

天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术的研究进展

陆 铭,王永伟,李岩磊

(北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

摘要:介绍天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术进展,并对湿法混炼技术产业化所面临的问题进行了分析。目前,天然橡胶/白炭黑湿法混炼主要包括原位生成法、共沉分散法、高速搅拌分散法和连续非酸快速絮凝法。天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术研究和产业化工作虽然取得了一定的成果,但是在降低生产成本、开发完善专用生产设备以及推广应用等方面任重而道远。

关键词:湿法混炼;天然橡胶;白炭黑;研究进展

中图分类号:TQ330.6⁺3;TQ330.38⁺3;TQ332

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)05-0245-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.05.0245

填充白炭黑的胶料不仅具有较高的物理性能,而且具有良好的动态性能,能够满足轮胎的使用要求^[1]。在橡胶加工过程中,混炼是关键的工序之一。混炼通常在密炼机中或开炼机上进行,在机械应力、热、氧等条件的作用下,橡胶和固体粉料均匀混合和分散,这种混炼方式通常称为干法混炼。目前国内外轮胎企业基本都采用干法混炼工艺。混炼工序的能耗约占轮胎生产过程总能耗的40%,特别是采用白炭黑为补强填料时,需要进行多段混炼才能达到胶料的性能要求^[2]。

白炭黑在干法混炼过程中容易团聚,不易吃料,混炼时间较长,能源消耗大,而且会造成粉尘污染。为了节能降耗,改善补强填料在橡胶中的分散性,从而进一步提高胶料的综合性能,同时使新型原材料的开发与生产工艺有机结合,需进行混炼工艺的技术创新。湿法混炼是制备高性能橡胶/填料复合材料的一种重要方法,也是目前国内外橡胶行业的研究新方向之一。

1 湿法混炼技术简介

橡胶湿法混炼技术是以液体胶乳和粉状填

作者简介:陆铭(1975—),女,黑龙江佳木斯人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶复合材料和橡胶助剂的开发及新产品推广等工作。

E-mail:luminggrh@126.com

料为原料,将粉状填料预先分散于水中制成淤浆或悬浮液,然后与胶乳混合,经过凝聚共沉、脱水干燥等过程制得填料分散均匀的橡胶/填料混合体系^[3]。与传统干法混炼工艺的固-固混合相比,湿法混炼技术的液-液混合更容易实现输送管道化、生产连续化和自动化,避免粉尘飞扬,污染环境,还可以大幅减小能耗,降低生产成本。湿法混炼能够使粉状填料在橡胶中充分分散,同时橡胶大分子没有受到机械剪切和高温热氧化的破坏作用,胶料强度高,拉断伸长率大,弹性好,动态性能更具优势,成品的综合性能提高^[4]。

天然橡胶/白炭黑湿法混炼是在天然胶乳中加入白炭黑等填料,再经过凝聚、干燥等工艺制备母炼胶。湿法混炼克服了干法混炼的缺点。天然橡胶/白炭黑湿法母炼胶可以显著地降低轮胎滚动阻力,是制造绿色轮胎的首选材料^[5]。

中橡协材料检测研究中心采用1L密炼机对不同企业提供的湿法混炼胶进行混炼能耗测试,结果表明湿法混炼胶与干法混炼胶(白炭黑用量为50~60份)相比能耗下降30%左右。万力轮胎股份有限公司在全钢子午线轮胎胶料中添加30份白炭黑,采用F370型和GK270型密炼机混炼,湿法混炼能耗降低20%。工厂1t混炼胶耗电量为400kW·h,全国轮胎企业每年用胶量约为560万t,如果采用湿法混炼胶,节能效益十分可观^[5]。

2 湿法混炼技术研究进展

2001年卡博特公司发明了连续液相混炼工艺生产天然橡胶/炭黑母炼胶,并申请了专利^[6]。该工艺过程是将粒状炭黑填料水浆在高压形成的射流下加入到与胶乳混合的凝聚釜中,目的是将弹性体胶乳流与炭黑浆液进行强有力的混合,在出料之前使炭黑与弹性体基本上完全凝聚,然后进行脱水干燥制成炭黑弹性体复合材料。采用这种方法可以大大提高炭黑的分散等级。该专利技术已经完成产业化并被米其林公司买断,之后相继开展了炭黑、白炭黑湿法混炼胶的研究。2012年,卡博特公司和米其林公司分别在我国申请了原专利产品制造技术及其在轮胎中应用的专利。

法国、日本、韩国等也申请了炭黑、白炭黑湿法混炼橡胶的多项专利。

日本横滨轮胎公司将5~30份白炭黑与100份天然橡胶采用湿法共混技术制备了天然橡胶/白炭黑母炼胶,结果表明该母炼胶具有优异的加工性能和极其卓越的抗崩裂性能,可应用于轮胎胎面胶^[7]。

日本普利司通公司采用白炭黑浆液与天然橡胶湿法混合的方法制备了天然橡胶/白炭黑母炼胶,白炭黑添加量为20~50份。该胶料特别适用于子午线轮胎胎面胶,可明显提高胶料的动态力学性能、耐磨性能和拉伸性能,并进一步提高混炼和挤出工序的加工性能和生产效率^[8]。

米其林公司在专利^[9]中公开了天然胶乳与白炭黑浆料混合制备天然橡胶/白炭黑母炼胶的方法。首先用至少二价的金属元素掺杂白炭黑,并利用超声处理白炭黑和水的分散体,然后将天然胶乳与掺杂白炭黑的水分散体混合,经酸凝固、洗涤及干燥得到母炼胶。该方法未使用凝固剂或偶联剂,白炭黑添加量为30~70份。白炭黑在天然橡胶中的分散性良好,该母炼胶可用于轮胎胎面胶。

日本东洋橡胶工业株式会社的专利^[10]方法为,先将填料分散在分散溶剂中,并加入部分胶乳溶液,再将浆体溶液与剩余的胶乳溶液混合、凝固、干燥,得到母炼胶。

海南天然橡胶产业集团股份有限公司(以下简称海胶集团)金联加工分公司与海南大学合作,采用乳液共沉法将纳米白炭黑粒子加入天然胶乳

中,研究了纳米白炭黑/天然橡胶复合材料的制备工艺以及复合材料的物理性能^[11]。结果表明,在天然胶乳质量分数为0.20,纳米白炭黑用量为20~30份的条件下,可制备出物理性能较好的纳米白炭黑/天然橡胶复合材料。

海胶集团海南经纬乳胶丝有限责任公司与海南大学合作,以水玻璃制备的白炭黑溶胶-凝胶在乳液状态下与天然胶乳共混、共凝制备白炭黑/天然橡胶复合材料^[12],白炭黑用量为10份,并采用热重分析和动态热机械分析研究了复合材料的性能。结果表明,溶胶-凝胶法白炭黑在天然橡胶中的分散性较好,白炭黑与天然橡胶的界面结合增强,复合材料的物理性能和热稳定性明显改善。

华南理工大学林艳芬^[13]采用天然胶乳与硅溶胶水溶液混合制备了天然橡胶/白炭黑母炼胶,并将其用于子午线轮胎胎面胶,考察了白炭黑用量对胶料物理性能的影响。结果表明:湿法混炼硫化胶的抗湿滑性能优于干法混炼硫化胶;湿法混炼硫化胶60℃的损耗因子明显小于干法混炼硫化胶,说明湿法混炼硫化胶的滚动阻力较低,适用于制备高抗湿滑性能、低滚动阻力的载重子午线轮胎胎面胶。

中策橡胶集团有限公司将白炭黑浆液和天然胶乳采用液-液高速混合的方法制备了天然橡胶/白炭黑母炼胶^[14]。先将白炭黑、硅烷偶联剂、其他助剂和水搅拌混合,制备一定浓度的白炭黑悬浮液,然后将白炭黑与天然胶乳高速搅拌混合均匀,加入絮凝剂(盐酸、硫酸、乙酸、甲酸、氯化钙、硝酸钙、乙酸环己胺和聚丙二醇中的一种或多种),压滤、洗涤、脱水、烘干得到天然橡胶/白炭黑母炼胶。当白炭黑用量为60份时,采用干法混炼胶的胶料拉伸强度为21 MPa左右,而采用该湿法母炼胶的胶料拉伸强度可达到30 MPa以上,生热和滞后损失明显降低。

华南理工大学王炼石教授带领他的团队在湿法混炼基本原理、炭黑和白炭黑的表面处理、配合技术及生产工艺方面进行了大量研究^[15-17],对湿法混炼技术研究开发起了重要的推动作用。将白炭黑浆液与天然胶乳湿法混炼制备天然橡胶/白炭黑母炼胶是国内外研究高性能橡胶/填料复合材料最具发展潜力的重要领域。

八亿橡胶有限责任公司从绿色湿法混炼工艺和低滚动阻力轮胎两方面研究入手,与知名厂商合作开发了白炭黑湿法混炼胶生产工艺,并将其应用于轮胎生产^[18]。经青岛市产品质量监督检验研究院检测,该公司采用白炭黑湿法混炼胶生产的轮胎滚动阻力为 $4.841 \text{ N} \cdot \text{kN}^{-1}$,较正常轮胎滚动阻力($6.202 \text{ N} \cdot \text{kN}^{-1}$)降低21.94%。

3 国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术现状

国内从事湿法混炼研究的单位包括高校、科研院所、轮胎生产企业和天然橡胶生产企业等。经多年的探索和实践,在湿法混炼工艺条件、影响因素和天然橡胶/白炭黑湿法混炼的应用研究方面都取得了很大的进展。2014年国家科技部将橡胶湿法混炼列入新材料领域项目指南,并于当年将橡胶湿法混炼项目列入了“十三五”国家科技支撑项目计划。

天然橡胶/白炭黑湿法混炼工艺主要包括原位生成法、共沉分散法、高速搅拌分散法和连续非酸快速絮凝法。

3.1 原位生成法

原位生成法^[19]的基本原理是利用白炭黑的生成机理,将硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)或其他可以原位生成白炭黑的原料的水溶液加入天然胶乳中,搅拌均匀后加入酸性物质,在橡胶体中原位生成白炭黑,同时将胶乳絮凝制成天然橡胶/白炭黑混合胶料。利用该方法在橡胶体中原位生成的白炭黑纳米粒子分散均匀,白炭黑粒子之间的相互作用小于干法混炼白炭黑,更易被橡胶烃浸润。使用原位生成法生产天然橡胶/白炭黑混合胶料,白炭黑的填充量最高可以达到30份左右。但是由于反应环境比较复杂,难于控制,而且胶乳需要通过酸絮凝、清洗除酸、造粒、烘干的流程生产混炼胶,无法避免酸性物质对橡胶成品的影响。

3.2 共沉分散法

共沉分散法是将胶乳和白炭黑的水分散体分别调制成一定的浓度和酸碱度,然后混合,在反应器中经过一定时间的共沉过程,再通过酸絮凝、清洗除酸、造粒、烘干的方法生产混炼胶^[20]。该方法的技术关键在于通过胶乳的处理技术和具有双亲特性的白炭黑水分散体的制备技术,使胶乳和

白炭黑在共沉过程中均匀分散。使用共沉法可生产不同白炭黑填充量的天然橡胶/白炭黑混合胶料。该方法使用设备可与天然橡胶干胶生产设备通用,但也与天然橡胶干胶生产情况相似,存在耗时长、用水量大、排放量大、无法避免酸性物质对橡胶成品的影响等问题。

3.3 高速搅拌分散法

高速搅拌分散法先通过化学方法适当提高天然胶乳的机械稳定性^[21],然后加入白炭黑水分散体,并通过高速搅拌使白炭黑均匀分散于胶乳中,再用酸絮凝、清洗除酸、造粒、烘干的方法生产混炼胶。该方法以高速搅拌分散取代共沉分散,白炭黑分散均匀性可以通过搅拌条件控制和调整,可生产不同白炭黑填充量的天然橡胶/白炭黑混合胶,但还是不能完全实现连续化生产,且同样存在用水量大、排放量大、无法避免酸性物质对橡胶成品的影响等问题^[22]。

3.4 连续非酸快速絮凝法

连续非酸快速絮凝法是使新型非酸快速絮凝剂^[23]和胶料在分散絮凝装置中完成胶乳/白炭黑的均匀分散和絮凝过程,再通过连续机械脱水、造粒、烘干的方法生产混炼胶。该方法应用了多项开创性技术,可实现天然橡胶/白炭黑湿法混炼的连续生产,而且由于采用非酸快速絮凝技术,可以避免残余酸性物质对胶料性能的影响,并且基本免除水洗工序,可大幅度减小用水量,降低含酸废水的排放量。

4 天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术产业化现状

目前国内已有多家企业建成湿法天然橡胶/白炭黑母炼胶生产线。云南勐腊曼庄橡胶有限公司建成年产万吨级产业化装置。中化国际(控股)股份有限公司于2013年建成了产业化生产线。中策橡胶集团有限公司在海南建成的生产线湿法混炼胶日产量为1~5 t,可生产100~300条全钢子午线轮胎,轮胎性能与传统工艺轮胎相比有显著提高。

尽管部分企业实现了天然橡胶/白炭黑湿法母炼胶的自产自销,但目前市场上天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶的销售仍未形成规模。因此,应尽快推进天然橡胶/白炭黑湿法母炼胶的产业化生

产,占领市场,开展轮胎应用技术研究,建立完善的轮胎应用性能评价体系,进一步推进湿法白炭黑/天然橡胶的市场化进程。

5 湿法混炼技术目前存在的问题

国内湿法混炼技术已成功实现了万吨级连续化生产规模,得到了国家科技部的支持和认可,并于2015年通过了石化联合会组织的部级鉴定,但是天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术仍存在许多需要进一步研究和解决的问题。

5.1 白炭黑原料的运输

天然胶乳是天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶的原料之一,其产地大部分位于海南和云南的偏远地区。而白炭黑的产地主要集中在内地且靠近轮胎生产厂。与传统的干法混炼相比,湿法混炼所用的白炭黑运输量增加一倍,由于白炭黑密度小、体积大,增加了相当大的运输成本。因此迫切需要有前瞻性的白炭黑生产企业将生产基地转移至天然橡胶产地,以缩短白炭黑的运输里程,节约生产成本。

5.2 专用生产设备的完善和配套

湿法混炼胶的连续生产技术刚刚成形,与之配套的专用设备多数还处于待完善阶段,因此迫切需要有前瞻性、有资金能力和技术配套能力的设备研发和生产企业与混炼胶生产企业进行合作,做好湿法混炼专用设备配套工作。

5.3 湿法混炼胶的应用推广

湿法混炼技术改变了天然橡胶企业的加工方式,也将改变轮胎企业使用橡胶和白炭黑这两种原材料的传统方式。湿法混炼技术的优点虽然从研究工作层面上已经得到证明,是一种符合现代绿色生产理念的先进技术,但在与原有生产技术和设备的结合方面,还有一系列广泛细致的工作要做,在降低生产成本、完善专用生产设备以及应用推广等方面任重而道远。

参考文献:

[1] 吴淑华,涂学忠,单东杰.白炭黑在橡胶工业中的应用[J].橡胶工业,2002,49(7):428-433.
[2] 许春华.中国橡胶工业原材料和工艺技术的绿色化进展[J].橡塑技术与装备,2013,39(1):16-26.

[3] 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.
[4] 麦千里,杨青,陈毅敏.白炭黑/NR湿法混炼工艺及其沉胶的性能[A].第12届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2012年橡胶助剂专业委员会会员大会[C].杭州:中国橡胶工业协会,2012.
[5] 刘大晨,汤琦,刘策,等.白炭黑/天然橡胶湿法混炼共沉胶的性能研究[J].橡胶工业,2018,65(4):379-384.
[6] 卡博特公司.弹性体复合共混料及其制备方法[P].中国:CN 1280534,2000-05-30.
[7] 吴秀兰.横滨推出ADVAN Neova AD08超高性能轮胎[J].轮胎工业,2009,29(9):569-570.
[8] 朱永康.普利司通与PPG合作生产节能轮胎[J].世界橡胶工业,2016(2):33.
[9] 米其林集团.用于制备天然橡胶和二氧化硅的母炼胶的方法[P].中国:CN 102725332A,2012-10-10.
[10] 东洋橡胶工业株式会社.橡胶湿法母炼胶及其制造方法、橡胶组合物以及充气轮胎[P].中国:CN 102153765A,2011-01-14.
[11] 陈伟坚,方海旋,符新.纳米SiO₂/NR复合材料制备工艺的研究[J].化学工程师,2008,22(2):62-64.
[12] 杨蕾.纳米SiO₂/NR复合材料结构与性能的研究[D].海口:海南大学,2011.
[13] 林艳芬.湿炼法NR/nSiO₂和NR/炭黑复合材料的制备、结构与性能的研究[D].广州:华南理工大学,2013.
[14] 中策橡胶有限公司.液相搅拌混合白炭黑和天然胶的制备方法[P].中国:CN 102775654A,2012-11-14.
[15] 邱艳舞,张安强,王炼石.丁苯橡胶/炭黑湿法预混胶的塑炼特性[J].高分子材料科学与工程,2016,32(9):91-95.
[16] 张以增,王炼石,张安强.湿法混合制备天然橡胶/二氧化硅复合材料的结构与性能[J].弹性体,2015,25(4):6-11.
[17] Qiu Y W, Zhang A Q, Wang L S. Carbon Black-filled Styrene Butadiene Rubber Masterbatch Based on Simple Mixing of Latex and Carbon Black Suspension: Preparation and Mechanical Properties[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2015, 54(12):1541-1553.
[18] 郑宁来.白炭黑湿法炼胶工艺研发成功[J].合成橡胶工业,2018,41(2):91.
[19] 赵婧,李怀祥.溶胶-凝胶法制备无机纳米材料的研究现状[J].微纳电子技术,2005,42(11):500-505.
[20] Varghese S, Karger-kocsis J. Natural Rubber-based Nanocomposites by Latex Compounding with Layered Silicates[J]. Polymer, 2003, 44(17):4921-4927.
[21] 李婧,刘宏超,王启方,等.磷脂对浓缩天然胶乳机械稳定性的影响[J].弹性体,2014,24(6):14-18.
[22] 陈毅敏.国内天然橡胶/白炭黑湿法混炼技术发展的现状[J].橡塑技术与装备,2016,42(21):26-30.
[23] 王文侠,苍飞飞,唐海龙.天然橡胶工业制胶工艺与实验室制胶工艺对比分析[J].橡胶科技,2018,16(3):46-48.

收稿日期:2019-01-18

Research Progress of Wet Mixing Technology of Natural Rubber/ Silica Compound

LU Ming, WANG Yongwei, LI Yanlei

(Beijing Rubber Industry Research and Design Institute Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The research progress of natural rubber/silica wet mixing technology was introduced, and the challenge in the industrialization of wet mixing technology was analyzed. At present, wet mixing methods of natural rubber/silica mainly included in-situ formation method, co-precipitation and dispersion method, high-speed agitation and dispersion method, and continuous acid-free rapid flocculation method. Although some achievement had been obtained in the research and industrialization of natural rubber/silica wet mixing technology, there was still a long way to go in reducing production cost, developing and optimizing special production equipment and promoting its application.

Key words: wet mixing; natural rubber; silica; research progress

轮胎X光缺陷智能检测系统通过成果鉴定

2019年3月26日,沈阳理工大学与广州市埃恩斯丹工业装备有限公司联合研发的轮胎X光缺陷智能检测系统在合肥通过由中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。专家一致认为轮胎X光缺陷智能检测系统技术指标先进,应用性强,达到国际先进水平。

众所周知,我国橡胶机械行业检测设备在智能化方面的发展大大落后于橡胶机械,不能满足轮胎行业的转型升级要求。轮胎重要的检测设备X光缺陷检测系统依靠人工对显示屏显示的轮胎X光图像进行判断,导致轮胎缺陷的漏检率及错检率非常高。部分轮胎企业从国外高价购买的X光智能检测系统很难适应我国轮胎智能检测的要求,且多数不能真正实现智能检测。基于此,沈阳理工大学与广州市埃恩斯丹工业装备有限公司通过产、学、研协同攻关,经过一年多的努力,攻克了这一难题,形成了一套具有自主知识产权的X光智能检测系统创新性成果。经合肥万力轮胎有限公司半年多的实际使用证明,轮胎X光缺陷智能检测系统稳定可靠,缺陷的漏检率大幅降低,提高了轮

胎的在线检测效率,满足轮胎的检测要求,有利于提高轮胎的使用安全性。

轮胎X光缺陷智能检测系统具有许多创新点:在全球首次利用深度卷积神经网络对轮胎X光图像进行识别,并根据缺陷的不同复杂程度和细节特性构建不同的网络模型,具备自动识别和自主学习功能,整体漏识率降低,识别速度和精度提高;通过采用自主开发的缺陷定位算法对轮胎X光图像中的轮胎缺陷进行识别和定位,解决了原有全钢子午线轮胎内部质量检测难以实现自动化、智能化的技术难题;根据轮胎缺陷所在区域的特点,设计相应尺度的特征检测器,提高了缺陷定位精度;通过预训练模型,实现了对轮胎缺陷的自动辅助标注。

轮胎X光缺陷智能检测系统具有自主知识产权,可对轮胎内部质量进行自动检测,大幅度提高了轮胎缺陷识别效率,并且能够大幅降低人工成本。该项目填补了我国轮胎X光缺陷智能检测系统空白。轮胎X光缺陷智能检测系统的运用和推广将促进我国轮胎缺陷检测走进智能时代,使我国轮胎检测设备技术提高到新水平。

(陈维芳)