

# 硫化胶粉的形态结构及其在胎面胶中的应用

张萍 杨化琴 朱文华 马钊 赵金义 赵树高

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

**摘要** 从常温法和冷冻法硫化胶粉的粒子形态结构着手,研究了硫化胶粉的品种、细度和用量对胎面胶的加工性能和物理性能的影响。结果表明,加入硫化胶粉的胶料加工性能得到改善,硫化胶的物理性能随胶粉用量增大略有下降。添加少量胶粉(10份以下)对硫化胶物理性能无明显影响。冷冻法胶粉的使用性能优于常温法胶粉。

**关键词** 硫化胶粉,胎面胶,回收利用

对于废旧橡胶的再生利用,在发达国家主要采用直接粉碎法生产硫化胶粉<sup>[1]</sup>,国内则主要是制造再生胶。再生胶生产是一工艺复杂的物理化学过程,设备投资较高,且会造成新的环境污染。近年来,采用直接粉碎法制造硫化胶粉引起了人们的广泛关注。直接粉碎法分为常温粉碎法和冷冻粉碎法,两种粉碎方法生产的胶粉具有不同的结构和应用特性。直接粉碎法工艺简单,无环境污染,生产的硫化胶粉可直接掺入胶料中应用。这不仅大大促进了废旧橡胶的再利用,而且能降低橡胶制品的生产成本,带来一定的经济效益和社会效益。据资料<sup>[2]</sup>介绍,在轮胎配方中掺入8~10份微细胶粉,可提高行驶里程2%~9%。目前国外对硫化胶粉的应用<sup>[3,4]</sup>进行了积极的研究,并在轮胎<sup>[5]</sup>和沥青改性<sup>[6]</sup>、胶鞋和其它橡胶制品行业展示了其良好的应用前景。

本研究利用胎面冷冻胶粉和IIR冷冻胶粉,从胶粉的品种、细度及用量对胎面胶性能的影响进行了系统的考察,并与常温法硫化胶粉的使用特性进行了对比试验,对胶粉形

态与物理性能的关系进行了初步探讨,为该硫化胶粉的推广和应用提供了较为系统的试验依据。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料和配方

NR,3<sup>#</sup>烟胶片,国产;BR9000,齐鲁石油化工总公司橡胶厂产品;SBR1502,中国石化兰州化学工业公司橡胶厂产品;硫化胶粉:40,60和80目胎面冷冻法胶粉、80目冷冻法IIR胶粉及60目常温法胎面胶粉,浙江平湖橡胶一厂提供。

基本配方:NR 45;BR9000 35;SBR1502 20;硬脂酸 3.0;石蜡 1.5;三线油 9.5;防老剂RD 1.5;防老剂4010NA 1.5;氧化锌 5.0;中超耐磨炭黑53;促进剂NOBS 0.8;硫黄 1.5;硫化胶粉 变量(见表1)。

表1 硫化胶粉用量及配方编号

胶粉品种	用量/份			
	5	10	15	20
40目冷冻法胎面胶粉	A1	A2	A3	A4
60目冷冻法胎面胶粉	B1	B2	B3	B4
80目冷冻法胎面胶粉	C1	C2	C3	C4
80目IIR冷冻法胶粉	D1	D2	D3	D4
60目常温法胎面胶粉	E1	E2	E3	E4

**作者简介** 张萍,女,44岁。副教授。毕业于青岛化工学院橡胶工程专业。现从事高分子物理和橡胶工程专业的教学和科研工作。已发表论文20余篇。

## 1.2 试样制备

采用 457.2 mm 开炼机将生胶及配合剂(硫化胶粉、硫磺除外)混炼均匀,下片待用。按配方称混炼胶并分割,在 152.4 mm 开炼机上加硫化胶粉及硫磺,混炼均匀后下片,硫化(硫化条件为:143 ×40 min)。

## 1.3 性能测试与结构表征

### 1.3.1 硫化胶粉形态结构分析

用日电 JEM-2000EX 扫描电镜观察硫化胶粉的形态结构并拍摄照片,放大倍数分别为 20 和 200。

### 1.3.2 加工性能

用 LH-2 型硫化仪测定硫化特性曲线(测试温度为 143 ),计算  $t_{90}$  和  $t_{10}$ 。采用 Brabender 加工试验机,在机头温度 100 ,机身温度 80 ,螺杆转速  $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下,测定试验胶料的挤出速率( $R$ )、收缩率( $S$ )和膨胀率( $B$ )。其中

$$R = M/t$$

式中  $M$  ——挤出物质量, g;

$t$  ——挤出时间, s。

$$S = [(L_0 - L)/L_0] \times 100\%$$

式中  $L_0$  ——挤出物初始长度;

$L$  ——挤出物停放 3 h 后的长度。

$$B = A/A_0$$

式中  $A_0$  ——口型横截面面积 ( $50 \text{ mm}^2$ );

$A$  ——挤出物膨胀后的横截面面积,  $\text{mm}^2$ ,  $A = V/L$ ,  $V$  为挤出物体积,由挤出物质量和密度计算。

### 1.3.3 物理性能

按 GB/T 529—91 标准测定撕裂性能;按 GB/T 1681—91 标准测定邵尔 A 型硬度和回弹值;屈挠龟裂性能按 HG 4-836 进行测定,记录 45 万次时所达到的裂口等级;按 GB/T 1687—93 标准测定压缩生热,计算出压缩前后的温升值;热空气老化实验采用 101-2 型老化试验箱,在  $100 \times 48 \text{ h}$  条件下老化各试样,按 GB/T 528—92 测定热空

气老化后的物理性能;阿克隆磨耗量按 GB 1689—82 进行测定,根据

$$V = (G_2 - G_1)/\rho$$

式中  $V$  ——磨耗量;

$G_1$  ——试验前试样的质量;

$G_2$  ——试验后试样的质量;

$\rho$  ——试样密度,据毛发法测定。

计算在 0.805 km 里程内的磨耗量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化胶粉的形态结构分析

硫化胶粉在混炼胶中的分散以及与生胶的接触界面状态是胶粉影响硫化胶物理性能的关键,而此关键则由硫化胶粉的颗粒形态结构所决定。为了弄清不同胶粉的形态差异,对胶粉的粒子形态进行了扫描电镜(SEM)观察分析,结果见图 1 和 2。

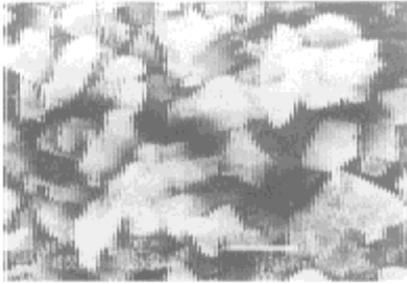
由图 1 可知,60 和 80 目冷冻法胎面胶粉及 80 目冷冻法 IIR 胶粉的颗粒依次减小,且细度较均匀,粒子表面光滑,棱角分明;而 60 目常温法胎面胶粉与 60 目冷冻法胎面胶粉相比,细度虽然相同,但前者颗粒大小不均匀,且颗粒间的界面不明显。

由图 2 可清晰地观察到胶粉颗粒的表面形态。60 和 80 目冷冻法胎面胶粉及 80 目冷冻法 IIR 胶粉的颗粒表面均较光滑且呈明显的层状结构,而 60 目常温法胎面胶粉表面粗糙,呈絮状结构。这种形态上的差异是由于胶粉生产工艺不同所致。冷冻胶粉是在脆性温度以下由于机械力的作用而呈脆性破碎,常温胶粉是在弹性状态受辊筒的剪切作用而破碎,生产工艺方法不同,造成了胶粉颗粒形态结构的差异。

### 2.2 硫化胶粉对胶料加工性能的影响

#### 2.2.1 混炼工艺

在硫化胶粉加入胶料的混炼过程中,胶料“吃粉”容易,胶粉加入后混炼 3~4 min 即可下片。对于细度不同的硫化胶粉,胶片表面光洁度有所不同。胶粉细度越高,胶片表



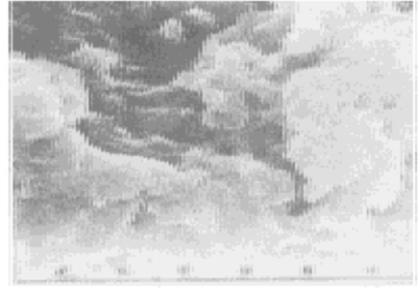
80 目冷冻法胎面胶粉



80 目冷冻法胎面胶粉



60 目冷冻法胎面胶粉



60 目冷冻法胎面胶粉



80 目冷冻法 IIR 胶粉



80 目冷冻法 IIR 胶粉



60 目常温法胎面胶粉



60 目常温法胎面胶粉

图 1 胶粉的颗粒形态

(放大 20 倍的扫描电镜照片)

图 2 胶粉的颗粒形态

(放大 200 倍的扫描电镜照片)

面光洁度越高,易于在胶料中分散。实验证明,添加硫化胶粉对混炼工艺无不良影响。

### 2.2.2 硫化特性

胶料的硫化特性数值见表2。由表2可

表 2 胶料的硫化特性数值

样品编号	$t_{10}/\text{min}$	$t_{90}/\text{min}$	$(t_{90} - t_{10})/\text{min}$
空白	12.5	26.5	14.0
A1	14.5	32.0	17.5
A2	14.5	32.0	17.5
A3	16.0	34.0	18.0
A4	13.5	32.5	19.0
B1	13.5	30.5	17.0
B2	13.0	31.5	19.0
B3	14.5	30.5	16.0
B4	13.5	30.5	17.0
C1	13.0	30.5	17.5
C2	15.0	33.0	18.0
C3	15.0	32.5	17.5
C4	14.0	31.5	17.5
D1	15.0	32.5	17.5
D2	14.5	32.5	18.0
D3	13.7	32.0	18.3
D4	13.0	30.0	17.0
E1	13.5	30.5	17.0
E2	14.0	30.5	16.5
E3	13.7	30.5	16.8
E4	14.5	31.5	17.0

表 3 胶料的挤出性能

样品编号	$S/\%$	$R/(\text{g}\cdot\text{s}^{-1})$	$B$
空白	1.802	0.655 3	1.180 9
A1	1.789	0.718 9	1.124 9
A2	1.698	0.714 2	1.126 5
A3	1.660	0.729 1	1.110 7
A4	1.395	0.733 3	0.984 4
B1	1.401	0.655 3	1.077 2
B2	0.901	0.729 5	1.090 1
B3	0.861	0.717 2	1.129 7
B4	0.849	0.737 1	1.156 1
C1	1.657	0.625 2	1.134 8
C2	0.889	0.656 7	1.265 0
C3	0.873	0.671 1	1.101 1
C4	0.822	0.740 6	1.100 5
E1	1.064	0.720 2	1.086 7
E2	0.849	0.727 0	1.071 1
E3	0.659	0.667 6	1.055 8
E4	0.754	0.731 8	1.020 7

见,由于硫化胶粉的加入,胶料的  $t_{10}$ ,  $t_{90}$  与空白胶料相比有所延长,这是由于胶粉的加入一方面使胶料中硫黄与促进剂的质量分数有所下降,另一方面由于胶粉表面有可能吸附一定量的硫黄和促进剂,因而使得胶料的硫化时间延长,但胶粉的品种、用量对胶料的硫化特性影响不大。

2.2.3 挤出性能

胶粉对胶料挤出性能的影响见表 3。由表 3 可见,含硫化胶粉胶料挤出后,  $S$  减小,  $R$  增大,  $B$  也减小,这是由于硫化胶粉的加入不仅降低了配方中生胶的质量分数,而且由于胶粉属交联物,其变形能力小,故相当于粒状填料增大,从而降低了胶料中大分子的流变弹性效应,改善了胶料挤出性能。

综上所述,添加硫化胶粉,胶料的加工性能可得到一定程度的改善。

2.3 硫化胶粉对硫化胶物理性能的影响

2.3.1 拉伸性能

含有不同胶粉的各硫化胶的拉伸强度、300%定伸应力和扯断伸长率的变化见图 3

~5。由图 3 和 4 可知,硫化胶粉的加入,使硫化胶的拉伸强度和 300%定伸应力下降,且胶粉用量越大,下降幅度也越大,这是由于胶料中硫化胶粉颗粒与基质胶之间不可能形成完善的整体结合,在硫化胶内部形成缺陷,使物理性能有所降低。对比添加 40,60 和 80 目冷冻胶粉试样的性能曲线可知,添加 80 目冷冻胶粉硫化胶的拉伸强度和 300%定伸应力与空白试样相比下降幅度较小。80 目

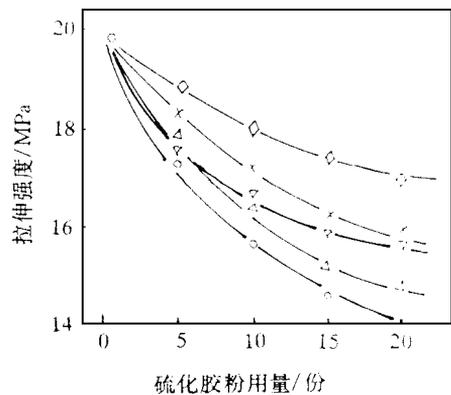


图 3 硫化胶粉对拉伸强度的影响

—80 目冷冻法 IIR 胶粉; —60 目常温法胎面胶粉;  
—80 目冷冻法胎面胶粉; ×—60 目冷冻法胎面胶粉;  
▽—40 目冷冻法胎面胶粉

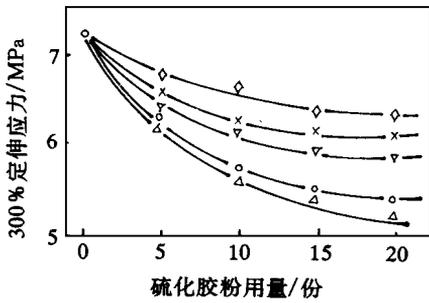


图4 硫化胶粉对300%定伸应力的影响  
注同图3

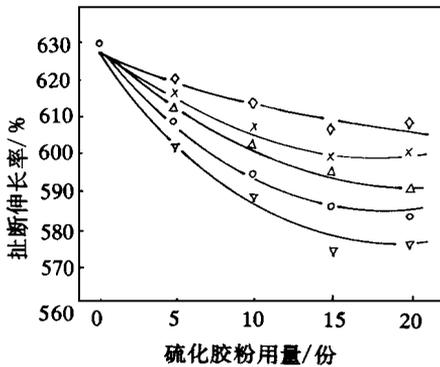


图5 硫化胶粉对扯断伸长率的影响  
注同图3

冷冻法胎面胶粉细度高,颗粒的比表面积大,与基质胶的结合界面大,因而拉伸性能优于添加胶粉细度较低的硫化胶。在各种含冷冻胶粉的硫化胶中以添加 IIR 粉的硫化胶性能最差。这主要是因为 IIR 与 NR 及其它 SR 的相容性差,致使 IIR 胶粉粒子界面与基质胶的结合性更差,使之硫化胶性能下降。添加 60 目常温法胎面胶粉的硫化胶性能比添加 60 目冷冻法胎面胶粉的硫化胶差,原因是 60 目常温法胎面胶粉颗粒表面呈絮状结构,且聚集成粉团状,难以分散均匀,试样中易形成较多的应力集中点及缺陷。

由图 5 可知,硫化胶粉的加入,使硫化胶的扯断伸长率下降,但少量加入(如 5 份)时影响不大。加入 20 份硫化胶粉的硫化胶与空白试样相比扯断伸长率下降明显,这可能是由于胶粉本身的变形性能差,质量分数较

大时破坏了基质胶的均质性和连续性所致。

### 2.3.2 撕裂强度

胶粉品种和用量对硫化胶撕裂强度的影响见图 6。

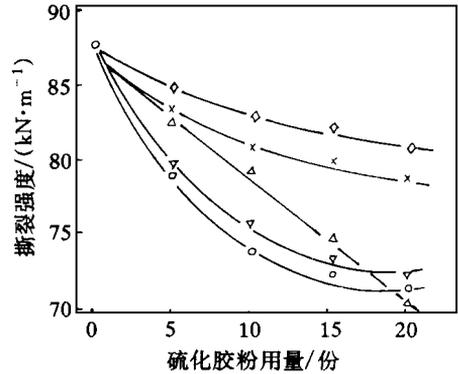


图6 硫化胶粉对撕裂强度的影响  
注同图3

由图 6 可知,添加硫化胶粉的硫化胶与空白试样相比撕裂强度也有不同程度的下降,对比 40,60 和 80 目冷冻法胎面胶粉,当用量相同时,细度越高,其硫化胶撕裂性能越好,原因是胶粉颗粒小,比表面积大,与生胶的相容性好,应力易分散。添加 IIR 胶粉的硫化胶撕裂强度较低,因为 IIR 与胶料中的生胶相容性差,胶粉与基质胶难以形成强有力的结合。与拉伸性能的变化相似,添加 60 目常温法胎面胶粉的硫化胶所表现的撕裂性能低于添加 60 目冷冻法胎面胶粉的硫化胶,这仍与胶粉的颗粒表面形态有关。

### 2.3.3 耐屈挠疲劳性能

胶粉对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响见图 7。由图 7 可知,添加硫化胶粉的硫化胶与空白试样相比,其耐屈挠疲劳性能下降。耐屈挠疲劳性能与所添加胶粉的品种和用量有关,其所受影响与拉伸强度等性能的影响呈现相似的规律。当胶粉用量不大(5 份)时,其硫化胶的耐屈挠性能与空白试样接近。

### 2.3.4 压缩生热性能

硫化胶试样的压缩温升图见图 8。由图

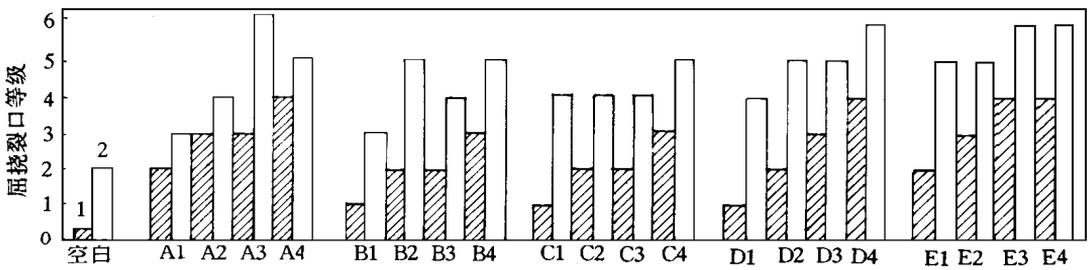


图 7 胶粉对硫化胶耐屈挠性能的影响

1—老化前;2—老化后

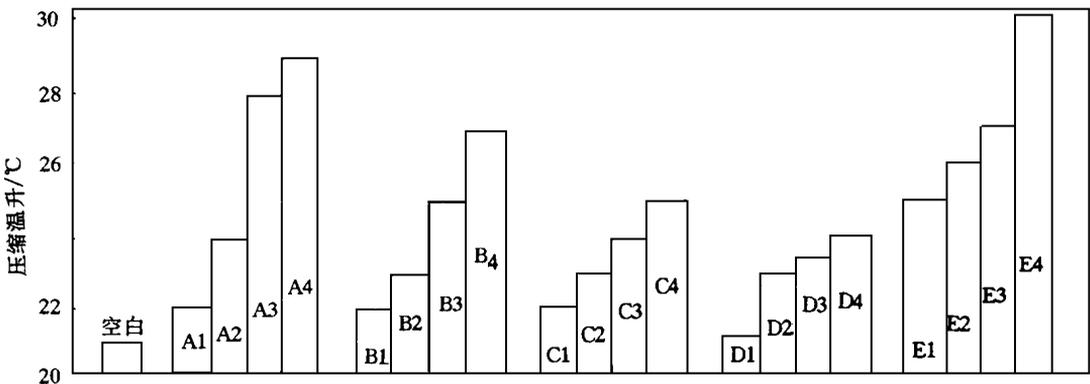


图 8 含胶粉硫化胶的压缩温升

8 可知,对于同种胶粉,随着用量的增大,硫化胶压缩疲劳温升有不同程度的升高。当胶粉品种不同、用量相同时,压缩温升不同。对比 40,60 和 80 目冷冻法胎面胶粉的温升可知,由于硫化胶的压缩温升与胶粉的分散性及胶料的分子运动性能有关,因此胶粉细度越高,其硫化胶压缩温升越低。胶粉颗粒大,与胶料中的橡胶相的结合力小,压缩时胶粉颗粒间和胶粉颗粒与基质胶之间由于摩擦而生热大,且热量不易分散,因而胶粉颗粒越大,其硫化胶温升越高。在 5 组试样中,添加 80 目冷冻法 IIR 胶粉的硫化胶压缩温升最低,这是由于 80 目冷冻法 IIR 胶粉细度最高、分散性好所致。当胶粉用量为 5~10 份时,硫化胶压缩温升与空白试样最接近。说明硫化胶中添加少量的胶粉不影响压缩生热性能。常温法胶粉的压缩生热高于冷冻法胶粉,这同样是常温法胶粉不易分散均匀所致。

### 2.3.5 磨耗性能

硫化胶粉的用量及品种对规定里程的磨耗量的影响见表 4。由表 4 可知,品种相同,用量越大,硫化胶在规定里程的磨耗量越大。对比 40,60 和 80 目冷冻法胎面胶粉及 IIR 冷冻法胶粉,用量相同时,细度越高,硫化胶的磨耗量越小,C1 和 D2 的磨耗量与空白试样最接近。由于胶粉细度高,比表面积大,与生胶结合力大,因而磨耗量小。对比添加 60 目常温法胎面胶粉和 60 目冷冻法胎面胶粉的硫化胶,前者耐磨耗性能仍不如后者,原因与对其它性能的影响相同。

### 2.3.6 硬度和弹性

硫化胶粉对硫化胶硬度和弹性的影响见表 5。由表 5 可知,添加胶粉的硫化胶硬度与空白样品相比有所增大,原因是一方面硫化胶粉作为填料加入降低了胶料配方中单位体积软化剂的质量分数,另一方面胶粉在硫

表4 规定里程内硫化胶的磨耗量

mm <sup>3</sup> · (0.805 km) <sup>-1</sup>			
样品编号	磨耗量	样品编号	磨耗量
空白	0.088 6	C3	0.104 1
A1	0.115 8	C4	0.117 8
A2	0.114 6	D1	—
A3	0.153 4	D2	0.080 6
A4	0.178 8	D3	0.114 1
B1	0.101 3	D4	0.115 9
B2	0.110 9	E1	0.110 3
B3	0.143 2	E2	0.110 8
B4	0.146 9	E3	0.152 8
C1	0.087 2	E4	0.163 6
C2	0.099 1		

表5 硫化胶的硬度和弹性

样品编号	邵尔 A 型 硬度/度	回弹值 / %	样品编号	邵尔 A 型 硬度/度	回弹值 / %
空白	54	33.5	C3	60	33.0
A1	55	32.5	C4	60	32.3
A2	54	34.5	D1	60	32.5
A3	56	33.3	D2	60	31.8
A4	56	33.7	D3	60	31.7
B1	52	33.2	D4	56	32.7
B2	54	33.7	E1	60	33.0
B3	56	33.2	E2	54	32.8
B4	55	33.2	E3	60	33.5
C1	54	34.2	E4	60	33.0
C2	56	33.3			

化过程中的结构变化。添加胶粉的硫化胶与空白样相比,回弹值基本无变化。回弹值主要是由生胶量决定,另外,胶粉的弹性与新胶硫化胶的弹性相差不大,因而胶粉的加入对弹性无影响。

2.4 硫化胶粉对硫化胶热空气老化性能的影响

各硫化胶老化后的性能保持率见表6。由表6可知,与空白样相比,胶粉的用量和品种对硫化胶的老化性能影响不大,只有添加常温法胶粉的硫化胶耐老化性能略有降低。

对比图7老化后的屈挠裂口等级可知,硫化胶老化后的耐屈挠性能下降较大,原因硫化胶粉本身已具有一定的老化历史,再次老化时与基质胶老化程度不一致,从而形成

表6 硫化胶老化后性能保持率 %

样品编号	拉伸强度	扯断伸长率	撕裂强度
空白	78	59	51
A1	77	57	54
A2	81	61	54
A3	78	60	54
A4	80	60	47
B1	75	59	51
B2	75	60	52
B3	78	63	45
B4	81	62	48
C1	77	61	47
C2	76	61	41
C3	75	62	40
C4	78	65	50
D1	77	62	42
D2	76	65	42
D3	78	60	44
D4	88	67	45
E1	75	62	47
E2	75	60	46
E3	76	60	39
E4	75	60	43

较多的应力集中点和缺陷。

3 结论

(1)扫描电镜照片表明,冷冻法胶粉颗粒大小均匀,棱角分明,表面光滑且呈层状结构;常温法胶粉大小不均,颗粒界面不明显,且表面呈絮状结构。

(2)硫化胶粉的加入有效地改善了胶料的混炼与挤出性能,但使硫化时间有所延长。

(3)随着胶粉用量的增大,硫化胶的物理性能有不同程度的下降。当胶粉用量较小时(10份以下)硫化胶的综合物理性能与未加胶粉的空白样最接近。

(4)对比添加不同细度的硫化胶粉的硫化胶,胶粉细度越高,硫化胶的强伸性能、压缩生热、耐磨性、耐屈挠性越好,其中以80目冷冻法胎面胶粉硫化胶的综合性能最好。

(5)添加60目冷冻法胎面胶粉的硫化胶其物理性能优于添加60目常温法胎面胶粉的硫化胶。

## 参考文献

- 1 范仁德. 废旧橡胶的综合利用技术. 北京:化学工业出版社,1989. 109
- 2 乌克兰科学院低温物理工程研究所技术交流资料. 青岛,1992
- 3 Murtland W O. Current trends in scrap rubber recycling. *Elastmerics*,1981,133(1):13
- 4 . .D . 含硫化胶粉胶料的性能及应用. 江皖兰译. *橡胶工业*,1995,42(2):101
- 5 张炳词,程源. 胶粉的制造方法. *橡胶工业*,1993,40(9):571
- 6 李洪烈,李永波. 利用废胶粉改善沥青路面性能的研究. *橡胶工业*,1995,42(5):274

收稿日期 1997-09-24

## Morphological Structure of Ground Rubber and Its Application to Tread Compound

Zhang Ping, Yang Huaqin, Zhu Wenhua, Ma Zhao, Zhao Jinyi and Zhao Shugao

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

**Abstract** The effect of the type, particle size and loading level of ground rubber on the processibility and physical properties of tread compound was investigated based on the morphological structures of RT ground rubber particle and freeze ground rubber particle. The results showed that the processibility of tread compound improved with the addition of ground rubber; the physical properties of vulcanizate decreased slightly as the loading level of ground rubber increased; the low loading level of ground rubber (up to 10 phr) didn't have significant effect on the physical properties of vulcanizate; and the freeze ground rubber was better than RT ground rubber in terms of the physical properties.

**Keywords** ground rubber, tread compound, recycle

### “双钱”“回力”获质量体系认证证书

我国最大的轮胎企业——上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司近日顺利通过 GB/T 19001 idt ISO 9001 质量体系认证,成为目前上海市取得质量体系整体认证证书的最大一家企业。这标志着该公司生产的“双钱”、“回力”两种品牌轮胎的质量管理在与国际接轨的道路上又迈出了坚实的一步。

“双钱”、“回力”是我国轮胎产品中历史最悠久的老品牌,目前在国内市场的占有率排名第一。自90年代以来,生产这两种名牌轮胎的上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司积极推行“质量是企业永恒的主题”的质量方

针,借鉴国际先进管理经验,在产品开发、生产、销售和售后服务全过程中全面贯彻 GB/T 19001 idt ISO 9000 族标准。经过多年的努力,该公司已对照标准建立起较完整的质量体系并使之有效运行,从而保证了名牌的品质。

上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司在积极贯彻实施国务院颁发的《质量振兴纲要》、提高产品质量的过程中,销售额也逐年上升,目前年销售额突破40亿元,出口创汇7500万美元,在世界轮胎行业50强(以销售额计)中名列第14位。

(本刊讯)