

混炼工艺对NR/SBR/BR/TRR农业轮胎胎面胶性能的影响

徐云慧^{1,2}, 孙飞¹, 孙鹏¹, 王艳秋¹, 陈忠生³, 韦帮凤³, 王虎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: 研究混炼工艺对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)/轮胎再生橡胶(TRR)农业轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 胶料混炼适合采用两段混炼工艺, 一段混炼为SBR和TRR与部分炭黑混炼, 二段混炼为一段混炼胶与NR、BR、剩余炭黑和其他配合剂混炼; 随着一段混炼炭黑加入量增大, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度呈增大趋势, 一段混炼炭黑加入量较大时硫化胶的拉伸伸长率较高, 耐磨性能较好; 一段混炼加入5/6炭黑的混炼工艺硫化胶的炭黑分散性较好, 拉伸强度和撕裂强度较大, 耐磨性能较好, 生热较低, 耐热氧化和耐臭氧老化性能较好。

关键词: 混炼工艺; 农业轮胎; 胎面胶; 轮胎再生橡胶; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 顺丁橡胶

中图分类号: TQ330.6⁺3; TQ335; TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)02-43-05

我国不仅是橡胶进口大国, 还是废旧橡胶生产大国, 利用废旧橡胶生产再生橡胶, 不仅减少资源浪费, 而且减轻环境污染, 因此再生橡胶的推广应用非常重要。

农业轮胎胎面胶中丁苯橡胶(SBR)用量较大, 可采用轮胎再生橡胶(TRR)有效改善胶料的挤出性能和压延性能, 降低生产成本, 提高废旧橡胶的循环利用率^[1-2]。为扩大TRR的应用, 本课题组对天然橡胶(NR)/SBR/顺丁橡胶(BR)/TRR农业轮胎胎面胶性能的影响因素进行了探讨, 现将混炼工艺对胶料性能影响的研究情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号STR20, 新远大橡胶(泰国)有限公司产品; SBR, 牌号1502, 中国石油吉林石化公司产品; BR, 牌号9000, 苏州宝禧化工有限公司产品; TTR(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

基金项目: 江苏省高校“青蓝工程”资助项目(QLGC-2013-03); 徐州市丁苯橡胶/轮胎再生橡胶共混改性及在非公路轮胎中应用研究课题(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农业轮胎中应用研究课题(XGY201405)

作者简介: 徐云慧(1973—), 女, 山东曹县人, 徐州工业职业技术学院副教授, 中国矿业大学在职博士生, 主要从事橡胶工程技术和环境友好高分子技术的研究工作。

表1 TTR的物理性能

项 目	硫化时间(145℃)/min		
	10	15	20
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, 胶料配方为TRR

100, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 0.33, 硫黄 1.17, 促进剂NOBS 0.8。

黑有限公司产品; 芳烃油和防老剂RD, 中国石油兰州化学工业公司产品; 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; 防护蜡, 中国石化南京化学工业有限公司产品; 抗热氧剂RF, 安徽固邦化工有限公司产品; 硫黄, 浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 23, SBR1502 39, BR9000 15, TTR 23, 炭黑N220 46, 氧化锌 3, 硬脂酸 2.3, 芳烃油 8.5, 防老剂BLE 0.5, 防老剂RD 0.8, 防老剂4020 1.5, 防护蜡 1.9, 抗热氧剂RF 1.2, 均匀分散剂MS 1.2, 硫黄 1.5, 促进剂NOBS 1。

1.3 主要设备与仪器

XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公

司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;NW-97型门尼粘度仪、GT-M2000-A型无转子硫化仪、XS365M型密度测试仪、GT-AI-7000-GD型高低温拉力试验机、GT-0500型臭氧老化试验机、RH-2000N型压缩生热测定仪和GT-505-C8D型炭黑分散仪,高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计和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,南京五和实验设备有限公司产品。

1.4 混炼工艺

经分析^[3-6],确定对以下8种混炼工艺进行试验(胶料混炼均在开炼机上进行)。

(1)混炼工艺1(一段混炼工艺)。将NR, BR, SBR和TRR共混后加入全部炭黑和小料,最后加入硫黄和促进剂NOBS。

(2)混炼工艺2(两段混炼工艺)。一段混炼: SBR与TRR共混,混炼胶下片、冷却、停放;二段混炼:一段混炼胶与NR和BR共混后加入全部炭黑和小料,最后加入硫黄和促进剂NOBS。

(3)混炼工艺3~7(两段混炼工艺)。一段混炼: SBR与TRR共混后分别加入1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6的炭黑,混炼胶下片、冷却、停放;二段混炼:一段混炼胶与NR和BR共混后加入剩余的5/6, 4/6, 3/6, 2/6, 1/6炭黑和小料,最后加入硫黄和促进剂NOBS。

(4)混炼工艺8(两段混炼工艺)。一段混炼: SBR与TRR共混后加入全部炭黑,混炼胶下片、冷却、停放;二段混炼:一段混炼胶与NR和BR共混后加入小料,最后加入硫黄和促进剂NOBS。

1.5 性能测试

门尼粘度按照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》测试;硫化特性按照GB/T 16584—1996《用无转子硫化仪测定硫化特性》测试;密度按照GB/T 533—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶密度的测定》测试;硬度按照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)》测试;回弹值按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》测试;拉伸性能按照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》测试;撕裂强度按照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)》测试;压缩生热试验按照GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定》进行;热氧老化试验按照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;臭氧老化试验按照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 混炼胶性能

2.1.1 门尼粘度

不同混炼工艺混炼胶的门尼粘度如表2所示。从表2可以看出,8种混炼工艺混炼胶的门尼粘度相差不大,说明本试验混炼工艺对混炼胶的工艺性能和充模流动性能影响不大。

2.1.2 硫化特性

不同混炼工艺混炼胶的硫化特性如表3所示。从表3可以看出,8种混炼工艺混炼胶的硫化特性参数差别不大,说明混炼工艺对混炼胶的硫化特性影响不大。

表2 不同混炼工艺混炼胶的门尼粘度

混炼工艺 编号	门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	门尼粘度 [MS(1+4)100℃]
1	86	52
2	83	51
3	84	52
4	85	52
5	83	52
6	85	52
7	84	51
8	85	53

表3 不同混炼工艺混炼胶的硫化特性(150℃)

混炼工艺 编号	F_1 / (N·m)	F_{max} / (N·m)	t_{10} / min	t_{90} / min	t_{100} / min
1	1.08	8.05	3.22	15.30	32.07
2	1.07	8.19	3.00	15.88	32.92
3	1.12	8.20	3.23	15.72	32.20
4	1.22	8.23	3.03	15.25	31.88
5	1.16	8.17	3.30	15.87	32.57
6	1.13	8.16	3.40	14.97	31.47
7	1.09	8.09	3.07	15.45	32.30
8	1.11	8.13	3.40	15.57	32.42

2.2 硫化胶性能

2.2.1 物理性能

不同混炼工艺硫化胶的物理性能如表4所示(硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{100}$)。从表4可以看出,混炼工艺对硫化胶的密度、硬度、100%定伸应力和弹性影响不大;一段混炼工艺硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较小;两段混炼工艺硫化胶的拉伸强度和撕裂强度随着一段混炼的炭黑加入量增大

呈增大趋势,一段混炼的炭黑加入量较大时硫化胶的拉断伸长率较高,耐磨性能较好,混炼工艺3,4和6硫化胶的生热较低。

2.2.2 耐老化性能

2.2.2.1 耐热氧老化性能

不同混炼工艺硫化胶的耐热氧老化性能如表5所示(硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{100}$)。从表5可以看出,混炼工艺1,5,7和8的硫化胶耐热氧老化性能较好。

表4 不同混炼工艺硫化胶的物理性能

项 目	混炼工艺编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.135	1.136	1.129	1.128	1.126	1.127	1.128	1.134
邵尔A型硬度/度	71	71	71	70	69	68	70	70
100%定伸应力/MPa	2.25	2.18	2.36	1.89	1.73	1.94	1.84	2.00
300%定伸应力/MPa	5.50	5.15	6.26	4.59	4.98	4.56	4.70	5.47
拉伸强度/MPa	10.92	12.34	12.21	12.43	13.85	14.87	15.89	15.30
拉断伸长率/%	530	701	612	722	745	819	796	776
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	66	43	47	46	64	67	68	76
回弹值/%	40	42	42	42	41	41	39	39
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.29	0.31	0.30	0.33	0.30	0.30	0.28	0.29
压缩生热 ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	43.2	46.3	39.6	42.4	51.6	42.3	46.9	43.7

注:1) 试验负荷 1 MPa,冲程 4.45 mm,温度 23 $^{\circ}\text{C}$ 。

表5 不同混炼工艺硫化胶热氧老化(100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$)后的性能

项 目	混炼工艺编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
100%定伸应力/MPa	3.64	3.78	3.44	3.51	2.98	3.21	3.13	3.34
300%定伸应力/MPa	8.81	9.16	9.32	8.98	8.35	8.21	8.35	10.07
拉伸强度变化率/%	+4.5	-5.4	-6.9	-4.0	-1.0	-16.6	-1.0	-2.3
拉断伸长率变化率/%	-34.0	-44.8	-35.6	-44.5	-36.3	-41.2	-31.5	-41.1

2.2.2.2 耐臭氧老化性能

不同混炼工艺硫化胶的臭氧老化试验结果如表6和图1所示[试验条件为臭氧浓度 $(200\pm 5)\times 10^{-6}$,臭氧流速 $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,相对湿度 60%,伸长率 $(20\pm 2)\%$,温度 $(40\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$]。从表6和图1可以看出:一段混炼工艺硫化胶的耐臭氧老化性能较差;两段混炼工艺硫化胶的耐臭氧老化性能随着一段混炼的炭黑加入量增大而呈提高趋势。

表6 不同混炼工艺硫化胶臭氧老化试验2.5 h后的裂口情况

混炼工艺编号	裂口情况	混炼工艺编号	裂口情况
1	56个1 mm裂口	5	无裂口
2	23个1 mm裂口	6	无裂口
3	25个1 mm裂口	7	无裂口
4	17个1 mm裂口	8	无裂口

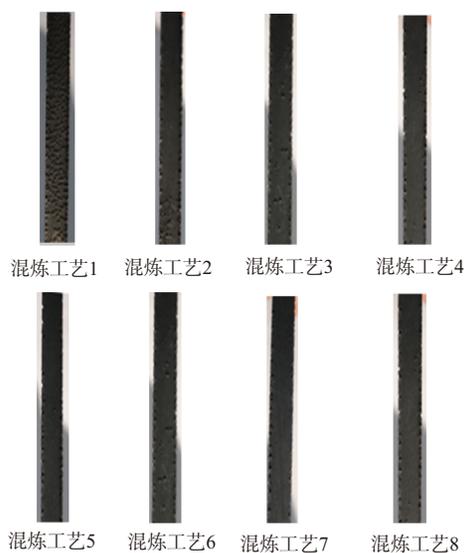


图1 不同混炼工艺硫化胶臭氧老化试验7 h后的照片

2.2.3 炭黑分散性能

不同混炼工艺硫化胶的炭黑分散性能如表7和图2所示。从表7和图2可以看出,混炼工艺7和8

表7 不同混炼工艺硫化胶的炭黑分散情况

混炼工艺 编号	炭黑最大粒径/ nm	炭黑最小粒径/ nm	炭黑分散 等级
1	70.58	16.59	6
2	88.75	17.03	2
3	78.43	16.98	5
4	83.52	16.93	4
5	86.23	17.01	3
6	78.50	16.98	5
7	40.20	16.41	8
8	41.23	16.56	7

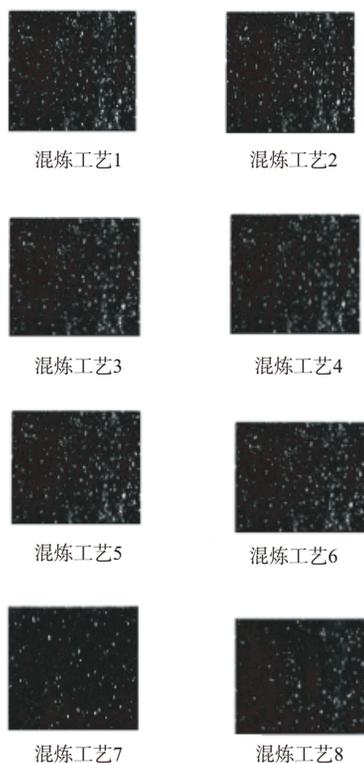


图2 不同工艺硫化胶的炭黑分散仪照片

硫化胶的炭黑分散性较好。

3 结论

混炼工艺对NR/SBR/BR/TRR农业轮胎面胶性能的影响总结如下。

(1) 混炼工艺对胶料的门尼粘度和硫化特性影响不大。

(2) 混炼工艺对硫化胶的密度、硬度、100%定伸应力和弹性影响不大;一段混炼工艺硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较小;两段混炼工艺硫化胶的拉伸强度和撕裂强度随着一段混炼的炭黑加入量增大呈增大趋势,一段混炼的炭黑加入量较大时硫化胶的拉断伸长率较高,耐磨性能较好。

(3) 两段混炼工艺中,一段混炼胶中加入5/6炭黑的硫化胶炭黑分散性最好,拉伸强度和撕裂强度最大,阿克隆磨耗量最小,拉断伸长率较大,压缩生热较低,耐臭氧老化和热氧老化性能较好,综合性能较好。

本工作通过优化混炼工艺,有效改善了TRR用量较大的农业胎面胶性能,这对扩大再生橡胶的应用具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 杨罡,赵西坡,吴涛.再生橡胶性能测试与表征方法[J].弹性体,2014,24(3):65-70.
- [3] 聂恒凯.橡胶通用工艺[M].北京:化学工业出版社,2009:4-9.
- [4] 张兆红,徐云慧,邢立华.炭黑与NR/BR/EPDM共混胶混炼工艺研究[J].弹性体.2011,21(5):60-63.
- [5] 聂恒凯.橡胶材料与配方(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2011:10-15,277-278.
- [6] 赵艳芳,李志君,廖思谦.丁苯橡胶/环氧化天然橡胶共混物力学性能研究[J].华南热带农业大学学报,2002,8(4):5-10.

收稿日期:2016-08-06

Effect of Mixing Process on Properties of NR/SBR/BR/TRR Agriculture Tire Tread

XU Yunhui^{1,2}, SUN Fei¹, SUN Peng¹, WANG Yanqiu¹, CHEN Zhongsheng³, WEI Bangfeng³, WANG Hu³

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Xuzhou Xulun Rubber Co., Ltd, Xuzhou 221005, China)

Abstract: The effect of mixing process on the properties of the blend of natural rubber (NR) /styrene-

butadiene rubber (SBR) /butadiene rubber (BR) /recycled tire rubber (TRR) which was used in tread compound for agriculture tire was studied. The results showed that the two-stage mixing process was suitable for the compound mixing: SBR and TRR were mixed with part of carbon black in the first mixing stage, and at the second stage the mix was compounded with NR, BR and the rest of carbon black and other compounding agents. The tensile strength and tear strength of the vulcanized rubber increased with the increase of the amount of carbon black mixed in the first stage, the elongation at break increased as well and the wear resistance was better. When 5/6 of carbon black was mixed in the first stage, the carbon black dispersion of the vulcanized rubber was better, the tensile strength and tear strength were high, wear resistance was good, heat build-up was low, and thermo-oxidative aging resistance and ozone aging resistance were good.

Key words: mixing process; agricultural tire; tread compound; recycled tire rubber; natural rubber; styrene-butadiene rubber; butadiene rubber

非洲成为我国轮胎企业争相进入的市场

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

据中非贸易研究中心报道,在传统国外市场受挫、国内市场饱和的背景下,非洲成为我国轮胎企业和汽车企业竞相进驻的新市场。

(1) 市场规模。非洲是目前中产阶级快速增长的地区之一,其对全球汽车市场具有积极影响。据分析,非洲汽车市场正迎来前所未有的增长期,预计在未来10~20年,非洲的汽车需求量将翻倍。非洲对轻型货车(载质量不超过6 t)新轮胎的年需求量从2012年至今已经持续超过160万条,而到2027年将增长到270万条。

(2) 发展动力。作为非洲汽车大国,南非已把汽车产业列为拉动经济增长的重要支柱,其目标是到2020年将汽车年产量提升至120万辆;非洲北部部分国家也在通过发展汽车产业来提高本国就业率和促进经济增长。同时,为提高车辆安全性能,加强环境保护,大部分非洲国家近年来出台政策,严格限制不能通过安全测试和环保标准的二手车进口,这也促进了非洲汽车产业的发展。目前已有十多家世界汽车公司在南非建厂生产汽车,北京汽车股份有限公司等我国汽车企业也加紧了在非洲开拓市场的步伐。这些举措都为拉动非洲轮胎工业创造了条件。近期在南非举办的国际轮胎展览会上中国、印度、德国等多个国家的企业参展,而中国轮胎企业数量更是成倍增长。

(3) 市场状态。据分析,就轻型客车而言,非

洲只有南非和阿尔及利亚两个国家有望在2027年前保持年均两位数的增长率,其他国家的增长率远不及这两个国家,但尼日利亚和安哥拉汽车市场近年来逐渐展现出强劲的增长活力。预计到2027年南非和阿尔及利亚这两个国家的汽车年销量均有可能超过50万辆,尼日利亚的汽车年销量将达到26万辆;由于其他国家汽车产量增长迅猛,南非在非洲地区的汽车销量比例将逐渐从2011年的40%下降到2027年的32%。在中型/重型货车和大客车市场方面,非洲各国的差异性不大,但肯尼亚新车市场前景可期,肯尼亚正在成为非洲三大主要汽车市场之一,到2027年肯尼亚汽车销量有望在2012年的基础上增长4倍,肯尼亚将与阿尔及利亚、南非一起成为非洲三大汽车销售国。

(4) 立足南非,辐射非洲。南非是整个非洲市场的桥头堡,与其他非洲国家存在关税同盟关系,我国产品一旦进入南非,我国企业就能以此为跳板打开非洲市场。南非是我国轮胎企业开拓非洲市场的最佳切入点,北京汽车股份有限公司在南非建厂的目地正是如此。目前我国已有一些轮胎企业在南非设立了办事处或贸易公司,还有一些企业全力发展当地的经销商。此外,非洲26个国家已成立“三合一自由贸易区(TFTA)”,该贸易区预计在2017年正式启动,其终极目标是推动商品在其成员国中零关税流动,届时,在南非生产的汽车有望以零关税进入其他25个成员国。对我国汽车和轮胎企业来说,这是一个充满诱惑的机会。

(本刊编辑部)