串联式连续混炼与传统混炼的胶料性能和能耗研究

李 伟[1],汪传生[2*],边慧光[2],常天浩[2],朱 琳[2],张鲁琦[2]

(1.潍柴动力股份有限公司,山东 潍坊 262500;2.青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:对比研究串联式连续混炼与传统混炼的胶料性能和能耗。结果表明:与传统混炼相比,串联式连续混炼制备的混炼胶的填料(炭黑和白炭黑)分散性好,门尼粘度低,硫化胶的300%定伸应力/100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度大,DIN磨耗指数略小;串联式连续混炼制备混炼胶的单位能耗低,生产效率高。与啮合型密炼机传统混炼相比,串联式连续混炼的单位能耗降低14.8%,生产效率提高16.3%。

关键词:串联式连续混炼;传统混炼;密炼机;分散性;能耗

中图分类号:TQ330.6^{+}3 **文章编号**:1000-890X(2020)05-0384-04

文献标志码:A **DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0384

OSID开放科学标识码(扫码与作者交流)

“中国制造2025”已经提出全面推行绿色制造[1-2],然而现阶段,许多橡胶加工企业对胶料的混炼仍以传统混炼为主[3-4]。这种多段式混炼工艺严重影响生产效率,且在混炼过程中存在能耗高、混炼胶质量稳定性差以及配合剂易飞扬等问题[5-8]。串联式连续混炼方法能够保证胶料混炼配比准确,混炼质量稳定、高效。

本工作对比研究了串联式连续混炼与传统混炼的胶料性能和能耗。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),SCR20,门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]为54~55,西双版纳路博橡胶有限公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品;硬脂酸,广州市启林化工有限公司产品;防老剂4020和RD,中国石化南京化学工业有限公司产品;氧化锌、偶联剂Si69、增塑剂A、微晶蜡、防焦剂CTP、促进剂TBBS和硫黄,市售品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR	100	防老剂4020	2
炭黑N330	38.5	防老剂RD	1.5
白炭黑	15	微晶蜡	1
氧化锌	3.5	防焦剂CTP	0.3
硬脂酸	2	促进剂TBBS	1.25
偶联剂Si69	2	硫黄	1
增塑剂A	2	总计	170.05

1.3 主要设备和仪器

1.3.1 串联式连续混炼试验平台

串联式连续混炼试验平台(青岛科技大学自制)如图1所示。

图1 串联式连续混炼试验平台

基金项目:山东省重点研发计划项目(2019GGX102018);山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

作者简介:李伟(1979—),男,山东青州人,潍柴动力股份有限公司工程师,硕士,主要从事高分子材料加工机械理论和工程应用方面的研究工作。

*通信联系人(wcsmta@qust.edu.cn)

1.3.2　其他设备和仪器

X(S)M-1.7型(1.7 L)剪切型/啮合型密炼机和XLD-400×400×2型平板硫化机,青岛亿朗橡胶装备有限公司产品;共流型密炼机,青岛科技大学自制产品;XK-160型双辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;PW3360-30型数字钳式功率计,日本日置机电株式会社产品;RPA2000橡胶动态加工分析(RPA)仪和DisperGRADER型炭黑分散仪,美国阿尔法科技有限公司产品;UM-2050型门尼粘度仪,优肯科技股份有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪、AI-7000-MGD型拉力试验机和GT-2012-D型DIN磨耗试验机,高铁科技股份有限公司产品;H17A型橡胶硬度计,英国华莱士公司产品;EPLEXOR 150N型动态热力学分析(DMA)仪,德国GABO公司产品。

根据要求,将PW3360-30型功率计钳口钳在密炼机三相电导线上。

1.4　试样制备

1.4.1　串联式连续混炼工艺

(1)开炼机塑炼。NR在双辊开炼机上塑炼,辊筒温度为50～60 ℃,NR过辊5次(辊距为2 mm)、薄通15次(辊距为0.2 mm)、压片3次(辊距为3 mm),出片。

(2)密炼机初炼。将塑炼NR投入密炼机(共流型)中,先加入小料和白炭黑,再加入炭黑,混炼至设定排胶温度,排胶。

(3)锥形双螺杆挤出机为双转子连续密炼机喂料。初炼胶排入锥形双螺杆挤出机中,锥形双螺杆挤出机再将胶料喂入双转子连续密炼机中(锥形双螺杆挤出机的螺杆转速根据喂料压力实时调节,使喂料压力保持在预设范围内)。

(4)双转子连续密炼机连续混炼。胶料经双转子连续密炼机各段混炼后排出。

(5)开炼机加硫化体系。混炼胶停放4 h后再在双辊开炼机上加硫化体系。在辊筒温度为45 ℃、辊距为0.2 mm的条件下将胶料均匀包辊,然后加入硫化体系,胶料吃粉完毕后,左右割胶各3次,调整辊距至1 mm,打卷或打三角包6次,调整辊距至2 mm,下片。

1.4.2　传统混炼工艺

(1)开炼机塑炼。NR塑炼与串联式连续混炼工艺相同。

(2)密炼机混炼。将塑炼NR投入密炼机中混炼40 s,加入白炭黑和小料混炼40 s,再加入炭黑混炼至155 ℃排胶。

(3)开炼机加硫化体系。混炼胶加硫化体系与串联式连续混炼工艺相同。

1.4.3　硫化工艺

混炼胶停放8 h后用无转子硫化仪测试150 ℃下的t_{90},硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为1.3t_{90}×150 ℃/10 MPa。

1.5　性能测试

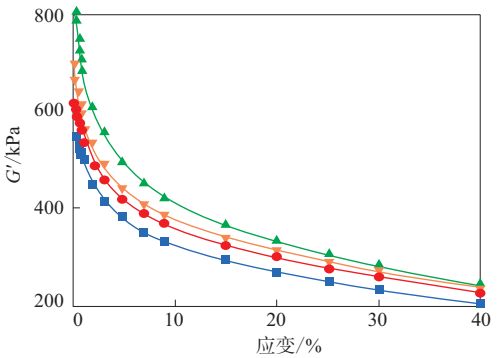
胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2　结果与讨论

2.1　两种混炼工艺制备的混炼胶分散性

混炼胶弹性模量(G')随应变增大呈非线性下降的现象为Payne效应[9],Payne效应主要受填料在橡胶基体中的分散性及填料与橡胶界面结合情况的影响[10-11]。通过RPA测试的混炼胶的G'-应变曲线可表征混炼胶中填料的分散性[12-13]。两种工艺制备的混炼胶的G'-应变曲线如图2所示。混炼胶的G'最大值与最小值之差($\Delta G'$)反映Payne效应的强弱,$\Delta G'$越大,Payne效应越强,表明炭黑等填料的分散性越差。

从图2可以得出两种工艺制备的混炼胶的$\Delta G'$值:串联式连续混炼　341.85 kPa,啮合型密炼机传统混炼　387.64 kPa,剪切型密炼机传统混炼　552.01kPa,共流型密炼机传统混炼　448.22 kPa。



■—串联式连续混炼;传统混炼工艺:●—啮合型密炼机,▲—剪切型密炼机,▼—共流型密炼机。

图2　两种工艺制备的混炼胶的G'-应变曲线

由此可知，串联式连续混炼制备的混炼胶的$\Delta G'$最小，分散性最好。啮合型密炼机传统混炼制备的混炼胶的分散性稍差，剪切型密炼机传统混炼制备的混炼胶的填料Payne效应最强，分散性最差。

2.2 两种混炼工艺制备的混炼胶和硫化胶性能

两种混炼工艺制备的混炼胶和硫化胶的性能如表2所示。

表2 两种混炼工艺制备的混炼胶和硫化胶的性能

项目	串联式连续混炼	传统混炼		
		啮合型密炼机	剪切型密炼机	共流型密炼机
混炼胶性能				
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	46	47	58	55
$F_{max}-F_L$(150 ℃)/(dN·m)	11.865	11.568	11.134	11.300
白炭黑分散性指数	0.786	0.788	0.689	0.701
硫化胶性能				
300%定伸应力/100%定伸应力	6.473	5.781	5.201	5.182
拉伸强度/MPa	29.68	28.57	26.86	27.42
撕裂强度/(kN·m^{-1})	149	144	130	131
DIN磨耗指数/%	0.137	0.145	0.181	0.152
炭黑分散度	8.6	8.4	7.7	8.0

从表2可以看出，剪切型密炼机和共流型密炼机传统混炼制备的混炼胶的门尼粘度较高。这是由于这两种传统混炼对胶料的局部剪切效果较强，对橡胶塑炼作用较小，橡胶分子链断裂比例低，使混炼胶表现出较大的门尼粘度。

白炭黑分散性指数、$F_{max}-F_L$、300%定伸应力/100%定伸应力等反映填料的分散情况。白炭黑分散性指数是通过RPA测定的混炼胶中填料的分散性指标，间接反映白炭黑硅烷偶联反应程度，其数值越大，说明白炭黑硅烷偶联反应越充分，白炭黑的补强效果越好。$F_{max}-F_L$反映硫化胶的交联密度，填料分散越充分，硫化胶的交联密度越大，$F_{max}-F_L$就越大。300%定伸应力/100%定伸应力反映硫化胶的填料-橡胶作用力与填料-填料作用力的比值，比值越大，说明填料与橡胶的结合越好。

串联式连续混炼制备的混炼胶的交联密度最大，剪切型密炼传统混炼制备的混炼胶的交联密度最小，但总体上差别不大，这是因为加硫化体系的开炼使得混炼胶的分散性差异缩小。

啮合型密炼机传统混炼和串联式连续混炼制备的混炼胶的白炭黑分散性指数较大且接近，这是因为这两种混炼设备施加的作用力全面，易于打破混炼胶中白炭黑聚集体[14]；另一方面，这两种设备混炼温度容易控制，白炭黑硅烷偶联化反应充分。

串联式连续混炼制备的硫化胶的300%定伸应力/100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度最大，炭黑分散度最高。这是因为经密炼机初炼的混炼胶的填料浸润性好，混炼胶再通过连续密炼机连续混炼时由于转子的剪切、挤压、拉伸等综合作用，炭黑等聚集体易被进一步破碎，橡胶与填料之间更易结合。

在与胎面胶性能密切相关的拉伸强度、撕裂强度和DIN磨耗指数上，串联式连续混炼制备的混炼胶相较于剪切型密炼机传统混炼制备的混炼胶分别增大10.5%，14.62%和减小24.31%，相较于啮合型密炼机传统混炼制备的混炼胶分别增大3.89%，3.47%和减小5.52%。

综上所述，可以看出串联式连续混炼制备的混炼胶和硫化胶的性能比其他3种传统混炼制备的混炼胶和硫化胶提升明显。

2.3 两种混炼工艺制备混炼胶的能耗及生产效率

使用PW3360-30型数字钳式功率计对炼胶功率进行测试，使用Origin软件对功率曲线进行积分，并计算出平均单位能耗；密炼机混炼的加料、卸料等时间均计算在内，密炼机排胶温度为155 ℃。

两种混炼工艺制备混炼胶的能耗及生产效率如表3所示。

由表3可知，制备混炼胶的单位能耗最低的是剪切型密炼机传统混炼，串联式连续混炼能耗水

表3 两种混炼工艺制备混炼胶的能耗及生产效率

混炼工艺	单位能耗/(MJ·kg^{-1})	生产效率/(kg·h^{-1})
串联式连续混炼	1.973 16	26.18
传统混炼		
啮合型密炼机	2.315 16	22.51
剪切型密炼机	1.925 64	25.12
共流型密炼机	2.111 04	23.47

平与其持平，啮合型密炼机传统混炼的单位能耗最高，串联式连续混炼的单位能耗比啮合型密炼机传统混炼降低了14. 8%。这得益于串联式连续混炼生产的连续性好，设备运行平稳，物料传递过程中能量耗散较小。从生产效率方面看，串联式连续混炼通过合理衔接各工序，生产连续性更好，生产效率最大，比啮合型密炼机传统混炼增大16. 3%。

3　结论

与传统混炼相比，串联式连续混炼制备的混炼胶的填料（炭黑和白炭黑）分散性好，门尼粘度低，硫化胶的300%定伸应力/100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度大，DIN磨耗指数略小；串联式连续混炼制备混炼胶的单位能耗低，生产效率高。因此，串联式连续混炼是一种节能环保、能够提高橡胶制品性能的胶料混炼工艺。

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，2017，32（4）：4-14.

[2] 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.

[3] 史一锋. 转型升级中的我国轮胎工业运行情况及展望[J]. 橡塑技术与装备，2019，45（1）：21-25.

[4] 马双华，田栢苓，胡慧杰，等. 子午线轮胎发展综述[J]. 轮胎工业，2009，29（7）：387-390.

[5] 王石. 串联式密炼机新型转子研制及其试验研究[D]. 青岛：青岛科技大学，2014.

[6] 张作利，吴会忠，吕志文. 混炼技术对密炼机生产效率和混炼胶质量的影响[J]. 轮胎工业，2010，30（5）：296-299.

[7] 李俊，洪河谋. 氟橡胶密炼机混炼加工工艺研究[J]. 橡胶工业，2009，56（10）：623-625.

[8] 田秦，陈章全，王炜. 密炼机中胶料的混炼工艺与填充因数研究[J]. 橡胶工业，2019，66（9）：691-695.

[9] 李雯，任衍峰，闫双城，等. 高分散性白炭黑的特性表征及其对胶料性能的影响[J]. 橡胶科技，2019，17（6）：322-328.

[10] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates Part[J]. Journal of Applied Polymer Science，1962，19（6）：57-63.

[11] Payne A R，Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology，1971，44（2）：440-478.

[12] 王宝金，周宏斌，丁元强，等. 炭黑混炼胶和白炭黑混炼胶的结合橡胶及Payne效应研究[J]. 橡胶科技，2017，15（7）：17-23.

[13] 徐胜凯，高建文，程鹏飞，等. 混炼工艺对天然橡胶胶料中氧化锌粒子微细化的影响[J]. 橡胶工业，2019，66（8）：619-623.

[14] 陈国栋，汪传生，刘生兰. 啮合型调距密炼机混炼工艺参数的优化[J].橡塑技术与装备，2010，36（8）：40-42.

收稿日期：2019-12-06

Study on Compound Properties and Energy Consumption of Tandem Mixing and Conventional Mixing

LI Wei[1]，*WANG Chuansheng*[2]，*BIAN Huiguang*[2]，*CHANG Tianhao*[2]，*ZHU Lin*[2]，*ZHANG Luqi*[2]

（1. Weichai Power Co. ，Ltd，Weifang　262500，China；2. Qingdao University of Science and Technology，Qingdao　266061，China）

Abstract：The compound properties and energy consumption of tandem mixing and conventional mixing were compared. The results showed that the filler（carbon black and silica） dispersion of the compound by tandem mixing was better than that of the compound by conventional mixing， the Mooney viscosity was lower，the modulus at 300% elongation/the modulus at 100% elongation，tensile strength and tear strength of the vulcanizate were larger， and the DIN abrasion index was slightly smaller. The unit energy consumption was low and the production efficiency was high for the compound preparation by tandem mixing. Compared with the conventional mixing of the mesh type internal mixer，the unit energy consumption was reduced by 14. 8% and the production efficiency was improved by 16. 3% by using the mixing process.

Key words：tandem mixing；conventional mixing；internal mixer；dispersibility；energy consumption