

BÀI GIẢNG THỨ 3

CÁN DẺO VÀ CÁN TRỘN HỖN HỢP CAO SU

CÁN DẺO (mastication or polymer “breakdown”)

- Bước đầu tiên của quá trình phối trộn
- Cần thiết cho cao su thiên nhiên (độ dẻo không đồng đều) hay trong trường hợp phối trộn các cao su khác nhau (độ dẻo ban đầu khác nhau)
- Tăng khả năng cán dẻo bằng cách thêm các chất hóa dẻo.

- Cần biết yêu cầu từng hỗn hợp cao su, thời gian cán trộn hóa chất phụ gia và các chất độn để xác định quy trình cán dẽo.
- Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cán dẽo:
 - Môi trường
 - Nhiệt độ
 - Tỉ tốc trục.
 - Vận tốc dài của trục.
 - Áp lực
 - Dung tích

■ Thiết bị:

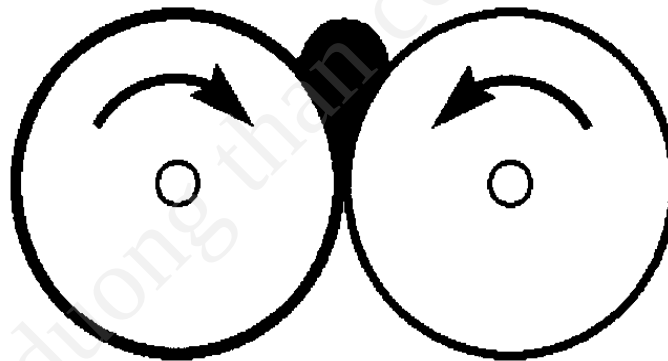
- máy cán hồ hai trục
- Máy cán hồ bốn trục
- Máy trộn kín (kneeder, internal mixer).
- Trộn kín dạng vít xoắn.

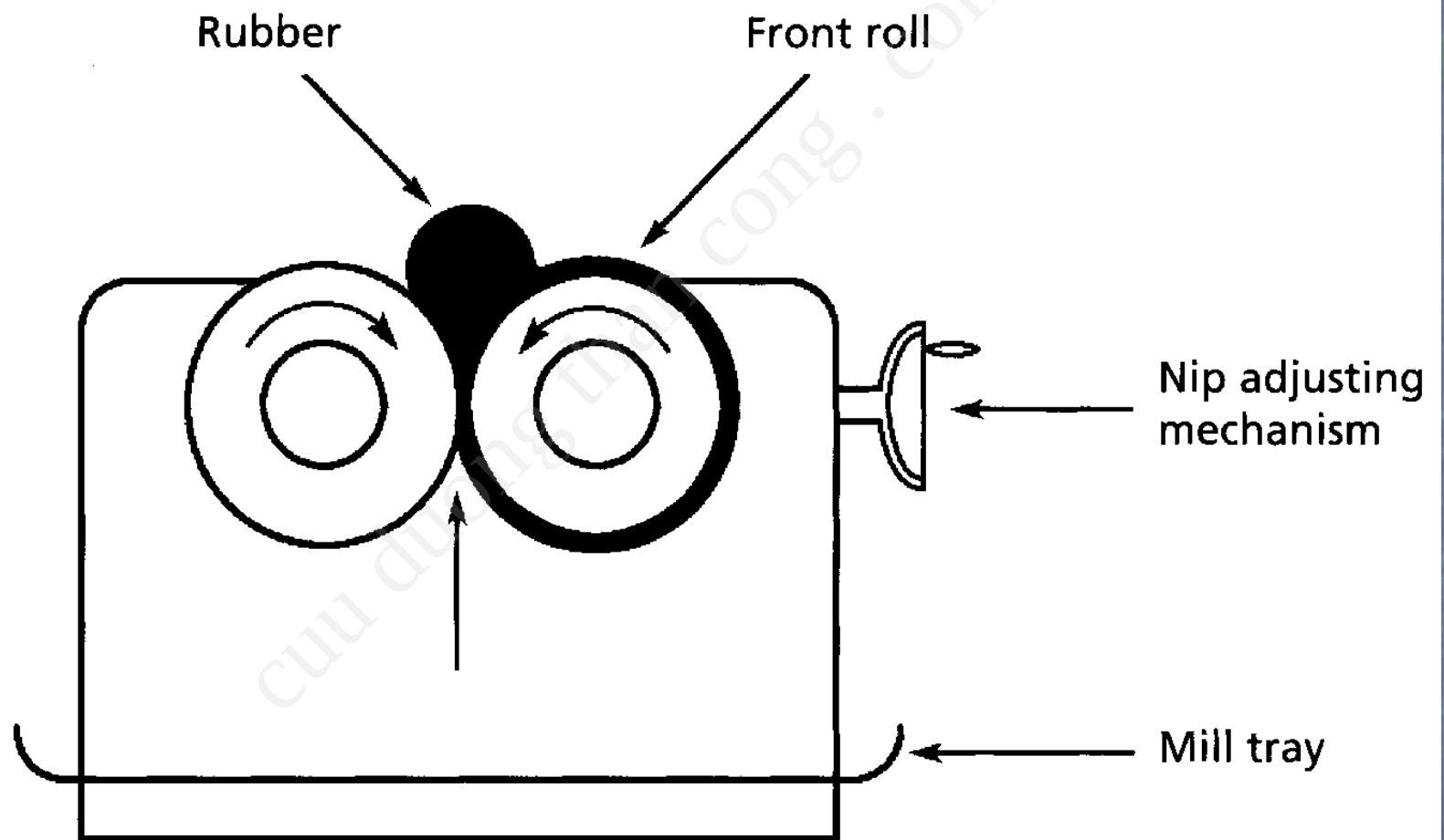
- Với máy cán hai trục:
 - ép thông qua khe hở nhỏ hai trục
- Với trộn kín:
 - Nhiệt
 - Dung tích (hệ số lấp đầy)
 - Thời gian
- Qui trình được xác định thông qua kiểm tra độ dẻo wallace hay độ nhớt Mooney

Rubber compound in nip



Rubber banded
on one roll





CÁN DẼO SBR

- Khác với NR, sơ luyện SBR ít thay đổi tính năng cơ lý SP
- Có thể dùng phòng lão để giữ cấu trúc dây thẳng.
- Có thể dùng chất hóa dẻo rút ngắn thời gian cán dẻo.
- Không tồn trữ lâu hơn 24 giờ

CÁN DẼO BR

- Khó cán dẻo, nhất là trên máy cán hở, chú ý nhiệt (< 40 độ).
- Thường phối hợp với NR.
- Qui trình cán dẻo và trộn hỗn hợp kế tiếp nhau và thường phối hợp cán trộn với than đen.
- Chất hóa dẻo và phòng lão giữ không thay đổi cấu trúc, tăng độ dẻo.

CÁN DẪO CAO SU BUTYL

- Thường dùng máy trộn kín, nhiệt độ cao (150 – 170⁰C trong 5 phút) kết hợp than đen và các chất làm mềm.
- Cần thận khi dùng máy cán hở do tính dính trực

CÁN DẺO CAO SU ACRYLONITRIL BUTADIENE

- Do ít dẻo, phát nhiệt khi cán.
- Cự ly khe trục nhỏ.
- Trục giải nhiệt tốt.
- Có thể thêm DOP, DBP hóa dẻo.

CÁN DẺO CAO SU NEOPRENE, HYPALON, EPDM

- Neoprene nhạy nhiệt, độ dẻo tăng khi nhiệt độ tăng nhưng dễ tự lưu khi cho ZnO.
- Nên dùng nhiệt thấp, kết hợp srearic chống dính trục và phòng lão chống thay đổi cấu trúc cao phân tử.
- Cao su Hypalon, EPDM không cần cán dẻo hay chỉ cần cán dẻo ngắn.

CÁN TRỘN HỖN HỢP CAO SU

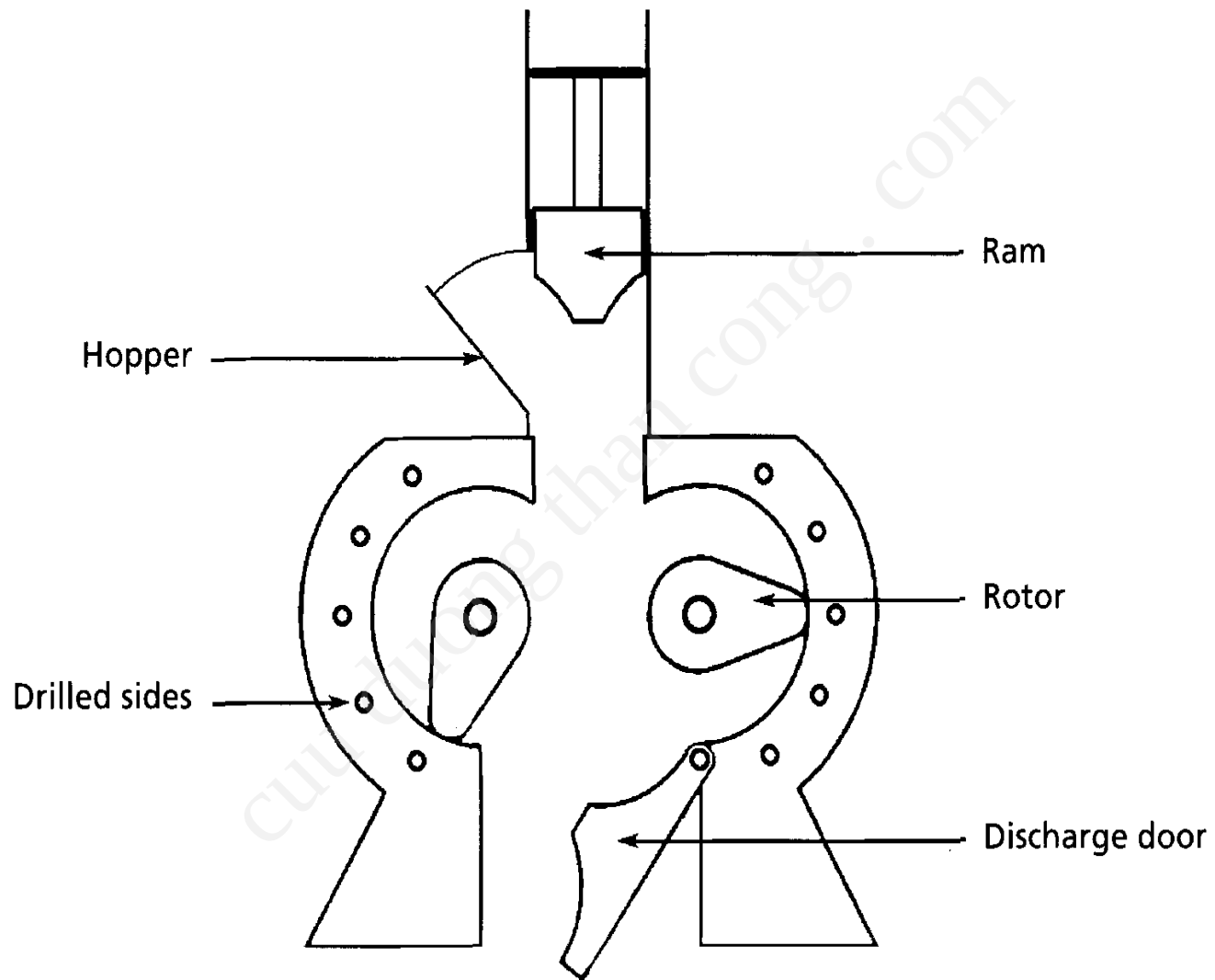
- Giai đoạn kế tiếp sau cán dỏ.
- Các yêu cầu:
 - Phân tán thật đều chất độn, hóa chất phụ gia.
 - Tránh giảm cấp cao su quá nhiều dẫn đến suy giảm tính năng cơ lý.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cán trộn hỗn hợp

- Bản chất cao su (phân cực, không phân cực, dễ cắt mạch, mạch nhánh....)
- Độ dẻo cao su.
- Khả năng phân tán hóa chất phụ gia, chất độn.
- Trình tự cho vào các chất theo nguyên tắc chất khó phân tán cho vào trước, chất phòng lão đối với SBR, BR.
- Kiểm soát nhiệt trong quá trình cán trộn.

THIẾT BỊ

- Giống thiết bị cán dẽo.
- Đối với máy cán hở, tỉ tốc thấp hơn
(1:1,06 – 1: 1.1) . Dung tích: $V = 0.65 D \cdot L$
- Đối với máy trộn kín, dung tích phù hợp
dung tích buồng trộn bảo đảm áp lực. Nhiệt
độ và thời gian bảo đảm mẻ cao su đồng
đều, không giảm cấp.



1. Intensive mixing only takes 3~6 minutes.
Closed type unit prevents materials from leaking, saving a lot of materials.
2. Can be operated automatically or semiautomatically.
3. A DC motor is equipped to allow for rotation speed adjustment.
4. Programmable logic control (PLC) operation.
5. Attached with a power-factor recorder and a temperature recorder.



NHBM-5
5L試驗用密封式捏合機
5L Lab-use intensive



NHBM-75



NHBM-100

四翼式轉軸
Four-flighted rotor for
an internal mixer.

Figure 4: Basic design of the twin-screw extruder

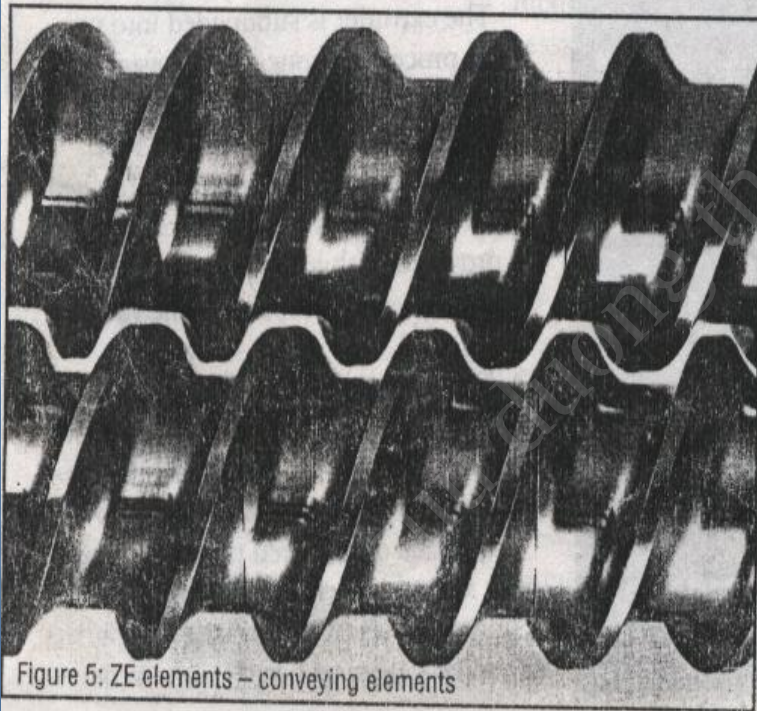
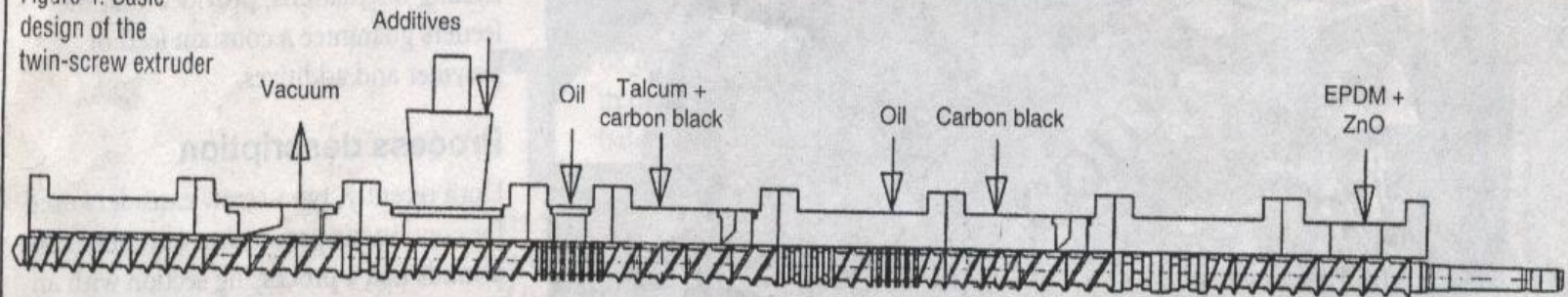


Figure 5: ZE elements – conveying elements

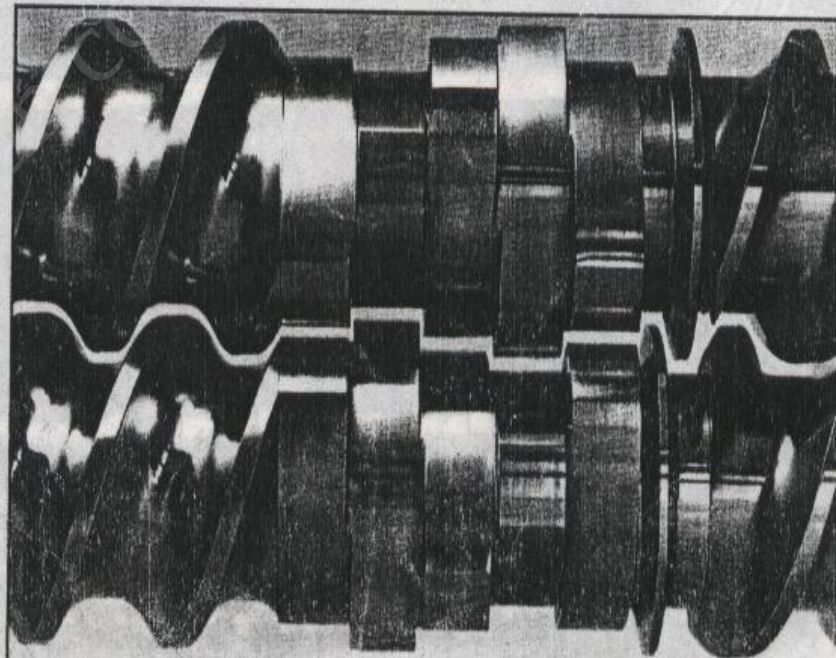
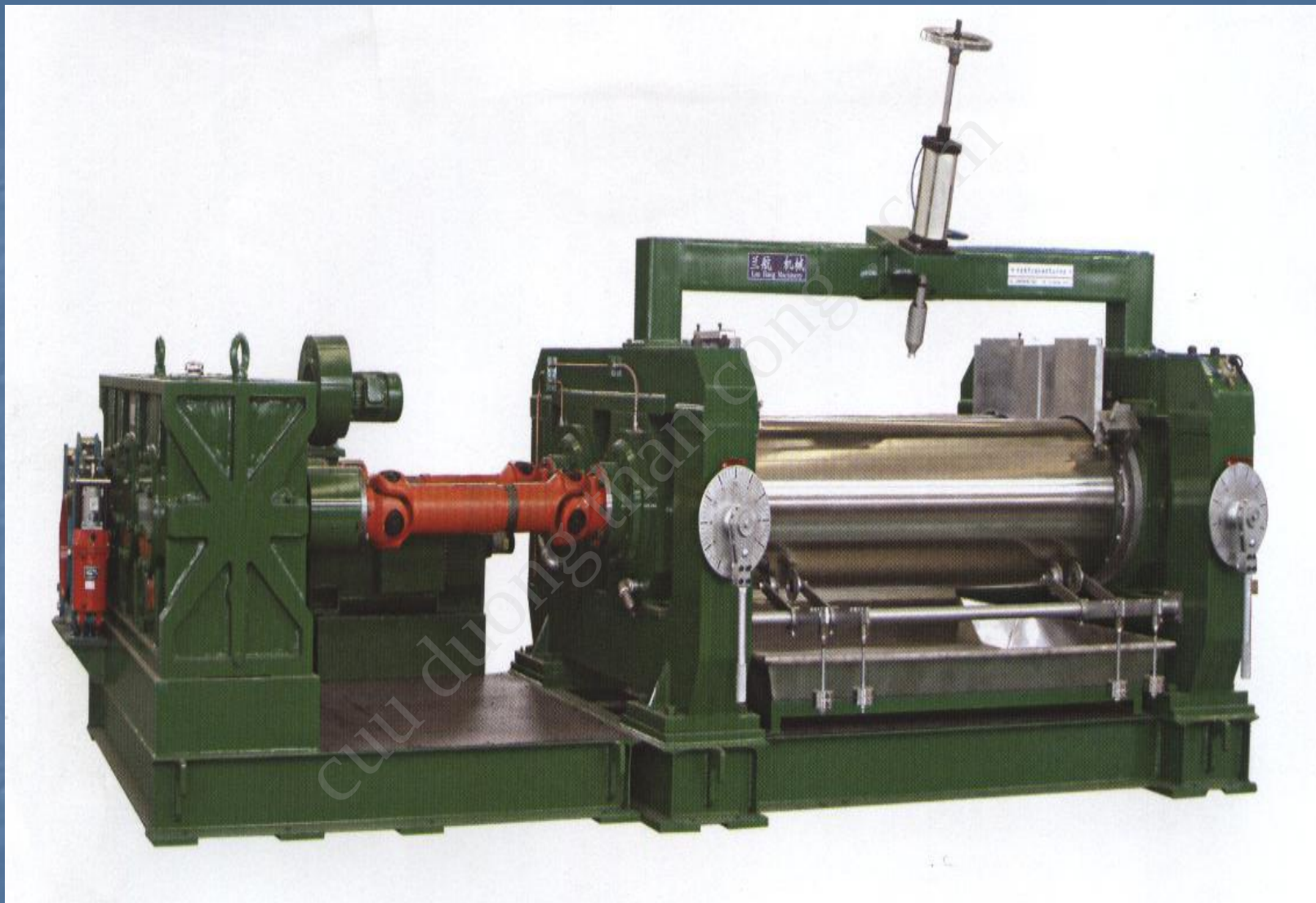


Figure 6: ZE screw elements – kneading blocks



CÁC BƯỚC THỰC HIỆN

- Nên chia làm nhiều bước:
 - Bước 1(masterbatching): thường cho chất độn, hóa chất phụ gia (ngoại trừ các chất tham gia phản ứng khâu mạch như lưu huỳnh, xúc tiến, peroxide....), xuất tẩm, làm nguội nhanh.
 - Bước 2 (remilling): trộn đều mẻ luyện ở bước 1, nhất là trong trường hợp độn than đen hay các chất độn khó phân tán, độ nhớt cao.

- Bước 3 (Finish mixing): cho các chất tham gia khâu mạch, làm nguội nhanh, tồn trữ, cắt mẫu kiểm tra độ dẻo, tính năng cơ lý....

Thời gian tồn trữ không quá lâu nhất là trong điều kiện nóng, ẩm.

CÁN TRỘN HỖN HỢP NR

- Cao su vẫn tiếp tục cắt mạch trong quá trình cán trộn nên nhiệt độ và thời gian ảnh hưởng nhiều đến chất lượng hỗn hợp.
- Sử dụng hóa chất phụ gia dạng rubber bound giúp phân tán dễ dàng và rút ngắn thời gian.
- Dùng các bước cán trộn.
- Làm nguội nhanh hỗn hợp cao su.

CÁN TRỘN HỖN HỢP SBR

- Tránh kéo dài thời gian do dễ tạo gel
- Mẻ trộn nên ít hơn so với NR
- Nên phối hợp than với stearic acid hay stearate kẽm giúp than phân tán dễ hơn.
- Cán trộn nhiều bước hiệu quả hơn.

CÁN TRỘN HỖN HỢP BR

- Nên dùng máy trộn kín.
- Dầu làm mềm cho trước giúp than đen phân tán tốt, giảm thời gian cán trộn.
- Kiểm tra độ nhớt Mooney sau cán dẻo và sau khi trộn hỗn hợp.

CÁN TRỘN HỖN HỢP CAO SU BUTYL

- Nên dùng máy trộn kín với dung tích nhiều hơn 10% so với NR và dùng nhiều bước
- Nhiệt có thể từ 150–180 độ C với internal mixer.
- Chất lưu hóa cho vào ở bước sau cùng, hay trên máy cán hở, nhiệt độ không quá 105 độ C.
- Với máy cán hở nên dùng phương pháp mỗi: dùng ít cao su, nhiều độn, khe trục nhỏ, lạnh. Sau đó nối khe trục, cho dần cao su vào.

CÁN TRỘN HỖN HỢP NBR

- Là cao su không kết tinh khi kéo căng, chất độn và hóa chất phụ gia phải phân tán thật tốt, mới đạt hiệu quả tính năng cơ lý.
- Chú ý phân tán lưu huỳnh thật tốt do khả năng tan rất ít trong NBR.
- Nên dùng hóa chất dạng rubber bound.

CÁN TRỘN HỖN HỢP CAO SU CHLOROPRENE (NEOPRENE)

- Nhiệt độ thấp, thời gian ngắn
- Oxyd kim loại, xúc tiến cho vào bước sau cùng tránh tự lưu.
- Nên dùng phương pháp trộn các hỗn hợp chủ tránh tự lưu.

CÁN TRỘN HỖN HỢP CAO SU HYPALON

- Có thể thực hiện trên máy cán hở.
- Nhiệt độ thấp.
- Giữ cho độ ẩm thấp nhất.

CÁN TRỘN HỖN HỢP CAO SU EPDM

- Sử dụng máy trộn kín tốt hơn.
- Nên cho chất độn vào đầu giai đoạn trộn.
- Dung tích mẻ trộn nên hơn 10 -15% so với dung tích buồng cán.

Cao su	Tính chất gia công	Nhiệt độ trộn	Ghi chú
NR hoặc IR	Tốt, nhưng cần cán dẻo hơi lâu. Có thể dùng chất pepti	Bắt đầu: 70 - 80°C Chấm dứt: 120 - 150°C (trộn kín)	$\beta = 0.9 - 1.0$
SBR	Tốt. Cán dẻo mau ngoại trừ SBR loại 1000. có thể dùng pepti	Bắt đầu 60 - 70°C Chấm dứt: 120 - 150°C Có thể bị vòng hóa khi $T > 160^\circ\text{C}$	$\beta = 1.0$
BR	Xấu. Khó cán dẻo		Dùng kết hợp với NR hoặc SBR, nhưng cần điều chỉnh độ nhớt

Cao su	Tính chất gia công	Nhiệt độ trộn	Ghi chú
EPDM	Tốt tùy theo loại. Không cần cán dẹt	Bắt đầu: nhiệt độ phòng hay 100°C Kết thúc: 130 – 140°C	$\beta = 0.9 - 1.0$ Dùng phương pháp trộn <i>trực tiếp</i> hay <i>đảo ngược</i> tùy theo hàm lượng Than/hóa dẻo

Cao su	Tính chất gia công	Nhiệt độ trộn	Ghi chú
NBR	Tốt. Cán dẻo tương tự SBR	Bắt đầu: nhiệt độ thấp Kết thúc: 120-130°C Vòng hóa khi T > 150°C	$\beta = 0.9 - 1.0$ Cho S vào trước
IIR	Không cán dẻo được Có thể pepti hóa bằng peroxid	Cán trộn ở nhiệt độ cao	$\beta = 1.0$ Cho S vào trước Dùng phương pháp trộn ngược khi hàm lượng độn cao
CR	Tốt. Loại biến tính bằng mercaptan Không hóa dẻo được.	Cán trộn ở nhiệt độ thấp	$\beta = 0.6 - 0.7$ Cho MgO vào trước Cho ZnO vào cuối cùng

CÁC VẤN ĐỀ KHI CÁN TRỘN CAO SU

- Mẻ trộn quá lớn so dung tích máy.
- Mẻ trộn quá nhỏ so với dung tích máy.
- Hỗn hợp nhiều loại cao su không đều.
- Giải nhiệt trực cán không tốt.
- Cán dẻo không đủ hay quá mức.
- Thứ tự các chất phụ gia cho vào không đúng.
- Cán trộn không đủ hay quá mức.

ĐỘ DẼO WALLACE

Đo độ biến dạng của mẫu dưới một áp lực không đổi trong thời gian và nhiệt độ qui định (TCVN 3975-84).

$$P = S \cdot R = (h_0 - h_2) / (h_0 + h_1) \text{ với}$$

$$S : \text{Tính dẻo} = (h_0 - h_1) / (h_0 + h_1)$$

$$R : \text{Tính đàn hồi} = (h_0 - h_2) / (h_0 - h_1)$$

h_0 chiều cao ban đầu mẫu (mm)

h_1 chiều cao mẫu sau 3 phút dưới tác dụng tải

h_2 chiều cao mẫu sau 3 phút hồi phục.

ĐỘ NHỚT MOONEY

■ Các biến số:

- Kích thước rotor: 1 – lớn, 3 – nhỏ.
- Nhiệt độ thí nghiệm.
- thời gian bắt đầu đọc trị số momen xoắn.

ML (1+4) ở 100°C

Mooney Viscometer



THỜI GIAN TỰ LƯU

- (ISO 667, ASTM DI 646, DIN 52.523).
- Thời gian an toàn cho hỗn hợp cao su.
- Xác định bằng nhớt kế Mooney, rotor nhỏ, nhiệt độ 120 °C.
- Thời gian dự nhiệt 1 phút, xác định thời gian tăng 5 đơn vị độ nhớt Mooney

LỰC KHÁNG BÁN THÀNH PHẨM (GREEN STRENGTH)

- Không tiêu chuẩn hóa nhưng cần khi bán thành phẩm chịu tác động bởi lực và bị biến dạng.
- Xác định bằng lực kháng kéo có thể ở thời điểm chảy, hoặc ở một độ giãn dài nhất định, hoặc trước khi đứt.

SỨC DÍNH (bán thành phẩm)

- Đây là đặc tính chủ yếu để thành hình.
- Chưa được tiêu chuẩn hóa
- Có nhiều cách đo nhưng thường dựa vào lực kéo, lực bóc tách...hai mẫu bán thành phẩm dán lại với nhau (trong cùng nhiệt độ, độ ẩm, sức ép...)