性变形, G'' 越大,胶料越易受力变形,在胶料的加工性能上表现为越易包辊。胶料的 G'' -频率关系如图2所示。从图2可以看出,2[#]和3[#]试验配方胶料的 G'' 明显大于1[#]试验配方胶料,这是2[#]和3[#]试验配方胶料在高温下出现粘辊的原因之一。

损耗因子($\tan\delta$)为 G'' 与 G' 的比值,表征胶料的综合粘弹性效应。 $\tan\delta$ 越大, G'' 越大,胶料越易包辊。胶料的 $\tan\delta$ -频率关系如图3所示。

从图3可以看出,3个试验配方胶料的 $\tan\delta$ 均随频率增大而降低,1[#]试验配方胶料降幅较小,2[#]和3[#]试验配方胶料降幅较大,有明显的“高频硬化”现象。

2.3.2 应变扫描

在温度150℃和频率1 Hz的条件下进行应变扫描,扫描应变范围为0.7%~300%。胶料的 G' -应变、 G'' -应变和 $\tan\delta$ -应变关系分别如图4~6所示。

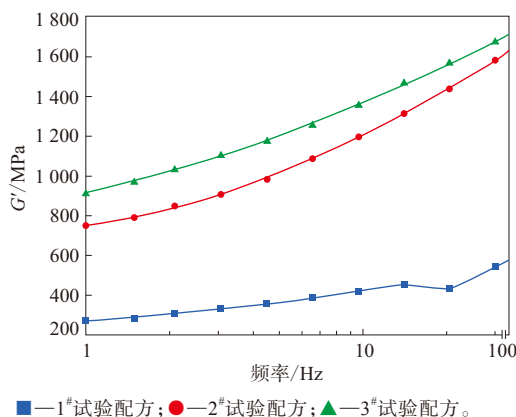
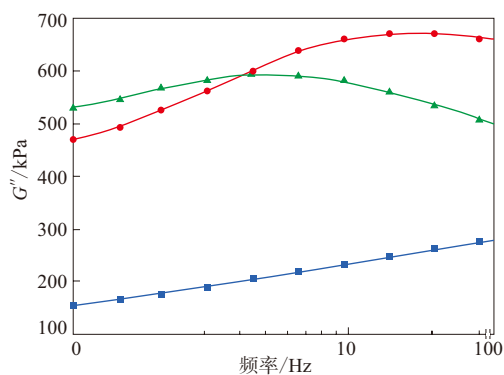
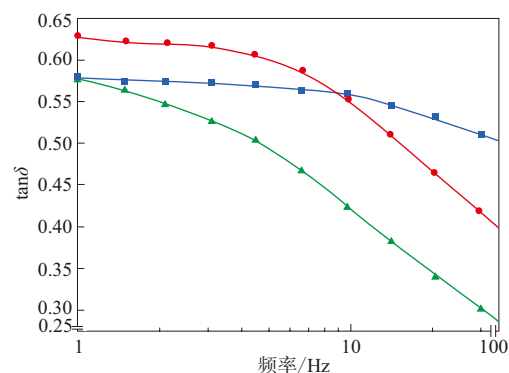


图1 SBR胶料的 G' -频率曲线



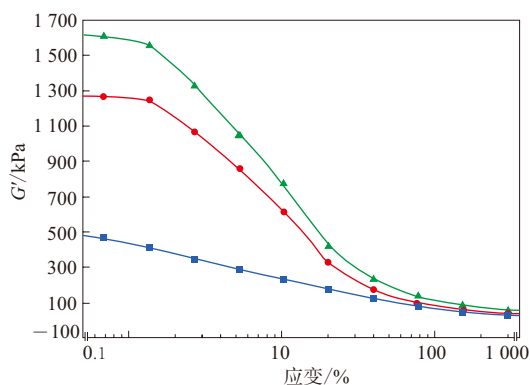
注同图1。

图2 SBR胶料的 G'' -频率曲线



注同图1。

图3 SBR胶料的 $\tan\delta$ -频率曲线

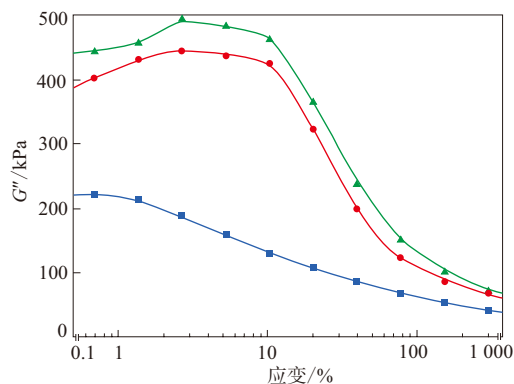


注同图1。

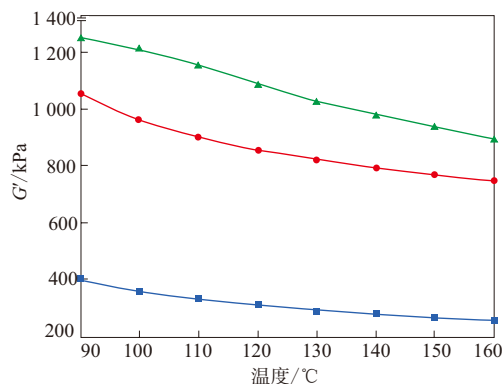
图4 SBR胶料的 G' -应变曲线

从图4和5可以看出, G' -应变与 G'' -应变曲线走势相仿,小应变时2[#]和3[#]试验配方胶料的 G' 或 G'' 较1[#]试验配方胶料大,大应变时2[#]和3[#]试验配方胶料的 G' 或 G'' 与1[#]试验配方胶料相近。

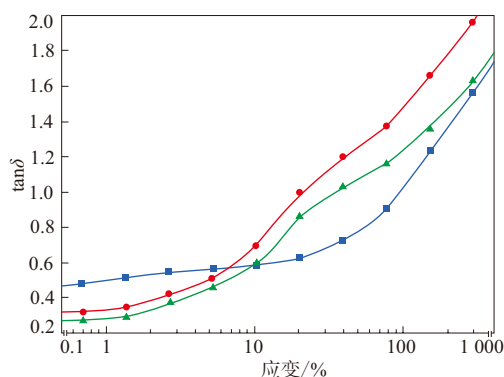
从图6可以看出,3个试验配方胶料的 $\tan\delta$ 均随



注同图1。

图5 SBR胶料的 G' -应变曲线

注同图1。

图7 SBR胶料的 G' -温度曲线

注同图1。

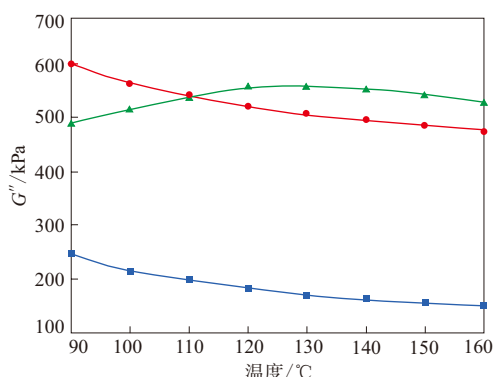
图6 SBR胶料的 $\tan \delta$ -应变曲线

应变增大而增大,有明显的“切力变软”现象,但2[#]和3[#]试验配方胶料对应变更敏感,在大应变时2[#]和3[#]试验配方胶料的 $\tan \delta$ 大于1[#]试验配方胶料,易出现粘辊现象。

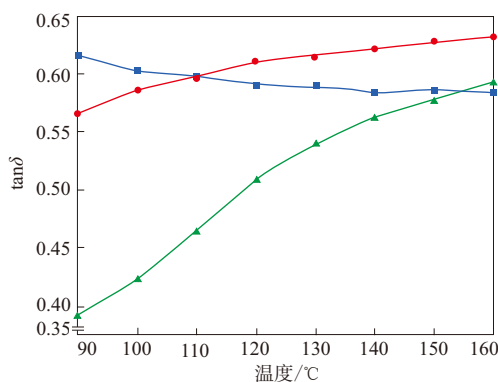
2.3.3 温度扫描

为进一步了解温度对胶料粘弹性的影响,在频率1 Hz和应变7%的条件下对胶料进行了温度扫描,扫描温度范围为90~160 °C。设定的最高扫描温度160 °C比排胶温度150 °C高10 °C,这是鉴于排胶温度存在一定的误差。胶料的 G' -温度、 G'' -温度和 $\tan \delta$ -温度关系分别如图7~9所示。

从图7~9可以看出:在相同温度下2[#]和3[#]试验配方胶料的 G' 和 G'' 均明显高于1[#]试验胶料,但2[#]与3[#]试验配方胶料的 G'' 变化趋势不同;胶料的 $\tan \delta$ 对温度响应程度由大到小的胶料顺序为3[#]试验配方、2[#]试验配方、1[#]试验配方,即2[#]和3[#]试验配方胶料对温度敏感性高,在高温下易发生粘辊现



注同图1。

图8 SBR胶料的 G'' -温度曲线

注同图1。

图9 SBR胶料的 $\tan \delta$ -温度曲线

象,但3个试验配方胶料均存在“高温变软”现象。

综合分析胶料从密炼段排胶到开炼段包辊的过程:密炼段实际排胶温度可能在160 °C左右,开炼段胶料包辊后冷却到150 °C出片,在这个过程中胶料受到较大的频率和应变、较高的温度作用,

2[#]和3[#]试验配方胶料出现出高门尼粘度及粘辊现象的原因分别是“高频硬化”及“切力变软”“高温变软”效应,即在大应变和高温度时,对应变和温度敏感的2[#]和3[#]试验配方胶料 G'' 和 $\tan\delta$ 迅速增大,表现为塑性和流动性过大,导致粘辊现象出现。

3 结论

ESBR对温度变化的敏感性低,采用传统门尼粘度和门尼松弛特性参数可以分析ESBR胶料的辊筒操作性能;SSBR对温度变化的敏感性高,在不同加工温度下辊筒操作性能完全不同,用门尼粘度和门尼松弛特性参数来分析SSBR胶料的辊

筒操作性能具有较大的局限性。因此,门尼粘度和门尼松弛特性参数不能分析所有胶料的辊筒加工行为。采用橡胶加工分析仪等橡胶动态粘弹性测试设备,通过设定合适的测试条件,分析胶料对频率、应变和温度的响应,可以全面评价胶料的辊筒操作性能。

参考文献:

- [1] John S D, Henry A P. RPA2000橡胶加工性能分析仪的应用[J]. 橡胶工业, 1998, 45(5): 301-314.
- [2] 苏忠铁, 刘淑梅, 汪慧玲, 等. RPA2000橡胶加工分析仪的检测功能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(4): 235-237.

收稿日期: 2015-11-07

Analysis and Characterization of Roller Operational Performance of Rubber

CHEN Mingxing, CAI Shangmai, LI Huating, CHEN Ruijun, ZHAO Tianqi

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The testing and evaluation methods of the roller operating performance of rubber were studied by taking ESBR and SSBR as examples. It was found that the Mooney viscosity and Mooney relaxation parameters of the compound were not effective in characterizing the roller operating performance of rubber. The effective characterization was the response of the compound to frequency, strain and temperature by using rubber process analyzer, which gave a comprehensive evaluation of roller operating performance of rubber.

Key words: roller operating performance; ESBR; SSBR; Mooney viscosity; Mooney relaxation; rubber process analyzer

质检总局加强对轮胎和安全套等 进出口商品的监督抽查

中图分类号: TQ336; F752 文献标志码: D

日前, 国家质量监督检验检疫总局发布2016年第38号公告, 根据《中华人民共和国进出口商品检验法》《中华人民共和国进出口商品检验法实施条例》, 决定于2016年4—10月组织各地检验检疫机构对必须经检验检疫机构检验的进出口商品以外的进出口商品实施监督抽查, 橡胶行业涉及的抽查产品为出口轮胎、进口安全套和童鞋。

自2013年8月15日起, 汽车轮胎、工程机械轮胎、摩托车和自行车轮胎、内胎、安全套等乳胶制品以及橡塑鞋等不再实行出口或进口商品检验。此次对出口轮胎和进口安全套、童鞋等目录外产品实施监督抽查, 目的在于全面加强进出口商品质量监管, 维护国家利益和消费者合法权益。

监督抽查工作由各地检验检疫机构具体实施, 进口商品抽查地点是进口口岸、进口商品集散地和收用货单位所在地; 出口商品抽查地点是生产企业、出口口岸和出口商品集散地。

(本刊编辑部)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告