

丁基再生橡胶的制备及其在轮胎气密层中的应用

王 婷¹, 黄祥洪², 陈 宏¹, 张满刚², 张新军¹, 韩兆群²

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 江苏中宏环保科技有限公司, 江苏 江阴 214400)

摘要: 采用环保型废橡胶复原机制备丁基再生橡胶(R-IIR), 研究R-IIR的基本性能及其与溴化丁基橡胶(BIIR)并用在轮胎气密层中的应用。结果表明: R-IIR的各项性能均达到国家标准要求; 以5~25份R-IIR与BIIR并用, 随着R-IIR并用量的增大, 胶料的粘辊性改善, 加工性能提高, F_L 相差不大, F_{max} 先减小后增大, t_{10} 和 t_{90} 总体延长; 硫化胶的拉伸性能略有下降, 撕裂强度变化不大, 耐热氧化性能和气密性保持良好。

关键词: 丁基再生橡胶; 溴化丁基橡胶; 轮胎; 气密层; 耐热氧化性能; 气密性

中图分类号: TQ333.6; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)08-0491-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.08.0491



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎产量的逐年增大, 气密层胶使用的卤化丁基橡胶用量也日益增大, 且价格不断上涨, 使轮胎的制造成本难以降低。另一方面, 丁基橡胶(IIR)的大量生产和应用, 导致废IIR数量不断增大, 如废IIR内胎、胶囊等, 若不及时处理, 将会造成环境污染^[1-5]。因此, 废IIR的回收利用及其在轮胎和橡胶制品等领域的应用成为研究人员及企业关注的焦点^[6-9]。

废IIR的循环利用方式主要有再生橡胶、胶粉和活化胶粉。丁基再生橡胶(R-IIR)是目前最主要的利用方式, 其再生工艺主要有传统的动态脱硫法、开炼机脱硫再生法以及环保型废橡胶复原再生法等^[10-16]。

传统的动态脱硫法是一种在高温、高压的条件下加入活化剂、脱硫剂等, 可使橡胶再生的生产工艺。在脱硫反应过程中, 物料处于运动状态, 通过动能与热量的传递以及化学助剂的作用, 完成橡胶脱硫。采用此方法得到的产品质量稳定、工艺简单、投资少、再生周期短, 但在脱硫过程中橡胶主链键易氧化、断裂等, 影响再生橡胶的性能, 且二次污染严重, 现已限制使用。

开炼机脱硫再生法是在常温下通过两辊间的机械剪切力及脱硫剂等力-化学作用, 无需加压、加热, 即可制得塑性较高的再生橡胶。该工艺虽然简单易行、投资少, 但自动化程度低、劳动强度大、存在二次污染, 在工业化生产方面有很大的局限性。

环保型废橡胶复原再生法是利用螺杆混炼技术, 使废硫化胶粉在热、剪切、挤压等的综合作用下, 在较短时间内打断橡胶分子的三维网状结构, 从而获得性能较好的再生橡胶。该方法^[17]综合了挤压法、动态法及塑化法等脱硫工艺的的优点, 具有生产连续、时间短、传热好、硫化胶粉氧化程度低等特点, 是一种环保型再生橡胶的生产工艺。此外还有密闭式捏炼机脱硫再生法、超临界二氧化碳流体法等制备R-IIR。

本工作采用环保型废橡胶复原再生法制备R-IIR, 将其与溴化丁基橡胶(BIIR)并用于轮胎气密层胶中, 研究R-IIR/BIIR并用比对胶料各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

废IIR内胎胶粉, 江苏中宏环保科技有限公司产品; BIIR, 牌号2222, 埃克森美孚化工公司产品; SP-1068树脂, 美国圣莱科特公司产品。

作者简介: 王婷(1981—), 女, 山西晋城人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事橡胶原材料的研发及应用工作。

E-mail: wtc8185@163.com

1.2 试验配方

1.2.1 R-IIR硫化配方

R-IIR 100, 氧化锌 2.83, 硫黄 1.17, 促进剂MBT 0.27, 促进剂TMTD 0.57。

1.2.2 轮胎气密层配方

R-IIR/BIIR 100 (R-IIR并用量分别为0, 5, 10, 15, 20和25份), 炭黑N660 60, 芳烃油 10, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, SP-1068树脂 2, 硫黄 0.5, 促进剂MBTS 1.5, 其他 7。

1.3 主要设备和仪器

环保型废橡胶复原机, 江苏中宏环保科技有限公司产品; 1.57 L密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 框式平板硫化机, 浙江和孚橡胶机械厂产品; MV200E型橡胶门尼粘度仪和C2000E型橡胶无转子硫化仪, 北京市友深电子仪器有限公司产品; 5567EH/9976型电子万能材料试验机, 美国Instron公司产品; 邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂产品; QLH-225型换气式老化箱, 北京雅士林实验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 基本配方试样

(1) R-IIR的制备。采用环保型废橡胶复原机, 利用螺杆混炼技术制备R-IIR。具体工艺为: 将废IIR粉投入环保型废橡胶复原机中, 机头挤出压力为1.0~2.0 MPa, 温度为350~380 °C, 利用热、剪切、挤压等综合作用, 经过12 min左右挤出条状胶料, 然后经过精炼、两次过滤后挤出成型, 冷却裁断, 最终得到R-IIR。

(2) R-IIR混炼胶的制备。将R-IIR投入开炼机, 反复做3/4割刀、折叠下片再过辊, 使试样均匀包裹在辊筒上, 然后依次加入促进剂、氧化锌和硫黄, 左右割胶3次, 混炼均匀, 得到混炼胶。

(3) R-IIR硫化胶的制备。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160 °C×40 min。

1.4.2 轮胎气密层配方试样

胶料分两段混炼。一段混炼在密炼机中进行, 转子转速为80 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶/R-IIR (1 min)→炭黑和芳烃油 (2.5 min)→硬脂酸、SP-1068树脂等 (1.5 min)→清扫 (1 min)→排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶、氧

化锌、硫黄、促进剂, 混炼均匀后得到混炼胶。

混炼胶停放16 h后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为160 °C×30 min。

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 R-IIR的基本性能

R-IIR的基本性能如表1所示。

表1 R-IIR的基本性能

项 目	实测值	指标 ¹⁾
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	49	≤70
灰分质量分数	0.087	≤0.10
丙酮抽出物质量分数	0.10	≤0.16
密度/(Mg·m ⁻³)	1.22	≤1.24
拉伸强度/MPa	8.0	≥6.8
拉伸伸长率/%	471	≥460

注: 1) GB/T 13460—2016。

从表1可以看出, R-IIR在脱硫反应过程中, 经过热降解以及螺杆的剪切力和挤压力等作用, 使废IIR硫化胶粉的交联键断裂, 分子链变短, 门尼粘度降低, 在制备过程中尽管没有添加脱硫剂等助剂, 但胶料仍获得较好的塑性及加工性能等, 硫化后能够获得较好的力学性能, 其各项性能均达到国家标准要求。

2.2 R-IIR在轮胎气密层中的应用

2.2.1 门尼粘度和门尼焦烧时间

门尼粘度和门尼焦烧时间主要用来表征胶料的加工性能等。门尼粘度是通过测定门尼粘度计的转子在转动过程中转动力矩的大小来表征胶料的流动性, 反映胶料的加工性能。门尼粘度过大或过小都不利于加工工艺, 粘度过大则胶料不易混炼均匀及挤出加工, 粘度过小则胶料压延、挤出时易粘辊。门尼焦烧时间反映胶料的加工安全性, t_5 越长, 混炼胶的加工安全性越好, 反之越差。

R-IIR/BIIR并用比对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响如表2所示。

从表2可以看出, 随着R-IIR并用量的增大, 胶料的门尼粘度呈小幅上升的趋势, 并用20和25份R-IIR时胶料的门尼粘度相同。由于纯BIIR的门尼粘度较低, 混炼时易粘辊, 加工性能略差。在并用R-IIR后, 尽管胶料的门尼粘度略有增大, 但改

表2 R-IIR/BIIR并用比对胶料门尼粘度和

项 目	门尼焦烧时间的影响					
	R-IIR/BIIR并用比					
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75
门尼粘度[ML(1+ 4) 100 °C]	52	54	55	56	58	58
门尼焦烧时间 (127 °C)/min						
t_5	31	29	26	26	24	22
t_{35}	49	48	47	47	47	48
Δt_{30}	18	19	21	21	23	26

善了胶料的包辊性,更易加工。当R-IIR并用量逐渐增大时,胶料的 t_5 呈现缩短趋势。这是由于R-IIR比IIR的相对分子质量小且不规整,使R-IIR的分子具有较高的活性。R-IIR并用BIIR,对胶料的加工安全性略有影响。

2.2.2 硫化特性

硫化特性能够直观地表征胶料的整个硫化历程。R-IIR/BIIR并用比对胶料硫化特性(160 °C)的影响如表3所示。

从表3可以看出,R-IIR以不同用量与BIIR并用后,胶料的 F_L 相差不大,R-IIR对胶料在硫化诱

表3 R-IIR/BIIR并用比对胶料硫化特性的影响

项 目	R-IIR/BIIR并用比					
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75
$F_L/(N \cdot m)$	1.44	1.49	1.46	1.46	1.47	1.53
$F_{max}/(N \cdot m)$	2.15	1.98	1.97	2.01	2.01	2.21
t_{10}/min	3.77	4.22	4.20	4.07	4.12	4.03
t_{90}/min	16.75	11.85	18.65	22.08	22.10	22.97

导期的流动性影响不大,混炼胶能够充分充模,从而提高产品的合格率。随着R-IIR并用量的增大,胶料的 F_{max} 先减小后增大,表明R-IIR并用20份以下时,硫化胶的交联密度略有减小。对于硫化诱导时间,并用不同用量的R-IIR使胶料的 t_{10} 均有所延长。R-IIR并用量在10份以上时,胶料的 t_{90} 略有延长,R-IIR并用量为15,20和25份时胶料的 t_{90} 相当。R-IIR对胶料硫化特性产生影响是因为在脱硫再生反应中,R-IIR大量活性交联点减少,且残留有硫化剂等,使硫化反应时橡胶与硫化剂的交联不同于纯BIIR。

2.2.3 物理性能

R-IIR/BIIR并用比对硫化胶物理性能的影响如表4所示。

表4 R-IIR/BIIR并用比对硫化胶物理性能的影响

项 目	R-IIR/BIIR并用比					
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75
邵尔A型硬度/度	52	50	53	55	57	57
100%定伸应力/MPa	1.01	1.03	1.06	1.17	1.25	1.29
300%定伸应力/MPa	2.44	2.63	2.81	3.15	3.38	3.47
拉伸强度/MPa	9.56	9.32	9.21	9.33	8.95	8.80
拉断伸长率/%	1 204	1 105	1 096	1 041	968	886
拉断永久变形/%	13	10	15	10	8	13
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	34	35	34	34	34	34

从表4可以看出:随着R-IIR并用量的增大,胶料的硬度总体略有增大,且R-IIR并用量从20份增大到25份时,胶料的硬度一致;胶料的100%和300%定伸应力呈逐渐增大趋势,而拉伸强度和拉断伸长率则呈缓慢减小趋势,撕裂强度相当。当R-IIR并用量在15份以下时,胶料性能明显优于R-IIR并用量在20份以上时的胶料性能。分析可知,R-IIR与BIIR并用后,提高了胶料的刚度,对其制品抵抗撕裂破坏能力基本无影响,但抵抗拉伸破坏的极限能力略有降低。这是因为R-IIR在脱硫再生过程中不仅有交联键S—S的断裂,还存在少量主链C—C键的断裂,导致拉伸性能略有下降。

2.2.4 耐热氧老化性能

硫化胶热氧老化试验是试样在一定温度下放置规定时间后,测定试样的相关性能。通过热氧老化前后硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的变化来综合评价胶料的耐热氧老化性能。

R-IIR/BIIR并用比对胶料耐热氧老化性能的影响如表5所示。

从表5可以看出:老化后各胶料的硬度均有不同程度的增大;R-IIR与BIIR并用后,老化后胶料的拉伸强度比纯BIIR略有提高或保持较好,表明R-IIR有利于并用胶的耐热氧老化性能。其中,5份R-IIR与BIIR并用的胶料老化后的拉伸强度略

表5 R-IIR/BIIR并用比对胶料耐热氧老化性能的影响

项 目	R-IIR/BIIR并用比					
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75
邵尔A型硬度/度	56	54	56	58	59	60
邵尔A型硬度变化/度	+4	+4	+3	+3	+2	+3
拉伸强度/MPa	9.28	9.68	9.19	9.06	8.98	8.81
拉伸强度变化率/%	-2.93	+3.86	-0.22	-2.89	+0.34	+0.11
拉断伸长率/%	1 070	1 017	959	903	875	851
拉断伸长率变化率/%	-11.1	-7.96	-12.5	-13.3	-9.61	-3.95

注:老化条件为100℃×48 h。

有提高,可能是由于在热空气老化过程中,硫化剂继续使橡胶交联,增大了胶料的交联密度。

2.2.5 气密性

硫化胶的透气性是用测量在一定温度和压力状态下气体在橡胶中的透过率来表征。透气率越

小,硫化胶的气密性越好。R-IIR/BIIR并用比对胶料气密性的影响如表6所示。

从表6可以看出,随着R-IIR并用量的增大,硫化胶的透气量和透气率变化不明显,数值均在同一数量级,即胶料的气密性并没有随着R-IIR

表6 R-IIR/BIIR并用比对胶料气密性的影响

项 目	R-IIR/BIIR并用比					
	0/100	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75
透气量 $\times 10^{-4}/[\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}]$	3.14	3.19	3.31	3.39	3.57	3.47
透气率 $\times 10^{-14}/[\text{cm}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}]$	6.99	7.45	7.53	8.13	9.17	8.19

并用量的增大而发生显著变化,胶料依然具有优异的气密性。这是因为尽管R-IIR经过了脱硫降解,主链也发生了部分断裂,但是其主体分子结构与BIIR依然保持一致,主链异丁烯结构并未因脱硫降解而遭破坏,两者之间的相容性较好,这使R-IIR对胶料的气密性影响不大。

3 结论

(1) 废橡胶复原再生法是一种环保无污染的脱硫技术,利用热、剪切、挤压等综合作用,使废橡胶粉脱硫再生,从而获得性能良好的再生橡胶。该方法在生产过程中无废水废气产生,避免了对环境的二次污染;其生产工艺自动化、可控化程度高,产量大,能耗小;应用广泛,可用于多种再生橡胶的生产。

(2) 采用环保型废橡胶复原机制备的R-IIR,具有较好的力学性能,各项性能均满足国家标准要求。

(3) 以5~25份R-IIR与BIIR并用,随着R-IIR并用量的增大,胶料的粘辊性改善,加工性能提高, F_L 相差不大, $F_{\max}$ 先减小后增大, t_{10} 和 t_{90} 总体延长。

(4) 随着R-IIR并用量的增大,胶料的拉伸强度和拉断伸长率总体呈缓慢下降趋势,撕裂强度

基本无影响,耐热氧老化性能和气密性较好。当R-IIR并用量为15份时,胶料的拉伸强度为9.33 MPa,拉断伸长率为1 041%,依然保持良好的力学性能,同时具有优异的气密性。

参考文献:

- [1] 倪海超,陈建军,薛彬彬. 国产溴化丁基橡胶在子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(2):98-101.
- [2] 袁东昌,赵燕明,董晓斌,等. 无内胎轮胎气密层胶配方优化[C]. 第11届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,全国橡胶工业信息中心,2015:290-293.
- [3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2008:47-54.
- [4] 路文秀. 丁基再生胶在无内胎斜交轮胎气密层胶中的应用[J]. 橡胶科技市场,2009,7(9):10-12.
- [5] 魏宝玉. 丁基再生胶在无内胎子午线轮胎气密层中的应用[J]. 橡胶资源利用,2007(5):7-8.
- [6] 杨慧,游长江. 轮胎[M]. 北京:化学工业出版社,2013:133.
- [7] 张善翠,上官德乾. 高填充量丁基再生胶在自行车内胎中的应用[J]. 橡塑资源利用,2005(2):6-8.
- [8] 周一玲,邓志浩. 氯化丁基再生胶生产摩托车丁基内胎工艺探讨[J]. 中国橡胶,2010,26(20):35-36.
- [9] 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.
- [10] 张丽丽,刘自光,花曙太,等. 再生溴化丁基橡胶在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(8):474-475.
- [11] 朱信明,辛振祥,卢灿辉. 再生橡胶——原理·技术·应用[M]. 北

- 京:化学工业出版社,2016:310-320.
- [12] 董诚春. 八种废橡胶环保脱硫装备[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2016(4):37-41.
- [13] 董诚春. 特种再生橡胶的生产工艺及配方[J]. 中国橡胶,2016,32(20):43-48.
- [14] 卢娜,孙鹏,辛振祥. 开炼机再生废丁基橡胶及再生胶性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2017,38(5):80-84.
- [15] 江宽,史金炜,赵为,等. 利用超临界二氧化碳流体脱硫再生丁基橡胶[J]. 合成橡胶工业,2012,35(1):67-72.
- [16] 郭磊,张鲁琦,王晓睿,等. 低温密炼法制备再生橡胶的影响因素[J]. 橡胶工业,2019,66(7):542-546.
- [17] 董诚春. 废橡胶脱硫再生工艺的最新进展[J]. 橡塑资源利用, 2015(1):26-31.

收稿日期:2021-02-20

Preparation of Reclaimed Butyl Rubber and Its Application in Inner Liner of Tire

WANG Ting¹, HUANG Xianghong², CHEN Hong¹, ZHANG Mangang², ZHANG Xinjun¹, HAN Zhaoqun²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Jiangsu Zhonghong Environment Technology Co., Ltd., Jiangyin 214400, China)

Abstract: The reclaimed butyl rubber (R-IIR) was prepared by environmental-friendly waste rubber recovery process, and the basic properties of R-IIR and its application in the inner liner of tire with brominated butyl rubber (BIIR) was studied. The results showed that, the properties of R-IIR met the requirements of national standards. When 5 ~ 25 phr of R-IIR were blended with BIIR, with the dosage of R-IIR increased, the roller adhesion and processability of the compound were improved, the F_L was similar, the F_{max} was decreased at first and then increased, the t_{10} and t_{90} were overall extended. The tensile properties of the vulcanizate decreased slightly with the addition of R-IIR, the tear strength changed little, and the thermo-oxidative aging resistance and air tightness remained good.

Key words: reclaimed butyl rubber; brominated butyl rubber; tire; inner liner; thermo-oxidative aging resistance; air tightness

君乐轮胎与贝卡尔特签订战略合作协议

日前,威海君乐轮胎有限公司(简称君乐轮胎)与贝卡尔特公司举行战略合作签约仪式。君乐轮胎总裁李忠涛、贝卡尔特橡胶增强部亚太区高级副总裁Adam Touhig出席仪式并签署协议。

君乐轮胎成立于2010年,主要从事全钢子午线轮胎的研发、制造和销售。公司的战略目标是打造国内轮胎产业升级版,走可持续发展之路,制造轮胎精品,突出性价比及服务优势,做民族轮胎百年企业,创世界知名品牌。自君乐轮胎投产以来,双方已经在产品、技术服务以及企业管理等方面奠定了良好的合作基础。君乐轮胎坚持走“中高端”的精品路线,致力于靠质量和高附加值服务打造中国“升级版”的轮胎企业。而优质的原材料是质量过硬的前提。君乐轮胎所使用的钢丝帘线

均来自贝卡尔特,并且优先使用贝卡尔特先进的超高强度钢丝帘线产品,可以减小轮胎制造过程中钢丝帘线和胶料的用量。这不仅有效降低了滚动阻力、节省了油耗,还提高了驾驶的舒适性和安全性,也为轮胎性能的进一步提升提供了更大的空间。

贝卡尔特在轮胎钢丝帘线领域拥有近70年的产品开发、生产和应用经验,是新型结构和高强材料的探索者,积极助力和推动中国轮胎产业的发展。

此次,君乐轮胎与贝卡尔特以签署战略合作协议为更高起点,进一步深化和加强在新产品研发、采购、供应链、市场销售等方面的研究与协作,探索轮胎性能的提升,共同为建设一个绿色、安全、环保的可持续发展社会做出积极贡献。

[贝卡尔特管理(上海)有限公司 怀 静]