丁基再生橡胶和改性氯磺化聚乙烯橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用

杨文强

[双钱集团(新疆)昆仑轮胎有限公司,新疆 乌鲁木齐 831400]

摘要:研究丁基再生橡胶和改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用。结果表明:在气密层配方中加入丁基再生橡胶和MCSM,同时微调配方体系,胶料的硫化特性和物理性能相当,气密性提高,工艺性能良好,成品轮胎的耐久性能提高,胶料成本降低。

关键词:溴化丁基橡胶;丁基再生橡胶;改性氯磺化聚乙烯橡胶;全钢载重子午线轮胎;气密层;气密性

中图分类号:TQ333.6;TQ333.92;U463.341^{+}.3/.6 **文章编号**:1006-8171(2021)06-0370-04

文献标志码:A **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.06.0370

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎行业无内胎化的发展趋势,无内胎轮胎需求量增大。溴化丁基橡胶(BIIR)作为无内胎轮胎气密层配方的主要生胶,长期大量依靠进口来满足企业需求,因此,价格相对较高。丁基再生橡胶是以废旧丁基内胎和丁基胶囊为原料制成,具有优良的物理性能。与丁基橡胶(IIR)相比,丁基再生橡胶的耐热和耐老化性能更好,气密性相当,并能与多种橡胶共混[1-4]。在无内胎轮胎气密层中加入丁基再生橡胶,可降低胶料成本,改善挤出半部件工艺通过性能,提高胶料的气密性。

氯磺化聚乙烯橡胶为饱和橡胶,改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯经过氯化或氯磺化反应制成的一种特种橡胶[5-7],具有优异的气密性和耐老化性能[均优于天然橡胶(NR)]及加工性能,用于轮胎气密层中可部分替代BIIR,降低胶料成本。

本工作主要研究丁基再生橡胶和MCSM在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用,以期提高胶料的气密性,降低胶料成本,同时利用再生资源,为轮胎行业绿色可持续发展贡献力量。

作者简介:杨文强(1991—),男,甘肃武威人,双钱集团(新疆)昆仑轮胎有限公司助理工程师,学士,主要从事轮胎配方设计和工艺管理工作。

E-mail:721877145@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国产品;BIIR,牌号2828,山东京博石油化工有限公司产品;MCSM,台州黄岩东海化工有限公司产品;丁基再生橡胶,青岛利飞达化工有限公司产品;炭黑N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;环烷油,新疆金雪驰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 20,BIIR 80,炭黑N660 56,氧化锌 2.96,硬脂酸 1,氧化镁 1.2,环烷油 7,均匀剂RH-100 7,硫黄 0.5,促进剂MBTS 1.5,其他 8。

试验配方:NR 15,MCSM 5,BIIR 80,丁基再生橡胶 11.7,炭黑N660 58,氧化锌 3,硬脂酸 1,氧化镁 1.2,环烷油 7.6,均匀剂RH-100 8,硫黄 0.5,促进剂MBTS 1.5,其他 8。

1.3 主要设备和仪器

F270型和F370型密炼机,大连橡胶塑料机械有限公司产品;YT-KL002A型开炼机,东莞市仪通检测设备有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州顺力橡胶机械有限公司产品;GT-GS-MB型橡胶硬度计和GT-505-CBD型炭黑分散度仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MDR2000型

无转子硫化仪，美国阿尔法科技有限公司产品；401-A型老化试验箱，江都市新真威试验机械有限责任公司产品；Instron3366型拉力机，英斯特朗（上海）试验设备贸易有限公司产品。

1.4　试样制备

1.4.1　小配合试验

胶料在开炼机上混炼，加料顺序为：NR、BIIR、丁基再生橡胶、MCSM→小料→炭黑N660→环烷油→硫黄、促进剂、氧化锌→薄通下片。

1.4.2　大配合试验

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在F370型密炼机中进行，初始转子转速为55 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入NR塑炼胶、BIIR、MCSM、丁基再生橡胶、硬脂酸、均匀剂、增粘树脂、氧化镁、促进剂MBTS→压压砣保持35 s→加入炭黑→压压砣至121 ℃→提压砣→转子转速减小至35 r·min^{-1}，加入环烷油→压压砣→134 ℃提压砣，排胶。二段混炼在F270型密炼机中进行，转子转速为30 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入一段混炼胶、氧化锌、硫黄→压压砣保持35 s→提压砣保持10 s→压压砣至105 ℃，排胶。

1.5　性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2　结果与讨论

2.1　理化分析

丁基再生橡胶和MCSM的理化分析结果分别如表1和2所示。

从表1和2可以看出，丁基再生橡胶和MCSM的各项理化性能均满足企业标准要求。

表1　丁基再生橡胶的理化分析结果

项　目	实测值	指标[1)]
外观	黑褐色胶块	黑褐色胶块
灰分质量分数	0.048	≤0.10
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	34	≤42
加热减量[(80±2) ℃]/%	0.1	≤1.0
密度/(Mg·m^{-3})	1.15	≤1.24
拉伸强度/MPa	8.2	≥6.8
拉断伸长率/%	493	≥460

注：1）企业标准Q/XJ 107002—2020。检验配方为丁基再生橡胶　300 g，氧化锌　8.5 g，硫黄　3.5 g，促进剂MBT　0.8 g，促进剂TMTD　1.7 g，硫化条件为(160±1) ℃×40 min。

表2　MCSM的理化分析结果

项　目	实测值	指标[1)]
外观	白色胶块	白色胶块
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	30	29±4

注：1）企业标准Q/XJ 107002—2020。

2.2　小配合试验

小配合试验结果如表3所示。

表3　小配合试验结果

项　目	试验配方			生产配方		
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	53			54		
门尼焦烧时间(135 ℃)/min						
t_5	10.21			10.13		
t_{35}	25.03			24.13		
硫化仪数据(151 ℃)						
F_L/(dN·m)	1.60			1.55		
F_{max}/(dN·m)	7.63			7.93		
t_{s2}/min	13.29			12.30		
t_{10}/min	3.91			4.12		
t_{30}/min	12.00			11.78		
t_{60}/min	25.20			25.26		
t_{90}/min	44.73			45.78		
t_{100}/min	59.71			59.78		
炭黑分散等级	4.63			4.82		
硫化时间(151 ℃)/min	30	40	60	30	40	60
密度/(Mg·m^{-3})	1.145			1.145		
邵尔A型硬度/度	53	53	54	53	54	53
50%定伸应力/MPa	0.85	0.94	1.10	0.76	0.87	1.01
100%定伸应力/MPa	1.35	1.47	1.77	1.18	1.41	1.65
300%定伸应力/MPa	4.32	4.36	5.12	3.67	4.35	5.11
拉伸强度/MPa	8.33	8.03	8.11	7.68	9.03	8.86
拉断伸长率/%	584	559	496	635	561	510
拉断永久变形/%	16	16	16	16	16	16
撕裂强度/(kN·m^{-1})	40	38	35	40	37	39
屈挠40万次裂口等级	未裂			未裂		
100 ℃×24 h老化后						
邵尔A型硬度/度	56	56		54	56	
50%定伸应力/MPa	1.11	1.23		0.93	0.99	
100%定伸应力/MPa	1.83	2.00		1.62	1.66	
300%定伸应力/MPa	5.28	5.55		5.09	5.08	
拉伸强度/MPa	8.13	7.85		9.08	8.04	
拉断伸长率/%	490	460		531	468	
撕裂强度/(kN·m^{-1})	37	36		39	38	

从表3可以看出：与生产配方胶料相比，试验配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化速度接近，F_{max}略有减小；老化前试验配方硫化胶的物理性能相当，老化后试验配方硫化胶的定伸应力

略有增大，拉伸强度和撕裂强度略有减小。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表4所示。

表4 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]		67			64	
门尼焦烧时间(135 ℃)/min						
t_5		11.57			11.35	
t_{35}		25.28			26.59	
硫化仪数据(151 ℃)						
F_L/(dN·m)		1.70			1.81	
F_{max}/(dN·m)		6.25			6.84	
t_{s2}/min		18.52			14.36	
t_{10}/min		4.35			4.48	
t_{30}/min		12.94			13.23	
t_{60}/min		25.82			26.38	
t_{90}/min		45.42			46.78	
t_{100}/min		59.46			59.59	
炭黑分散等级		6.93			6.75	
硫化时间(151 ℃)/min	30	40	60	30	40	60
密度/(Mg·m^{-3})		1.145			1.145	
邵尔A型硬度/度	50	50	50	51	51	51
50%定伸应力/MPa	0.75	0.83	0.93	0.73	0.80	0.90
100%定伸应力/MPa	1.07	1.23	1.39	1.05	1.16	1.36
300%定伸应力/MPa	2.55	3.03	3.44	2.60	2.96	3.41
拉伸强度/MPa	7.32	8.16	8.54	7.67	8.53	8.96
拉断伸长率/%	805	776	737	812	775	749
拉断永久变形/%	28	28	28	28	28	28
撕裂强度/(kN·m^{-1})	36	39	37	34	36	34
屈挠40万次裂口等级		未裂			未裂	
透气系数×10^{14}/[cm^2·(Pa·s)$^{-1}$]			8.25			8.70
100 ℃×24 h老化后						
邵尔A型硬度/度		51	51		52	52
50%定伸应力/MPa		0.95	0.99		0.95	1.01
100%定伸应力/MPa		1.49	1.57		1.45	1.59
300%定伸应力/MPa		3.71	3.80		3.71	3.93
拉伸强度/MPa		8.04	8.21		8.32	8.32
拉断伸长率/%		663	985		684	644
撕裂强度/(kN·m^{-1})		33	33		33	34

从表4可以看出：与生产配方胶料相比，试验配方胶料的门尼粘度略有增大，门尼焦烧时间相当，F_{max}略有减小，硫化速度略快，这可能是由于丁基再生橡胶对胶料硫化速度的影响；炭黑分散等级相当；老化前后试验配方硫化胶的物理性能接近，气密性提高。

2.4 工艺性能

在对顶式内衬层生产线上生产12R22.5全钢载重子午线轮胎气密层。采用Φ200型冷喂料挤出机，螺杆转速为20.4 r·min^{-1}，气密层生产线速度为10.3 m·min^{-1}，具体温控参数设定见表5。

表5 对顶式内衬层挤出线气密层温控参数 ℃

项 目	实测值	企业标准
螺杆温度	75	75
塑化一段温度	70	70
塑化二段温度	75	75
挤出段温度	80	80
机头温度	80	80
挤出温度	100.8～102.7	≤105
收取温度	29.5～31.0	≤40

从表5可以看出，胶料挤出温度为100.8～102.7 ℃，半成品收取温度为29.5～31.0 ℃。采用试验配方胶料生产的气密层表面黑亮、光滑、无麻面、气泡和熟胶现象(见图1)。

成型工区试验内衬层的接头粘合性能良好，无接头开裂、耐磨胶翘起等异常现象，胎坯在停放过程中无接头开裂现象(见图2)。

图1 挤出试验气密层

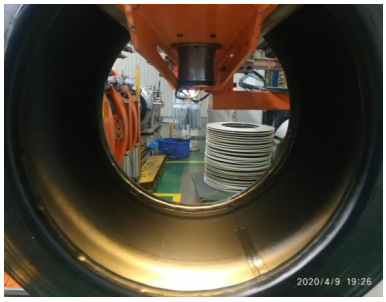

图2 试验胎坯胎里

2.5　成品性能

采用试验配方胶料试制一批12R22.5 18PR全钢载重子午线轮胎，并与正常生产轮胎按照GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行室内耐久性试验。试验条件为：充气压力　930 kPa，标准负荷　3 550 kg，起始速度　70 km·h^{-1}。试验轮胎和生产轮胎的累计行驶时间分别为81.78和77.37 h，试验结束时轮胎损坏形式均为胎冠鼓包。可以看出，试验轮胎的耐久性能比生产轮胎有所提高。

2.6　经济效益分析

在全钢载重子午线轮胎气密层配方中加入丁基再生橡胶和MCSM，胶料成本下降0.3元·kg^{-1}。使用丁基再生橡胶改善了胶料的挤出工艺性能，同时有利于废旧资源的再生利用，减少了资源消耗。

3　结论

在全钢载重子午线轮胎气密层配方中加入丁基再生橡胶和MCSM，同时微调配方体系，胶料的硫化特性和物理性能相当，气密性提高，挤出工艺性能改善，挤出半成品外观气泡减少，成品轮胎的耐久性能提高；同时胶料成本降低，有利于废旧资源的再生利用，有助于实现绿色可持续发展。

参考文献：

[1] 孙洪广，刘毓真，樊建军，等. 丁基再生胶的应用性研究[J]. 特种橡胶制品，2001，22(2)：12-15.
[2] 曹仁伟，尹田雨，赵慧，等. 溴化丁基橡胶对天然橡胶基复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业，2019，66(9)：661-664.
[3] 纪玲慧，李京超，金振涣，等. 溴化丁基橡胶/丁腈橡胶并用胶微观结构及性能研究[J]. 橡胶工业，2018，65(9)：971-974.
[4] 杨魁，李东辉，谭岱云，等. 溴化丁基橡胶/顺丁橡胶/C_5树脂复合阻尼材料的性能研究[J]. 橡胶工业，2020，67(2)：109-113.
[5] 梁星宇. 改性氯磺化聚乙烯橡胶的性能研究[J]. 世界橡胶工业，2010，37(6)：1-3.
[6] 俞旭明，王滕滕. 改性氯磺化聚乙烯橡胶硫化性能研究[J]. 机械传动，2013(8)：46-48.
[7] 亓秀红，王其营. 改性氯磺化聚乙烯橡胶在无内胎轮胎气密层胶中的应用[J]. 轮胎工业，2019，39(7)：418-420.

收稿日期：2021-01-20

Application of Reclaimed Butyl Rubber and MCSM in Inner Liner of Truck and Bus Radial Tire

YANG Wenqiang

[Double Coin Group (Xinjiang) Kunlun Tire Co., Ltd, Urumqi　831400, China]

Abstract: The application of reclaimed butyl rubber and modified chlorosulfonated polyethylene rubber (MCSM) in the inner liner of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding reclaimed butyl rubber and MCSM in the inner liner compound formula, while adjusting the formula system slightly, the curing characteristics and physical properties of the compound were kept unchanged, the air tightness was improved, the processing property was good, the durability of the finished tire was improved, and the compound cost was reduced.

Key words: brominated butyl rubber; recycled butyl rubber; MCSM; truck and bus radial tire; inner liner; air tightness

启事　《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》不向作者收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告，勿信诈骗信息。有任何疑问请及时与编辑部联系。《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》投稿渠道为官方网站http://www.rubbertire.com.cn与http://www.rubbertire.cn，任何其他网上投稿渠道均为假冒。