

丁苯橡胶/轮胎再生橡胶用量比对农业轮胎胎面胶性能的影响

苗 非¹,徐云慧^{1,2*},孙 鹏¹,宋帅帅¹,杨 慧¹,陈忠生³

(1. 徐州工业职业技术学院,江苏 徐州 221140;2. 中国矿业大学,江苏 徐州 221116;3. 徐州徐轮橡胶有限公司,江苏 徐州 221005)

摘要:研究丁苯橡胶(SBR)/轮胎再生橡胶(TRR)用量比对农业轮胎胎面胶性能的影响。结果表明:SBR和TRR总用量为80份或SBR用量为50份时,随着TRR用量增大,混炼胶的硫化速率增大,硫化胶的耐臭氧老化性能提高;SBR/TRR用量比为30/50,20/60和10/70时,炭黑在胶料中的分散性较好;SBR/TRR用量比为10/70时,硫化胶的压缩生热较低;SBR/TRR用量比为10/70和50/0时,硫化胶的耐热氧化性能较好;SBR/TRR用量比为10/70时,胶料的综合性能较好。

关键词:轮胎再生橡胶;丁苯橡胶;农业轮胎;胎面胶;耐热氧化性能;耐臭氧老化性能

中图分类号:TQ335;TQ333.1 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2017)01-28-04

轮胎再生橡胶(TRR)行业在我国废旧橡胶综合利用中已成为主力军,我国把TRR列为继天然橡胶(NR)和合成橡胶[最大用量的合成橡胶为丁苯橡胶(SBR)]之后的第三大橡胶资源。全球每年报废轮胎超过15亿条,国内每年产生2.33亿条废旧轮胎,若将其废弃,不仅是对资源的巨大浪费,而且还会对环境造成严重的污染,因此研究TRR的生产和使用尤其重要^[1]。

相对载重轮胎,农业轮胎行驶速度慢,承载量小,工作环境相对较差,所以农业轮胎的耐磨性能和高速性能要求低,但抗刺扎性能和抗撕裂性能要求高。在农业轮胎胎面胶中SBR用量较大(20~50份),价格较高,而TRR综合性能较好,可有效改善胶料的挤出和压延性能,且价格较低^[2-3]。为提高农业轮胎的使用性能,降低生产成本,提高TRR的利用率,减少污染,本工作研究SBR/TRR并用比对农业轮胎胎面胶性能的影响。

基金项目:江苏省高校品牌专业建设工程一期项目(PPZY2015B181);徐州市丁苯橡胶/轮胎再生橡胶共混改性及在非公路型轮胎中应用的研究课题(KC15SM038);徐州工业职业技术学院丁苯橡胶/轮胎再生橡胶共混改性及在农业轮胎中应用的研究课题(XGY201405)

作者简介:苗非(1994—),男,山东曹县人,徐州工业职业技术学院材料工程学院学生,主要从事橡胶工程技术、环境友好高分子技术的研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 原材料

NR,SCR20,新远大橡(泰国)有限公司产品;SBR,牌号1502,中国石油天然气有限责任公司产品;BR,牌号9000,苏州宝禧化工有限公司产品;TRR(物理性能见表1),衡水金都橡胶化工有限公司产品;炭黑N220,河北大光明实业集团巨无霸炭黑有限公司产品;硬脂酸和防护蜡,中国石化南京化学工业有限公司产品;防老剂RD和芳烃油,中国石化兰州化学工业公司产品;氧化锌、防老剂4020和均匀分散剂MS,上海智孚化工科技有限公司产品;防老剂BLE和促进剂NOBS,上海成锦化工有限公司产品;硫黄,浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品;抗热氧剂RF,安徽固邦化工有限公司产品。

表1 TRR的物理性能

项 目	硫化时间(145℃)/s		
	600	900	1 200
100%定伸应力/MPa	2.53	2.67	2.91
300%定伸应力/MPa	7.82	8.21	8.86
拉伸强度/MPa	9.87	10.47	9.79
拉伸伸长率/%	394	411	352
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	48	43

注:按GB/T 13460—2008《再生橡胶》测试,试验配方为TRR 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 0.33,硫黄 1.18,促进剂NOBS 0.8。

1.2 配方

试验配方如表2所示。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,无锡市第一橡塑机械

有限公司产品;YxE-25D型平板硫化机,上海西玛伟力橡塑机械有限公司产品;NW-97型门尼粘度仪、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-505-C8D型炭黑分散仪、GT-AI-7000-GD型高低温拉力试

表2 试验配方 份

组 分	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
SBR	50	40	30	20	10	0	50	50	50
TRR	30	40	50	60	70	80	20	10	0

注:配方其他组分和用量为NR 30,BR 20,炭黑N220 60,氧化锌 4,硬脂酸 3,防老剂BLE 0.6,防老剂RD 1,防老剂4020 2,防护蜡 2.5,芳烃油 11,抗热氧剂RF 1.5,均匀分散剂MS 1.5,硫黄 2,促进剂NOBS 1.3。

验机、GT-0500型臭氧老化试验机和RH-2000N型压缩生热测定仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;邵氏LX-A型橡胶硬度计和WTB-0.5型冲击弹性仪,江都市真威试验机械有限公司产品;RLH-225型热空气老化箱,南京五合实验设备有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分2段。一段混炼将50份炭黑与SBR和TRR混炼均匀,下片,冷却,停放2~8 h;二段混炼将一段混炼胶先与NR和BR共混,然后加入剩余10份炭黑和小料,最后加入硫黄和促进剂。

1.5 性能测试

门尼粘度按GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定》进行测试;硫化特性按GB/T 16584—1996《用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试;密度按GB/T 533—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶密度的测定》进行测试;邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试;回弹值按GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试;阿克隆磨耗量按GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试;压缩生热试验按GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中升温 and 耐疲劳性能的测定》进行;热氧老化试验按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空

气加速老化和耐热试验》进行;臭氧老化试验按GB/T 7762—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验》进行。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

SBR/TRR用量比对混炼胶门尼粘度的影响如表3所示。从表3可以看出:SBR和TRR总量为80份时,随着TRR用量增大,混炼胶的门尼粘度呈增大趋势;SBR用量为50份时,随着TRR用量增大,混炼胶的门尼粘度增大。

2.2 硫化特性

SBR/TRR用量比对混炼胶硫化特性的影响如表4所示。从表4可以看出,SBR和TRR总量为80份或SBR用量为50份时,随着TRR用量增大,混炼胶的 t_{10} 、 t_{90} 和 t_{100} 呈缩短趋势,即硫化速率呈增大趋势。

2.3 炭黑分散性

SBR/TRR用量比对混炼胶中炭黑分散性的影响如表5所示。从表5可以看出,3[#]—5[#]配方胶料的分散率明显大于其他配方胶料,炭黑分散性较好^[4]。

2.4 物理性能

SBR/TRR用量比对硫化胶物理性能的影响

表3 SBR/TRR用量比对混炼胶门尼粘度的影响

配方编号	门尼粘度 [ML(1+4) 100 ℃]	配方编号	门尼粘度 [ML(1+4) 100 ℃]
1 [#]	43	6 [#]	46
2 [#]	44	7 [#]	41
3 [#]	44	8 [#]	39
4 [#]	44	9 [#]	37
5 [#]	44		

表4 SBR/TRR用量比对混炼胶硫化特性(150 °C)的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
$F_L/(N \cdot m)$	1.24	1.10	1.14	1.26	1.39	1.44	1.31	1.24	1.12
$F_{max}/(N \cdot m)$	8.62	8.43	8.80	8.79	9.13	9.29	8.95	9.11	9.54
t_{10}/min	3.27	3.52	3.73	3.48	2.85	2.60	2.80	3.93	4.25
t_{90}/min	12.82	15.87	16.98	13.80	12.42	9.35	12.08	14.20	16.35
t_{100}/min	30.00	32.63	33.10	32.15	31.72	15.95	31.18	37.35	39.33

表5 SBR/TRR用量比对混炼胶中炭黑分散性的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
分散率 $\times 10^2$	86.53	86.12	86.84	86.75	86.79	86.01	85.81	85.98	86.25
分散等级	4	4	6	6	6	3	2	3	4

如表6所示。从表6可以看出:SBR和TRR总用量量为80份时,随着TRR用量增大,硫化胶的密度、邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈增大趋势,回弹值呈减小趋势;SBR为50份时,随着TRR用量增大,硫化胶的密度、300%定伸应力和撕裂强度呈减小趋势,拉伸强度呈增大趋势,邵尔A型硬度和回弹值变化不大;硫化胶的耐磨性能变化不大;5[#]配方硫化胶的压缩生热较低。

2.5 耐热氧老化性能

SBR/TRR用量比对硫化胶耐热氧老化性能的

影响如表7所示。从表7可以看出:老化后硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率减小,邵尔A型硬度变化不大;5[#]和9[#]配方硫化胶的耐热氧老化性能较好。

2.6 耐臭氧老化性能

耐臭氧老化试验^[4-5]条件见表8,试验6 h后硫化胶试样的裂口情况如图1所示。从图1可以看出,1[#]—6[#]配方硫化胶试样的裂口依次减少,7[#]—9[#]配方硫化胶试样的裂口依次增多,这说明随着TRR用量增大,硫化胶的耐臭氧老化性能提高。

综上可知,TRR替代SBR在农业轮胎胎面胶中应用是可行的,SBR/TRR用量比为10/70时,胶

表6 SBR/TRR用量比对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.169	1.154	1.188	1.169	1.196	1.212	1.139	1.141	1.145
邵尔A型硬度/度	73	73	77	82	85	86	73	72	72
100%定伸应力/MPa	3.06	2.49	2.23	3.51	3.61	4.89	2.31	2.42	2.40
300%定伸应力/MPa	8.99	7.64	6.83	10.24	9.29	13.01	6.96	8.21	9.11
拉伸强度/MPa	14.22	14.65	13.50	14.24	17.48	17.81	14.48	14.72	17.42
拉断伸长率/%	518	519	556	403	527	538	561	493	601
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	43	47	53	54	57	59	68	76	86
回弹值/%	33	35	37	29	27	25	39	41	39
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.15	0.14	0.18	0.17	0.16	0.20	0.16	0.16	0.16
压缩疲劳温升 ¹⁾ /°C	45.4	47.7	45.7	50.5	30.9	47.9	44.1	42.0	43.1

注:1)试验条件:冲程 (5.71 $\pm$ 0.03) mm,负荷 (1.00 $\pm$ 0.03) MPa,温度 55 °C。

表7 SBR/TRR用量比对硫化胶热氧老化性能(100 °C $\times$ 48 h)的影响

项 目	配方编号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔A型硬度/度	78	75	75	85	86	88	76	78	73
邵尔A型硬度变化/度	+1	+2	+2	+3	+1	+3	+3	+3	+1
拉伸强度/MPa	13.39	14.23	13.93	12.98	16.80	16.20	14.14	14.63	17.00
拉伸强度变化率/%	-5.8	-2.9	-3.2	-8.8	-3.9	-9.0	-2.3	-0.6	-2.4
拉断伸长率/%	387	430	460	343	483	476	468	442	544
拉断伸长率变化率/%	-25.3	-17.1	-17.3	-14.9	-8.3	-11.5	-16.6	-10.3	-9.4

表8 耐臭氧老化试验条件

项 目	取 值	项 目	取 值
臭氧体积分数 $\times 10^6$	200 $\pm$ 5	臭氧流速/ (mL $\cdot$ min $^{-1}$)	500
试验温度/ $^{\circ}$ C	40 $\pm$ 2	老化时间/h	6
相对湿度/%	60		
试样伸长率/%	20 $\pm$ 2		

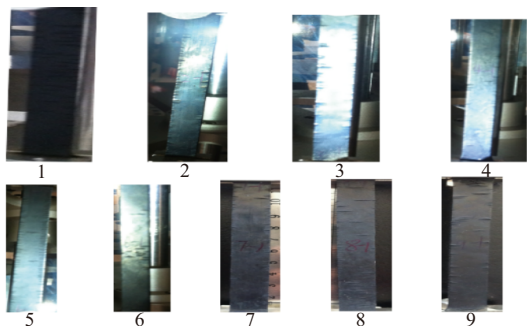
1—9分别对应1 $^{\#}$ —9 $^{\#}$ 配方。

图1 臭氧老化6 h后硫化胶试样的裂口情况
料的综合性能较好。TRR在农业轮胎胎面胶中应用既提高胶料性能,又降低成本,并利于环保。

3 结论

(1) SBR和TRR总量为80份或SBR用量为50份时,随着TRR用量增大,混炼胶的硫化速率增大。

(2) SBR/TRR并用比为30/50,20/60和10/70时,炭黑在胶料中的分散性较好。

(3) SBR和TRR总用量为80份时,随着TRR用

量增大,硫化胶的密度、邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈增大趋势,回弹值呈减小趋势;SBR用量为50份时,随着TRR用量增大,硫化胶的密度、100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度呈减小趋势,拉伸强度呈增大趋势,邵尔A型硬度和回弹值变化不大;硫化胶的耐磨性能变化不大;SBR/TRR并用比为10/70时,硫化胶的压缩生热较小。

(4) SBR/TRR用量比为10/70和50/0时,硫化胶的耐热氧老化性能较好;SBR和TRR总用量为80份或SBR用量为50份时,随着TRR用量增大,硫化胶的耐臭氧老化性能提高。

(5) SBR/TRR用量比为10/70时,胶料的综合性能较好。

参考文献:

- [1] 吴声溪. PP再生胶/轮胎再生胶并用初探[J]. 广东化工, 2010(3): 13-15.
- [2] 王延山, 李永新, 张万清. 再生胶对农业轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2008, 28(3): 162-164.
- [3] 杨罡, 赵西坡, 吴涛, 等. 再生橡胶性能测试与表征方法[J]. 弹性体, 2014, 24(3): 65-70.
- [4] 徐云慧, 佟兰, 韦帮风, 等. 不同防护体系对胎面胶耐臭氧老化性能的影响[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 159-164.
- [5] 翁国文, 聂恒凯. 橡胶物理机械性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 4-5, 9-12.

收稿日期: 2016-11-28

Effect of SBR/Recycled Tire Rubber Blending Ratio on Properties of Agricultural Tire Tread Compound

MIAO Fei¹, XU Yunhui^{1,2}, SUN Peng¹, SONG Shuaishuai¹, YANG Hui¹, CHEN Zhongsheng³

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. Xuzhou Xugong Rubber Co., Ltd, Xuzhou 221005, China)

Abstract: The effect of styrene-butadiene rubber (SBR)/recycled tire rubber (TRR) blending ratio on the properties of tread compound of agricultural tire was studied. The results showed that, with increase of TRR amount, the curing rate of the compound increased and the ozone aging resistance of the vulcanized rubber were improved. When the SBR/TRR blending ratio was 30/50, 20/60 or 10/70, the dispersion of carbon black was good. When the SBR/TRR blending ratio was 10/70, the heat build-up was low. When the SBR/TRR blending ratio was 10/70 or 50/0, the thermo-oxidative aging resistance was good. It was found that the overall performance of the compound was better when the SBR/TRR blending ratio was 10/70.

Key words: recycled tire rubber; styrene-butadiene rubber; agricultural tire; tread compound; thermo-oxidative aging resistance; ozone aging resistance