

溴化丁基橡胶气密层的研制

G. W. Marwede *et al.* 著

苏 超译 涂学忠校

摘要 本文目的是介绍为解决由氯化丁基橡胶气密层改为溴化丁基橡胶气密层时可能出现的问题而进行的开发工作。解决问题的办法包括改进聚合物的粗视结构,优化配方、混炼工艺、气密层加工工艺和轮胎成型工艺。此外,还介绍了如何使用特制延迟剂和树脂来改善溴化丁基橡胶气密层胶料的焦烧安全性、粘合和使用性能。

1 无内胎轮胎的现状和发展趋势

无内胎轮胎由于安全、高效,目前在欧洲从轿车轮胎到工程机械轮胎几乎所有子午线轮胎都采用这种结构形式(图1,略)。

轮胎设计人员设计的轮胎,只有在适当的充气压力下才能获得最佳的操纵性、牵引性、滚动阻力和磨损等使用性能。气压下降会引起下沉量和生热加大,使用性能降低。

气密层是使无内胎轮胎内保持高充气压力所需的部件;此外,气密层还必须防止空气中含有的氧气和水分氧化胎体帘布中的钢丝帘线,引起带束层脱层。获得稳定气压,从而获得钢丝子午线轮胎最佳使用性能的唯一方法是使用一种透气率极低的胶料制作气密层。这样可使轿车轮胎在使用期间气压下降减至最轻,达到可以接受的水平。

气密层的不透气性取决于其厚度和所用聚合物的不透性(图2)。

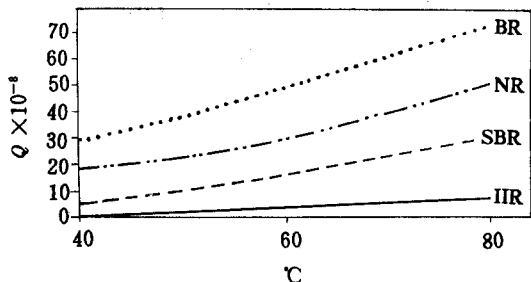


图2 几种聚合物透气性与温度的关系

多年来,一直使用用异丁烯与少量异戊二烯共聚制备的丁基橡胶(IIR)制造内胎。

IIR是一种透气性非常低的聚合物,在低温下具有较好的耐屈挠性能。其良好的不透性是由于侧甲基沿聚合物主链紧密装填使链运动减慢所致。异戊二烯量少使硫化速度降低,不幸妨碍了IIR与轮胎常用的通用高不饱和橡胶的共硫化。但是发现这种聚合物的卤化物,即氯化丁基橡胶(CIIR)和溴化丁基橡胶(BIIR),其活性高得多,而且与其它聚合物的相容性也比较好的。这两种卤化IIR是目前轮胎气密层常用的材料。

这两种聚合物都保持了IIR优异的不透性,同时还具有良好的耐热和耐化学药品性能。CIIR是首先实现用连续生产工艺生产的,它占有大部分气密层市场。

CIIR是两种聚合物中活性较低的,因此单独使用时粘合水平较差。幸亏它与NR并用时可保持较优异的不透性,而且粘合性能获得了显著改善(图3)。

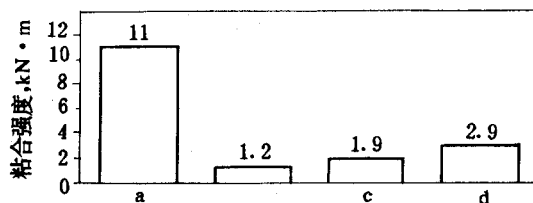


图3 卤化IIR与NR胎体胶料的粘合

a—100%BIIR; b—100%CIIR; c—60%CIIR / 40%NR; d—40%CIIR/60%NR

轿车轮胎(气密层)的典型配方使用 70% 的 CIIR 和 30% 的 NR。不幸的是用 70 : 30 的 CIIR/NR 并用胶制造的气密层的厚度需要比 100%CIIR 气密层增加 10 倍才能获得相同的不透气性(图 4)。

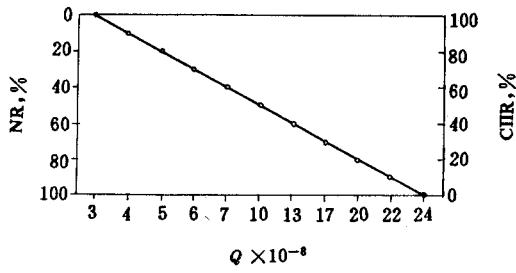


图 4 CIIR/NR 并用胶的透气性
65℃

自 80 年代中期以来,人们一直在积极开展用 BIIR 气密层代替 CIIR 气密层的研究。这是由于钢丝载重子午线轮胎的应用造成的。载重轮胎预期要经历 3 次重刻花纹沟和翻新。这种轮胎不能使用可在轿车轮胎中使用的较厚的 CIIR/NR 并用胶的气密层,因为它充气压力较高,而且还有生热问题。这种轮胎需要不透气性最好的气密层来防止钢丝胎体和带束层胶料降解。

由于下列因素的影响,用 BIIR 代替 CIIR 的活动目前日益活跃。

- (1)断面较低而速度级较高的轮胎的应用增多。这类轮胎表面积与充气量的比较高,因此需要不透气性更好的轮胎。
- (2)汽车公司希望减轻轮胎重量,以降低滚动阻力和减轻弹簧下的重量,同时提高均匀性和操纵性能。
- (3)高压省空间的备用轮胎有所发展。这类轮胎几乎无需保养,因此需要气密性更好的气密层。
- (4)BIIR 气密层的厚度只有 CIIR 的一半,因此原材料成本比较便宜。

与 CIIR 和 NR 并用胶气密层相比,100%BIIR 气密层的另一优点是老化后的耐屈挠龟裂性能较好(图 5)。

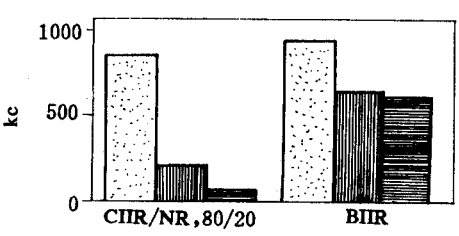


图 5 125℃热空气老化后两种气密层的耐疲劳性能(孟山都疲劳试验至破坏)
□—0; ▨—1 周; ▩—2 周

2 研究开发工作

BIIR 的活性高于 CIIR,这使它与轮胎胎体所用的不饱和度比较高的聚合物有着良好的粘合性能。但是,由于其活性较高,所以在加工中需要特别小心。

BIIR 生产厂制造了一系列分子量不同的产品,以适应轮胎厂不同混炼和加工设备的要求。尽管如此,聚合物加工仍被认为是在获得使用性能优点的同时把轮胎废品率降至最低的关键。因此,轮胎生产厂仍希望 BIIR 有一些改进。

- (1)提高生胶强度,以减少接头问题。
- (2)提高不透气性,以便进一步减薄和减少气压损耗。
- (3)加快应力松弛,以减少收缩问题。

BIIR 生产厂已开发出满足这些需要的聚合物。这些聚合物以不同方式排列的分子量分布较宽。

这些分子量分布较宽的聚合物的生胶强度因高分子量部分而得到改善,而低分子量部分加快了其应力松弛^[1]。

由于分子量分布较宽使材料加工比较容易,所以胶料中需要添加的油量较少,从而可获得更好的不透气性,因为降低油含量可改善不透气性^[3,4](图 6)。

气密层的理想材料是宝兰山 BIIR2030,因为它只需要添加少量的油,加工性能便可与高分子量的聚合物相比。

如果需要减薄和在二段成型时气密层接

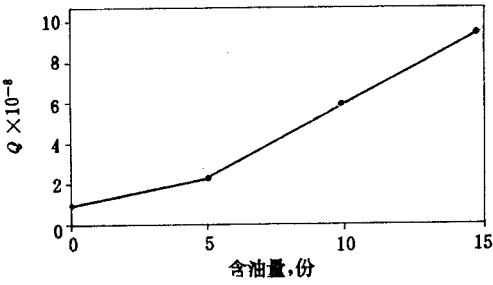


图6 胶料含油量与BIIR气密层透气性的关系
20℃

头出现问题时,可以使用高分子量的宝兰山BIIRX2。

除了聚合物的选择外,配方对于加工安全性和气密层良好的使用性能也很重要。每100份橡胶添加55—60份炭黑N600可以获得最佳加工性能和耐疲劳性能。

在混炼和硫化温度下,石蜡油应挥发很少,而且对硫化和老化性能没有影响。为了将增塑油对不透气的不良影响减至最轻,油添加量不得超过7—10份。如果用10份以下烃树脂,例如Rhenosin 145代替矿物油可改善粘合性能、胶料强度和透气性^[3,4]。

使用下列组分可以得到一种BIIR气密层的安全硫化体系:氧化锌 3;硫黄 0.5;促进剂Vulkacit DM(MBTS) 1.3。

因为Vulkacit DM在BIIR中起延迟剂的作用,而且通过与炭黑反应可阻止胶料粘度增高,所以它应当在混炼开始阶段与炭黑一起加入^[4]。

卤化IIR气密层另一种有效的延迟剂是Preventol C7(甲基三唑)^[5]。改善焦烧安全性和粘合性能的最佳用量为0.5份(图7)。

在BIIR胶料以及CIIR和IIR胶料中仅添加0.5份Vulkazon AFS/LG便可安全地防止臭氧龟裂^[6](图8)。

BIIR气密层母炼胶在Werner and Pfleiderer GK 1,5 N型密炼机中的典型混炼周期如附表所示:

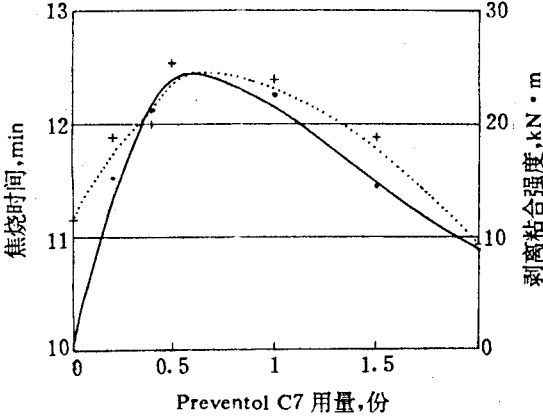


图7 Preventol CT用量对BIIR气密层胶料焦烧安全性及其与NR胎体胶料粘合性能的影响
——焦烧安全性;.....与NR的剥离粘合强度

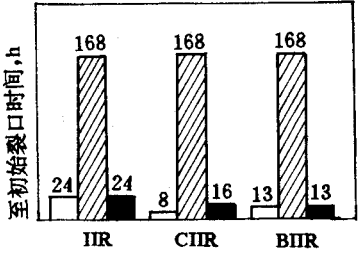


图8 IIR和卤化IIR臭氧龟裂的防护
耐静态臭氧性能,臭氧浓度 $200 \times 10^{-8} 40^{\circ}\text{C}$,30%伸张;
□—无抗臭氧剂; ▨—0.5份Vulkazon AFS/LG;
■—1份SPPD

附表 典型混炼周期

步骤	操作	时间, min
1	加BIIR Vulkacit DM	0
2	加1/2 炭黑、树脂、硬脂酸 氧化镁(如果有)	0.5
3	加1/2 炭黑、油	1.5
4	清扫压砣	3.0
5	排料(>110℃, <125℃)	4.0

硫化剂在二段混炼时在开炼机上或密炼机里加入。

气密层最佳加工方法是用带真空装置的冷喂料挤出机供料的辊筒口型挤出机挤出。

(下转第170页)

(上接第 168 页)

挤出一个宽胶筒,挤出后立即将其沿纵向割开形成薄胶片也可获得良好效果。

压延机用于制造气密层胶片时,压延机辊温应保持在 100—105℃ 的范围内。中辊温度应比外辊低 5℃。为了避免气泡产生,压延机辊隙应小于 1.2mm。然后往往在气密层胶料上再贴合一层胎体胶料使其厚度增加 1 倍。

将这种叠合的胶片作为轮胎的第 1 部件上到轮胎成型机机头上,在它上面再贴合胎体的挂胶织物帘布或钢丝帘布层以及所有轮

胎的其它部件。

3 结论

BIIR 在气密层中的应用改善了现代轮胎的舒适性和安全性。

聚合物定向设计、橡胶助剂、配方工艺和加工工艺的发展均有助于这一用途胶料的优化。

参考文献* (略)

译自“1994 年莫斯科国际橡胶会议论文集”第 2 册,P286—293

* 原文中无参考文献 2 的引用处——编者注。