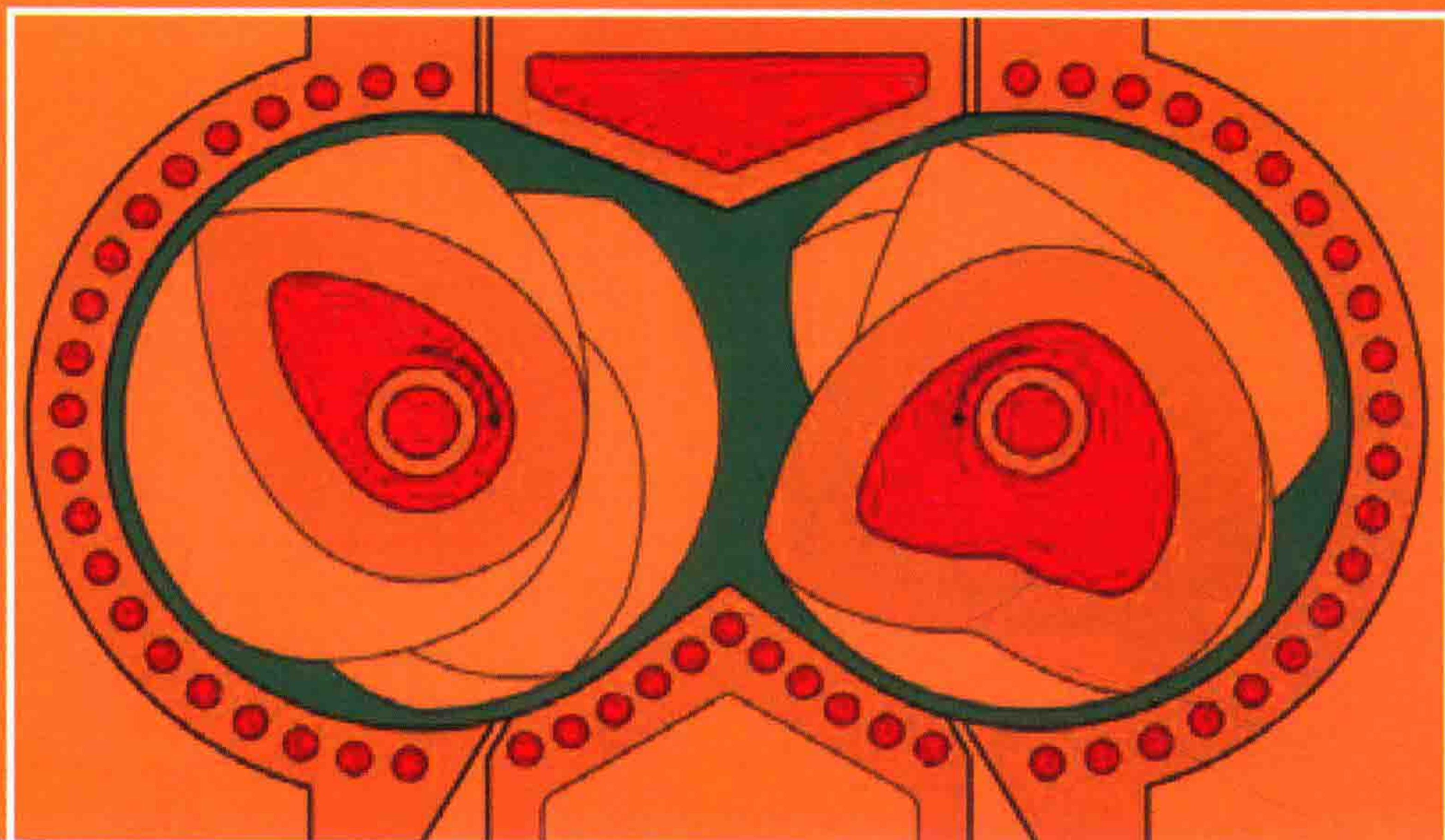


橡胶混炼

Mixing of
Rubber Compounds



〔德〕 Andreas Limper 编

苏正涛 王鹏 王辰 译



科学出版社

橡胶混炼

Mixing of Rubber Compounds

[德] Andreas Limper 编
苏正涛 王 鹏 王 辰 译

科学出版社

北 京

图字：01-2016-8739 号

内 容 简 介

本书基于“弹性体混炼”这门课程的讲义而编写，按六章分别介绍了密炼机的结构与设计、混炼胶的工艺过程、高聚物在密炼机中的混炼特征、密炼机反应器、加工工艺参数对制品性能的影响以及填料的分散和分布。不仅考虑到混炼加工本身对于最终产品的性能有严重影响，而且还广泛地讨论了产品质量与混炼加工结果之间的相关性，并深度解析了填料分散的科学背景和在物理、化学领域应用的特定条件。

本书聚焦于基本的橡胶加工过程及特性原理的解析（含经典实例），有大量基于工程试验和基础理论研究开展的混炼工艺研究结果，可以给从事橡胶混炼工作的橡胶工程专业技术人员、大专院校师生和研发人员带来帮助，并为解决橡胶生产、橡胶混炼设备制造或研究过程中遇到的实际问题提供参考。

Mixing of Rubber Compounds, 1st edition
By Andreas Limper
Copyright © 2012 Carl Hanser Verlag, Munich
All rights reserved

图书在版编目（CIP）数据

橡胶混炼/（德）安德里亚斯·林佩尔（Andreas Limper）编；苏正涛，王鹏，王辰译. —北京：科学出版社，2017.3

书名原文：Mixing of Rubber Compounds

ISBN 978-7-03-052147-7

I. ①橡… II. ①安… ②苏… ③王… ④王… III. ①橡胶—混炼—理论
IV. ①TQ330.1

中国版本图书馆CIP数据核字（2017）第053678号

责任编辑：翁靖一 / 责任校对：张小霞
责任印制：肖 兴 / 封面设计：华路天然

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本：720×1000 1/16

2017年3月第一次印刷 印张：13 1/4

字数：245 000

定价：98.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

序言(中文版)

作为《橡胶混炼》原著的主编，我很自豪并且高兴地迎来该书中文版的面世。该书的所有作者也为这个时刻的到来感到欢欣鼓舞。

原以为橡胶工业领域相对较小，相关的专业技术类书籍覆盖了相对较窄的读者市场。但该书（原著）却一直不断在重印，确实反映了其市场需求较大，也表明描述橡胶加工基本知识的书正面临着强烈的读者需求。因此，特别要感谢中国航发北京航空材料研究院苏正涛教授和他的团队、科学出版社和 Hanser 出版社，在他们的共同努力下，该专著的中文版得以提供给中国橡胶工业。

该书本身尝试覆盖较为广阔的兴趣领域。书的开篇为 Berkemeier 博士撰写的关于密炼机基本机械结构的描述，试着透视橡胶混炼的历程。接着又用单独的一章描述了聚合物在密炼工艺中发挥的作用，提供了关于该类特殊需求的综述，这部分由 Maik Rinker 提供支持。Klockmann 博士提供了关于白炭黑 / 硅烷参与的混炼工艺的综述。该章对于轮胎工业来说意义重大。

对于加工过程的讨论不应当止步于密炼车间的出口。感谢 Keuter 博士的贡献，他的研究聚焦于产品性能和混炼参数之间关系的领域。这些研究结果大多获得于一个大的欧洲研究项目，并最终由 Ryzko 博士完善，他从一个橡胶制品主要生产商的角度描述了产品性能与工艺之间的关联性。最后但同样重要的是，Robert Schuster 教授提供了对于填料分散和分布的深层次解析。

因为该书内容覆盖了橡胶混炼的基本知识，作者确信出版的知识内容是经典、可持续的。原著所有作者、译者和编辑真心希望也相信这本著作（中文版）同样能够为广大感兴趣的读者提供大量有所裨益的参考资料。



Andreas Limper

2017 年 2 月

于德国 弗莱伊登贝格

Preface for the Chinese Version of the Book 《Mixing of Rubber Compounds》

As the editor of the book about rubber mixing, I am proud and happy that we are now facing even a Chinese edition. Also the authors of the book appreciate this step!

The strong reaction of the market on the book shows, that there is a strong demand for books, which describe the fundamentals of rubber processing. As the rubber industry is small, dedicated technical books cover a relative small market. It deserves therefore thanks to Professor Su Zhengtao and his colleagues of AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, publishers Science Press and Hanser, that they offer this special literature to the Chinese rubber industry.

The book itself tries to span a wide span of areas of interest. Beginning with the description of engineering basics of mixers by Dr.Berkemeier, we try to give an insight into the process of rubber mixing. As polymers can behave quite special in the mixing process a separate chapter, supported by Maik Rinker, gives an overview about these special demands. Dr.Klockmann was so kind to give an overview about Silica / Silane mixing. This theme is of gaining importance to the tyre industry.

Discussing the process should not end at the outlet of the mixing room. Thanks to Dr.Keuter, who has researched in the area of the correlation of Product Properties and Mixing Parameters. These results mostly gained in a big European research project are complemented by Dr.Ryzko, who describes the correlation Product Process from a view of a major producer of technical rubber goods. Last but not least, Professor Robert Schuster gives a deep look into the dispersion and distribution of fillers.

As the content of the book covers basic knowledge, the authors are convinced the published knowledge is sustainable.

We all authors and the editor hope, that the book will give a lot of helpful advices to all readers.



Andreas Limper
Freudenberg, Germany
February 2017

序言(原著)

橡胶混炼是一项多学科交叉的技术。原著是基于“弹性体混炼”这门课程的讲义而编写的，主要介绍了机器部分、间歇式密炼机的相关加工过程、聚合物特定要求和密炼机作为反应器的应用等内容。考虑混炼加工本身对于最终产品的性能有严重影响，我们广泛地讨论了产品质量与混炼加工结果之间的相关性。深度解析了填料分散的科学背景和在物理、化学领域应用的特定条件。

在这本书中，作者一方面为橡胶混炼领域的初学者提供了一个全面的信息包；另一方面，有经验的混炼工程师通过学习本书加深理解并且拓宽知识面。由于橡胶化合物的种类是数不清的，我们主要聚焦于基本的加工过程。但是也展示了特定原理的解析，包括经典的实例及其结果。

作为主编，我感谢所有参与的作者，因为他们为这一工作贡献了大量的私人时间。我也必须感谢 Monika Stueve 女士，Christine Strohm 博士和 Harald Sambale 博士的忍耐力，因为这本书的最终完成花费了比最初计划更漫长的时间。最后，但也是最重要的是，我要感谢我的家庭，特别是我的妻子对我在闲暇时间进入办公室工作的忍耐和包容。

Andreas Limper

2011 年 12 月

于德国弗莱伊登贝格

Preface

Mixing of rubber compounds is a multi-discipline task. This book is based on a course on the compounding of elastomers. It describes the machine aspects, the relevant processes in a batch mixer, the polymer-specific requirements and the use of the internal mixer as a reactor. As the mixing process itself has a severe influence on the final product properties, the correlation of product quality and the outcome of the compounding process are widely discussed. Also the scientific background of the dispersion of fillers as well as the relevant conditions in physical and chemical terms are described in depth.

With this volume the authors offer on the one hand a well-rounded information package to beginners in the area of rubber mixing. On the other hand, experienced compounders should be able to deepen as well as widen their horizons of expertise. As the variety of rubber compounds is infinite, the authors concentrated on basic processes. Explanations of certain mechanisms, however, are also demonstrated including typical practical examples and their results.

As editor, I thank all authors for their investment of a great amount of private time into this work. I must also thank Mrs. Monika Stueve, Dr. Christine Strohm and Dr. Harald Sambale for their endurance, as the finalizing of this book took much longer than originally planned. Last but not least I thank my family and especially my wife for bearing with office work instead of leisure time.

Andreas Limper
Freudenberg, Germany
December 2011

译者前言

2015 年，我国生胶消费总量超过 1000 万吨，已成为世界上最大的橡胶消费国，年产混炼胶超过 2000 万吨。面对如此庞大的需求，我国混炼胶制备技术近年来虽然有大幅度改进，但仍停留在经验水平，缺乏科学性，混炼方法和工艺未见重大突破，不少企业因混炼技术及装备落后而无法制备出高性能的混炼胶及橡胶制品来适应国民经济各领域中的高端需求。由于橡胶混炼技术和加工工艺的落后，目前国内能够提供高性能混炼胶的工厂多由外商投资兴办。

译者长期从事高性能橡胶的配方、工艺及橡胶产品的研发工作。在实际工作中接触并了解到大量高性能橡胶混炼胶的研发需求，在实际生产中也感受到了混炼工艺对橡胶混炼胶乃至橡胶制品性能的重要影响。一次偶然机会，译者阅读到 HF 集团总裁 Andreas Limper 博士主编的著作《橡胶混炼》一书，里面有大量基于工程试验和基础理论研究开展的混炼工艺研究结果，可以给从事橡胶混炼工作的中国橡胶工程专业技术人员、大专院校师生和研发人员带来帮助。为此，译者尝试将这本著作翻译为中文介绍给中国读者，以便为解决橡胶生产、橡胶混炼设备制造或研究过程中遇到的实际问题提供参考。

《橡胶混炼》一书由 Limper 先生带领的团队在参阅大量专业文献并结合采用 HF 公司研制生产的密炼机开展的工艺试验结果分析的基础上编写而成。本书聚焦于基本的橡胶加工过程及特定原理的解析（含经典实例）。全书共 6 章，分为密炼机的结构与设计、橡胶混炼的工艺过程、高聚物在密炼机中的混炼特征、密炼机反应器、加工工艺参数对制品性能的影响和填料的分散与分布。

本书由苏正涛研究员组织编译，其中序言、第 1、第 2、第 4、第 5 章由王鹏博士翻译，第 3、第 6 章由王辰博

士翻译，全书译文由苏正涛核查审定，并得到北京化工大学张立群教授的指导与帮助。本书在翻译过程中还得到北京航空材料研究院橡胶与密封研究所、减振降噪材料及应用技术航空科技重点实验室的陆明博士等多位同事和研究生的协助，在尽可能尊重原著的基础上，力求符合汉语表达习惯使其通俗易懂。且需要说明的是，为方便查阅，文献引用格式与原著保持一致。但限于译者的水平，翻译不妥之处在所难免，敬请广大读者批评和指正。

此外，本书在出版过程中得到 HF 集团总裁 Limper 先生（原著作者）、HF 集团法雷尔亚洲有限公司总经理张永基先生的支持与帮助，在此深表感谢。

译 者

2016 年 12 月

1.1	机器设计	1
1.1.1	整体特征	1
1.1.2	密炼室	2
1.2	密炼机类型	3
1.2.1	切线型转子	3
1.2.2	啮合型转子	4
1.2.3	技术比较	5
1.2.4	可变间隙 (VIC) 的啮合式密炼机	6
1.2.5	串联式混炼	7
1.3	喂料斗	9
1.3.1	设计要素	9
1.3.2	气动喂料斗	10
1.3.3	液压喂料斗	11
1.3.4	比较方面	12
1.4	数字式压砣位置控制	14
1.5	密炼室	16
1.5.1	硬质涂层	16
1.5.2	防尘密封	18
1.5.3	弹簧负载式防尘密封	19
1.5.4	轭式液压防尘密封	20
1.5.5	使用圆柱的液压式防尘密封	21
1.5.6	弹簧负载式和液压式防尘密封系统的对比	22
1.6	温度传感器	23
1.7	塑化油注射	25
1.8	转子	26
1.8.1	装配和冷却	26
1.8.2	转子轴承	27
1.8.3	切线式密炼机的转子	28

1.8.4	啮合式密炼机的转子	33
1.9	密炼机基座	37
1.9.1	设计	37
1.9.2	卸料门和门闩	38
1.9.3	卸料门和栓扣	39
	参考文献	40
第2章	橡胶混炼的工艺流程	41
2.1	混炼原则	41
2.2	工艺描述	43
2.3	原材料性能的影响	48
2.4	工艺参数的影响	50
2.5	混炼周期发展考虑的基本事项	58
	参考文献	60
第3章	高聚物在密炼机中的混炼特征	62
3.1	天然橡胶 (NR)	62
3.2	三元乙丙橡胶 (EPDM)	65
3.3	氯丁橡胶 (CR)	67
3.4	丁苯橡胶 (SBR)	69
3.5	顺丁橡胶 (BR)	72
3.6	丁腈橡胶 (NBR)	72
3.7	丁基橡胶 (IIR)	73
3.8	氟橡胶	74
3.9	树脂	75
3.10	一般影响因素	75
	参考文献	79
第4章	密炼机反应器	80
4.1	白炭黑网络	81
4.2	混炼时间和混炼温度对疏水化的影响	82
4.3	白炭黑硅烷化反应的化学部分	84
4.4	温度限制	86
4.5	总结与结论	87
	参考文献	88

第 5 章	加工工艺参数对制品性能的影响	90
5.1	引文	90
5.1.1	EPDM 生胶的质量参数	91
5.1.2	炭黑的质量参数	91
5.2	橡胶混炼室中的原材料变化	97
5.2.1	输送过程中炭黑粉末含量的增加	98
5.2.2	炭黑在输送管道中的黏附行为	99
5.3	原材料质量参数的变化对混炼加工过程的影响	101
5.3.1	EPDM 长链支化度	101
5.3.2	炭黑粉末含量	104
5.3.3	炭黑颗粒硬度	105
5.4	硫黄的输送形式	106
5.5	称量精确度	108
5.6	产品质量性能预测	110
5.7	质量保证概念（未来混炼室）	113
	参考文献（5.1~5.7节）	117
5.8	橡胶配合及它对产品性能的影响	119
5.9	混炼胶的测试方法	121
5.9.1	门尼黏度计	122
5.9.2	硫化仪	123
5.9.3	橡胶加工分析仪	124
5.9.4	炭黑分散测试	125
5.10	影响橡胶制件性能的因素	126
5.11	混炼加工	127
5.11.1	混炼加工和它的任务	127
5.11.2	后续加工过程	129
5.12	影响混炼因素的过程	129
5.12.1	塑化添加剂对于混炼加工和混炼胶性能的影响	131
5.12.2	混炼加工对注射成型加工的影响	132
5.12.3	混炼加工对挤出过程的影响	135
5.12.4	开炼加工对混炼胶及制件性能的影响	136
5.13	总结	143
	参考文献（5.8~5.13节）	143

6.1 混炼的分散和分布	147
6.1.1 微观分散混合	147
6.1.2 宏观分散混合（分布混合）	149
6.1.3 混合的质量或好坏	150
6.2 填料分散的机理	151
6.2.1 理论途径	151
6.2.2 混炼过程的相	152
6.2.3 聚合物填料相与填料 - 填料相互作用	153
6.3 分散的表征	157
6.3.1 宏观分散	158
6.3.2 微分散	161
6.4 通过加工参数控制分散	163
6.4.1 混合步骤	163
6.4.2 温度、扭力和能耗	164
6.4.3 混炼时间和转子转速	165
6.4.4 冷却	166
6.4.5 更好的分散技术	166
6.5 材料对于填料分散的影响	167
6.5.1 聚合物的影响	167
6.5.2 填料形貌和表面性质的影响	170
6.5.3 填充油对填料分散的影响	176
6.6 填料分散对于材料性能的影响	177
6.6.1 对流变学性质的影响	177
6.6.2 对于动态力学性能的影响	179
6.6.3 对最终性能的影响	182
6.7 聚合物并用胶中填料分布	184
6.7.1 橡胶相容性	185
6.7.2 填料分区	185
6.7.3 填料分布的评估	186
6.7.4 不同极性聚合物中的分布	187
6.7.5 填料在极性相似并用胶中的分布	188
6.7.6 填料迁移	188
6.7.7 填料分布的影响	189
参考文献	190

密炼机的结构与设计

Dieter Berkemeier

1.1 机器设计

1.1.1 整体特征

如果不考虑混炼厂房的布置方式，密炼机是机器安装的核心。一条密炼线的生产能力和所生产混炼胶的质量取决于密炼机尺寸和混炼效率。机器在构造上是模块化的，并且由三个主要的分系统组成，如图 1.1 所示。

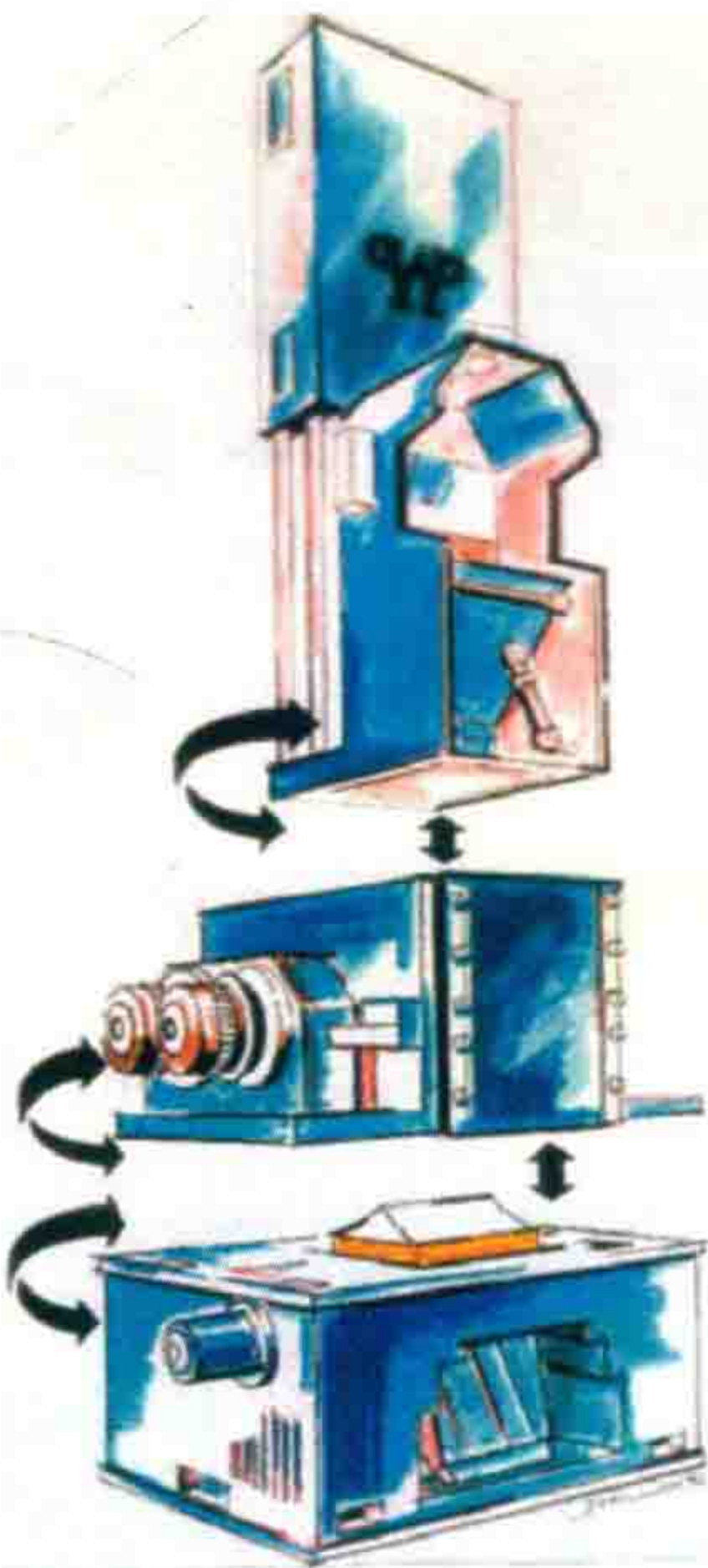


图 1.1 现代密炼机的模块化设计

密炼机的上部是喂料斗。原材料通过该单元被喂入密炼机。在密炼室中有一个压砣，用于把原材料挤压到安装在其下部的密炼室。真正的混合过程发生在密炼机的中部——密炼室。基座部分位于密炼室的下方，并且包含一个用于在混炼过程结束后排料的卸料门。

三个主要的分系统，喂料斗、密炼室和基座部分可以分别单独旋转 180° ，能够以最适合的密炼机构造来组装，以适应特定的安装条件和上辅机系统和下辅机设备的位置。如果必要的话，可以通过随时变化该构造来实现密炼机的重新安装和密炼厂房的重建。

1.1.2 密炼室

与整个密炼机类似，模块化设计的理念同样应用于密炼室（图 1.2）。密炼室由两个密炼室端板，两个半密炼室框架和一对转子组成。密炼室端板和转子端板组成了密炼室的轴向限位，同时提供了转子轴承的舱室。例如在更换转子时，通过分割设计，可以使得密炼机的分解变得简易。

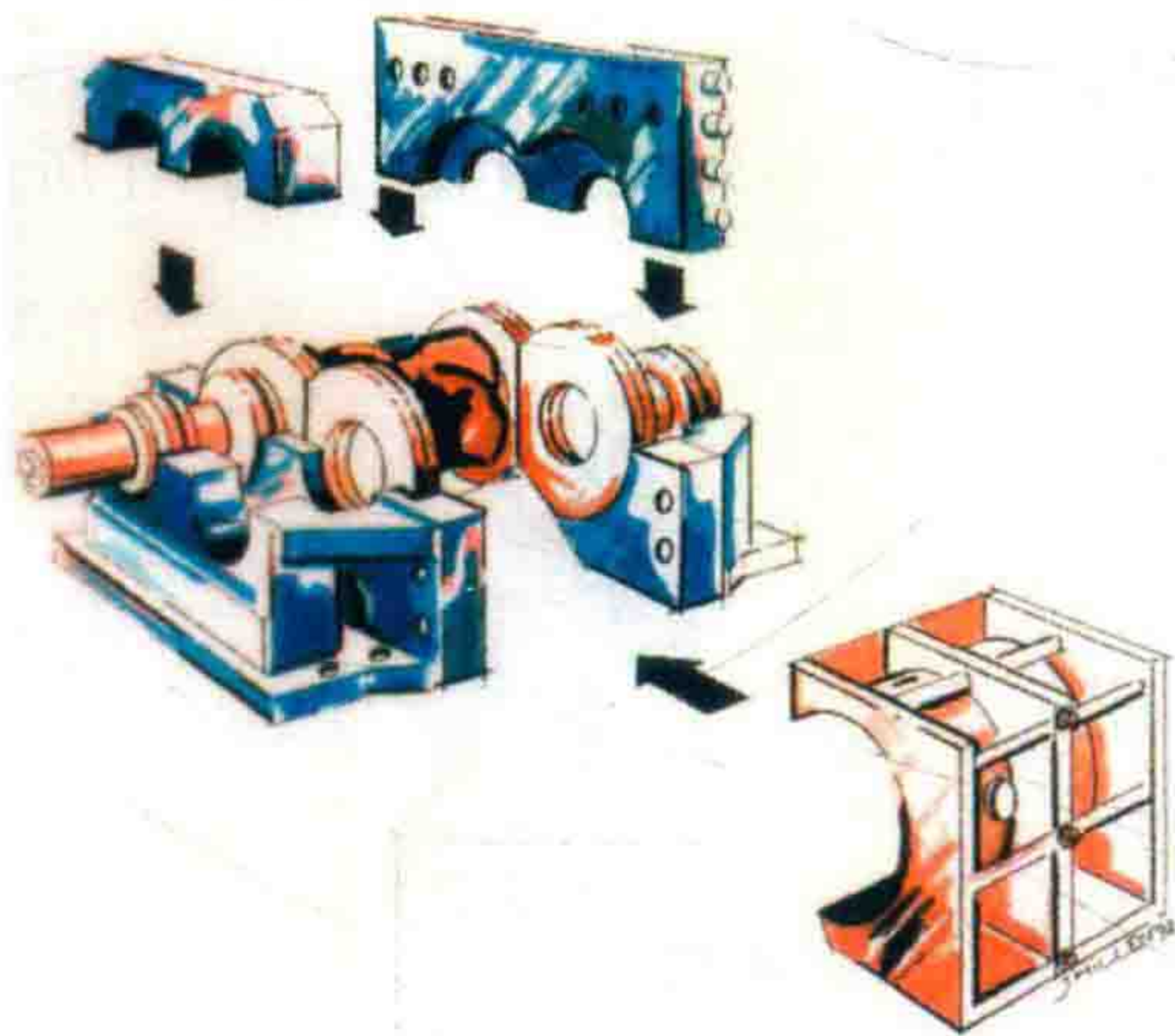


图 1.2 密炼室的模块化设计

将密炼室的半框架结构安装于两个端板之间，这决定了密炼室的径向限位，且由两个半圆柱状壳体组成，这些壳体通过焊接在其外部表面的附加支撑结构来加强。

两个转子被安置在密炼室内部。这两个转子由基本的圆柱状结构和一些斜对角的附加在圆柱状转子基体上的凸棱或突出物组成。转子在密炼室中搅拌混炼胶。它们以相反的方向旋转并因此拉入喂料压砵下方的混炼胶，或者将它们从卸料门附近的区域带回到压砵区域。在这种方式下，转子在密炼室中同时从轴向和径向来搅拌混炼胶。

在上部，密炼室使用压砵（安装在喂料斗中）密闭，在下部密炼室使用卸料门（安装在基座上）密闭。与卸料门（也被称作下顶栓）在整个密炼过程中被牢固地锁闭情况相反，气动或液压的压砵不是固定的并且在保持恒定

的压力下压到混炼胶上。通过这种方式，可以避免压砷在密炼过程中出现大的负荷峰值。

新的发展也允许在特定密炼阶段中使用“压砷位置控制”的方式，在这种方式中压砷压力是可变的。但是，这可能仅仅适用于液压驱动的压砷，并且需要复杂的过程控制（见第2章）。

压砷、密炼室半框架、转子端板、转子和卸料门等所有接触混炼胶的部件都可以实现温度控制和冷却。针对这个目的，这些部件采用了钻孔或铸造的腔室。冷却可以有效地带走在密炼过程中产生的热量，从而避免热区的产生，这些热区会导致胶料的部分黏辊或部分焦烧。

1.2 密炼机类型

根据所使用转子系统的特征可归类为两种基本类型的密炼机，使用的转子主要有：①切线型转子；②啮合型转子。

1.2.1 切线型转子

这类设备的明显特征为每个转子的凸棱尖从不碰彼此的运动模式，如图1.3所示。这意味着，当转子旋转时，两个转子的凸棱尖之间存在一个间隙。因此每个转子的速率可以分别独立的控制，并且可以以不同的速率运转。在实践中，其中一个转子一般要以比另一个转子高10%的转速运转。近期，技术的提高可以实现两个转子的等速运转。术语称之为“匀速混炼”，并且通过安装恰当的径向调节器，这项技术可以提高某些混炼胶类型的混炼效率。

不同的转子类型和轮廓可对应于不同的混炼应用。转子上凸棱尖的数目，

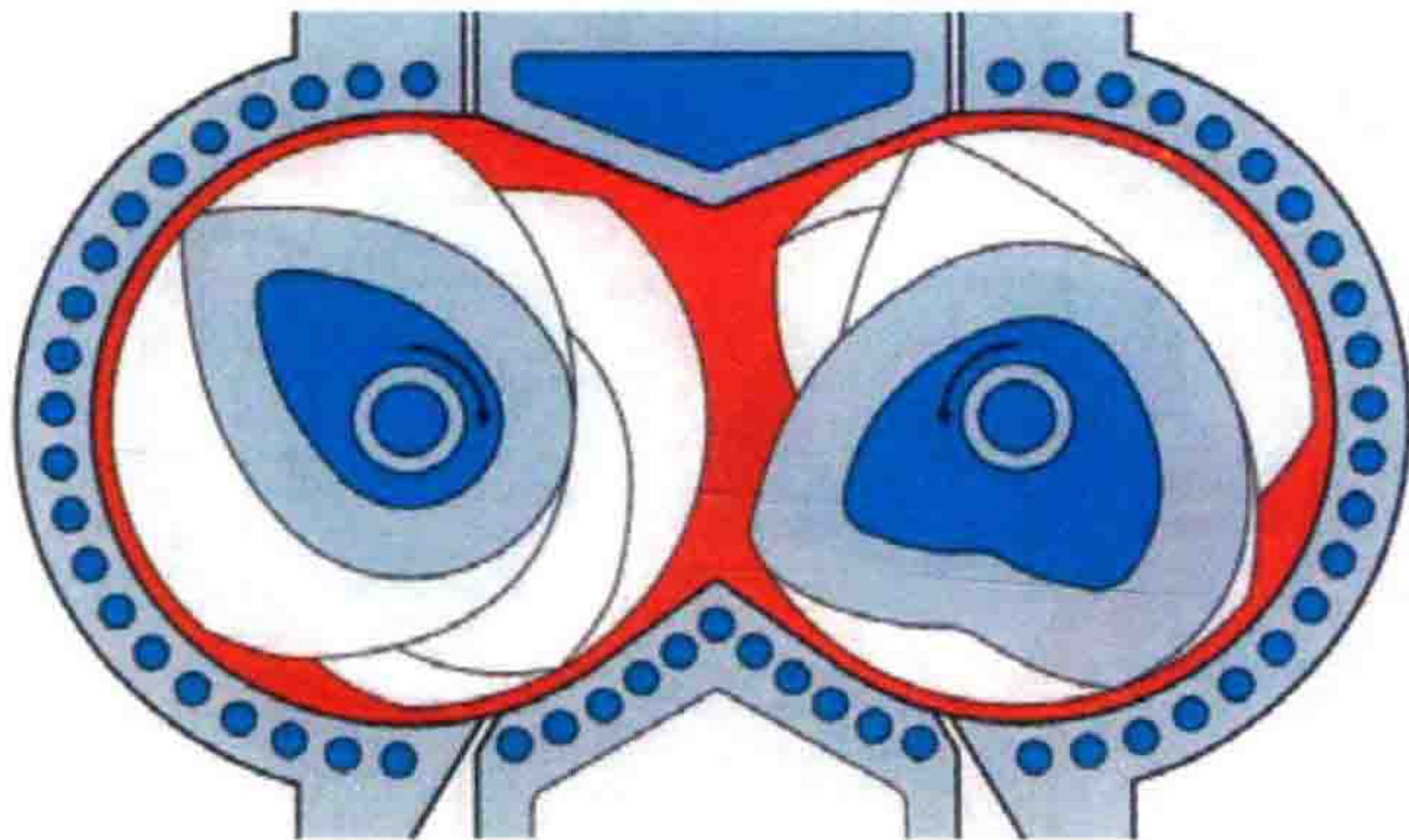


图1.3 装有切线型转子密炼机的侧视图

凸棱的形状、位置、长度以及相对于转子中心轴的角度带来了转子设计的多样性。相应地，这也影响了转子的混炼效率和传递给混炼胶的能量，这两个参数体现了不同转子设计之间的差异。实际的混炼效应可被定义为分散混炼和分布混炼。

两个转子之间的间隙形成了一个大的区域，而混炼胶的原料可以通过该区域喂入，因此切线型转子的喂料效果相当好。

切线型转子需要的驱动功率每升（有效容积）大约为 7kW。这个驱动功率可以根据使用的转子类型或混炼胶类型的不同来增大或减小。

然而密炼机不能完全装满混炼胶，因为为了达到好的密炼效果，密炼室中需要有自由空间可以令转子以一个优化的方式来搅拌混炼胶。这意味着实际的有效容积可能是设备净容积的 70% ~ 85%。有效容积与净容积的比值被称为填充系数（例如，70%= 填充系数 0.7）。特定混炼胶的最佳填充因子的确定依赖于混炼胶本身（配方、材料的类型、混炼胶的硬度等），因此这个数值范围仅供参考。

目前，可以生产净容积为 1 ~ 650L 的切线式密炼机。

1.2.2 啮合型转子

1934 年，R. Cooke 提交了带有啮合式反向旋转型转子的密炼机专利申请书。有趣的巧合是几乎同时（仅仅在 Cooke 的英国专利申请书提交后 4 个月）Werner 和 Pfeleiderer（Albert Lasch 和 Ernst Stomer）也申请了一个关于啮合式密炼机的德国专利^[15]。但是，直到 20 世纪 50 年代 Francis Shaw，以及 20 世纪 80 年代初期 Werner 和 Pfeleiderer 才分别开始真正制造这种机器^[2]。在这种设计（图 1.4）中，转子凸棱尖的运动路径实际上是重叠的。转子之间的径向关系必须永

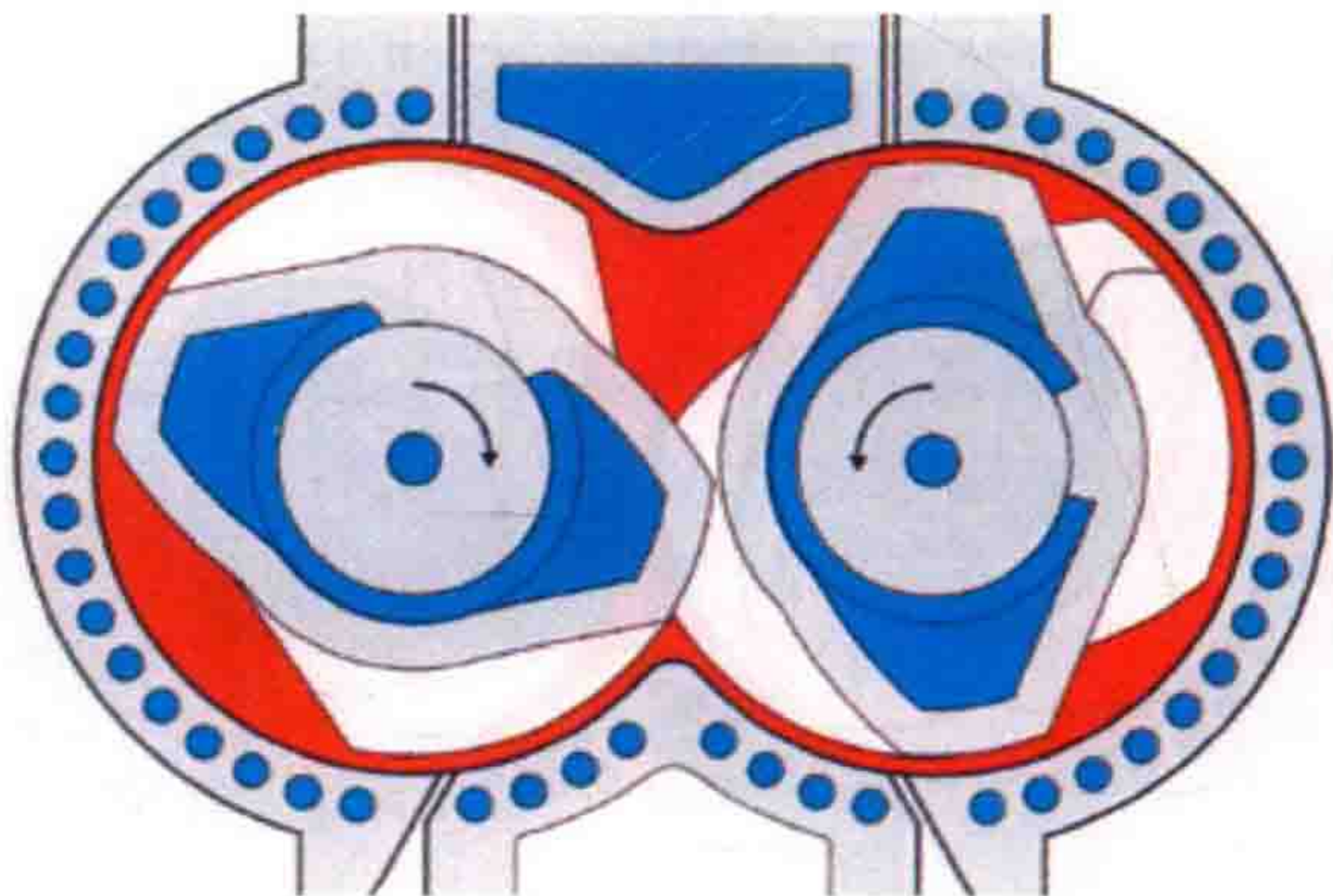


图 1.4 装有啮合型转子的密炼机侧视图