

新产品 新技术

胎面再生胶/天然橡胶共混胶性能研究

邓 华, 罗权焜

(华南理工大学材料学院高分子系, 广东 广州 510640)

摘要:以胎面再生胶(RU 复合胶)为研究对象,通过添加少量天然橡胶(NR)与之共混制备高性能共混胶料。研究了胎面胶再生胶 RU 与 NR 共混胶的共混比、补强体系、软化体系和防老体系,以及各体系对共混胶的硫化特性、硫化胶的力学性能和耐热老化性能的影响。结果表明,纯胎面胶再生胶 RU 具有较好的综合性能。通过与 NR 生胶共混,进一步改善了再生胶的加工性能、力学性能和老化性能。对比了多种防老剂对共混胶耐热老化性能的影响,防老剂 4010NA 以及 264 的防老效果都较理想。当胎面再生胶中加入 20phr 的 NR 生胶,炭黑 N220 用量为 20phr,增塑剂 30[#]机油为 8~12phr,防老剂为 1phr 时,共混胶具有较好的力学性能和老化性能,其拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率均在 90% 以上。

关键词:再生胎面胶; NR; 硫化特性; 力学性能; 耐热老化性能。

近年来,国内外废橡胶利用产业得到了长足发展,其技术水平有了质的飞跃。废轮胎是再生胶生产企业的主要原料,约占总利用量的 60%~70%;同时,再生胶具有优良的性价比,许多橡胶制品可以单独使用再生胶生产。

再生胶是指用化学方法或物理方法对废橡胶制品进行再生处理,使其具有可塑性和粘性,并具有和生胶同样使用价值的橡胶材料。再生胶的制造是在微量氧存在条件下,对废硫化胶加热和施以机械剪切力,通过自动氧化反应使其解聚。解聚结果,在再生的聚合物分子末端引入醛基和羟基官能团。再生胶制造方法按脱硫工序不同主要分为油法、水油法(碱法)、中性法、挤出再生法、高功率密炼机法。

本文所研究的 RU 复合胶是采用常温化学法,即在粉碎的 10~20 目胶粒的胶粉中混入少量活化剂、改性剂、催化剂和助催化剂,然后在常温常压下搅拌反应 7~10min,从而得到活化胶粒,再加入亲核剂,在开炼机上压炼 8min 后下片,再返炼 5min 就可得到该种复合胶。此法是一种新型的橡胶再生方法,与传统的再生胶生产方法相比,复合胶具有原胎面胶 50%~60% 的强力,且对环境污染小、节能,在技术上和经济上具有明显的优势,该技术已申请国家专利,并获授权。

本论文研究了 RU 复合胶的综合物理性能,并通过与少量天然橡胶生胶共混,进一步完善复合胶的物理性能和加工性能,同时研究了炭黑 N200、增塑剂 30[#]机油的用量以及不同种类防老剂对 RU/NR 共混胶的硫化特性、力学性能和老化性能的影响。

1 试验部分

1.1 主要原料

再生胎面胶(RU 胶),广州市赛中环橡塑高新技术有限公司产;炭黑 N220,茂名化工二厂产。其他原料为橡胶工业常用原材料。

1.2 仪器和设备

XK 160 型开炼机,广东湛江机械厂产;MM 4130CC 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产;XLB 250DKN 电热平板硫化机,浙江湖州机械厂产;XXL 2500N 橡胶拉力机,上海橡胶机械厂产;GT 7017 M 老化试验箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产。

1.3 工艺

生胶塑炼和胶料混炼在开炼机上进行,辊温为 40~50℃。工艺过程为:将辊距调至 0.5mm, RU 复合胶在开炼机上塑炼 10min,直到能够包辊为止;然后混入天然橡胶,打三角包 5~10 次以混

合均匀。然后加大辊距,待胶料表面光滑后,先加入氧化锌,硬脂酸和防老剂,再交替加入炭黑和30[#]机油,最后加入硫黄和促进剂,调小辊距,将胶料打三角包和打卷各5次,调大辊距至2mm后出片。胶料停放8h后,在开炼机上翻炼,下片。

1.4 性能测试

试样的硫化在电热平板硫化机上进行,硫化特性按GB/T16584 1996标准测定,硫化温度设定145℃。

力学性能测试按照GB/T 528 1998,GB/T 529 1999,GB/T 531 1999标准执行。

热空气老化性能按GB/T3512 2001测定。老化条件:热空气,70℃×72h。以老化后的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率来表征耐老化性能。

性能保持率 = 老化后性能 / 老化前性能 × 100%

2 结果与讨论

2.1 共混比对RU/NR共混胶性能的影响

2.1.1 硫化特性

改变天然橡胶在RU胶中的添加量,测试其共混胶的硫化特性如图1和表1所示。

从表1和图1可以看出,在RU胶中加入纯天然橡胶,焦烧时间 t_{10} 变化不明显,而正硫化时间 t_{90} 缩短了,同时最低转矩 M_L 和最高转矩 M_H 都随着天然橡胶份量的增加而明显减小,硫化返

原现象随着天然橡胶量的增多而逐渐明显起来。当不加入天然橡胶时,最高转矩 M_H 为54.43 dNm,而加入20份天然橡胶时,最高转矩 M_H 仅为35.93 dNm,减小了33.9%。这是因为在100份纯再生RU胶中含有大约40~50份的炭黑,当NR生胶用量增加,RU用量减少时,共混胶中炭黑浓度降低,从而使其硬度和模量降低。

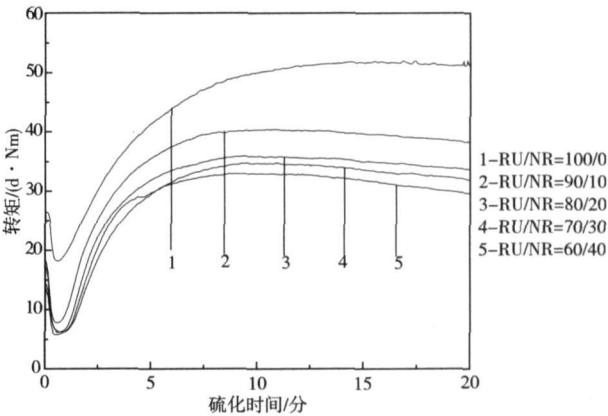


图1 不同共混比RU/NR共混胶的硫化动力曲线

表1 不同共混比RU/NR共混胶的硫化特性参数

共混比(RU/NR)	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
焦烧时间 t_{10} /s	78	68	77	81	89
正硫化时间 t_{90} /s	528	347	334	318	370
最低转矩 M_L /(dNm)	18.19	7.80	6.23	5.75	5.17
最高转矩 M_H /(dNm)	54.43	40.44	35.93	32.99	30.78

注:硫化温度为143℃。

2.1.2 力学性能

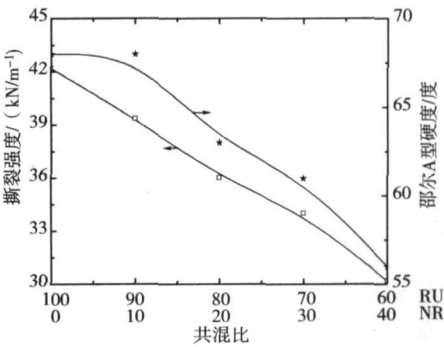
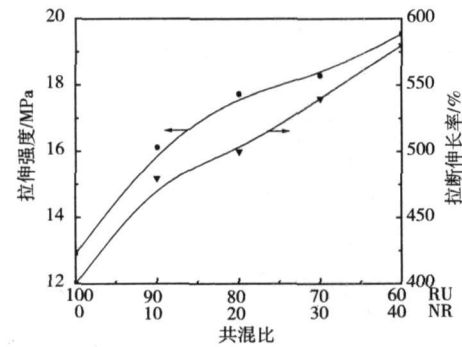


图2 不同共混比硫化胶的力学性能

图2是不同共混比硫化胶的力学性能,当天然橡胶并用量增加时,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率都不断增大,而撕裂强度和硬度则不断降低。当天然橡胶用量为0份时,RU复合胶的拉伸强度为12.91MPa,拉断伸长率为400%,撕裂

强度为42.19kN·m⁻¹,硬度为68度;当共混比RU/NR为80/20,即天然橡胶为20份时,其拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和硬度分别为17.73 MPa、500%、36.02kN·m⁻¹和63度。这是因为再生胶RU在生产时,其分子链会遭受一定程度

的破坏,分子链间的缠结力减弱,再次硫化时所形成的交联网络不够完善,所以纯复合胶的力学性能不是很高。当混入天然橡胶生胶时,由于天然橡胶是自补强的结晶橡胶,其生胶强度已经很高,与 **RU** 复合胶共混硫化时,形成完善的网络,所以混入天然橡胶生胶时力学性能会提高。

表 2 不同共混比的 **RU/NR** 硫化胶的热老化性能

共混比(RU/NR)	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
拉伸强度 /MPa	12.98	15.41	15.45	16.80	17.85
拉伸强度保持率 /%	98.33	95.60	92.78	91.85	86.23
拉断伸长率 /%	320	360	380	440	480
拉断伸长率保持率 /%	80.00	70.83	76.00	81.48	82.76

注:老化条件 70℃×72h

从表 2 可以看出,在热老化后,随着天然橡胶含量的增加,拉伸强度不断增大,但未添加天然橡胶的共混硫化胶的性能保持率是较好的;随着天然橡胶含量的增多,拉伸强度保持率逐渐降低,拉断伸长率保持率也有所波动。这是因为 **RU** 复合胶本是轮胎胎面胶再生而来,在轮胎的制造过程中已经加入了防老剂,同时在再生的过程中,橡胶大分子链破坏较为严重,所含的双键也很少,性能保持率都很高,其拉伸强度在热老化后基本没有损失。而在加入纯天然橡胶时,因天然橡胶在硫黄/**CZ** 硫化体系中交联键主要是多硫键,同时大分子主链含有较多的不饱和双键,在加热老化的条件下,容易受到来自大气中的 **O₂** 的攻击,所以在老化的过程中双键容易发生断裂而使得性能保持率下降。

2.2 炭黑用量对 **RU/NR** 复合胶性能的影响

表 3 不同 **N220** 用量的 **RU/NR** 共混胶的硫化特性参数

炭黑用量/份	0	10	20	30	40	50
焦烧时间 T₁₀ /s	77	83	88	72	76	61
正硫化时间 T₉₀ /s	334	354	439	495	443	430
最低转矩 M_L /(dNm)	6.23	7.58	12.84	23.67	41.15	46.20
最高转矩 M_H /(dNm)	35.93	34.92	48.47	69.96	102.70	103.72

注:硫化温度为 143℃。

从表 3 和图 3 数据分析得出, **N220** 用量对 **RU/NR** 胶的焦烧时间 **t₁₀** 和正硫化时间 **t₉₀** 的影响不大,但是最低转矩 **M_L** 和最高转矩 **M_H** 都随着炭黑用量的增加不断增大。这是因为炭黑属于刚性填料,通过物理吸附和化学键与橡胶分子结合。一定范围内,炭黑用量的增加会促使其与橡胶分子链的结合点增多,共混物的交联密度增大,共混

综合考虑到力学各方面性能,本文中后续研究均采用共混比 **RU/NR** 为 80/20。

2.1.3 老化性能

不同共混比的 **RU/NR** 硫化胶在热老化后的性能如表 2 所示。

2.2.1 硫化特性

改变炭黑 **N220** 在 **RU/NR** 共混胶中的添加量,对共混胶的硫化特性的影响见图 3 和表 3。

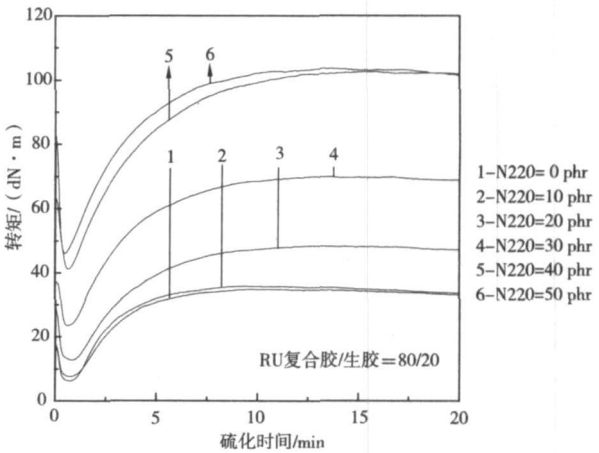


图 3 不同 **N220** 用量的 **RU/NR** 共混胶的硫化动力曲线

物的硬度和模量提高,则转矩升高。

2.2.2 力学性能

增加炭黑的用量,可以降低橡胶的体积含量,但会影响到胶料的压出性能和硫化胶的物理机械性能。图 4 是不同炭黑用量硫化胶的力学性能。

随着炭黑用量的增加,拉伸强度和拉断伸长率均不断下降,撕裂强度呈先上升后下降的趋势,

并且在炭黑用量为 20 份时出现最大值,而硬度呈上升趋势。当炭黑用量为 0 时,拉伸强度为 17.73 MPa,拉断伸长率为 500%,撕裂强度为 36.02 kN·m⁻¹,硬度为 63 度;当填充入 10 份炭黑时,拉伸强度下降到 16.94MPa 拉断伸长率也下降

到 400%,撕裂强度则上升到 52.14 kN·m⁻¹,硬度也增加到 73 度。这是因为 RU 复合胶中已经含有炭黑,当添加的炭黑量太多的时候,只能作为填充剂分散在硫化胶中,而使得其力学性能降低。

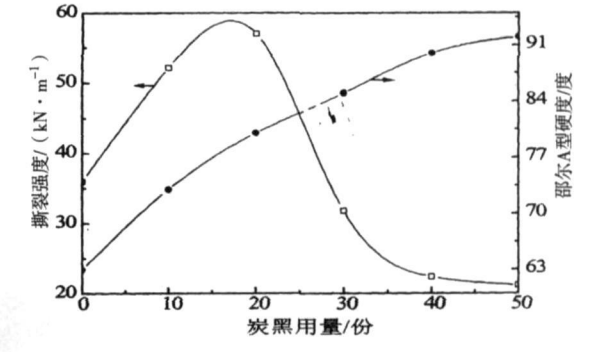
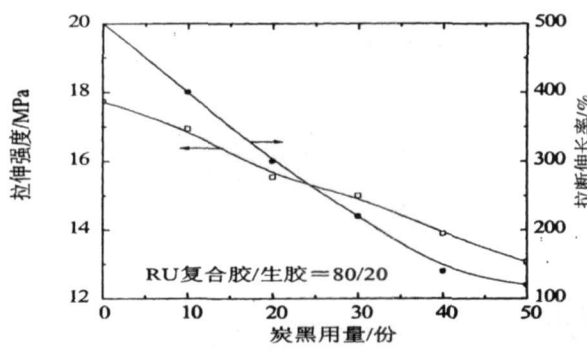


图 4 不同炭黑用量硫化胶的力学性能

2.2.3 老化性能

炭黑 N220 用量不同的 RU/NR 硫化胶在热老化后的性能如表 4 所示。

添加炭黑对共混胶料的老化是不利的。随着

炭黑用量的增多,拉伸强度及其保持率都下降,拉断伸长率保持率有一定的波动。就像前面提过的, RU 复合胶中本来就含有一定量炭黑,加入更多的炭黑时只起填料的作用,其补强作用不明显。

表 4 不同用量炭黑 N220 的 RU/NR 硫化胶热老化后的性能

炭黑用量/份	0	10	20	30	40	50
拉伸强度/MPa	17.67	17.00	15.75	14.58	13.45	12.35
拉断伸长率/%	380	320	220	160	100	80
拉伸强度保持率/%	99.66	98.67	97.70	97.20	96.83	94.42
拉断伸长率保持率/%	76.00	75.00	61.11	72.73	71.43	66.67

注: 老化条件 70℃× 72h.

2.3 软化体系对 RU/NR 复合胶性能的影响

2.3.1 硫化特性

天然橡胶的增塑剂最常用的是松焦油、三线油、松香、古马隆等。本文考察了 30[#] 机油对 RU/NR 共混胶的硫化特性的影响。实验结果见图 5 和表 5。

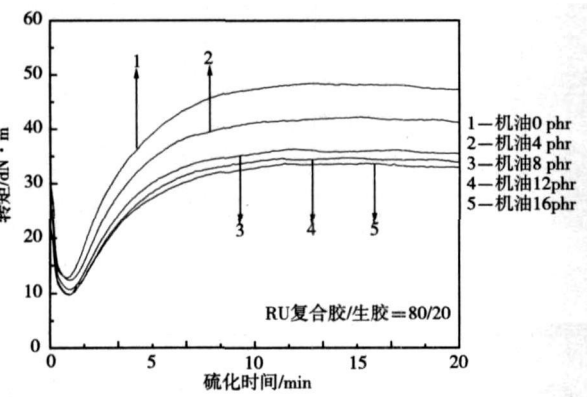


表 5 不同用量 30[#] 机油的 RU/NR 共混胶的硫化特性参数

30 [#] 机油用量/份	0	4	8	12	16
焦烧时间 T ₁₀ /s	88	98	96	94	96
正硫化时间 T ₉₀ /s	439	458	425	450	433
最低转矩 M _L /(dNm)	12.84	12.42	10.74	9.86	9.77
最高转矩 M _H /(dNm)	48.47	42.26	36.35	33.78	30.75

从表 5 和图 5 中的数据, 当 30[#] 机油用量从 0 份增加到 16 份, 焦烧时间 T₁₀ 和正硫化时间 T₉₀ 基本保持不变, 但是最低转矩 M_L 和最高转矩 M_H 都在不断下降, 最低转矩从不添加增塑剂的 12.84dNm 降低到添加 16 份增塑剂的 9.77dNm, 最高转矩从不添加增塑剂的 48.47dNm 降低到添加 16 份增塑剂的 30.75dNm。这是由于机油用量增加时, 过量的机油填充到橡胶中后使得橡胶分子之间的距离增大, 大分子之间的相互作用力被削弱, 大分子及链段在外力的作用下产生滑移,

图 5 不同用量 30[#] 机油对 RU/NR 共混胶硫化特性的影响

从而使得转矩不断减小。

2.3.2 力学性能

不同用量机油对 **RU** 共混胶料力学性能的影响如图 6 所示。

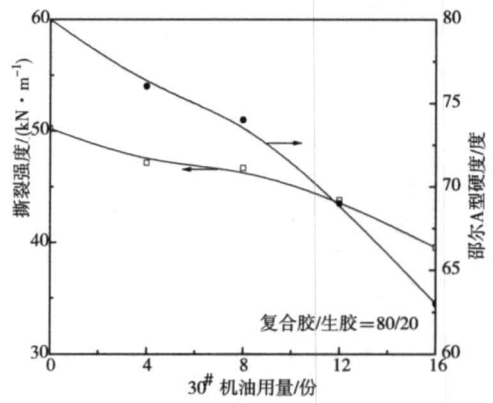
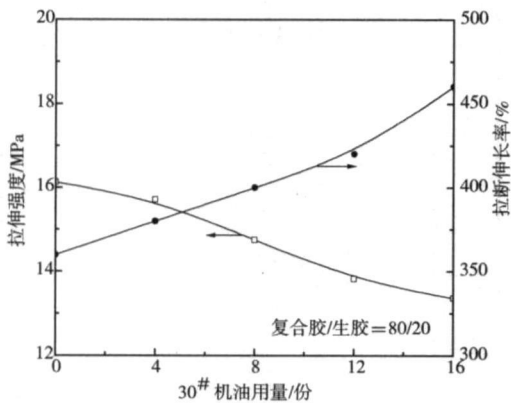


图 6 不同 30[#] 机油用量对 **RU/NR** 硫化胶力学性能的影响

由图 6 可知,未添加增塑剂时,胶料的拉伸强度为 16.13MPa,拉断伸长率只有 360%,撕裂强度为 50.23kN·m⁻¹,硬度较高,为 80 度。当添加少量的 30[#] 机油时,拉伸强度、撕裂强度和硬度都有所下降,而拉断伸长率随之增加。当机油用量为 16 份时,拉断伸长率增加到 460%,硬度下降到 63 度,此时的拉伸强度和撕裂强度分别为 13.36MPa 和 39.54kN·m⁻¹。这是由于机油用量增加时,过量的

机油填充到橡胶中后使得橡胶分子之间的距离增大,大分子之间的作用力被削弱,大分子及链段在外力的作用下产生滑移,从而使得硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和硬度都下降,而拉断伸长率增加。

2.4 防老化体系对 **RU/NR** 复合胶性能的影响

考察了 6 种防老剂:防老剂 **A**、4010**NA**、264、2246、**MB** 和 **RD** 对 **RU/NR** 共混胶性能的影响,防老剂用量均为 1 份,如表 6 所示。

表 6 不同种类防老剂对 **RU/NR** 共混胶性能的影响

防老剂种类	空白	A	4010 NA	264	2246	MB	RD
共混胶硫化特性							
焦烧时间 T_{10}/s	79	95	92	91	86	63	78
正硫化时间 T_{90}/s	441	475	450	512	449	419	423
最低转矩 $M_L/(dNm)$	15.42	13.88	14.65	12.38	12.77	14.43	13.57
最高转矩 $M_H/(dNm)$	52.49	48.83	48.47	49.05	54.25	42.22	46.70
硫化胶力学性能							
300%定伸应力 /MPa	14.55	13.76	14.32	13.91	13.93	13.21	13.84
拉伸强度 /MPa	16.13	16.53	16.36	16.96	16.52	16.80	16.53
撕裂强度 /($kN \cdot m^{-1}$)	52.14	45.93	47.24	42.42	52.23	49.84	57.14
拉断伸长率 /%	360	360	340	380	360	380	360
邵尔 A 型硬度 /度	80	77	79	76	78	79	79
拉断永久变形 /%	28	28	24	32	28	36	28
70℃×72h 老化后性能							
拉伸强度 /MPa	14	16.40	16.34	16.12	15.63	16.25	16.03
拉断伸长率 /%	220	280	260	260	260	280	280
邵尔 A 型硬度 /度	82	78	80	78	80	82	83
老化后的性能保持率							
拉伸强度保持率 /%	86.79	98.33	99.10	98.53	92.16	98.37	95.42
拉断伸长率保持率 /%	61.11	72.22	72.22	76.47	68.42	77.78	73.68

注:防老剂用量均为 1 份,老化条件 70℃×72h,该组配方均填充了 20 份炭黑 N220。

从表 6 数据可以看出,当不添加任何防老剂时,其拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均最

低,分别为 86.79%和 61.11%;当添加任何一种防老剂时,硫化胶的拉伸强度保持率都在 90%以

上,其中防老剂 4010NA 最高,为 99.10%,其次是防老剂 264。此外,几种防老剂对 **RU/NR** 共混胶的拉断伸长率保持率都影响不大,其实际拉断伸长率都不到 300%。

3 结论

1. **RU** 复合胶的正硫化时间较长,混入天然橡胶生胶后,其正硫化时间明显缩短;

2. **RU** 复合胶具有较好的力学性能,其拉伸强度达到 12.91MPa,拉断伸长率达到 400%;并用天然橡胶生胶后,力学性能进一步提高。当共混比 **RU/NR** 为 80/20 时,其拉伸强度达到 17.23MPa,拉断伸长率为 500%;

3. 炭黑 N220 用量不宜过多,20 份左右为宜;

4. 增塑剂 30[#] 机油以 8~12 份最佳;

5. 防老剂采用 4010NA 及 264 都具有很好的防老效果。

参考文献:略

OTR 轮胎公司扩大其欧洲翻胎厂生产能力

OTR 轮胎有限公司最近投资 75 万英镑,扩大其欧洲 **Alfreton** 翻胎厂的生产能力。扩产计划的重点在于增加硫化设备。新安装的全自动硫化机,每台重量超过 75t,适用于规格最大到 27.00R49 的无内胎矿用 **OTR** 轮胎全翻新。其他翻胎硫化设备 20.5R25 **RTH**、23.5R25 **RTDN**、26.5R25 **RTDN** 和 29.5R25 **RTDN**,可分别翻新规格为 20.5R25、23.5R25N、26.5R25 和 29.5R25 的 **OTR** 轮胎。上述设备到位后,**Alfreton** 翻胎厂产能将达到每周 30 条。

据介绍,他们此次增加的 27.00R49 翻胎模具是目前欧洲最大的 **OTR** 翻胎模具。他们在打磨旧轮胎之前,要用 **OTR Earthscan** 超声波扫描仪对胎体进行检测,剔除有缺陷的胎体,以确保翻胎安全。

OTR 轮胎有限公司是一家提供全球工程机械轮胎综合管理服务的专业企业,已经从事 **EM** 轮胎销售、维护、翻新 25 年。该公司除给英国用

户提供综合管理服务之外,目前正在非洲开展类似业务。此外,该公司表示对世界上其他主要市场同样感兴趣。

据介绍,27.00R49 轮胎适配载重 108t 的刚性自卸车。在 100t 级以上载重车辆中,这种车属于中型车,适用范围广泛,采石场、矿山及建筑工场都有使用。**OTR** 轮胎有限公司将他们生产的翻新轮胎称之为“**ReMoulds**”。 岑 溪

非洲三国天然橡胶产量将成倍增长

非洲的象牙海岸、喀麦隆和加纳三国计划在 2020 年将天然橡胶产量翻一番。这是在科特迪瓦举行的有关提高中小胶农收入的会议上制定的目标。实施该项计划需要投资 300 万美元,其中包括从亚洲引进橡胶种植和管理技术。目前,非洲的天然橡胶产量约为 42.3 万 t,占世界总产量的 5%。象牙海岸是非洲大陆最大的天然橡胶生产国。 郭 谊

普利司通在印度的扩张计划

普利司通印度公司打算投资 26.3 亿卢比(约合 3230 万英镑)扩大其在中央邦 (**Madhya Pradesh**) 轮胎厂的产能。这将是普利司通在印度的全资子公司自 1998 年以来最大的一次扩建。该公司计划把轮胎的日生产能力增加 4000~6500 条,新增 271 个就业岗位。项目预计于 2008 年 12 月竣工投产,每年新增各种轮胎产能 15 万条。

郭 毅

世界第二大铁矿商力拓投资 OTR 翻胎

由于矿用轮胎供应紧俏,并可降低生产成本,世界第二大铁矿商力拓集团与澳大利亚 **OTR** 轮胎公司合作,投资 **OTR** 轮胎翻新。新厂设在澳大利亚 **Perth**,力拓占 100% 股份,澳大利亚 **OTR** 轮胎公司提供技术和参与管理。澳大利亚 **OTR** 轮胎公司是英国 **OTR** 轮胎公司的合资子公司。

该厂同时采用刻花和预硫化工艺。最大可翻新 57 英寸(轮辋直径) **OTR** 轮胎。 邓海燕摘译