

干湿法混炼能耗和胶料性能对比研究

玄书鹏¹, 边慧光², 宋凤鹏^{2*}, 刘洁², 汪传生²

(1. 益阳橡胶塑料机械集团有限公司, 湖南 益阳 413000; 2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 对比研究干湿法混炼能耗和胶料性能。结果表明, 与干法混炼相比, 湿法混炼(高温雾化干燥)可减少粉尘污染, 降低混炼功率约30%, 提高填料的分散性能, 大幅提升硫化胶的物理性能, 降低滚动阻力, 有助于混炼的节能环保, 提高橡胶制品的性能。

关键词: 湿法混炼; 干法混炼; 高温雾化; 功率; 分散性; 滚动阻力; 环保

中图分类号: TQ330.6⁺3

文章编号: 1000-890X(2019)02-0134-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0134

“中国制造2025”提出全面推行绿色制造^[1], 加快制造业绿色改造升级, 对各行业既是机遇又是挑战, 智能制造、绿色制造成为未来的重点发展方向。对于橡胶工业, 传统的干法混炼工艺已不能适应现在的要求, 白炭黑体系和炭黑体系配方胶料在混炼时往往伴随粉尘污染和漏料, 影响操作人员的身体健康; 填料用量大的胶料混炼时如果温度急速上升, 易导致焦烧, 影响终炼胶的性能, 并且混炼能耗高, 而湿法混炼能很好地解决这些问题。

与以前的强酸絮凝湿法混炼工艺不同, 采用高温雾化干燥湿法混炼工艺, 通过气体高压将填料混合液喷射到高温物体表面, 实现填料在橡胶基体中的二次分散, 提高填料的微观分散等级^[2-3], 并降低能耗^[4-5]。本工作对比研究高温雾化湿法混炼与干法混炼的能耗和胶料性能。

1 实验

1.1 主要原材料

白炭黑, 牌号1165, 索尔维(青岛)有限公司产品; 硅烷偶联剂Si69, 南京曙光化工集团有限公司

基金项目: 山东省科技发展计划项目(2013TD16006); 山东省高等学校科技计划项目(J15LB73); 青岛市应用基础研究计划项目(16-5-1-100-jch); 山东省成果转化项目(2014CGZH0405)

作者简介: 玄书鹏(1980—), 男, 内蒙古呼伦贝尔人, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡塑机械生产和研究工作。

*通信联系人(466031205@qq.com)

产品。

1.2 试验配方

天然橡胶(NR) 100, 白炭黑 60, 氧化锌 2, 硬脂酸 2, 硅烷偶联剂Si69 5, 防老剂4020 2, 硫黄 1, 促进剂D 1.3, 促进剂TBBS 1.2, 合计 174.5。

1.3 主要设备与仪器

X(S)M-1.7L型密炼机, 青岛科技大学自制; X(S)K-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; MM4130C型无转子硫化仪, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; PW3360型钳形功率计, 日本HIOKI公司产品; UT-2060型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; Hitachi SU8010型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品; DisperGRADER型炭黑分散仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; EPLEXOR-150N型动态力学分析(DMA)仪, 德国GABO公司产品。

1.4 功率测试仪的连接

按照设备三相接线要求, 将功率测试仪与密炼机连接。

1.5 试样准备

1.5.1 高温雾化湿法混炼

(1) 取适量的白炭黑配成质量分数为0.25的分散均匀的白炭黑浆料。

(2) 将制备好的白炭黑浆料与按照配方要求称取的干胶质量分数为0.60的离心浓缩天然胶乳

和硅烷偶联剂溶液通过机械搅拌混合,即用叶片式搅拌器搅拌天然胶乳/白炭黑混合液,制备出天然胶乳/白炭黑混合液。

(3)将制备好的混合液倒入容器罐内,在一定压力下,通过气相辅助喷射雾化枪对天然胶乳/白炭黑混合液进行喷射雾化,即将混合液喷射到150℃的带刮板的自主设计的高温开炼机辊筒上,从而获得干燥的母胶,具有一定厚度的母胶被刮板刮下,停放。

(4)将天然胶乳/白炭黑母胶干胶在X(S)K-160型开炼机上塑炼后进行密炼。在向密炼机投入母胶的同时打开功率测试仪开始记录,依次加入氧化锌、硬脂酸和防老剂进行混炼,排胶至开炼机,在开炼机上加入硫黄和促进剂,胶料混炼均匀后下片,停放。

1.5.2 干法混炼

采用普通烟胶片,按照配方、采用相应的混炼工艺进行胶料混炼,胶料混炼均匀后下片,停放。

将停放一定时间后的混炼胶放入平板硫化机硫化(150℃/20 MPa×10 min),制得2 mm厚的硫化胶片。

1.6 测试分析

通过SEM观察白炭黑在橡胶中的分散状态;采用RPA仪分析硫化胶的Payne效应;采用DMA仪测试硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度(T)曲线。

硫化胶的物理性能按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

对比干湿法两种混炼工艺过程可发现,湿法混炼可大大减少粉尘污染。

2.1 混炼功率

胶料混炼功率测试结果如图1所示。

从图1可以看出,湿法混炼功率比干法混炼功率降低约30%,表明湿法混炼在节能方面有很大的优势,在相同的能耗下湿法混炼有更大的产能,符合目前节能减排的发展要求。

2.2 胶料性能

2.2.1 物理性能

硫化胶的物理性能测试结果如表1所示。

从表1可以看出,与干法混炼硫化胶相比,湿

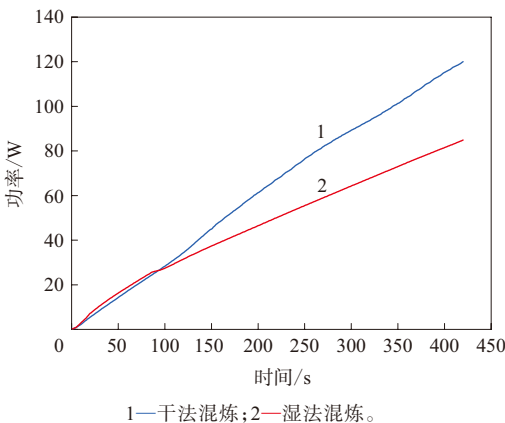


图1 干湿法胶料混炼功率对比

表1 硫化胶的物理性能对比

项 目	湿法混炼	干法混炼
邵尔A型硬度/度	68	66
100%定伸应力/MPa	2.19	1.48
300%定伸应力/MPa	8.57	4.77
300%定伸应力/100%定伸应力	3.91	3.22
拉伸强度/MPa	30.07	20.28
拉伸伸长率/%	758	721
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	114	78

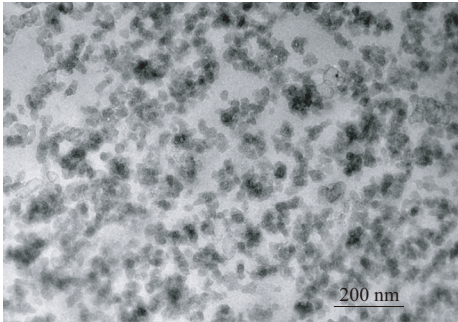
法混炼硫化胶综合物理性能较好,尤其是300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度大幅提高,说明湿法混炼导致填料-橡胶分子链之间作用力增强,填料分散均匀。

2.2.2 SEM分析

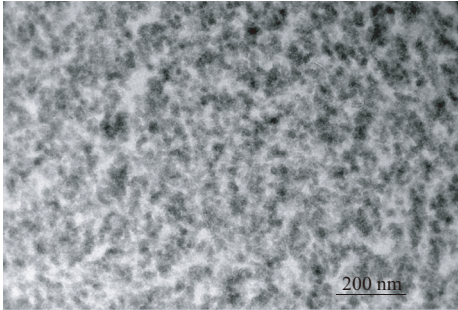
硫化胶的SEM扫描照片如图2所示。

从图2可以看出,干法混炼硫化胶的白炭黑在橡胶基体中的分散性较差,出现了尺度较大的白炭黑聚集体,说明橡胶与填料之间的相互作用较弱,与之相应的是填料网络结构较强,出现较多的空区。空区和聚集体是胶料使用时的应力集中点,在一定程度上影响硫化胶的性能。湿法混炼硫化胶的白炭黑聚集体和空穴较少,白炭黑在橡胶基体中分散均匀。这是由于白炭黑/天然胶乳混合液在急剧雾化过程中,白炭黑团聚体被充分打散,白炭黑颗粒更加细化,胶乳粒子表面的保护膜也在气体振动波和摩擦作用下破坏,进而白炭黑粒子与橡胶烃分子接触,分散到橡胶分子链中,与橡胶分子结合。因此,湿法混炼胶的分散性优于干法混炼胶。

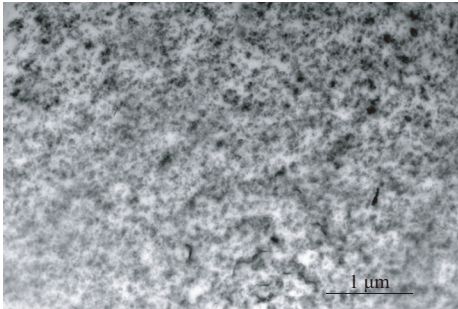
硫化胶的分散度数据如表2所示。



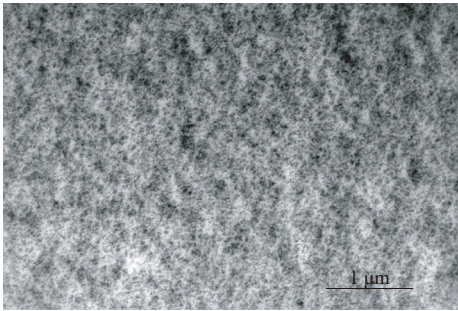
(a) 干法混炼硫化胶(放大40 000倍)



(b) 湿法混炼硫化胶(放大40 000倍)



(c) 干法混炼硫化胶(放大10 000倍)



(d) 湿法混炼硫化胶(放大10 000倍)

图2 硫化胶的SEM扫描照片对比

硫化胶分散度的X值最大为10,表2中湿法混炼硫化胶分散度的X值达到9.7,表明其分散性极佳,同时验证了高温雾化干燥原理的有效性,即通过气体高压将填料/胶乳混合液喷射到高温物体

表2 硫化胶的分散度数据对比

项 目	湿法混炼	干法混炼
分散度		
X值	9.7	6.9
Y值	9.9	9.8
白区面积比率/%	0.3	1.2
平均粒径/μm	19.2	10.7

表面,填料乳滴骤然遇热时由高温表面的蒸汽托起爆破,在乳滴爆破过程中填料与填料的网络结构进一步打破,同时在蒸发过程中带走胶乳中的碱性成分,避免使用酸絮凝带来的一系列问题,实现填料在橡胶基体中的二次分散,提高填料的微观分散等级。

2.2.3 动态性能

硫化胶的弹性模量(G')-应变关系曲线如图3所示。

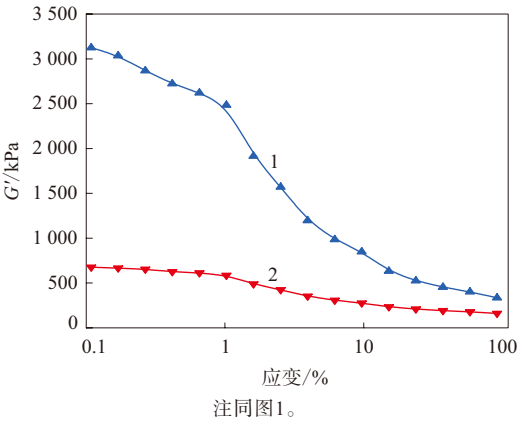


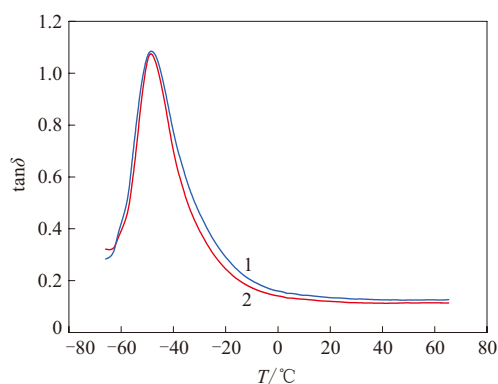
图3 硫化胶的 G' -应变关系曲线对比

Payne效应是指胶料的 G' 随应变增大呈非线性下降的一种现象,主要受填料在橡胶基体中的分散性及填料与橡胶分子链界面结合情况等因素的影响^[6-7]。Payne效应越低,填料在橡胶基体中的分散越好,填料网络结构越弱,反之则填料分散越差,填料网络结构越强。

从图3可以看出,湿法混炼硫化胶的弹性模量最大值与最小值之差较干法混炼硫化胶小得多,Payne效应很弱。

硫化胶的 $\tan\delta$ - T 关系曲线如图4所示。

从图4可以看出,干湿法混炼硫化胶的玻璃化温度均为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,且玻璃化温度下的 $\tan\delta$ 值基本相当。这是因为在玻璃化转变区,橡胶的内耗主要来自其分子链链段之间的摩擦生热,在低温下填料



注同图1。

图4 硫化胶的 $\tan\delta$ - T 关系曲线对比

网络很难被破坏,填料分散越好,填料网络结构越弱,吸留在填料网络的橡胶分子链越少,而填料网络越弱,对橡胶分子链的限制作用越小,使更多的橡胶分子链段松弛,橡胶分子链之间的摩擦生热增大,从而保证湿法混炼硫化胶 $\tan\delta$ 峰值与干法混炼硫化胶相当^[8-10]。此外,混炼胶60℃时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低。显然,湿法混炼胶的滚动阻力较小。

3 结论

与干法混炼相比,湿法混炼不仅可减少粉尘污染,降低能耗约30%,而且可提高填料的分散性,大幅提升硫化胶的物理性能,降低滚动阻力。湿法混炼是一种节能环保、提高橡胶制品性能的生

产工艺方式。

参考文献:

- [1] 张明志,孙婷,李捷. 中国制造2025的碳减排目标会实现吗[J]. 广东财经大学学报,2017(4):4-14.
- [2] 王洪振,沈梅,王胜强,等. 天然橡胶湿法混炼的研究进展[J]. 橡胶工业,2016,63(12):759-763.
- [3] 许春华. 中国橡胶工业原材料和工艺技术的绿色化进展[A],2012中国橡胶年会论文集[C]. 青岛:中国橡胶工业协会,2012:181-189.
- [4] 佚名. 橡胶湿法混炼技术高效节能[J]. 橡胶工业,2012,59(8):498.
- [5] 佚名. 湿法混炼助绿色轮胎加速上路[J]. 橡胶工业,2014,61(7):438.
- [6] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 19(6):57-63.
- [7] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(2):440-478.
- [8] 边慧光,程耀华,胡纪全. 超声波对胶料混炼效果影响的有限元分析[J]. 橡胶工业,2018,65(6):704-710.
- [9] Maruyama Tsukasa, Ishikawa Kazunori, Kirino Yoshiaki. Rubber Composition Having Improved Wet Skid Resistance and Rolling Resistance[P]. USA:USP 6 720 378 B2,2002-04-18.
- [10] Lin Chi C. Ultra-wide, Anti-slippery Rubber Sheet and Molding Machine and Method of Fabricating the Same[P]. USA:USP 0 187 863 A1,2007-08-16.

收稿日期:2018-09-13

Comparative Study on Energy Consumption and Compound Property of Dry and Wet Mixing Process

XUAN Shupeng¹, BIAN Huiguang², SONG Fengpeng², LIU Jie², WANG Chuansheng²

(1. Yiyang Rubber & Plastic Machinery Group Co., Ltd, Yiyang 413000, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The energy consumption and compound properties of dry and wet mixing process (high temperature atomization drying) were comparatively studied. The results showed that, compared with dry mixing, the wet mixing not only reduced dust pollution and decreased power consumption by about 30%, but also greatly improved the dispersion of fillers, substantially improved the comprehensive physical properties of the vulcanizates, and reduced rolling resistance. The wet mixing process was energy-saving and environmentally friendly, and improved the performance of rubber products.

Key words: wet mixing; dry mixing; high temperature atomization; power; dispersion; rolling resistance; environmentally friendly