

橡胶混炼技术创新及产业化应用

唐 帆^{1,2}, 聂卫云^{1,2}, 路丽珠^{1,2}, 胡 浩³

(1. 安徽世界村新材料有限公司, 安徽 马鞍山 243000; 2. 安徽世界村智能装备有限公司, 安徽 马鞍山 243000;
3. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 橡胶混炼作为橡胶制品生产过程中重要的环节之一, 直接影响混炼胶的加工性能及橡胶制品的综合性能和使用寿命。介绍橡胶混炼的发展历程, 以及橡胶混炼技术创新进展, 包括干法混炼(间歇式混炼和连续式混炼)和湿法混炼的技术创新进展。分析干法混炼和湿法混炼的产业化应用情况。与干法混炼相比, 湿法混炼目前以研究为主, 产业化应用较少但技术优势更明显。指出未来橡胶混炼将向集成化、连续化、清洁化、智能化方向发展。

关键词: 橡胶混炼; 干法混炼; 湿法混炼; 设备; 产业化; 应用

中图分类号: TQ330.6⁺3

文章编号: 2095-5448(2021)11-0525-09

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2021.11.0525



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

我国橡胶工业的发展速度与世界橡胶工业相比优势十分显著, 尤其是快速发展的汽车工业带动轮胎工业的迅猛发展, 直接加速了橡胶加工技术的创新与产业化应用。作为橡胶加工过程中第1道基本且非常关键的工序, 混炼既是橡胶工业技术的核心也是能耗最大的工序, 其质量直接影响甚至决定半成品的加工性能及橡胶制品的综合性能与使用寿命^[1]。

橡胶混炼是一种复杂的加工工艺, 是将生胶(天然橡胶和合成橡胶)与多种配合剂均匀混合制成所需性能混炼胶的过程, 其与传统物质, 如气体、液体、固体粉末等之间的简单搅拌混合存在本质的区别。原因在于生胶与配合剂之间存在不相容的多相性, 通过简单混合难以形成均匀的分散体系, 因此需要借助混炼设备的机械元件对其产生剪切、挤压、翻搅等作用, 以使多种配合剂混入高粘度生胶中形成均匀、复杂的分散体系, 即混炼胶。

鉴于橡胶制品的综合性能和使用寿命往往由混炼胶质量和加工性能决定, 而混炼胶质量与

加工性能主要受配方体系、加工方法和工艺条件以及混炼设备影响。合理的配方体系与先进的混炼设备可以确保配合剂与生胶之间通过相互作用达到一定的分散程度, 完善的加工方法和工艺条件可以确保混炼时间更短、效率更高、速度更快、能耗更低、均匀性更好等。各种影响因素之间存在制约与矛盾的关系, 因此需要进行系统理论研究, 深入探索反应机理, 并以此为依据进行试验验证^[2-3]。

本文介绍橡胶混炼的发展历程、技术创新进展和产业化应用, 提出橡胶混炼的发展建议。

1 橡胶混炼的发展历程

单辊炼胶机即螺杆塑炼机于1820年由英国人Thomas Hancock发明, 1826年在此基础上开发并投入使用两辊开炼机, 标志着橡胶混炼技术研究拉开了序幕。第1项橡胶加工设备的专利由Edwin M. Chaffee于1839年获得, 该设备即现代两辊开炼机的鼻祖, 之后橡胶材料的塑炼与混炼主要依靠该设备来实现^[4]。

开炼机主要应用于橡胶材料的塑炼与混炼, 长期实践发现其本身存在产品稳定性差、产能低、劳动强度大、安全性与工作环境差等缺点。为了解

作者简介: 唐帆(1987—), 男, 江苏南京人, 安徽世界村新材料有限公司工程师, 硕士, 主要从事废橡胶绿色高值化循环利用研究工作。

E-mail: 736130360@qq.com

决这一系列问题,英国人Femley H. Banbury进行相应的设计与改造,并于20世纪初开发出世界上首台密炼机,即本伯里密炼机。该设备使橡胶混炼效率和混炼胶质量大幅提高,工作环境与劳动强度明显改善。此后,为了应对不同性能(如高硬度、高粘度等)胶料的混炼,混炼设备也在不断改进与完善,陆续出现了螺旋啮合密炼机、联锁式转子密炼机、四棱转子密炼机等。密炼机发展至今已近100年,阻碍其发展的重要问题为间歇性操作^[5-7]。

为解决橡胶混炼间歇性操作问题,全球着手针对连续式混炼设备与工艺进行系统研究。世界上首台挤出机——手动活塞式挤出机于1795年由英国人Joseph Bramah设计并制造,1854年R. A. Brooman和1879年M. Gray申请并获得相关专利。此后,挤出机进入快速发展阶段,主要体现在控制方式由手动逐渐转变为电动,19世纪80年代为制造充气轮胎部件而发明了首台螺杆挤出机,首次将以往仅用于塑料加工的设备应用于橡胶加工中,标志着挤出机进入现代单螺杆挤出机新阶段。以挤出机与20世纪50年代首次使用的法向应力泵为基础,Kenics静态混合机-挤出机等连续混炼装置得到快速发展。现在连续混炼设备可以应用于橡胶颗粒或胶粉的连续混炼,但橡胶需为特定的粒状或粉状,这限制了连续混炼设备的推广与应用^[8-9]。

2 橡胶混炼技术创新进展

橡胶混炼是橡胶制品生产过程中的重要一环,与原材料一同决定了橡胶制品质量的优劣。从原材料状态来分,橡胶混炼可分为干法混炼和湿法混炼^[10]。传统的橡胶混炼工艺主要为干法混炼。

2.1 干法混炼技术创新进展

干法混炼是指借助于开炼机、密炼机或连续混炼机本身机械元件运转所产生的高剪切、挤压、翻搅等作用来实现固态生胶、各种粉末状配合剂等均匀混合分散而形成均匀的复杂特性的分散体系的过程。从混炼工艺与装备来看,干法混炼可分为以开炼机或密炼机为代表的间歇式混炼和以单转子/双转子连续混炼机、传递式连续混炼机或螺杆挤出机等为代表的连续式混炼。

2.1.1 间歇式混炼

最早出现的开炼机以及提升混炼胶质量而出

现的密炼机的共同特点是无法实现连续化混炼,故都属于间歇式混炼,其流程主要包括生胶与配合剂的添加、混炼和卸料3个步骤^[11]。

开炼机从出现至今已有200年的历史,从设备结构、驱动方式与性能等都得到了迅猛发展。目前最具代表性的开炼机主要为捷克Buzuluk公司和德国Harburg Freudenberger公司制造的开炼机。我国开炼机的设计与制造始于1955年,主要沿用前苏联的开炼机制造技术,历经60多年的创新发展,在开炼机产品结构、性能、产量与类型等方面都得到很大提高,现在国产开炼机已形成系列化,可以完成部分规格型号的定制化设计与制造,如大连橡胶塑料机械有限公司的开炼机具有一定代表性,除能满足国内橡胶工业的需要外,部分产品已出口国外^[12-14]。

为弥补开炼机长期使用过程中出现的诸如工作环境差、劳动强度大、能耗高、产品性能参差不齐等缺点^[15],密炼机逐步发展起来。在橡胶混炼过程中,相比于传统的开炼机,密炼机具有操作简单、劳动强度低、时间短、生产效率高、全封闭式工作环境佳且不易造成原料损耗等优势。但开炼机对于橡胶混炼的全过程可随时观察,橡胶制品的配方与混炼工艺可以及时调整,因此开炼机至今仍未完全被密炼机取代。密炼机作为橡胶混炼典型的机械设备,从出现至今仍在不断完善与发展中。在密炼机中,胶料在流动过程(周向和轴向)中,受到混炼转子之间、胶料与密炼室内壁、卸料门、压砣之间的剪切、挤压、翻搅等作用,得到所需的混炼胶。

间歇式密炼机的发展经历了很多阶段,主要有:(1)由无压砣到有压砣的转变;(2)由翻转式卸料到卸料门卸料的转变;(3)由摆动式卸料门到滑动式卸料门的转变;(4)由无凸棱转子变为二凸棱转子,再变为四凸棱转子等。其中最重大的创新为转子由切线型到啮合型的转变。根据转子转速可将密炼机分为低速($20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)、中速($30 \sim 40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)及高速($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上)3类。密炼机的发展方向以高速、高压、高效能机械设备为主。现在国内外主流密炼机为F系列切线型转子密炼机(美国法雷尔公司开发)、GK-N系列切线型转子密炼机和GK-E系列啮合型转子密炼机(德国W&P公司开发)、K型啮合型转子密

炼机(英国Francis Shaw公司开发)。我国密炼机主要制造厂家为大连橡胶塑料机械有限公司和益阳橡胶塑料机械集团有限公司,主要引进国外先进密炼机生产技术并结合国内实际应用消化吸收并自主创新^[16-17]。同时,国内科研机构针对销钉转子及混炼室、翻转式密炼机等进行了研究开发。

为提升混炼胶的理化性能、流变性能均匀性,美国法雷尔公司一直致力于同步转子密炼机的研究与开发,主要原理为将密炼机转子的转速比由传统的1.16:1转变成1:1,以达到转子之间同步。为方便密炼机实际应用中各部位零配件的拆卸、更换与安装等日常维护保养,德国W&P公司针对其GK-N和GK-E系列密炼机中料斗、机座和混炼区3个部位进行功能独立设计研究,这3个功能独立部分都可以进行正向和反向安装。为适应密炼机实际混炼过程中原料特性如粒径大小等的要求,意大利Pomini公司针对啮合型转子密炼机设计了一种可调节机构,并研制出可调啮合间隙(VIC)密炼机,可通过该机构调节转子之间的距离,以保证得到转子最佳的机械剪切、挤压、翻搅等作用从而实现最佳的混炼效果^[18-20]。

无论开炼机还是密炼机都属于间歇式混炼设备,虽在长期应用中二者结构与性能等得到不断优化,但始终无法解决间歇式混炼固有的缺陷。混炼胶在间歇式混炼中,各物料经历不同的流动轨迹,在规定时间内应变历程不同,虽然密炼机中物料总停留时间相同,但是剪切速率不一致,以至于物料在不同剪切区域的停留时间也不完全相同。为确保工业化生产中的混炼胶生产能力,间歇式混炼设备需不断加大胶料容纳能力,为保证大量胶料尽可能混炼均匀,需增大转子的转速,但转子的高速运转会导致胶料内部温度急剧升高,易使胶料焦烧^[21]。为解决这一问题,传统工艺需要进行多次混炼,这就大大增加了混炼的复杂性。间歇式混炼还需外加压片等设备,以保证混炼胶的固定形状而便于包装或使用。为彻底克服间歇式混炼的缺陷,急需一种更简单、混炼效果更佳连续式混炼技术。

2.1.2 连续式混炼

虽然间歇式混炼中密炼机的生产效率已经达

到很高水平,即每个混炼周期时间为3~5 min,但其因无法连续化工作致使每个批次混炼胶的差异性与混炼质量的不稳定性等问题无法得以彻底解决。连续式混炼因其本身兼具高效率、高稳定性和低能耗等优势而成为橡胶行业的研究重点与混炼的发展方向。粉末状橡胶材料的生产技术革新更推动了橡胶连续式混炼进一步的探索与发展^[22]。

美国法雷尔公司于1964年设计并制造出世界上首台FCM型双转子连续混炼机,这使橡胶连续式混炼逐渐成为研究的焦点。然而连续式混炼受限于原材料的状态(粉状或粒状)、材料生产技术与连续计量系统的精度等,始终难以工业化生产,这也在一定程度上阻碍了连续式混炼技术的研究与发展。随着粉状或粒状原材料及相关生产技术、连续计量系统研究的发展与成熟,连续式混炼受关注程度越来越高。连续式混炼相关设备的设计类型分为密炼/挤出组合式连续混炼机、转子/螺杆组合式连续混炼机与基于挤出机的连续混炼机3种^[23-25]。

2.1.2.1 密炼/挤出组合式连续混炼机

密炼/挤出组合式连续混炼机指在设备结构上兼具传统密炼机的转子结构和传统挤出机的螺杆结构,在功能上兼具传统密炼机的停留混炼(分散、混合、剪切等)功能和传统挤出机的输送排料功能,属于二者的结合体。该类设备包括前苏联的连续混炼机、新型混炼捏合机与美国法雷尔公司的MVX型连续混炼机3种代表性机型。

前苏联的连续混炼机主要核心作用部件由一根螺杆与一对圆筒形转子构成,转子平行位于螺杆的中上部。该设计依靠隔胶块将其分为3个功能区域:(1)前段部分螺杆对原材料起输送与预混合的功能,即将料斗中加入的原材料输送至转子区域且在输送的过程中对其预先进行初步混合;(2)中段部分螺杆与转子重叠,属于输送和核心混炼功能区,物料可在转子间充分混炼均匀并借助螺杆输送;(3)后段部分借助于螺杆输送至机头挤出。该螺杆可用于沿轴向往复运动与正反向回转,该设备适用于颗粒状或流动性好的原材料的混炼挤出。

新型混炼捏合机主要核心作用部件由一对转子和一对螺杆构成,其中转子位于混炼室的内

部,螺杆位于混炼室的底部且转子位于螺杆上部,二者平行、方向一致分布且同向旋转。该设计主要分为两个功能区域:(1)预选混合好的原材料进入混炼室,首先经过双转子的捏合混炼段的混炼作用;(2)混炼后的物料进入双螺杆段旋转,进一步混炼,输送至排料口排出。该设备适用于硅橡胶的混炼,尤其有利于配合剂与母炼胶的相互作用。

美国法雷尔公司的MVX型连续混炼机主要核心作用部件由一对相对旋转的三角形转子、一根单螺杆和一个气动压砣构成。其中相对旋转的三角形转子位于混炼室内部,单螺杆位于混炼室底端,气动压砣位于混炼室顶端加料口,相对旋转的三角形转子与单螺杆呈垂直分布。该设计主要分为两个功能区域:(1)物料通过加料口进入混炼室内,首先经过一对相对旋转的三角形转子的剪切混炼,上端的气动压砣一方面提供物料混炼流动所需的压力,另一方面防止物料从加料口上端溢出;(2)依靠混炼室上端加料口与下端排料口的压力差使混炼室内的胶料进入底端单螺杆段进而再混炼,并输送至排料口排出。该设备适用于粉状或粒状原材料的混炼加工^[26]。

2.1.2.2 转子/螺杆组合式连续混炼机

转子/螺杆组合式连续混炼机实现了挤出机核心元件(螺杆)与密炼机核心元件(转子)二者之间的相互融合,形成一种特有的整体性结构形式,该结构兼具了挤出机螺杆的输送挤出与密炼机转子的强剪切混炼双重功能。该类型设备包括FCM型连续混炼机和双轴连续混炼机两种代表性机型。

FCM型连续混炼机为美国法雷尔公司开发的真正意义上的连续混炼机,其与传统密炼/挤出组合式连续混炼机的根本区别在于:传统密炼/挤出组合式连续混炼机将混炼与输送挤出分别在两种设备元件上进行,属于先混炼再挤出工艺;FCM型连续混炼机则将物料的混炼与挤出、排料集中在一种设备元件上同步完成。FCM型连续混炼机主要核心作用部件是两个转子(外形类似挤出机的螺杆),其位于混炼室内部,呈现相对旋转运动。该设计主要分为3个功能区域并集中在一种设备元件上:(1)最前端为喂料段,类似螺杆的螺纹结

构,负责将加料口中的物料输送至下段;(2)中后部为混炼段,类似密炼机的转子结构,负责对输送的物料进行分散混合与强剪切混炼作用;(3)末端为挤出段,类似螺杆的螺纹结构,负责将混炼好的物料输送并挤出至卸料口排出。该设备具有较强的混炼能力,混炼高填充物料效果尤为显著,特别适用于混炼高温高剪切速率及对温度敏感且低剪切速率的物料^[27]。

双轴连续混炼机的主要核心作用部件由一对双转子和一对双螺杆构成,其中前段双转子位于主混炼室,依靠中间连接部分与后段类似于螺杆挤出机的螺旋结构相连接,后段混炼部分与出料口相连。为达到不同类型物料的要求,可依据混炼工艺来灵活改变前混炼段转子和后混炼段螺杆的结构实现不同的混炼效果。

2.1.2.3 基于挤出机的连续混炼机

该类连续混炼机是在螺杆挤出机的基础上发展而来,尤其21世纪初螺杆挤出机的快速发展极大地推动了该类连续混炼机的发展。该类连续混炼机具备以下特点:(1)多数具备大长径比的核心元件(转子);(2)转子被划分为几个功能段,分别承担各自的混炼任务,因此该类连续混炼机可以保证物料具有充足的混炼时间、高效的分散与较好的混合效果。该类型设备包括BussKneader型连续混合机、双转子连续混炼机和CCM型连续混炼机3种代表性机型。

BussKneader型连续混合机是一家瑞士企业研发的具有特殊结构的类似单螺杆挤出机。其主要核心作用部件由一个含有螺片的单螺杆和混炼销钉构成,其中单螺杆位于混炼室内部,混炼销钉位于混炼室的机筒内壁上,混炼销钉与单螺杆上的螺片相对应并相对运动。该设备主要依靠机筒内壁上的混炼销钉与单螺杆上的螺片之间的相对运动而对物料产生剪切混炼作用,以促使物料均匀分散。该设备兼具精确的温度控制和高效的纵向混合能力,适用于混炼高填充、高粘度、液态或易降解的物料^[28-29]。

双转子连续混炼机的主要核心作用部件是一对具有多种螺纹与转子结构的螺杆,其中加料段类似一对非啮合的矩形螺纹的双螺杆,起到对物料的输送及预混合作用;混炼段类似一对密炼机

转子且表面设有两对旋转方向相对且螺旋角不等的螺棱(前端为正向输送螺棱,后端为反向输送螺棱),起到对物料的挤压、混炼、塑化等作用;出料段类似一对椭圆形转子,起到促使物料从出料口排出,依靠控制出料口的开口大小来确保物料在混炼室内的停留时间。该设备适用于混炼流动性好的粒状、粉状或液态物料。

CCM型连续混炼机由意大利倍耐力公司的米兰Bicoca研发中心于2003年开发成功并投入使用,其主要核心作用部件是两台双螺杆挤出机串联并辅以成套配料、输送与投料装置。其中配料装置用于对橡胶制品配方中的配料进行严格、精确的计量;输送与投料装置用于将计量后的配料输送至混炼室;第1台双螺杆挤出机用于未加硫胶料的混炼,第2台双螺杆挤出机用于加硫后胶料的进一步混炼。与传统混炼机相比,CCM型连续混炼机具备以下特点:(1)设备占地面积小;(2)采用多套气力输送装置,实现了自动化送料、计量及加料程序,节省人力成本;(3)混炼胶质量优异且成本较低,混炼能力达到 $250\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ [30]。

2.2 湿法混炼技术创新进展

传统的橡胶混炼一般以干法混炼为主,但干法混炼存在以下缺陷:(1)能耗非常高,占整体加工能耗的一半以上;(2)胶料各批次的质量和性能都存在很大差异;(3)混炼过程中易产生大量粉尘等污染物,生产环境较差等。因此橡胶行业探索一种节能、混炼环境好、混炼均匀性佳的混炼方式,兼具以上优势的湿法混炼应运而生。湿法混炼属于现代橡胶工业中重要的混炼方法,主要指将预先制得的炭黑或白炭黑等补强填料液相分散体系与胶乳(天然胶乳或合成胶乳)通过机械搅拌充分混合均匀,再依次经过凝聚(共沉淀)、脱水、干燥等工序形成混炼胶的方法。

2.2.1 国外研究进展

湿法混炼工艺概念由美国卡博特公司于2001年正式提出,并推出以炭黑与天然橡胶作为主要原材料并借助连续液相混炼工艺生产母炼胶的技术。首先将粒状炭黑填料制成水浆,再依靠高压射流的方式加入装有胶乳的凝聚反应器,充分搅拌、混合均匀、凝聚(共沉淀)后出料,最后依次进行脱水、干燥等工序制成母炼胶。与传统干法混

炼工艺相比,该湿法混炼工艺最大限度地提升了炭黑在胶乳中的分散程度,因此胶料的综合性能显著提高,同时可以简化混炼工艺,降低生产成本并改善生产环境。该湿法混炼工艺获得相关专利,在其形成产业化后被法国米其林公司买断。此后,美国、日本、法国、韩国等企业陆续申请湿法混炼技术的多项专利,但相关技术均未得到产业化应用[31-32]。美国卡博特公司于2007年在中国申请该技术专利,法国米其林公司于2012—2020年在中国与美国申请了有关湿法混炼技术领域(产品混炼、制造及其应用等)的多项相关专利。

T. Jaiphuephae等[33]研究了天然胶乳与白炭黑的湿法混炼工艺。首先将二者按照一定比例搅拌均匀,然后借助喷雾干燥法对混合絮凝后的混炼胶进行干燥处理。与传统干燥方式制备的胶料相比,喷雾干燥法制备的胶料力学性能更优异。通过扫描电子显微镜观察发现,喷雾干燥法混炼胶中白炭黑分散得更均匀,几乎无聚集体存在。

山田浩等[34]研究了一种制备炭黑/天然胶乳湿法混炼胶的新型改进方法。在原料预处理方面,一是采用十六烷基三甲基溴化铵改性炭黑用于增大其表面积,以保证制备胶料的耐磨性能并防止其生热过高;二是借助于碱性蛋白酶分解天然胶乳中的酰胺键,通过减轻天然胶乳酰胺基中的氢自身相互缠绕,以改善混炼胶的加工性能。在工艺优化方面,借助于胶体磨、高剪切混合器、高压均化器等,使炭黑浆料均匀分散到天然胶乳中。

2.2.2 国内研究进展

我国湿法混炼技术的研究与开发起步相对较晚。采用湿法混炼技术替代传统混炼工艺应用于白炭黑、炭黑等填料与橡胶混炼,是近年来广大科研工作者关注的热点。

在政策支撑方面,科技部于2014年将橡胶湿法混炼技术及其项目分别列入新材料领域项目指南和“十三五”国家科技支撑项目计划,其目标为分别建成天然橡胶与合成橡胶的万吨级示范性生产线并进行推广应用。2014年5月中国化工学会化工新材料委员会与轮胎工程技术研究中心联合举办了“湿法混炼共沉橡胶新材料技术与推广论坛”,针对推动湿法混炼新技术、新材料的发展与

应用进行了广泛、深入的交流^[35]。

在高校研究方面,华南理工大学针对湿法混炼的基本原理、炭黑和白炭黑的表面处理方法、相关配合技术与加工工艺等方面进行了大量系统的试验研究,这为广大科研工作者的后续研究起到了重要的推动作用。青岛科技大学对废旧轮胎热裂解炭黑进行改性,并将改性炭黑与天然胶乳进行湿法混炼制备混炼胶。鉴于热裂解炭黑表面可能含有一定量的碳质沉淀物,使其表面性能发生了较大变化,同时将其应用于湿法混炼制备混炼胶会呈现特殊性质,北京化工大学、四川大学等也开展了相关湿法混炼技术研究并得到了一系列研究成果^[36]。

在科研机构与企业研究方面,国家橡胶与轮胎工程技术研究中心于2011年联合国内科研院校与重点企业成立了湿法混炼技术专题研究组,专门对其相关技术与应用进行系统研究与开发。部分轮胎企业针对湿法混炼技术及其应用进行了系统研究并积累了应用技术经验。

李再琴等^[37-38]对比了用湿法混炼工艺与干法混炼工艺制备的白炭黑母胶的门尼粘度、门尼焦烧时间及硫化胶的密度、邵尔A型硬度、定伸应力等性能的变化,并研究其在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,两种混炼工艺制得的轮胎耐久性能相当,均符合国家标准要求。

汪传生等^[39]对比了雾化干燥法混炼、传统湿法混炼及干法混炼制备纳米氧化锌/天然橡胶复合材料的硫化特性、物理性能、溶胀性能、耐老化性能、导热性能与微观结构。结果表明:雾化干燥法混炼得到的胶料分散均匀且无明显团聚,交联网络均匀且密度大,综合性能更好;通过缩短硫化时间并减小氧化锌用量,硫化胶性能更稳定。

王凯等^[40]为解决湿法混炼工艺中的共沉淀絮凝混炼胶加工困难的问题,提出“聚酯滚珠增塑橡胶”概念,设计并制备了辐射交联聚酯粒子,并研究其对于湿法混炼工艺的共沉淀絮凝混炼胶的加工性能及其产品综合性能的影响。结果表明,粒径为200 nm左右的辐射交联聚酯粒子的加入使共沉淀絮凝混炼胶的门尼粘度降低24%,加工能耗降低10%,胶料的硫化效率和力学性能提高。分析认为,辐射交联聚酯粒子对湿法混炼工艺的共沉淀

絮凝混炼胶起润滑作用,可以有效帮助橡胶分子链解缠绕从而加速物料的均匀分散。

怡维怡橡胶研究院有限公司从2013年开始针对合成橡胶湿法混炼技术进行系统研究与开发,并根据物料之间的混炼反应特性要求对相应的混炼设备进行优化设计,同时针对原材料、工艺、设备与产业链进行了全面系统规划,申请了多项专利,其创新点为:(1)优化设计高效分散装置与工艺,极大地改善了如炭黑、白炭黑等填充剂在水介质中的分散程度;(2)针对湿法混炼后续脱水工艺进行研究,促使炭黑与橡胶形成的复合材料实现连续化脱水操作,大大简化脱水步骤并解决了脱水困难问题;(3)将炭黑、白炭黑生产及水分散系统与湿法混炼技术相结合,形成一体化生产工艺,实现了热量的循环利用,降低能耗且减少污染^[41]。

海南天然橡胶产业集团股份有限公司金联加工分公司与海南大学合作研究采用乳液湿法混炼共沉淀法制备纳米白炭黑/天然橡胶复合材料。该技术将纳米白炭黑粒子加入天然胶乳中,搅拌均匀后,加入乙酸搅拌均匀,静置凝固制备复合材料。结果表明,偶联剂TESPT和天然胶乳的质量分数分别为0.10和0.20,纳米白炭黑用量为20~30份时,纳米白炭黑/天然橡胶复合材料的物理性能最佳。

2.2.3 湿法混炼技术优势

在我国大力推行节能减排、循环经济的前提下,混炼作为橡胶工业中能耗最高的工序受到高度关注,开发新的节能混炼工艺并加以推广具有重要意义。湿法混炼技术在很大程度上简化了混炼工序与设备,容易实现连续化混炼,降低生产成本和劳动强度,改善劳动环境,与传统混炼工艺相比节能效果十分明显,是橡胶工业绿色制造、节能减排的重要措施。

随着汽车工业的发展与环境保护意识增强,人们对轮胎、橡胶制品的性能与生产环境提出了更高的要求,低能耗、低滚动阻力、环保、耐磨、抗湿滑的绿色轮胎越来越受到广泛关注。白炭黑是制造绿色轮胎的重要原材料,然而白炭黑本身具有颗粒粒径小且易飞扬与团聚,采用传统混炼工艺难以将其均匀分散于橡胶中,而湿法混炼技术实现了这一

目标,且解决了粉尘污染和能耗高的问题,满足绿色轮胎大量添加白炭黑的需求。

3 橡胶混炼的产业化应用

3.1 干法混炼的产业化应用

干法混炼的产业化应用主要在橡胶制品生产过程中,根据橡胶制品生产所需混炼胶的综合性能与生产过程的具体要求,将开炼机、密炼机、螺杆挤出机、连续混炼机等混炼设备进行分段并有序组合。

意大利倍耐力公司根据市场与战略定位需要,以“微型工厂”概念为基础,于2002年设计并推出模块化综合自动化系统(MIRS)。该系统采用3个工序替代14个甚至更多传统工序。这3个工序主要包括部件制备、成型与硫化,属于低温连续混炼成型系统,主要由2台双螺杆挤出机和1台鼓式硫化机组成,第1台双螺杆挤出机主要用于各种原材料的均匀混炼,第2台双螺杆挤出机将硫化体系加入并与前段物料均匀混炼,鼓式硫化机用于轮胎的硫化成型^[42]。

我国传统干法混炼的产业化应用一般采用多台密炼机串联进行多段高温混炼,主要以高温氧化裂解为主、机械剪切为辅,包括一段混炼法、二段混炼法、三段混炼法等。其中一段混炼法指一次性完成所有配合剂与橡胶均匀混炼,通常适用于耐焦烧性能好、活性配合剂用量小且硫化速度较慢的胶料。一段混炼法特别需要注意各种配合剂的加入顺序、各阶段的混炼温度与时间控制等。二段混炼法与一段混炼法的区别在于将硫化剂和促进剂与其他配合剂分开加入,第二段混炼常采用慢速密炼机、捏炼机或开炼机且在较低温度下进行。二段混炼法可以保证各种配合剂之间具有更好的分散性和湿润性,从而提高混炼胶的综合性能并减少高温引起的焦烧倾向。三段混炼法与二段混炼法的区别在于混炼胶冷却停放一段时间后补充混炼,以提高炭黑等填料的分散均匀性,其缺点在于因需多次加热与冷却会造成能耗大、效率低且成本较高等问题。

鉴于添加大量白炭黑制备低滚动阻力绿色轮胎的需求越来越大,传统多段混炼方法难以满足要求,因此需在此基础上进行创新,开发出新的高

效混炼工艺,低温一次法混炼工艺应运而生。该方法是将各种配合剂和胶料于密炼机中进行高温混炼后,再在中间的开炼机中加入硫化体系并初步冷却,然后用全自动化中央输送系统对称地分配到下阶段的多台开炼机上,依次进行连续低温均匀混炼,直接制得终炼胶。低温一次法混炼工艺的优势在于最大程度上增强了混炼设备元件对混合胶料的机械剪切作用,弱化了其对混炼胶的高温氧化裂解作用,实际操作上增强下辅机对整个混炼过程的作用,真正实现了橡胶混炼的全流程全自动化控制^[43]。

大连橡胶塑料机械有限公司基于市场需求,创新性地开发设计出辊筒最高线速度达 $70\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ 的开炼机,这对于实现低温一次法炼胶系统的高速高效混炼起到了极大的推动作用。石繁章等^[44]也针对低温一次法炼胶系统中开炼机的配置与作用进行了研究。益阳橡胶塑料机械集团有限公司基于一次法炼胶设备的技术要求,创新性地开发出国内首套由GE320E型和GE590T型密炼机组成的串联式密炼机新产品^[45-46],混炼效率提升约45%~55%,极大地提升了混炼胶的均匀性。李汉青等^[47]研究了一次法炼胶技术和自动生胶准备技术在轮胎工业中的应用,并提升其质量的控制水平,为高性能轮胎规模化生产奠定基础。

3.2 湿法混炼的产业化应用

湿法混炼的产业化应用起步较晚,大多基本处于小试、中试阶段,近几年逐步开始工业化生产与推广。

国内首条万吨级白炭黑/天然橡胶湿法混炼连续化生产线于2015年由北京万向新元科技股份有限公司、勐腊曼庄橡胶公司、株洲安宝麟锋新材料有限公司、北京万汇一方科技发展有限公司共同在云南西双版纳建成并且通过中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。其主要开发了基于动态比值控制液相连续供料混合的非酸絮凝剂快速絮凝新技术、新型橡胶螺杆挤出连续脱水造粒一体机、微波连续化浅层干燥新技术及新装置等,并将其集成一体化。该方法可适用于生产高填充量(10~90份)白炭黑与橡胶的连续化湿法混炼。经第三方机构检测与轮胎企业应用验证:白炭黑的分散性、胶料的物理性能显著提升;用该

混炼胶生产的轮胎高速耐久性能提升,生热、滚动阻力显著降低^[48-49]。

中策橡胶集团有限公司利用液-液高速混合原理,成功开发了一种白炭黑水相分散体系与天然胶乳高速混合至均匀分散,制备白炭黑/天然橡胶混炼胶的方法。与传统混炼工艺相比,该工艺制备的胶料物理性能显著提升,生热、滞后损失显著降低。该工艺已应用于公司的轮胎生产,白炭黑/天然橡胶混炼胶年产量为300~1 500 t,可年产3万~9万条全钢载重子午线轮胎^[50]。

国内首个轮胎用合成橡胶连续液相混炼新技术开发与应用示范项目于2017年由怡维怡橡胶研究院有限公司、软控股份有限公司、益凯新材料有限公司和赛轮集团股份有限公司共同完成开发并通过中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。该项目主要开发了高效分散、快速凝聚的连续液相混炼工艺与相关装置,提升了白炭黑在合成橡胶中的分散效果,增强了白炭黑在合成橡胶中的填充与补强作用。用该技术胎面胶生产的轮胎抗湿滑性能达到欧盟轮胎标签法A级标准,滚动阻力指数达到B级标准,相比于传统干法混炼生产的轮胎,其抗湿滑性能提高10%以上、滚动阻力降低13%以上、耐磨性能提高30%以上,同时混炼工序节能20%以上^[51-53]。

4 结语

混炼作为橡胶制品生产过程中的重要环节之一,主要是根据橡胶制品多方面性能的需求及混炼工艺与设备的技术创新发展为基础,历经由干法混炼发展到湿法混炼,而其中干法混炼由间歇式混炼发展到连续式混炼。混炼的相关设备也历经开炼机、密炼机、挤出机、连续混炼机的发展过程。混炼工艺技术由起初的单一混炼设备混炼发展到后续的多种混炼设备的组合式混炼工艺。目前国内外橡胶混炼以干法混炼为主。橡胶工业朝着绿色、节能、高效、连续化、自动化方向发展,必将引导橡胶混炼工艺与装备朝着更集成化、连续化、清洁化、智能化的方向发展。橡胶混炼技术与设备的应用必须以原材料相互之间的性能关系及橡胶制品的实际需求作为依据,根据实际生产情况进行选择并优化。

参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶混炼设备使用现状与工艺发展[J]. 橡塑技术与装备, 2007, 33(5): 6-16.
- [2] 肖九梅. 解码橡胶加工密炼机的混炼及工艺[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2016(1): 38-43.
- [3] 黄元昌. 橡胶混炼设备的新进展[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(15): 13-15.
- [4] 杨文超. 新型剪切啮合型转子密炼机混炼机理及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2007.
- [5] 林广义, 吕宁宁, 艾冲冲. 电磁动态密炼机四棱异步剪切型转子的设计及模拟分析[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 302-308.
- [6] ISAYEV A I, CHEN J, TUKACHINSKY A. Novel ultrasonic technology for devulcanization of rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(2): 267-280.
- [7] 朱东林, 边慧光, 汪传生, 等. 湿法混炼雾化干燥技术增大全钢载重子午线轮胎胎面胶白炭黑用量的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(3): 208-211.
- [8] 谢清国. 低温一次法混炼机理及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [9] 汪传生, 吕春蕾. 橡塑共混设备现状及发展趋势[J]. 橡胶工业, 2009, 56(5): 316-319.
- [10] 吕柏源. 橡胶混炼机械发展现状与新产品开发[J]. 中国橡胶, 2001, 17(13): 23-24.
- [11] 宋国宗. 开炼机炼胶工艺参数多目标优化研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [12] 李汉堂. 混炼工艺技术的最新趋势[J]. 橡塑技术与装备, 2004, 30(9): 15-24.
- [13] 张军. 浅论影响橡胶混炼质量的因素及其控制措施[J]. 当代化工研究, 2019(3): 79-80.
- [14] 赵志强, 张海, 马铁军, 等. 混炼过程温度控制法的改进[J]. 橡胶工业, 2003, 50(7): 434-436.
- [15] 霍田家. 开炼机辊筒工艺与装备研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [16] 于清溪. 密闭式橡胶混炼机的技术现状及最近发展[J]. 橡塑技术与装备, 2010, 36(9): 4-17.
- [17] 汪传生, 李利, 王海梅, 等. 橡胶混炼技术的现状与发展趋势[J]. 橡胶工业, 2007, 54(5): 305-309.
- [18] 刘林涛. 两类转子密炼机对胶料混炼质量的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [19] 易玉华, 黄伟彬, 李俊, 等. 密炼机全自动混炼的瞬时功率控制[J]. 橡胶工业, 2004, 51(5): 293-296.
- [20] 王占光, 李志刚, 叶能魁. 密炼机转子转速的过程控制研究[J]. 工业仪表与自动化装置, 2015(6): 8-15.
- [21] 汪传生. 同步转子密炼机混炼橡胶的理论和实验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2000.
- [22] 白锋报. 橡胶连续混炼机理及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [23] 黄绍敏. 我国密炼机现状与国外连续混炼密炼[J]. 橡塑技术与装备, 2004, 30(1): 26-30.
- [24] 孙泉, 曹仁伟, 韩冬礼, 等. 橡胶湿法混炼技术研究进展[J]. 橡胶工业, 2020, 67(12): 942-948.
- [25] 张卫锋. 橡胶混炼多相物料连续计量机理及实验装备研究[D]. 青

- 岛:青岛科技大学,2017.
- [26] 宫亭亭,吴明生. 超声波湿法混炼炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2021,68(1):44-49.
- [27] AMASH A. Progress and concepts for the continuous mixing process of NR compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,2002,55(8):367-372.
- [28] LI H X, HU G H. A two-zone melting model for polymer blends in a batch mixer[J]. Polymer Engineering and Science,2001,41(5):763-770.
- [29] UPHUS R, 刘作雄, 瞿光明. 在双螺杆挤出机上连续混炼粉末橡胶[J]. 橡塑技术与装备,2002,28(4):15-23.
- [30] 张海燕. 双转子连续混炼机转子结构的优化及混炼机理的研究[D]. 北京:北京化工大学,2009.
- [31] 杨青,麦千里. 白炭黑/NR湿法混炼胶制备工艺及其性能初探[J]. 中国橡胶,2014,30(23):36-42.
- [32] 李花婷,陈名行,蔡尚脉. 绿色轮胎用橡胶材料功能化的研究概况[J]. 橡胶工业,2019,66(7):483-488.
- [33] JAIPHUEPHAE T, POOCHIINDA K, POOMPRADUB S. Yield optimization of spray-dried natural rubber and properties of its silica-filled composite[J]. Advances in Polymer Technology,2014,33(4):21423-21424.
- [34] 山田浩,中山敦,蒲田智裕. 天然橡胶母炼胶的制造方法、天然橡胶母炼胶、橡胶组合物、轮胎[P]. 中国:CN 101883812A,2010-11-10.
- [35] 李红江. 湿法混炼橡胶新材料工艺技术优势与研究进程[J]. 当代化工研究,2020(1):119-120.
- [36] 孙国华,李辉,李斌. 湿法混炼橡胶新材料工艺技术优势与研究进程[J]. 橡塑技术与装备,2017,43(6):17-19.
- [37] 李再琴,刘强,姬贝贝,等. 湿法白炭黑母胶混炼工艺探讨[J]. 轮胎工业,2019,39(9):562-565.
- [38] 李再琴,刘强,单振,等. 湿法混炼白炭黑母胶在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2020,67(1):39-44.
- [39] 汪传生,张鲁琦,常天浩,等. 干冰在氧化石墨烯/白炭黑/天然橡胶复合材料湿法混炼中的应用研究[J]. 橡胶工业,2019,66(11):583-587.
- [40] 王凯,王庆国,王童瑶,等. 辐射交联聚酯粒子制备绿色轮胎用湿法混炼共沉胶的研究[J]. 中国科学,2020,50(3):312-322.
- [41] 王梦蛟,王婷,王应龙,等. 连续液相混炼工艺生产的NR炭黑母炼胶[J]. 轮胎工业,2004,24(3):135-143.
- [42] 严亮,田军涛,赵敏,等. 低温一次法炼胶工艺的研究开发和应用进展[J]. 橡胶工业,2018,65(7):831-834.
- [43] 范宇光. 简论低温连续混炼技术与设备[J]. 橡塑技术与装备,2012,38(11):29-32.
- [44] 石繁章,李元凯,赵树奇. 开炼机在低温一次法炼胶系统中的应用及配置特点[J]. 橡塑技术与装备,2012,38(9):25-28.
- [45] 李中宏. 益阳橡机一步式智能炼胶生产线签新订单[J]. 橡胶科技,2018,16(2):34.
- [46] 林广义,王宏,王佳,等. 一段混炼时间对石墨烯/天然橡胶/溶聚丁苯橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业,2021,68(1):54-58.
- [47] 李汉青,李红卫. 轮胎工业中的蓝色生产技术——一步法炼胶技术和胶料检测控制技术[J]. 轮胎工业,2015,35(1):3-11.
- [48] 蔺延喜,韩冬礼,罗建宇,等. 湿法混炼用于白炭黑/天然橡胶复合材料的现状[J]. 云南化工,2020,47(6):6-8.
- [49] HOSSEINI S M, TORBATI-FARD N, KIYANI H, et al. Comparative rolen of interface in reinforcing mechanisms of nano silica modified by silanes and liquid rubber in SBR composites[J]. Journal of Polymer Research,2016,23(9):203-204.
- [50] 陆铭,王永伟,李岩磊. 天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术的研究进展[J]. 橡胶科技,2019,17(5):245-249.
- [51] 王梦蛟,宋建军,戴德盈. 橡胶母炼胶的连续式制造方法及该方法制备的橡胶母炼胶[P]. 中国:CN 103113597A,2013-05-22.
- [52] 王梦蛟. 一种填料、合成橡胶、湿法混炼一体化生产方法[P]. 中国:CN 103224659A,2013-07-31.
- [53] 王梦蛟,周宏斌,石超. 一种含有机硅烷偶联剂及炭黑的橡胶组合物及其制备方法[P]. 中国:CN 103897225A,2014-07-02.

收稿日期:2021-06-02

Innovation and Industrial Application of Rubber Mixing Technology

TANG Fan^{1,2}, NIE Weiyun^{1,2}, LU Lizhu^{1,2}, HU Hao³

(1. Anhui GVG New Material Co., Ltd, Ma'anshan 243000, China; 2. Anhui GVG Intelligent Equipment Co., Ltd, Ma'anshan 243000, China; 3. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: As one of the important parts in the production of rubber products, rubber mixing directly affected the processability of mixed rubber and the comprehensive performance and service life of rubber products. The development history and the technological innovation progress of rubber mixing, including the technological innovation progress of dry mixing (batch mixing and continuous mixing) and wet mixing were introduced. The industrial application of dry mixing and wet mixing was analyzed. Compared with dry mixing, wet mixing had more technical advantages, but it was mainly on research stage with fewer industrial applications. It was pointed out that in the future, rubber mixing will develop in the direction of integration, continuity, cleanliness and intelligence.

Key words: rubber mixing; dry mixing; wet mixing; equipment; industrialization; application