

专论综述

依靠技术进步坚持内胎丁基化

任蓉蓉 顾棠棣

[上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂 200030]

摘要 内胎胶料从天然橡胶到丁基橡胶,从丁基橡胶到丁基橡胶/丁基再生胶并用,再到丁基橡胶/丁基再生胶/三元乙丙橡胶并用。通过改进配方和工艺,丁基内胎生产的优质、轻量、降耗完全可以实现。

关键词 轮胎,内胎,丁基橡胶,丁基再生胶,三元乙丙橡胶

1 历史的回顾

丁基橡胶内胎的气密性比天然橡胶内胎高8倍以上。过去我厂出口到中东和非洲等地区的双钱牌轮胎,因受当地高温及高速超载等条件的影响,所配装的天然橡胶内胎极易损坏,用户意见很大,以至苏丹等国提出只要我厂的外胎而不要内胎。为了改变这种状况,我厂从1965年开始研制丁基橡胶内胎。经过10多年的研究,我厂研究的丁基橡胶内胎于1979年8月通过化工部技术鉴定,同年11月停止生产天然橡胶内胎,全部转产丁基橡胶内胎,在国内率先实现了内胎生产的丁基化。其后,“丁基橡胶内胎的开发应用”项目获国家科技进步三等奖,“丁基橡胶内胎系列”产品获国家银质奖。由于当时进口的丁基橡胶价格较低(只有 $4000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$),投产以来为国家创造了1100万元的经济效益及巨大的社会效益。

后来,由于丁基橡胶价格猛涨,(进口价由 $4000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 涨到 $17000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$),生产丁基橡胶内胎就亏本,致使许多轮胎厂又恢复生产天然橡胶内胎。我厂也陷入了亏本生产内胎的困境。但考虑到内胎质量会影响到与之配套的外胎质量,我们仍旧坚持生产丁基橡胶内胎。我厂的丁基橡胶内胎生产车间近年内迁至泗泾内胎厂,该厂是一家工方和农方合资企业,实行独立的经济核算。因此,要坚持内胎丁基化,就必须寻求一条依靠技术进步,降低生产成本的道路。根据国内废旧丁

基橡胶资源尚未得到开发利用的状况,我厂与江苏如皋再生胶厂合作,共同开发废丁基橡胶再生,并将其制成适用于丁基内胎生产的丁基再生胶,降低了成本,使内胎生产扭亏为盈。我厂自1990年6月开始掺用24份丁基再生胶至今。每用100t丁基再生胶,就可降低成本70多万元。而且掺用丁基再生胶后内胎的挤出收缩率减小,接头粘性提高。这一利用再生资源生产丁基橡胶内胎的技术于1990年9月通过化工部技术鉴定。1991年12月,“丁基再生胶在内胎中的应用研究”项目获化工部科技进步三等奖。泗泾内胎厂的“高性能JR型内胎系列产品”在“七五”全国星火计划成果博览会上获银奖,1993年还被批准列入上海市火炬计划项目。

2 以科技为先导,狠抓技术储备

众所周知,丁基橡胶内胎具有优良的耐热性、气密性和耐老化等宝贵性能。但是,由于这种橡胶主链结构上的低不饱和度,内胎在使用过程中会出现变软及粘外胎的现象,使用后期内胎尺寸变大,易打褶,尤其是在载重斜交轮胎中,这种现象更为严重。

我厂早在1984年就开始对三元乙丙橡胶应用于内胎进行了试验研究。我们对三元乙丙橡胶的品种进行了选择,从生胶强力、热永久变形等性能方面考虑确定采用第三单体为ENB(乙叉降冰片烯)型的三元乙丙橡胶。试验还证明,丁基橡胶中掺用三元乙丙橡胶

后可增加油和炭黑的用量。此外,由于丁基橡胶老化后会变软,而三元乙丙橡胶老化后变硬,因此二者掺用后可减少粘外胎现象。

1985年11月第1批掺用三元乙丙橡胶的丁基内胎发往海南榆林军港、上海汽车四场等地试验。里程试验结果表明,内胎性能有所改善。

1987年前后,为应用三元乙丙橡胶做了一系列工艺试验,证明掺用三元乙丙橡胶后胶料加工性能大为改善:内胎胎筒挤出速度快,而且表面光滑,强度提高,挤出收缩率小,挤出稳定性好,成品热永久变形小,从而可以减轻内胎使用后期尺寸变大、打褶等现象。为使内胎气密性符合要求,三元乙丙橡胶的掺用量应在5%—20%之间。当时从配方和工艺方面来说都已具备了投产条件,但是由于三元乙丙橡胶价格高于丁基橡胶,虽可采用增加炭黑和油用量的方法,但成本仍不能降低,因此没有投产。

1990年,也就是在丁基再生胶应用于内胎投产的同年,随着三元乙丙橡胶价格下降,在丁基内胎配方中掺用三元乙丙橡胶又被重新提到议事日程上。由于丁基再生胶中含丁基橡胶,因此按比例将三元乙丙橡胶从15份扩大到17份。从1990年10月到1992年底完成了全套配方试验和工艺试验,并写成论文“三元乙丙橡胶在内胎中的应用研究”在1992年全国轮胎技术研讨会上发表,被评为优秀论文(获二等奖),刊于1992年《轮胎工业》第10期。

配方中加入丁基再生胶后,虽扭亏为盈,但利润极微,再并用三元乙丙橡胶后,加上轻量化的措施,才有了一定的经济效益。由于产品质量好,又有了经济效益,因此内胎产量从1993年的180万条提高到1994年的250万条,另外400万条的内胎生产线正在抓紧建设中。

3 编制内胎企业标准,实施内胎轻量化

我国的内胎标准在1987年以前基本上执行前苏联标准,即采用成品双层厚度来控制重量。这种方法在具体执行中带来许多不便,使我国的内胎重量居高不下,模具尺寸有大有小,用户普遍反映在二级保养时内胎胎里打褶现象严重,影响使用寿命。1987年以后,在参照美国联邦规范FSZZ-I-550E—73基础上制订了我国的GB 7036—86充气轮胎丁基内胎标准。该标准在尺寸控制上增加了平叠断面宽度下限、平叠外周长下限及重量下限,但是仍保留了双层厚度。尽管此标准比过去的标准进了一大步,但是仍存在相互矛盾的地方,即重量下限和双层厚度不可能同时执行,如以9.00—20为例,其重量仍在3400g左右。标准的第2次修订是在1989年,并发布了国家标准GB7036—89。在此标准中把天然橡胶和丁基橡胶及丁基橡胶并用胶列在了一个标准中,并且取消了双层厚度的控制,使内胎重量有所下降。制订标准时,因为考虑到我国实情,即大多数厂家仍在用天然橡胶生产内胎,因此把两种不同性能的胶料混在一个标准中。这样就限制了丁基橡胶和丁基橡胶并用胶内胎优点的发挥。在执行时感觉此标准中的重量下限对丁基橡胶和丁基橡胶并用胶来说仍然显得过大。我们分析了美国联邦规范FSZZ-I-550E—73,认为此规范作为一种商业标准,应该是最低标准。这个标准的主要核心是有效厚度,即最薄处厚度,而不是内胎重量。试验证明,丁基橡胶100份加入丁基再生胶24份,与不用丁基再生胶的配方相比,可使挤出长度收缩率降低31%。丁基橡胶/三元乙丙橡胶/丁基再生胶(83/17/24)与丁基橡胶/丁基再生胶(100/24)配方相比,挤出长度收缩率降低40%。

由此可见,随着内胎挤出长度收缩率的降低,内胎挤出厚度的均匀性提高。只要我们

将国标所规定的内胎最薄点允许厚度为平均厚度的 65% 提高到 75%，并配以严格的工艺管理，则内胎最薄处厚度仍能保证大于国家标准的最小厚度。以 9.00—20 为例，如平均厚度为 2.2mm，则最小允许厚度为 $2.2 \times 0.65 = 1.43(\text{mm})$ ，而双钱牌内胎在生产控制中最小允许厚度则大大高于 65%。在此基础上，如下限重量减轻 10%，则平均厚度为 2mm，如最小允许厚度控制在 75% 以上，则为 $2 \times 0.75 = 1.5(\text{mm})$ 。这说明只要控制好最小允许厚度，减轻下限重量 10% 是可行的。

从国外样品分析，米西林 9.00—20 重量

为 2600g，韩国样品重量为 2400g，这说明只要均匀度控制好，突破国标中规定的重量下限，对使用质量是没有影响的。于是在此基础上制订了企业标准。

从 1992 年 12 月起，我们连续对轻量化内胎进行工艺试验，积累数据。由于控制了均匀性，重量公差可以缩小至 $\pm 50\text{g}$ 的范围。1993 年 1 月制订的企业标准 Q/GHXA-13—93 见表 1 (内胎轻量化前后重量对比)。1993 年 3 月轻量化内胎全面投产，1993 年 4 月上海橡胶制品质量监督站对泗泾内胎抽样检测，产品全部合格。

表 1 内胎轻量化前后重量对比 g

规格	标准(不少于)			施工标准			实际重量	
	国标	企标	减轻量	原施工表	新施工表	减轻量	减轻前	减轻后
	GB 7036—89	Q/GHXA-13—93		重量	重量		重量	重量
14.00—20	6800	5700	1100	7000±150	6000±100	1000	6882	5952
13.00—20	5800	4900	800	—	—	—	—	—
12.00—24	5500	4800	700	5940±150	5000±100	940	5969	4979
12.00—20	4500	3900	600	4800±150	4050±80	750	4895	4083
11.00—20	3980	3650	330	4200±150	3850±80	350	4202	3780
10.00—20	3700	3250	450	4000±150	3500±80	500	3999	3528
9.00—20	3150	2800	350	3260±80	2900±50	360	3309	2889
8.25—20	2950	2300	650	2700±80	2500±50	200	2713	2518
7.50—20	2210	1900	310	2300±60	2200±50	100	2343	2516
7.00—20	1750	1700	50	2100±60	2000±50	100	2178	2016
7.50—16	1850	1600	250	2000±60	1800±50	200	1956	1771
7.00—16	1580	1450	160	1660±60	1550±50	110	1661	1532
6.50—16	1310	1310	—	1560±60	1400±50	160	1615	1430
13—20	—	5700	—	700±150	6000±100	1000	7055	—

度在配方中添加 4 份 C₅ 石油树脂。

4 相应的工艺技术措施

在生产中，由于内胎重量减轻后对工艺和操作的要求相对较高，要保证最小允许厚度在平均厚度的 75% 以上，则要加强返回料搭用比例和过滤、挤出这几道工序的控制。因为只有成型尺寸稳定，没有杂质，才能保证接头质量，使成品无砂眼、无慢漏气。此外，还要有相应的措施来防止折薄、接头压伤等毛病。我们采取的工艺技术措施主要有：

(1) 掺用三元乙丙橡胶后，为提高接头强

(2) 并用三元乙丙橡胶后，增加 5 份炭黑和 5 份油，使胶料成本下降，且 105℃ 热永久变形明显下降，改善了内胎在使用过程中的发粘和胀大现象。

(3) 改传统压气门嘴胶垫为热贴法。胶与胶粘合力是影响内胎质量的关键因素之一，传统工艺是胎筒挤出后，停放 4h 再压气门嘴胶垫进行生产。这样附胶面容易带入杂质，形成隔离层，影响了胶与胶的粘合力。新工艺是在胎筒挤出后，直接热贴气门嘴胶垫。由于挤

出温度在 110℃左右,贴气门嘴胶垫时胶面温度达 80℃左右,这种热贴气门嘴胶垫工艺可使粘合力提高 0.10—0.25MPa。

(4)为防止胎筒接头后产生折痕,尽量减少接头数量,同时要求硫化工改变折痕位置。

(5)轻量化后的胎筒在接头时由于对接面相对变小,所以对接头机提出更高要求,其中主要是不允许接头错位及上压脚压不到位,要求压脚胶条硬度一致等。

(6)胎面轻量化后,充气定型后的胎筒变软,容易出褶子,因此第 1 次定型不宜过大。

(7)胎筒轻量化后的接头平叠长度可比原来的短 5—10mm,这样既可在定型时不产生扭曲变形,又可减小胎筒定型充气压力,有利于提高硫化胎质量。

5 掺用丁基再生胶及三元乙丙橡胶后的内胎试产情况

全丁基橡胶(配方 1)、丁基橡胶/丁基再生胶(配方 2)以及丁基橡胶/三元乙丙橡胶/丁基再生胶(配方 3)3 种内胎胶料的配方特征如表 2 所示。加入三元乙丙橡胶后,可以增加填充剂和油的用量。配方 2 与配方 1 相比,可使挤出长度收缩率降低 31%;配方 3 与配方 2 相比,挤出长度收缩率降低 40%。配方 3 胶料热炼比较方便,滤胶也较快,温升比配方 1 胶料低 5℃左右。配方 3 胶料硬度与配方 1 相同,但密度以 $1.115\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 为主,偶有 $1.105\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的,而配方 1 以 $1.115\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 为主,有部分 $1.125\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的。配方 3 胶料挤出的胎筒在同样的挤出宽度、厚度和长度下比配方 1 或配方 2 胶料挤出的胎筒重量轻,如以 9.00—20 内胎为例,重量轻 50—80g。挤出胎筒轻实际反映了收缩率的减小及均匀性的提高。

6 丁基橡胶和丁基橡胶并用胶内胎轻量化的重要意义

推广丁基橡胶和丁基橡胶并用胶内胎,

表 2 3 种丁基内胎胶料的配方特征

原材料	配方 1	配方 2	配方 3
丁基橡胶(268IIR)	100	100	83
丁基再生胶	0	24	24
三元乙丙橡胶	0	0	17
炭黑 N360	32	20	24
炭黑 N539	28	38	38
301 油	15	15	25

在目前情况下是十分迫切的,因为随着车速加快,轮胎肩部的生热亦明显提高,这样天然橡胶内胎就显得越来越不适应;此外,外胎出口指定要大量的丁基橡胶内胎配套。使用丁基橡胶内胎,对用户是有利的,但对生产企业效益很差,甚至亏本,因而限制了丁基橡胶内胎的推广与发展。轻量化内胎全面试产以来,经初步估算,每天可节约混炼胶用量 10%左右。

7 技术经济效益

配方 1 胶料成本为 $11.37 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$,配方 2 为 $10.65 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$,配方 3 为 $10.06 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。以配方 3 与配方 1 相比,每月可降低成本 101.86 万元,全年具有 1222.27 万元的经济效益。以配方 3 与配方 2 相比,每月可降低成本 71.64 万元,以全年计算有 800 万元的经济效益。此外每年还可从丁基橡胶与三元乙丙橡胶的进口差价中节约外汇 15.7 万美元。

8 小结

(1)轻量化丁基内胎投入生产,可节约混炼胶约 10%,一年节约成本 532 万元;掺用三元乙丙橡胶,一年又可节约 293 万元。预计采取该措施,今年可节约 825 万元。

(2)三元乙丙橡胶在内胎中的应用,给工艺和轻量化带来了方便,不需增添辅助设备,内胎厂十分欢迎。

(3)内胎轻量化后,合格率仍保持轻量化前的水平。但是从副次品分析来看,轻量化后

(下转第 216 页)

(上接第 198 页)

副次品中的接头脱开增加了 3%，扭曲变形增加了 2%，这是轻量化投产后的一个新动向，在投产前就充分预计到了，而且采取了一系列措施才达到今天的水平。今后必须继续充分重视。

(4) 掺用三元乙丙橡胶后，内胎成品拉伸强度稍有下降，这是正常的，而且是允许的现象。因为 GB7035—86 规定，全丁基橡胶内胎拉伸强度大于 8.4MPa，而掺用三元乙丙橡胶后内胎拉伸强度大于 7.0MPa。

(5) 使用三元乙丙橡胶后，配方中掺用 C₅ 石油树脂，并配用部分丁基再生胶是改善

工艺性能和接头性能的重要措施。这样使掺用三元乙丙橡胶后内胎接头性能非常接近全丁基橡胶内胎水平。尽管如此，投产后接头性能仍是掺用三元乙丙橡胶内胎的主要监控指标。

(6) 坚持技术进步，依靠技术进步，使我们尝到了甜头。内胎生产从天然橡胶到丁基橡胶，从丁基橡胶到丁基橡胶/丁基再生胶，又到丁基橡胶/三元乙丙橡胶/丁基再生胶，跨跃了三大步，仍旧保持了大的经济效益和技术先进性，实现了优质、轻量、降耗，真正体现了科学技术是第一生产力。

1994 年全国轮胎技术研讨会论文