

液体再生胶在全钢工程机械轮胎胎面胶中的应用

杨尚毅¹, 纪雪华², 韩启龙², 凌峰²

(1. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 杭州朝阳橡胶有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究液体再生胶(简称LRR)在全钢工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中以LRR替代松香和DCPD树脂,胶料的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短;硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉断永久变形和撕裂强度减小,压缩生热降低,损耗因子减小,弹性模量、粘性模量、DIN磨耗指数和阿克隆磨耗量增大,抗切割性能下降,Payne效应降低。

关键词: 液体再生胶;全钢工程机械轮胎;胎面胶;动态力学性能;耐磨性能;抗切割性能

中图分类号: TQ335

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)08-0476-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.08.0476



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

再生胶在轮胎工业中的应用广泛,多数再生胶的使用是以降低胶料成本为目的的^[1]。传统再生胶的生产方法是在剪切、热氧或化学助剂(脱硫剂)的作用下,打断C—S键,同时导致化学交联键和橡胶分子链的断裂,使再生胶的物理性能与纯胶相比明显下降^[2]。液体再生胶(简称LRR)是利用同向双螺杆挤出机强烈的剪切力,大幅度降解再生胶中的交联网络,同时配以功能单体进行改性,使LRR粘度适中并具有二次交联能力。LRR的液体性状有助于提高填料在橡胶中的分散性^[3-4]。

松香与丁苯橡胶(SBR)的亲合性良好,可调节SBR的门尼粘度,并能提高SBR胶料的粘滞性,因此被用于抗切割胶料配方中,以提高胶料的抗切割和耐磨性能。DCPD树脂的主要成分为双环戊二烯,因其自身带有大量的不饱和键,可以参与交联反应,在保持硫化胶原有硬度的同时可提高胶料的拉断伸长率。LRR、松香和DCPD树脂都具有可参与交联反应的不饱和键,国内外有关LRR作为反应型增塑剂应用于工程机械轮胎中的研究鲜有报道^[5-8]。

本工作研究LRR替代松香和DCPD树脂在全钢工程机械轮胎胎面胶中的应用。

作者简介: 杨尚毅(1986—),男,安徽六安人,中策橡胶集团股份有限公司工程师,硕士,主要从事全钢工程机械轮胎的配方设计和技术管理工作。

E-mail: 524906485@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;SBR,牌号1500E,中国石油抚顺石化分公司产品;LRR,杭州中策橡胶循环科技有限公司产品;炭黑N220,上海卡博特化工有限公司产品;松香,淳安千岛湖化工原料有限公司产品;DCPD树脂,江苏麒祥新材料有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
LRR	0	3	3	6
松香	3	0	3	0
DCPD树脂	2	2	0	0

注:其余组分及用量为NR 40,SBR 60,炭黑N220 60,加工助剂 9.6,硫磺和促进剂 2.7。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;ML-3型密炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;MV2000型橡胶门尼粘度计,北京友深电子仪器有限公司产品;LX-A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;H10KS型电子拉力试验机,美国Hounsfield公司产品;GT-RH2000型压缩生热试验机、GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-

7012-D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Diammd DNNA型动态热力学分析(DMA)仪,美国PE公司产品;橡胶动态耐切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在ML-3型密炼机中进行,转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→压压砣 30 s →炭黑、加工助剂、LRR(松香或/和DCPD树脂)→压压砣→ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提压砣→压压砣→ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶;二段混炼在开炼机上进行,加入硫黄和促进剂,薄通6次,下片备用。

1.5 性能测试

(1) 拉伸性能。采用电子拉力试验机按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) 压缩疲劳性能。采用压缩生热试验机进行测试,圆柱体试样的直径为 18 mm 、高度为 25 mm ,测试条件为:频率 30 Hz ,温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$,负荷 25 kg 。

(3) 动态力学性能。采用DMA仪进行测试,试样尺寸为 $10\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,测试条件为:频率 10 Hz ,温度范围 $0\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,最大动态负荷 2 N ,最大振幅 $120\text{ }\mu\text{m}$,双悬臂梁形变模式。

(4) 抗切割性能。采用橡胶动态耐切割试验机进行测试,测试条件为:转速 $725\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,打击速率 $60\text{ 次}\cdot\text{min}^{-1}$,试验时间 20 min 。

(5) RPA分析。采用RPA仪进行动态应变扫描,测试条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1.67 Hz ,应变范围 $0.28\%\sim 100\%$

(6) 胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

LRR对胶料硫化特性的影响如表2所示。
从表2可以看出:以LRR完全替代松香和DCPD树脂(4[#]配方),胶料的门尼粘度和 F_L 减小,

表2 LRR对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	79	78	79	77
硫化仪数据(151 $^{\circ}\text{C}$)				
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.51	3.53	3.68	3.46
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.65	19.27	20.63	19.74
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	15.14	15.74	16.95	16.28
t_{10}/min	7.31	7.17	7.05	6.92
t_{90}/min	19.15	18.54	17.88	17.18

而以LRR部分替代松香和DCPD树脂(2[#]和3[#]配方),胶料的门尼粘度变化不大, F_L 增大;加入LRR,胶料的 F_{max} 和 $F_{\text{max}}-F_L$ 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,说明LRR的加入促进了胶料的交联反应。

2.2 物理性能

LRR对硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 LRR对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
邵尔A型硬度/度	73	75	75	75
100%定伸应力/MPa	1.95	2.01	2.06	1.98
300%定伸应力/MPa	10.53	11.24	12.61	11.87
拉伸强度/MPa	22.75	20.77	22.94	23.16
拉断伸长率/%	561	492	477	469
拉断永久变形/%	16	12	12	13
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	86	85	89	81
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后				
邵尔A型硬度/度	75	77	77	78
100%定伸应力/MPa	3.25	3.16	3.49	3.41
300%定伸应力/MPa	14.78	14.56	15.27	15.04
300%定伸应力变化率/%	40.36	29.54	21.09	26.71
拉伸强度/MPa	20.22	19.35	20.79	20.65
拉伸强度变化率/%	-11.12	-6.84	-9.37	-10.84
拉断伸长率/%	418	389	397	401

注:硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。

从表3可以看出,加入LRR后,硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉断永久变形和撕裂强度减小,说明随着LRR的加入,橡胶的大分子链与其产生交联反应,交联密度增大。100%定伸应力的增大反映出LRR中含有部分炭黑,可以对胶料产生一定的补强作用,有利于提高胶料基体小应变下模量;撕裂强度减小说明LRR中交联反应在撕裂时受剪切力作用更容易被破坏,同时LRR作为增塑体系,也导致硫化胶的撕裂强度减小。与1[#]配方硫化胶相比,4[#]配方硫化胶的拉伸强度增大,拉断伸

长率减小,LRR作为反应型增塑剂可以提高硫化胶的拉伸强度,短支链交联结构对保持硫化胶拉伸强度稳定的效果优于DCPD树脂。

从表3还可以看出,老化后,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]—4[#]配方硫化胶的300%定伸应力变化率和拉伸强度变化率减小,说明加入LRR有助于改善硫化胶的耐老化性能。

2.3 压缩生热和动态力学性能

LRR对硫化胶压缩生热和动态力学性能的影响如表4所示, $\tan\delta$ 为损耗因子, G' 为弹性模量, G'' 为粘性模量。

表4 LRR对硫化胶动态生热的影响

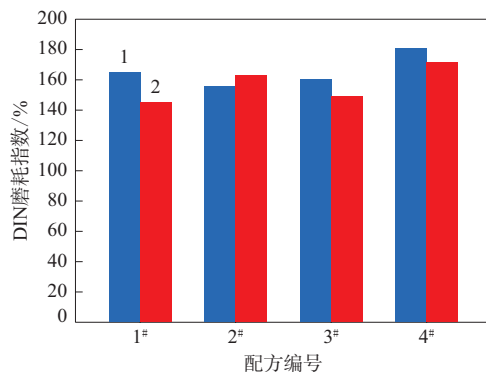
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
压缩疲劳试验				
温升/℃	69.0	68.5	58.8	64.5
永久变形/%	24	22	21	22
$\tan\delta$	0.287	0.282	0.269	0.274
G' /MPa	8.998	9.830	10.148	10.001
G'' /MPa	2.581	2.774	2.731	2.737

从表4可以看出,随着LRR的加入,硫化胶的压缩温升降低,永久变形和 $\tan\delta$ 减小, G' 和 G'' 增大。分析认为:LRR参与胶料交联,限制了动态应力下胶料形变,从而降低了压缩温升;LRR对胶料 G' 的贡献比松香更明显,松香作为SBR的门尼粘度调节剂,对SBR胶料有很好的亲和性,可以提高胶料的粘滞性,增加内聚能,而LRR在促进填料分散的同时,其功能单体参与交联,通过增大交联密度,提高填料网络之间的相互作用来增大 G' ,其小分子物质(软化剂)没有参与交联反应,不能完全限制胶料的形变,导致 G'' 增大,最终二者结合表现出交联部分的作用占优势,添加LRR后可以促进吸收动态作用力下破坏和重建填料网络耗散的能量,使硫化胶的 $\tan\delta$ 减小。

2.4 耐磨和抗切割性能

LRR对硫化胶DIN磨耗指数的影响如图1所示。

从图1可以看出:随着LRR的加入,4[#]配方胶料的DIN磨耗指数增大,说明LRR的加入提高了硫化胶的交联密度和硬度,有利于抵抗外界作用力;3[#]配方胶料虽然定伸应力增大,但断链后小分子形



1—老化前; 2—100 °C × 48 h 老化后。

图1 LRR对硫化胶DIN磨耗指数的影响

成的交联网络易成为应力破坏点,在外力作用下剥离损坏,导致DIN磨耗指数减小;2[#]配方胶料老化后的DIN磨耗指数大于1[#]配方胶料,说明LRR相比松香形成的交联网络在外力作用下更加稳定。

LRR对硫化胶阿克隆磨耗量和抗切割性能的影响如表5所示。

表5 LRR对硫化胶阿克隆磨耗量和抗切割性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
阿克隆磨耗量/cm ³	0.135	0.235	0.148	0.174
切割减量/g	0.91	1.62	1.60	1.48
100 °C × 48 h 老化后				
阿克隆磨耗量/cm ³	0.109	0.196	0.182	0.209
切割减量/g	1.16	1.47	1.53	1.64

注:同表3。

从表5可以看出:随着LRR的加入,硫化胶的阿克隆磨耗量和切割减量增大,说明随着LRR的加入,特别是老化后胶料的交联密度虽然增大,但在外力冲击下超出胶料可吸收能量范围时,损坏点会从交联密度相对低的部分产生,从而出现崩花掉块,使胶料的抗切割性能下降;LRR参与交联反应的部分在撕裂时受到剪切力的作用更容易被破坏,抗裂口增长性能下降,导致阿克隆磨耗量增大,而松香可以提高SBR胶料的粘滞力, G' 的增大有利于提高硫化胶的耐磨性能,DCPD树脂的 G' 减小,使硫化胶的耐磨性能下降。

2.5 加工性能

LRR对胶料Payne效应的影响如图2所示。

从图2可以看出:加入LRR后,2[#]—4[#]配方胶料的Payne效应降低,说明LRR的添加有助于提高填

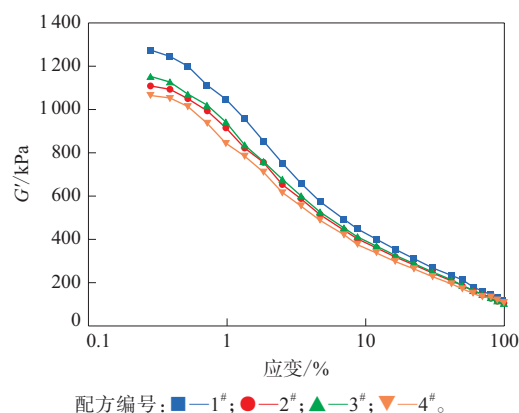


图2 LRR对胶料Payne效应的影响

料在橡胶基体中的分散性,增塑效果显著;胶料的Payne效应由弱到强依次为:4[#]配方、2[#]配方、3[#]配方。

3 结论

(1) 加入LRR后,胶料的 $F_{\max}$ 和 $F_{\max} - F_L$ 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短。

(2) LRR可以参与并促进胶料的交联反应,使硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉断永久变形和撕裂强度减小;加入LRR有助于降低硫化胶老化后300%定伸应力和拉伸强度的变化率,改善硫化胶的耐老化性能。

(3) 加入LRR的硫化胶的压缩生热降低,永久

变形和 $\tan\delta$ 减小, G' 和 G'' 增大。

(4) 加入LRR,硫化胶的DIN磨耗指数和阿克隆磨耗量增大,抗切割性能下降。

(5) 添加LRR后,混炼胶的Payne效应降低,增塑效果明显。

参考文献:

- [1] 中国橡胶工业协会. 关于我国废旧橡胶综合利用的情况[J]. 中国橡胶, 2004, 20(21): 3-6.
- [2] 高文廷, 杜爱华, 辛振祥. 国内外再生胶生产研究现状[J]. 橡塑技术与装备, 2012(2): 31-35.
- [3] 张立群, 史金炜, 任冬云, 等. 一种采用螺杆挤出机连续制备液体再生胶的方法[P]. 中国: CN 102601975A, 2012-07-25.
- [4] 徐世传. 轮胎再生胶的无油化改性技术与应用[J]. 轮胎工业, 2020, 40(2): 67-70.
- [5] 谭锋. 液体天然橡胶作天然橡胶反应性增塑剂的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1996.
- [6] CARRION A J D B, SUBHYA, RODRIGUEZ M A I, et al. Optimisation of liquid rubber modified bitumen for road pavements and roofing applications[J]. Construction and Building Materials, 2020, 249(7): 118630. 1-118630. 15.
- [7] 刘欢欢, 庞松, 于洋, 等. 液体聚异戊二烯橡胶对天然橡胶/反式聚异戊二烯橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 659-666.
- [8] 戈风行, 田卫东, 张珠珠, 等. 液体再生橡胶作为反应型高分子增塑剂的应用研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(1): 41-45.

收稿日期: 2023-05-31

Application of Liquid Recycled Rubber in Tread Compound of All-steel Off-The-Road Tire

YANG Shangyi¹, JI Xuehua², HAN Qilong², LING Feng²

(1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Chaoyang Rubber Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of liquid recycled rubber (referred to as LRR) in the tread compound of all-steel off-the-road tires was studied. The results showed that by using LRR instead of rosin and DCPD resin in the tread compound, the $F_{\max}$ and $F_{\max} - F_L$ of the compound increased, and the t_{10} and t_{90} were shortened. The hardness and modulus of the vulcanizates increased, permanent tensile set and tear strength decreased, compression heat build-up was reduced, loss factor decreased, elastic modulus, viscous modulus, DIN wear index and Akron wear increased, cutting resistance decreased, and Payne effect was reduced.

Key words: LRR; all-steel off-the-road tire; tread compound; dynamic mechanical property; wear resistance; cutting resistance