

# 深冷精细胶粉在胎面胶中的应用研究

于森<sup>1</sup>, 廖万林<sup>2</sup>, 吕志榕<sup>3</sup>, 秦锴<sup>1</sup>, 姜云平<sup>1</sup>, 陈宏<sup>1</sup>

[1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 中车双喜轮胎有限公司, 山西 太原 030400; 3. 中海油(福建)深冷精细胶粉有限公司, 福建 莆田 351158]

**摘要:**对深冷精细胶粉在胎面胶中的应用进行研究,并与常温胶粉进行对比。结果表明,以10~20份深冷精细胶粉替代10份常温胶粉,可在不改变配方的情况下有效改善胎面胶的物理性能,降低轮胎的滚动阻力,且胶料的硫化特性变化不大,工艺条件无需调整。

**关键词:**胶粉;深冷法;胎面胶;物理性能;滚动阻力

**中图分类号:**TQ336.1;TQ330.38<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)04-0224-04

随着橡胶工业的发展,废橡胶的产生量与日俱增,不仅污染环境,还存在严重的火灾隐患和资源浪费,如何有效利用废橡胶资源已成为一个重大社会问题。目前生产胶粉是解决废旧橡胶污染的有效途径。20世纪70年代起,前苏联和美国在回收利用废轮胎、提高废橡胶利用方面取得了重大技术突破,其中主要技术进展是废胶粉改性,这不仅解决了废橡胶处理问题,节约了生胶,还取得了可观的经济效益。深冷胶粉是指采用冷冻机械粉碎法得到的废旧胶粉。由于深冷法粉碎的胶粉纯度高、粒度小,且不像常温胶粉那样在粉碎过程中受热及撕扯作用可能影响橡胶性能,因此可以应用于汽车部件和涂料等高附加值领域。但深冷法胶粉粒度越小成本越高,实际应用中应寻求应用效果与成本的平衡。

中海油(福建)深冷精细胶粉有限公司生产的深冷法精细胶粉可直接掺入胶料中使用,从物理性能和工艺性能等方面综合考虑可替代较粗粒径的常温胶粉,同时增大胶粉用量。本工作研究该深冷精细胶粉在载重轮胎胎面胶中的应用效果。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),RSS20<sup>#</sup>烟胶片,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕

山石油化工有限公司合成橡胶厂产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500,中国石油吉林化学工业股份有限公司产品;深冷法精细胶粉,125 μm,中海油(福建)深冷精细胶粉有限公司产品;炭黑N234,天津炭黑厂产品;白炭黑,牌号NEWSIL165,确成硅化学股份有限公司产品。

### 1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方 份

组 分	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
常温胶粉						
250 μm	10	0	0	0	0	0
180 μm	0	10	0	0	0	0
深冷精细胶粉	0	0	10	15	20	30

注:其余组分及用量为NR/BR/SBR 50/30/20,炭黑N234 50,白炭黑 10,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂4020 2,石蜡 1,芳烃油 7,硫黄 1,促进剂NS 1.1,其他 7.7。

### 1.3 主要设备和仪器

1.57 L 本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160A型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-D/Q型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;M200E型门尼粘度试验仪、C200E型硫化仪和Y3000E型压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;仿Z116型橡胶冲击弹性实验器,天津材料试验机厂产品;RSS-II型橡胶滚动阻力试验机,北京万汇一方科技发展有限

**作者简介:**于森(1983—),女,吉林四平人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事高分子材料的研究。

公司产品。

#### 1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在密炼机中进行, 转子转速为  $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 混炼工艺为生胶、胶粉、小料、白炭黑  $\xrightarrow{40 \text{ s}}$  炭黑、油  $\xrightarrow{2 \text{ min}}$  提压砑  $\xrightarrow{2 \text{ min}}$  提压砑  $\xrightarrow{6 \text{ min}}$  排胶。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为加胶热炼  $\rightarrow$  包辊后加小料  $\rightarrow$  翻炼  $\rightarrow$  打三角包 6 遍  $\rightarrow$  打卷 6 遍  $\rightarrow$  下片。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为  $151 \text{ }^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

#### 1.5 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

检验胶料加工安全性的指标主要是门尼焦烧。胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间见表 2。

表 2 胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$ ]	54	53	51	53	54	58
门尼焦烧时间 $t_5$ (130 $^\circ\text{C}$ )/min	24	24	24	23	23	21

从表 2 可以看出: 当胶粉用量相同时, 3 种不同胶粉对胶料的  $t_5$  无显著影响; 当深冷精细胶粉用量为 10~20 份时, 胶料的  $t_5$  相当; 当深冷精细胶粉用量为 30 份时, 胶料的  $t_5$  略有下降。

从表 2 还可以看出: 当胶粉用量相同时, 深冷精细胶粉胶料的门尼粘度略低于常温胶粉胶料; 随着深冷精细胶粉用量的增大, 胶料的门尼粘度增大; 当深冷精细胶粉用量为 10~20 份时, 胶料的门尼粘度与工厂常用常温胶粉胶料相当; 当深冷精细胶粉用量为 30 份时, 胶料的门尼粘度略大。

### 2.2 硫化特性

胶料的硫化特性见表 3。

从表 3 可以看出, 当胶粉用量相同(A~C 配方胶料)时, 3 种不同胶粉胶料的  $M_L$ ,  $M_H$ ,  $t_{s2}$  和  $t_{90}$  相近, 胶料的硫化特性无显著差异。

从表 3 还可以看出: 随着深冷精细胶粉用量的增大(C~F 配方胶料), 胶料的  $M_L$  呈上升趋势,

表 3 胶料的硫化特性(151  $^\circ\text{C}$ )

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
$M_L$ /(dN·m)	7.41	7.89	7.69	8.34	8.39	9.19
$M_H$ /(dN·m)	34.79	34.74	34.41	35.09	33.18	33.07
$t_{s2}$ /min	6.10	5.95	5.98	5.87	6.02	5.55
$t_{90}$ /min	16.08	15.90	15.97	16.23	16.95	16.30

势,  $M_L$  低的胶料在硫化诱导期有较好的流动性, 混炼胶充模更充分, 有利于提高产品合格率, 胶料的  $M_L$  上升说明胶料流动性下降; 随着深冷精细胶粉用量的增大, 胶料的  $M_H$  呈下降趋势,  $M_H$  高的胶料具有更高的交联密度, 有利于提高硫化胶的定伸应力, 胶料的  $M_H$  下降表明胶料的交联密度和定伸应力下降; 随着深冷精细胶粉用量的增大, 胶料的  $t_{s2}$  和  $t_{90}$  接近, 说明深冷精细胶粉在用量为 10~30 份时对硫化胶的正硫化时间无显著影响。

### 2.3 物理性能

硫化胶的物理性能见表 4。

表 4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
邵尔 A 型硬度/度	64	64	65	65	64	64
100% 定伸应力/MPa	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.5
300% 定伸应力/MPa	6.7	6.7	7.0	7.0	6.6	6.4
拉伸强度/MPa	17.9	18.1	19.0	18.0	17.8	16.7
拉断伸长率/%	606	608	603	593	622	588
拉断永久变形/%	20	20	24	20	24	20
撕裂强度/ ( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	135	132	133	133	134	118
回弹值(23 $^\circ\text{C}$ )/%	35	35	34	35	34	35

从表 4 可以看出: 胶粉种类和用量对硫化胶的邵尔 A 型硬度和回弹值无显著影响; 当胶粉用量相同时, 深冷精细胶粉硫化胶的定伸应力和拉伸强度优于常温胶粉胶料; 随着深冷精细胶粉用量的增大, 胶料的拉伸强度降低。在胶料中掺用胶粉都会不同程度地降低拉伸强度, 并且降幅随着胶粉用量和胶粉粒径的增大而增大。胶料掺用胶粉后拉伸强度下降的原因是复合材料硫化后存在交联梯度, 形成薄弱的应力集中区, 对于含有硫化胶粉的胶料, 在拉伸试验过程中, 破坏是从硫化胶粉开始引发的<sup>[1]</sup>。由于从裂纹引发到彻底断裂之间存在明显的滞后现象, 因此当基质胶赋予胶

粉的应变达到较低临界应变时,胶粉内部已产生裂纹,随着应变的进一步增大,胶粉粒子内部产生大量的裂纹,最后基质胶中靠近胶粉粒子的部分由于应力集中而彻底断裂。

从表4还可以看出:当胶粉用量相同时,胶粉种类对硫化胶撕裂强度无显著影响;当深冷精细胶粉用量为10~20份时,硫化胶的撕裂强度变化不大,当深冷精细胶粉用量为30份时,撕裂强度显著下降。胶料的撕裂是由于材料中的裂纹或裂口迅速扩大开裂而导致破坏的现象。橡胶的撕裂一般是沿着分子链数目最小,即阻力最小的途径发展。撕裂强度的真正含义是撕裂能。在胶料中加入胶粉,随着胶粉粒径的减小,胶料的撕裂性能提高。硫化胶粉掺入到胶料中,一方面胶料在受到外界作用时,胶粒内部产生大量的微裂纹,而同时因为硫化胶粉外层交联密度高,这种外硬内软的粒子结构非常类似于橡胶增韧塑料的银纹剪切带,因此可以推测,正是这种裂纹的存在消耗了大量的能量;另一方面,由于硫化胶粉和胶料之间存在着梯度,而这一过渡带是薄弱区域,当胶料受到外力时,这一薄弱区域成为应力集中点,断裂沿薄弱区域迅速扩展,但由于胶粉粒子为圆形,撕裂线路形成了一个“钝口”,这个“钝口”降低了撕裂端口的作用力,从而提高了撕裂能,表现为撕裂强度提高。

总体看来,深冷精细胶粉胶料的物理性能略好于常温胶粉胶料;深冷精细胶粉用量为10~20份时,硫化胶性能与工厂常用的常温胶粉胶料性能相当;深冷精细胶粉用量为30份时硫化胶性能降幅较大,因此深冷精细胶粉不宜大量填充。

## 2.4 老化性能

硫化胶的老化性能见表5。

表5 硫化胶的老化性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
拉伸强度/MPa	17.5	17.9	17.9	17.5	16.9	16.0
拉伸强度变化率/%	-2	-1	-6	-3	-5	-4
拉断伸长率/%	539	542	550	521	536	514
拉断伸长率 变化率/%	-11	-11	-9	-12	-14	-13

注:老化条件为100℃×24h。

从表5可以看出,老化后硫化胶的拉伸强度降幅不大,且胶粉种类及深冷精细胶粉用量(在10~30份范围内)对硫化胶的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率影响不明显。

## 2.5 压缩疲劳性能

硫化胶的压缩疲劳性能见表6。

表6 硫化胶的压缩疲劳性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
终动压缩率/%	21.4	21.2	21.5	23.3	25.7	28.1
压缩疲劳温升/℃	43.2	43.3	43.5	45.7	48.8	54.4
压缩永久变形/%	6.6	7.8	8.8	9.8	13.2	13.7

注:冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃。

从表6可以看出:当胶粉用量相同时,3种不同胶粉硫化胶的压缩生热性能相当,无显著差异;随着深冷精细胶粉用量的增大,硫化胶的终动压缩率、压缩疲劳温升和压缩永久变形均呈增大趋势,即胶粉用量增大,硫化胶的压缩疲劳性能下降。硫化胶在周期性应力作用下结构和性能产生的变化称之为疲劳现象。由于橡胶存在滞后性,因此橡胶制品在周期性变形时都会吸收部分能量并将其转换成热能。又由于橡胶是热的不良导体,其周期形变转换成热能会导致橡胶制品内部温度达到较高程度,进而影响橡胶制品的使用寿命。在实际应用胶粉时,可根据产品对性能的要求,合理调整配方用量,以实现最佳性价比。

## 2.6 动态性能

胎面是轮胎直接接触路面的部件,其滚动阻力的大小直接影响整个轮胎的滚动阻力。胎面硫化胶的动态性能见表7。

表7 硫化胶的动态性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
滚动阻力/(J·r <sup>-1</sup> )	2.44	2.37	2.29	2.36	2.37	2.21
动态变形/mm	2.08	1.98	2.05	2.06	2.08	2.17
动态生热/℃	21.1	21.1	19.3	17.5	20.7	19.5

注:负荷 15 MPa,转速 400 r·min<sup>-1</sup>。

从表7可以看出:当胶粉用量相同时,深冷精细胶粉硫化胶的滚动阻力和动态生热略低于常温胶粉硫化胶;随着深冷精细胶粉用量的逐渐增大

(10~20 份), 硫化胶的滚动阻力呈现上升趋势; 深冷精细胶粉用量较高(15~30 份)时, 硫化胶的滚动阻力仍略低于常温胶粉硫化胶。

胶料中掺入胶粉后动态性能有所提高, 这是由于硫化胶粉和胶料之间形成了过渡层<sup>[2]</sup>, 一方面, 由于过渡层交联密度低, 模量也低, 按照应力集中的观点, 在断裂前, 过渡层承受了整个体系的大部分变形和应力, 减小了基质胶的变形和应力; 另一方面, 由于过渡层交联密度最低, 交联点间分子链较长, 因此过渡层分子链具有相对较好的柔顺性, 受到外力作用后, 松弛较快, 因此动态性能较好。

### 3 结论

以 10~20 份深冷精细胶粉替代 10 份常温胶粉, 可在不改变配方的情况下有效改善胎面胶的物理性能, 降低轮胎的滚动阻力, 且胶料的硫化特性变化不大, 工艺条件无需调整。

### 参考文献:

- [1] Gibala D, Hamed G R, Zhao J. Tensile Behaviour of an SBR Vulcanizate Containing a Single Rubber Particle[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71(4): 861-865.  
[2] 吴友平, 周彦豪, 赵素合, 等. 改性胶粉/SBR 共混胶料的结构性能研究[J]. 橡胶工业, 1995, 42(12): 707-711.

2014 年国际橡胶会议(北京)论文

## Application of Cryogenically Micronized Rubber Powder in Tread Compound

YU Miao<sup>1</sup>, LIAO Wan-lin<sup>2</sup>, LÜ Zhi-rong<sup>3</sup>, QIN Kai<sup>1</sup>, JIANG Yun-ping<sup>1</sup>, CHEN Hong<sup>1</sup>

[1. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China; 2. Double Happiness Tyre Industries Co., Ltd, Taiyuan 030400, China; 3. CNOOC(Fujian) Cryo-Micro-Rubber Powder Co., Ltd, Putian 351158, China]

**Abstract:** The application of cryogenically micronized rubber powder in tread compound was studied, and compared to regular rubber powder with ambient temperature technology. The results showed that by using 10~20 phr cryogenically micronized rubber powder to replace 10 phr ambient temperature rubber powder, the physical properties and rolling resistance of tire tread compound were improved with no change of the curing behavior of rubber compound and no adjustment of the process conditions.

**Key words:** rubber powder; cryogenics; tread compound; physical property; rolling resistance

### 横滨轮胎厂获得环保奖

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015 年 1 月 13 日报道:

横滨橡胶有限公司中国轮胎制造和销售子公司——杭州横滨轮胎有限公司被浙江省杭州市政府认定为“环境教育基地”。

杭州市约有 30 万家公司在运营, 但其中只有 30 家公司被认定为“环境教育基地”。对于制造公司, 获得此认定是不同寻常的, 横滨橡胶子公司是 4 家获此荣誉的制造企业之一。这是该公司保护环境的努力在两年内第 2 次获得认可。

横滨橡胶中期管理计划的基本策略之一被命名为“100 大设计”, 其目的是公司“为保护环境在技术方面维持世界一流”。作为结果, 在日本和其

他国家的所有集团公司正在努力实现更高水平的环境管理。按照这一策略, 杭州横滨轮胎已加紧努力, 以期为保证良好的环境作出贡献。

2011 年以来, 杭州横滨轮胎配合杭州市环境保护政策, 在环保设施上投资超过 2 000 万人民币, 包括在工厂混炼和硫化生产线上引入除臭除尘净化设备以及建设现场污水处理设施。在 2014 年世界环境日(6 月 5 日), 杭州横滨轮胎发起一个推动环境保护的活动, 特定主题为“保护洁净的河流”。同时, 在公司内部, 实施“循环水”项目, 促进厂区和生活区减小用水量。在 2014 年, 该项目已成功将用水量减小了 1 万 t。此外, 杭州横滨轮胎是当地居民和学生有关环境的教育基地。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)