

环保高强度再生胶在轻型载重子午线轮胎硬三角胶中的应用

崔雪静, 汪 燕, 邱海强, 于海洋, 孙世悦, 徐 旗, 李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要: 研究环保高强度再生胶在轻型载重子午线轮胎硬三角胶中的应用。结果表明: 与未添加环保高强度再生胶的胶料相比, 加入10份环保高强度再生胶胶料的硫化特性和物理性能基本无变化; 胶料中湾区氢含量符合欧盟标准要求; 成品轮胎的高速性能和老化前后耐久性能均符合企业标准要求; 胶料成本降低约 $0.25 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$, 具有一定的经济效益。

关键词: 环保高强度再生胶; 轻型载重子午线轮胎; 硬三角胶; 硫化特性; 物理性能; 成品轮胎性能

中图分类号: TQ336.1; TQ335

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)12-0729-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.12.0729



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废旧轮胎再生胶在轮胎配方中的生产应用已有多年历史, 由于再生胶的异味、杂质、产品稳定性及环保问题, 其应用一直受到限制。

近年来, 在循环经济、碳中和、碳减排大背景下, 国家政策推动了再生胶企业升级转型, 通过技术创新, 大力发展环保型再生胶, 再生胶生产过程更加环保清洁, 产品质量得到提升, 化学成分指标符合欧美等发达国家相关法规要求^[1-4]。环保高强度再生胶的使用为企业和社会都带来了一定的效益, 其应用在轮胎行业内掀起了一轮新高潮^[5-8]。

本工作研究环保高强度再生胶在轻型载重子午线轮胎硬三角胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 丁苯橡胶(SBR) 1502、炭黑N330、炭黑N375、补强树脂205和环保高强度再生胶, 国内厂家产品。

1.2 配方

生产配方(用量/份): NR和SBR 100, 炭黑N330和N375 65, 操作油 8, 活性剂 6, 补强树脂 10, 不溶性硫黄 4.5, 促进剂 2.1, 其他

作者简介: 崔雪静(1988—), 女, 山东临清人, 浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方设计开发工作。

E-mail: xjcui@prinxchengshan.com

3.2。

试验配方1[#]—3[#]中分别加入5, 10, 15份环保高强度再生胶, 其余组分及用量同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5×(10-118)型密炼机和XK-160S型开炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品; GK400型和GK270型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; V502H-18X型平板硫化机, 美国WASBASHMPI公司产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Instron 3365型拉力试验机, 英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司产品; VR-7130型动态热机械分析(DMA)仪, 日本株式会社上岛制作所产品。

1.4 混炼工艺

小配合试验采用2段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行, 二段混炼在开炼机上进行。

一段混炼工艺为: NR、SBR和环保高强度再生胶(压砷压力为 0.5MPa , 转子转速为 $70 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 压压砷(15 s) → 炭黑、补强树脂、活性剂和操作油等(转子转速为 $55 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 压压砷(30 s) → 提压砷 → 压压砷(20 s) → 提压砷 → 压压砷 → 160℃ 排胶。

二段混炼工艺为: 一段混炼胶 → 硫黄和促进剂 → 左右割刀各3次, 薄通6次 → 4mm 辊距下片, 停

放待用。

大配合试验混炼分2段进行。一段混炼在GK400型密炼机中进行,二段混炼在GK270型密炼机中进行。

一段混炼工艺为:NR、SBR、环保高强度再生胶、炭黑、补强树脂、活性剂等(压砷压力为0.4 MPa,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砷(20 s)→操作油(转子转速降为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砷(15 s)→提压砷→压压砷→ $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。

二段混炼工艺为:一段混炼胶、不溶性硫黄、促进剂等(压砷压力为0.35 MPa,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)→压压砷(25 s)→提压砷(5 s)→压压砷(20 s)→提压砷(5 s)→压压砷→ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。

1.5 性能测试

胶料的各项性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

环保高强度再生胶的理化性能见表1。

表1 环保高强度再生胶的理化性能

项 目	实测值	企业标准	参考依据
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.162	≤ 1.22	GB/T 533
灰分质量分数/%	7.17	≤ 10	GB/T 4498.1
丙酮抽出物质量分数/%	13.29	≤ 20	GB/T 3516
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	62	35~65	GB/T 1232.1
拉伸强度/MPa	11.1	≥ 10	GB/T 13460
拉断伸长率/%	344	≥ 330	GB/T 13460

从表1可以看出,环保高强度再生胶的各项理化性能均达到指标要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表2。

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的焦烧时间、硫化速度和回弹值基本无变化;1[#]和2[#]试验配方胶料的整体性能相差不大;3[#]试验配方中高强度再生胶用量较大,胶料的 $F_{\text{max}}-F_{\text{L}}$ 、硬度和定伸应力较小,这可能与环保高强度再生胶消耗了部分硫化剂有关。

2.3 大配合试验

综合考虑小配合试验结果,选择2[#]试验配方进行大配合试验。

表2 小配合试验结果

项 目	生产配方	试验配方编号		
		1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	46	42	42	42
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	13.9	13.2	14.1	13.4
硫化仪数据(161 $^{\circ}\text{C}$)				
F_{L} /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	1.82	1.77	1.73	1.72
F_{max} /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	24.46	23.39	23.78	22.57
$F_{\text{max}}-F_{\text{L}}$ /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	22.64	21.62	22.05	20.85
t_{30} /min	1.88	1.94	1.93	1.91
t_{90} /min	3.18	3.24	3.21	3.21
t_{95} /min	7.95	7.95	7.8	7.78
硫化胶性能 ¹⁾				
邵尔A型硬度/度	86	86	86	85
100%定伸应力/MPa	5.2	5.1	5.1	4.8
300%定伸应力/MPa	15.9	16.0	15.8	15.4
拉伸强度/MPa	17.8	18.0	18.0	17.5
拉断伸长率/%	326	342	377	384
回弹值/%	37	36	36	37
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	39	41	38	42

注:1)硫化条件为161 $^{\circ}\text{C}\times 20\text{ min}$ 。

2.3.1 环保性能

根据欧盟2005/69/EC指令,轮胎中多环芳烃产生的湾区氢(H_{Bay})质量分数应不大于0.35%^[9-10]。对高强度再生胶和2[#]试验配方硫化胶分别进行核磁共振测试, H_{Bay} 质量分数分别为0.23%和0.21%,均符合欧盟标准要求。

2.3.2 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性见表3。

表3 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	生产配方	2 [#] 试验配方
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	60	61
门尼焦烧时间 t_5 (127 $^{\circ}\text{C}$)/min	11.7	11.8
硫化仪数据(161 $^{\circ}\text{C}$)		
F_{L} /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	1.96	1.89
F_{max} /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	27.45	27.25
$F_{\text{max}}-F_{\text{L}}$ /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	25.49	25.36
t_{30} /min	1.69	1.70
t_{90} /min	2.64	2.63
t_{95} /min	6.34	6.24

从表3可以看出,与生产配方胶料相比,2[#]试验配方胶料的门尼粘度、焦烧时间和交联密度相当,表明加入10份环保高强度再生胶对胶料的硫化特性几乎无影响。

2.3.3 物理性能

大配合试验胶料的物理性能见表4。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,2[#]试验

表4 大配合试验胶料的物理性能		
项 目	生产配方	2 [#] 试验配方
邵尔A型硬度/度	86	86
100%定伸应力/MPa	6.0	5.9
300%定伸应力/MPa	—	17.8
拉伸强度/MPa	17.1	18.9
拉断伸长率/%	273	335
回弹值/%	43	41
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	41
50℃×72 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	90	90
50%定伸应力/MPa	6.0	6.0
拉伸强度/MPa	10.7	11.2
拉断伸长率/%	98	106
回弹值/%	44	43
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	25

注:同表2。

配方胶料的拉伸强度和拉断伸长率分别增大约10%和22%,硬度、100%定伸应力和回弹值相当,表明加入10份环保高强度再生胶对胶料的物理性能无明显影响。

2.3.4 动态性能

大配合试验胶料的动态性能见表5。

表5 大配合试验胶料的动态性能		
项 目	生产配方	2 [#] 试验配方
玻璃化温度/℃	-43.8	-43.9
25℃储能模量/MPa	90.03	90.88
60℃时的损耗因子	0.089	0.089

从表5可以看出,加入10份环保高强度再生胶对胶料的动态性能无明显影响。

2.3.5 挤出性能

大配合试验硬三角胶的挤出外观如图1所示。

从图1可以看出,生产配方硬三角胶挤出表面光滑,2[#]试验配方硬三角胶挤出表面略显粗糙,有肉眼可见小胶粒,这与环保高强度再生胶中含有少量未脱硫的胶粒有关。两种配方半部件的粘合性能相当,成型无异常。

2.3.6 成品轮胎性能

分别采用生产配方和2[#]试验配方胶料试制185R15LT 103/102R 8PR轮胎,并对成品轮胎的高速性能和老化前后耐久性能进行测试,结果如表6所示。

从表6可以看出,在轻型载重子午线轮胎硬三

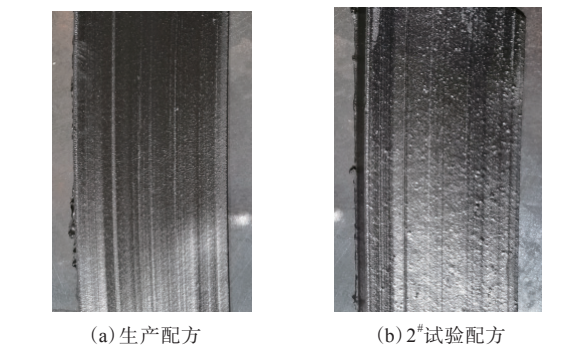


图1 大配合试验硬三角胶的挤出外观

表6 成品轮胎性能			
项 目	生产配方	2 [#] 试验配方	企业标准
高速性能			
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	220	230	≥190
最高速度行驶时间/min	25	4	30
试验结束时轮胎状况	胎圈爆破	胎圈爆破	
耐久性能			
累计行驶时间/h	84.82	87.27	≥40
试验结束时轮胎状况	胎圈爆破	胎圈爆破	
轮胎老化后的耐久性能 ¹⁾			
累计行驶时间/h	40	40	≥34
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏	

注:1) 老化条件为在50%氮气和50%氧气气氛下老化35 d。

角胶中添加10份环保高强度再生胶,对成品轮胎的高速性能和耐久性能均无明显影响。

2.4 成本分析

高强度再生胶作为一种可循环材料,应用于轮胎中不仅可以降低轮胎的碳排放,且价格低廉。在硬三角胶配方中添加10份环保高强度再生胶后,胶料成本降低约0.25元·kg⁻¹,可降低轮胎的生产成本,具有一定的经济和社会效益。

3 结论

在轻型载重子午线轮胎硬三角胶配方中添加10份环保高强度再生胶,对胶料的硫化特性和物理性能无明显影响;胶料中H_{Bay}含量符合欧盟标准要求,成品轮胎的高速性能和老化前后耐久性能均符合企业标准要求;胶料成本降低约0.25元·kg⁻¹,具有一定的经济效益和社会效益。

参考文献:

[1] 王晓初,江必有,聂晓梅. 中国废旧轮胎循环利用前景与建议[J]. 橡塑技术与装备,2022,48(8):5-8.

- [2] 田晓龙,郭磊,王孔烁,等.废旧轮胎循环与资源化利用发展现状[J].中国材料进展,2022,41(1):22-29.
- [3] 钱寒东.高强度环保再生胶在轮胎中的应用探讨[J].世界橡胶工业,2017,44(5):1-6.
- [4] 徐世传.改性技术在轮胎再生胶中的应用[J].中国橡胶,2019,35(4):46-52.
- [5] 朱懿.环保NR再生胶在低速车胎中的应用[D].杭州:浙江工业大学,2018.
- [6] 王雅婕.废天然乳胶制品的环保再生及其再生胶性能研究[D].海口:海南大学,2016.
- [7] 王艳秋,祝木伟,王骏发,等.环保再生胶中高关注物质SVHC检测方法的选择和分析检测[J].广东化工,2015,42(23):213-214.
- [8] 王艳秋,周立雪,谢德伦,等.环保型高强度再生胶微波辐射工艺的研究[J].应用化工,2012,41(12):2085-2087,2090.
- [9] 中国国家标准化管理委员会.硫化橡胶多环芳烃含量的测定:GB/T 29614—2013[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [10] MILIEU LTD. Implementation and enforcement of restrictions under title VIII and annex XVII to REACH in the member states, final report[Z]. Germany: European Commission, Directorate General Enterprise and Industry, 2012.

收稿日期:2023-07-16

Application of Environmentally Friendly High Strength Recycled Rubber in Hard Apex of Light Truck and Bus Radial Tire

CUI Xuejing, WANG Yan, QIU Haiqiang, YU Haiyang, SUN Shiyue, XU Qi, LI Chongbing

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Rongcheng 264300, China]

Abstract: The application of environmentally friendly high strength recycled rubber in the hard apex of light truck and bus radial tires was studied. The results showed that, compared with the compound without adding environmentally friendly high strength recycled rubber, the curing characteristics and physical properties of the compound adding 10 phr of environmentally friendly high strength recycled rubber were basically unchanged. The HBay content of the compound met the requirements of EU standards. The high speed performance and durability of the finished tire before and after aging met the requirements of enterprise standards. The cost of the compound per kilogram was reduced by about 0.25 yuan, which had certain economic benefits.

Key words: environmentally friendly high strength recycled rubber; light truck and bus radial tire; hard apex; curing characteristic; physical property; finished tire performance

纳米复合湿法母胶技术国际领先

日前,由青岛黑猫新材料研究院有限公司和北京化工大学共同完成的“高性能炭黑/天然橡胶纳米复合湿法母胶关键技术开发”项目通过了由中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定。鉴定委员会一致认为,该技术具有自主知识产权,居国际领先水平,建议加大推广应用力度。

开发乳液复合技术制备高性能湿法母胶的目的是提高纳米尺度的炭黑在橡胶中的分散度,并起到调控界面作用。北京化工大学先进弹性体材料研究中心持续开展液相纳米复合技术攻关,在基础研究和材料设计与开发上取得一系列成果。青岛黑猫新材料研究院有限公司自2018年开始与

北京化工大学进行联合攻关,在山东玲珑轮胎股份有限公司的支持下,开发了一种独特的纳米炭黑-天然胶乳体系的共絮凝-脱水-干燥技术,并在过程中进行了界面调控、网络结构优化、门尼粘度调控,同时开发了相关装备与工艺,实现了高分散的炭黑/天然橡胶纳米复合湿法母胶高效、低污、低损制备,建成了规模化连续生产示范线。

此外,联合攻关团队还与下游用户一起,设计和开发了应用配方和工艺,具有低混炼能耗、高强度、低损耗因子和低生热优势,在轮胎和减隔振制品等领域得到推广应用。该技术共获授权专利8项,公开发明专利5项。

(摘自《中国化工报》,2023-11-10)