

三元乙丙再生橡胶在 丁基橡胶/三元乙丙橡胶内胎胶中的应用

李华峰

(山东振泰轮胎股份有限公司, 山东 高密 261500)

摘要:研究三元乙丙(EPDM)再生橡胶在丁基橡胶(IIR)/EPDM内胎胶中的应用。结果表明:内胎胶采用27.2份EPDM再生橡胶,可明显提高接头强度和加工性能,改善成品内胎使用后期发软问题,提高成品内胎耐老化性能,降低生产成本。

关键词:三元乙丙橡胶;丁基橡胶;再生橡胶;内胎;接头强度

丁基橡胶(IIR)具有优异的耐热、耐老化性能及优良的气密性,在40℃时,其透气率是天然橡胶(NR)的1/20,丁苯橡胶(SBR)的1/8,顺丁橡胶(BR)的1/76。试验表明,在IIR和NR内胎中分别充入相同的气压,停放1个月后,IIR和NR内胎气压保持率分别为92%和75%。IIR内胎可以减少因气压不足引起的安全隐患。但是IIR内胎在使用后期因老化而硬度减小,胶料变软,导致性能下降,从而影响轮胎的使用寿命。而价格相对较低的三元乙丙橡胶(EPDM)具有更好的耐热、耐老化性能,老化后硬度增大,且与IIR分子结构相近,二者可以共混硫化^[1]。本工作将IIR再生橡胶和EPDM再生橡胶并用,以提高IIR/EPDM内胎的使用后期性能,同时降低生产成本。

1 实验

1.1 原材料

IIR,牌号1751,中国石化北京燕山石化公司产品;EPDM,牌号2070,中国石油吉林石化公司产品;炭黑N660,太原三强炭黑厂产品;IIR再生橡胶和EPDM再生橡胶,江苏某厂产品;黏合剂A-90,青岛某厂产品;其他材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 配方

在小配合试验中,EPDM再生橡胶分别用0,16.7,25,33.3份,同时相应减小IIR再生橡胶用量。

1#配方(生产配方):IIR,66.7;EPDM,33.3;IIR再生橡胶,133.3;氧化锌,6.7;硬脂酸,2.5;黏合剂A-90,6.7;炭黑N660,58;环烷油,16.7;硫化剂和促进剂,6.8;其他,6.7;合计,337.4。

2#配方:IIR,66.7;EPDM,33.3;IIR再生橡胶,116.7;EPDM再生橡胶,16.7;氧化锌,6.7;硬脂酸,2.5;黏合剂A-90,6.7;炭黑N660,58.4;环烷油,16.7;硫化剂和促进剂,6.8,其他,6.7;合计,337.4。

3#配方:IIR,66.7;EPDM,33.3;IIR再生橡胶,108.3;EPDM再生橡胶,25;氧化锌,6.7;硬脂酸,2.5;黏合剂A-90,6.7;炭黑N660,58.4;环烷油,33.3;硫化剂和促进剂,6.8,其他,6.7;合计,354.4。

4#配方:IIR,66.7;EPDM,33.3;IIR再生橡胶,100;EPDM再生橡胶,33.3;氧化锌,6.7;硬脂酸,2.5;黏合剂A-90,6.7;炭黑N660,58.4;环烷油,33.3;硫化剂和促进剂,6.8,其他,6.7;合计,354.4。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,XM-75/40E型密炼机,

XLB-400×400 型平板硫化机, $\phi 150$ 滤胶机, $\phi 150$ 挤出机, LJD-Y450 型接头机, IIR 内胎专用硫化机, 橡胶门尼黏度仪, 橡胶硫化仪, 电子拉力机。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼在开炼机上进行。加料顺序为: IIR、EPDM、IIR 再生橡胶和 EPDM 再生橡胶→小料→炭黑→软化剂→硫化剂和促进剂→薄通→下片。

1.5 性能测试

胶料各项物理性能测试均按照相应国家标准进行, 成品性能测试按照 GB7036.1 进行。

2 结果与讨论

2.1 EPDM 再生橡胶理化性质

EPDM 再生橡胶的理化性质见表 1。

2.2 一次小配合试验

一次小配合试验胶料性能见表 2。可以看出: 随着 EPDM 再生橡胶用量增大, 胶料门尼焦烧时间缩短, 门尼黏度增大, 硫化速度加快。硫化胶性能方面, 随着 EPDM 再生橡胶用量增大, 胶料硬度增大, 拉伸强度和拉断伸长率下降, 拉断永久变形和热拉伸变形增大。可见 EPDM 再生橡

表 1 EPDM 再生橡胶的理化性质

项 目	测试结果	企业标准
外观	无杂质	无杂质
水分含量/%	0.7	≤ 1
灰分含量/%	8	≤ 15
丙酮抽出物含量/%	10	≤ 18
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	52	50~55
密度/(g·cm ⁻³)	1.25	≤ 1.28
硫化胶性能(160 °C×10 min)		
邵尔 A 型硬度/度	58	55~60
拉伸强度/MPa	9.6	≥ 9.0
拉断伸长率/%	420	≥ 400

注: 配方为 EPDM 再生橡胶, 100; 氧化锌, 3; 硬脂酸, 1; 促进剂 M, 1; 促进剂 ZDC, 2; 促进剂 TMTD, 0.7; 硫黄, 1.2; 合计, 108.9。

胶并用比例大对胶料物理性能有一定影响, 2[#] 和 3[#] 配方胶料性能下降幅度较小, 4[#] 配方胶料物理性能下降幅度较大。

2.3 二次小配合试验

根据上述小配合试验结果, 对 2[#] 和 3[#] 配方进行调整, 适当减小 IIR 和炭黑用量, 调整环烷油用量。调整后配方如下。

5[#] 配方: IIR, 65.5; EPDM, 34.5; IIR 再生橡胶, 120.7; EPDM 再生橡胶, 17.2; 氧化锌, 6.9;

表 2 一次小配合试验胶料性能

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方
IIR/EPDM/IIR 再生橡胶/EPDM 再生橡胶并用比	66.7/33.3/133.3/0	66.7/33.3/116.7/16.7	66.7/33.3/108.3/25	66.7/33.3/100/33.3
门尼焦烧时间(125 °C)/min	12.50	12.00	11.60	11.20
门尼黏度[ML(1+4)100 °C]	40.2	41.0	41.5	42.0
硫化仪数据(175 °C)				
$M_L/(N \cdot m)$	0.84	0.90	0.96	0.98
$M_H/(N \cdot m)$	2.60	2.65	2.67	2.70
t_{10}/min	1.12	1.08	0.98	0.96
t_{90}/min	6.12	6.00	5.50	5.35
密度/(g·cm ⁻³)	1.219	1.221	1.223	1.225
硫化胶性能(175 °C×10 min)				
邵尔 A 型硬度/度	58	58	60	62
300%定伸应力/MPa	4.8	4.8	5.0	5.6
拉伸强度/MPa	10.8	10.6	10.4	9.6
拉断伸长率/%	560	558	550	520
拉断永久变形/%	28	28	30	32
热拉伸变形/%	24	24	28	30

硬脂酸,2.6;黏合剂 A-90,6.9;炭黑 N660,57;环烷油,20.7;硫化剂和促进剂,6.7;其他,6.9;合计,345.6。

6# 配方:IIR,63.7;EPDM,36.3;IIR 再生橡胶,118.2;EPDM 再生橡胶,27.2;氧化锌,7.3;硬

脂酸,2.7;黏合剂 A-90,7.3;炭黑 N660,60;环烷油,29;硫化剂和促进剂,7.1;其他,7.3;合计,366.1。

5# 和 6# 配方胶料与 1# 生产配方胶料性能对比见表 3。

表 3 二次小配合试验胶料性能

项 目	1# 配方	5# 配方	6# 配方
IIR/EPDM/IIR 再生橡胶/EPDM 再生橡胶并用比	66.7/33.3/133.3/0	65.5/34.5/120.7/17.2	63.7/36.3/118.2/27.2
门尼焦烧时间(125℃)/min	12.50	12.10	11.99
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	40.2	39.0	38.5
硫化仪数据(175℃)			
$M_L/(N \cdot m)$	0.84	0.80	0.79
$M_H/(N \cdot m)$	2.60	2.55	2.50
t_{10}/min	1.12	1.10	1.08
t_{90}/min	6.12	6.02	5.59
密度/(g·cm ⁻³)	1.219	1.220	1.221
硫化胶性能(175℃×10 min)			
邵尔 A 型硬度/度	58	56	58
300%定伸应力/MPa	4.8	4.5	4.7
拉伸强度/MPa	10.8	10.5	10.3
拉断伸长率/%	560	555	548
拉断永久变形/%	28	26	24
热拉伸变形/%	24	24	24

从表 3 可以看出:经过调整,5# 和 6# 配方胶料物理性能与 1# 配方胶料基本一致,且 5# 和 6# 配方胶料门尼黏度降低,密度变化不大,热拉伸变形变小。但从总体考虑,5# 配方胶料比 6# 配方胶料成本稍高,因此确定用 6# 配方胶料进行大配合试验。

2.4 大配合试验

胶料混炼是生产的第 1 步工序,在内胎生产中起着决定性的作用,混炼不均匀会造成胶料压延尺寸波动、接头困难以及成品厚度不均、充气鼓胀等很多质量问题。因此大配合试验胶料混炼采用两段工艺,都在 XM-75/40E 型密炼机中进行。

一段混炼工艺为:IIR 和 EPDM→炭黑→软化剂→排胶。混炼时间 6~7 min,排胶温度大于 140℃。一段混炼胶必须停放 2 h 以上方可进行二段混炼。

二段混炼工艺为:一段混炼胶、IIR 再生橡胶和 EPDM 再生橡胶→小料→第 1 次排胶→硫化剂和促进剂→排胶。混炼时间 7~8 min,排胶温

度不低于 160℃;第 1 次排胶后割 2 个拉刀冷却,使胶料温度降到 120℃以下再加硫化剂和促进剂,胶料混炼均匀后排胶;二段混炼胶停放时间至少保证 4 h 以上。

大配合试验胶料性能见表 4。

表 4 大配合试验胶料性能

项 目	1# 配方	6# 配方
门尼焦烧时间(125℃)/min	12.68	12.10
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	40.0	38.0
硫化仪数据(175℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	0.90	0.85
$M_H/(N \cdot m)$	2.80	2.62
t_{10}/min	1.24	1.12
t_{90}/min	6.32	5.58
硫化胶性能(175℃×10 min)		
邵尔 A 型硬度/度	60	58
300%定伸应力/MPa	5.0	4.7
拉伸强度/MPa	10.5	10.2
拉断伸长率/%	550	540
拉断永久变形/%	24	24
热拉伸变形/%	24	20

从表4可以看出:大配合试验结果与小配合试验结果重现性良好。与1#生产配方胶料相比,6#试验配方胶料硫化速度稍快,焦烧时间稍短,但均能满足工艺要求;门尼黏度降低,加工性能更好;其他性能基本相当。

2.5 工艺性能

(1)内胎采用带硫滤胶方法滤胶后直接挤出生产,因此必须确保滤胶机冷却水畅通无阻,并能达到效果,严格控制胶料的滤胶温度不超过105℃,否则不能采用该方法生产。

(2)接头时,控制电刀低温电流(10 ± 2) A,高温电流(50 ± 5) A;接头时间根据产品规格大小进行调整。

(3)硫化温度(175 ± 2)℃,9.00R20及其以下规格内胎采用二次定型,以上规格采用三次定型。

(4)试验配方胶料生产过程中工艺稳定,半成品表面光滑;胎坯硫化无异常,而且成品表面质地柔软;充气后,试验配方内胎膨胀均匀,无鼓肚现象。

2.6 成品内胎物理性能

对6#试验配方胶料生产的11.00R20内胎进行物理性能检测,与1#生产配方内胎对比见表5。可以看出:试验内胎性能超过相应国家标准,与生产内胎相比,接头强度有所提高,其他性能无明显差异。

表5 11.00R20内胎物理性能

项 目	生产内胎	试验内胎	国家标准
黏合强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)			
胎身与胶垫	4.9	5.2	≥ 3.5
胶垫与气门嘴	6.0	5.9	≥ 3.5
邵尔A型硬度/度	58	56	
拉伸强度/MPa	10.2	10.0	≥ 8.4
拉断伸长率/%	565	550	≥ 450
热拉伸变形/%	24	20	≤ 35
接头强度/MPa	7.2	7.8	≥ 3.4

2.7 成品内胎里程试验及使用后性能

为验证成品内胎性能,将11.00R20试验内胎与生产内胎装配在全钢载重子午线轮胎中进行高速性能和耐久性能测试,试验结果见表6。可

以看出:二者性能基本一致,试验内胎的高速性能略优。

为进一步考察内胎使用后性能,里程试验后对2种内胎进行胎身性能检测,结果见表7。可以看出,生产内胎使用后硬度下降17%,试验内胎硬度下降7%。由此可见:采用EPDM再生橡胶的试验内胎不仅能解决生产内胎使用后期老化发软问题,还能提高老化性能保持率。

表6 高速性能和耐久性能

项 目	生产内胎	试验内胎
高速性能		
最高速度/($\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)	85	95
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层
耐久性能		
累计行驶时间/h	130	130
试验结束时轮胎状况	未损坏	未损坏

表7 里程试验使用后成品内胎物理性能

项 目	生产内胎	试验内胎
邵尔A型硬度/度	48	52
拉伸强度/MPa	9.6	9.5
拉断伸长率/%	510	500

3 结语

(1)在内胎中使用27.2份EPDM再生橡胶并调整配方,可明显改善接头强度和加工性能,解决成品内胎使用后期发软问题,提高成品内胎耐老化性能。

(2)使用27.2份EPDM再生橡胶并调整配方的内胎表面光滑,质地柔软,充气膨胀均匀。

(3)与原生产配方相比,使用27.2份EPDM再生橡胶并经调整后的试验配方,每千克胶料节省0.5元。按年产内胎300万条计算,此项配方调整每年可节约原材料成本700余万元。

参考文献:

- [1] 董诚春. 丁基再生橡胶与三元乙丙再生橡胶并用生产内胎[A]. 2007年长三角橡胶技贸交流暨信息发布会论文集:88-89.