

星形接枝卤化丁基橡胶性能初步研究

周伊云 王名东

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 将埃克森公司新近开发的 CIIR5066 和 BIIR6222 两种牌号星形接枝卤化丁基橡胶(HIIR)与其它牌号普通 HIIR 进行了对比试验。结果表明,星形接枝 HIIR 具有工艺性能好、排胶温度低、压延收缩小、焦烧时间长和自粘性能保持率高等特点。

关键词 卤化丁基橡胶,星形接枝,工艺性能,自粘性能

目前无内胎轮胎气密层一般都采用卤化丁基橡胶(HIIR)。为提高其粘合性能,常并用部分 NR,这会使胶料气密性有一定损失。由于 HIIR 的焦烧时间短,易焦烧,这也是气密层制造过程中常会遇到的问题。另外,全 HIIR 胶料收缩大,会给胶片的尺寸控制增加一定难度。埃克森公司新近开发的 CIIR5066 和 BIIR6222 牌号星形接枝 HIIR 具有工艺性能好的特点。为了全面了解这两种牌号新型 HIIR 的性能,

特将它们与埃克森公司生产的其它牌号 HIIR 进行了初步对比研究。现做一介绍。

1 实验

1.1 原材料

各种牌号 HIIR,埃克森公司提供的产品;NR,3[#]烟胶片,马来西亚进口产品;其它原材料均为工业级产品。各种牌号 HIIR 技术参数如表 1 所示。

表 1 埃克森公司产各种牌号 HIIR 的基本特征

项 目	CIIR1068	BIIR2222	BIIR2235	BIIR2255	CIIR5066	BIIR6222
颜色	白色至淡黄色	白色至淡黄色	白色至淡黄色	白色至淡黄色	白色至黄褐色	白色至黄褐色
结构特征	氯化	溴化	溴化	溴化	星形接枝,氯化	星形接枝,溴化
氯(溴)质量分数	0.012 6 ± 0.000 8	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.015 ± 0.001	0.024 ± 0.002
密度/(Mg·m ⁻³)	0.92	0.93	0.93	0.93	0.92	0.93
门尼粘度						
[ML(1+8)125] *	51 ±5	32 ±5	39 ±5	46 ±5	40 ±5	32 ±5
[ML(1+8)125] **	47	30	36	44	39	38
[ML(1+4)100] **	70	44	53	66	66	60

注: *埃克森公司提供的数据; **北京橡胶工业研究设计院测量数据。

1.2 配方

基本配方为:生胶 100;炭黑 60;软化剂 6.0;硫化剂 2.4;其它 6.5。加和不加增粘剂的生胶变量配方分别如表 2 和 3 所示。

1.3 试样制备

一段混炼采用本伯里 1.57 L 密炼机,转子

转速为 100 r·min⁻¹,起始温度为 90~100 ,加料顺序为:生胶 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 小料(加增粘剂) $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 油 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 排料(≤150)。

二段混炼在 152.4 mm 开炼机上进行,混炼工艺为:母胶(≤90)——硫化剂——下片(从母胶包辊后计时,混炼周期控制在 2.5 min 左右)——停放 1 d 后补充加工,薄通 6~10 次下片。

1.4 测试

胶料硫化特性和物理性能按相应国家标准

作者简介 周伊云,女,58岁。教授级高级工程师。1965年毕业于清华大学高分子专业。主要从事子午线轮胎配方设计工作。主要成果有:《顺丁橡胶攻关项目》获1978年全国科技大会特等奖;《轻型载重子午线轮胎》获1989年原化工部科技进步三等奖;《高速轿车轮胎》获1994年原化工部科技进步三等奖。通过部级鉴定项目16项,发表论文30余篇。

表 2 加增粘剂胶料基本配方											份
组 分	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
NR	30	30	30	30	30	30	0	0	0	0	0
CIIR1068	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BIIR2222	0	70	0	0	0	0	100	0	0	0	0
BIIR2235	0	0	70	0	0	0	0	100	0	0	0
BIIR2255	0	0	0	70	0	0	0	0	100	0	0
CIIR5066	0	0	0	0	70	0	0	0	0	100	0
BIIR6222	0	0	0	0	0	70	0	0	0	0	100
增粘剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
其它	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9
合计	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9	177.9

表 3 不加增粘剂胶料基本配方								份
组 分	配方编号							
	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]	
NR	30	0	0	0	0	0	0	
CIIR1068	70	100	0	0	0	0	0	
BIIR2222	0	0	100	0	0	0	0	
BIIR2235	0	0	0	100	0	0	0	
BIIR2255	0	0	0	0	100	0	0	
CIIR5066	0	0	0	0	0	100	0	
BIIR6222	0	0	0	0	0	0	100	
其它	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9	
合计	174.9	174.9	174.9	174.9	174.9	174.9	174.9	

测定;硫化胶透气性能采用气相色谱法(中国专利 CN 86202987)测定;未硫化胶自粘性能按自行制订的标准测定。

未硫化胶自粘性用胶片间的粘合强度表征。将 150 mm ×25 mm ×2 mm 的两个试片对贴,用恒重压辊滚压 3 或 5 次驱赶缝隙后,再用 1 kg 重砵静压 3 或 4 min,然后用材料拉力机将其剥离,测定粘合强度。该试验受多种外界条件制约,试验数据有一定波动,数据分析仅以同批试验做趋势对比观察。

2 结果与讨论

2.1 混炼工艺性能

加和不加增粘剂胶料的混炼工艺记录如表 4 和 5 所示。

从表 4 和 5 可以看出,星形接枝 CIIR5066 和 BIIR6222 的混炼工艺性能与普通 HIIR 基本相当。其中混炼负荷和排胶状况基本相同,混炼温度和排胶温度略低,尤其以 BIIR6222 胶料更为明显。

表 4 加增粘剂胶料混炼工艺											
项 目	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
混炼状况	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
峰值电流/ A	17.0	17.0	17.0	18.0	18.0	17.0	17.0	18.0	18.0	18.0	18.0
混炼周期/ min	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
最高温度/	126	131	136	139	143	126 *	121 *	125 *	125 *	128 *	125 *
排胶温度 **/	122	127	131	133	141	118	113	112	115	120	117
排胶状况	优	优	优	优	优	优	优	优	优	优	优
胶片表面状况	较光滑	较光滑	较光滑	较光滑	较光滑	较粗糙,收缩明显	较粗糙,收缩明显	较粗糙,收缩明显	较粗糙,收缩明显	尚光滑	尚光滑
厚度收缩比	1.00	0.99	0.91	0.99	0.88	0.86	1.13	1.08	1.20	1.01	0.98

注: *加冷却水; **仪表温度比实测温度约低 7 。

表 5 不加增粘剂胶料混炼工艺

项 目	配方编号						
	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]
混炼状况	良	良	良	良	良	良	良
峰值电流/ A	18.0	18.0	17.0	18.0	18.5	18.0	18.0
混炼周期/ min	7	7	7	7	7	7	7
最高温度/	135	145	132 [*]	134 [*]	133 [*]	136 [*]	133 [*]
排胶温度 [*] /	130	138	126	127	127	122	121
排胶状况	优	优	优	优	优	优	优
胶片表面状况	较光滑	不光滑	较光滑	较光滑	尚可	较光滑	较光滑,平整
厚度收缩比	—	收缩大,厚	—	—	—	—	薄

注:同表 4。

并用 30 %NR 的胶料出片平整、光滑; 100 %普通 HIR 胶料出片收缩率大,表面较为粗糙,尤其以 CIIR1068 胶料最为明显。而星形接枝 CIIR5066 和 BIIR6222 胶料胶片平整、光滑,收缩小,其中 BIIR6222 胶料最好,达到

了与并用 30 %NR 相当的水平。

2.2 硫化特性

加和不加增粘剂的混炼胶的硫化特性如表 6 和 7 所示。

从表6和7可以看出,各种牌号CIIR胶料的

表 6 加增粘剂混炼胶硫化特性

项 目	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
门尼粘度											
[ML (1 + 4) 100]	55	47	50	50	47	40	56	59	63	61	55
门尼焦烧(120)/ min											
t_5	6	10	10	9	12	10	9	9	9	18	15
t_{35}	15	17	16	15	26	20	15	14	13	29	24
Δt_{30}	9	7	6	6	14	10	6	5	4	11	9
P3555B DISC 硫化仪数据(158)											
$M_L/ (N \cdot m)$	1.34	1.22	1.22	1.29	1.15	1.08	1.28	1.41	1.44	1.34	1.22
$M_H/ (N \cdot m)$	2.91	2.47	2.45	2.45	2.87	2.37	2.76	2.74	2.69	2.95	2.61
t_{10}/ min	2.30	1.95	1.83	1.85	2.52	2.03	2.03	2.03	1.90	2.68	2.10
t_{90}/ min	18.63	12.57	11.32	11.30	21.40	11.63	14.25	11.68	13.12	13.13	13.62

表 7 不加增粘剂混炼胶硫化特性

项 目	配方编号						
	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]
门尼粘度							
[ML (1 + 8) 125]		55	60	50	59	62	48
[ML (1 + 4) 100]		66	74	63	77	77	66
门尼焦烧(120)/ min							
t_5		15.32	26.35	14.67	14.55	12.00	18.00
t_{35}		29.35	40.27	25.85	23.70	21.00	33.00
Δt_{30}		14.05	13.92	9.18	9.15	9.00	15.00
P3555B DISC 硫化仪数据(158)							
$M_L/ (N \cdot m)$		1.48	1.65	1.33	1.56	1.59	1.29
$M_H/ (N \cdot m)$		3.00	3.12	2.82	3.08	2.91	2.73
t_{10}/ min		2.73	3.53	2.65	2.70	2.47	2.88
t_{90}/ min		28.48	15.77	16.50	15.90	16.30	16.42

门尼焦烧时间都比 BIIR 胶料长,加工安全性好;无论是并用 30 %NR 还是全 HIR 胶料,星

形接枝 HIR 胶料都表现出焦烧时间和门尼硫化时间长而对硫化速度没有明显影响的特点。

2.3 物理性能

各种胶料物理性能试验结果见表 8 和 9。
从表 8 和 9 可以看出 ,CIIR 胶料的拉伸强度和定伸应力比 BIIR 胶料略高 ,其中定伸应力最为明显 ;星形接枝 HIIR 胶料对拉伸强度影响不大 ,但硬度稍有增大 ,其中以 CIIR5066 胶料更为明显。

2.4 自粘性能

自粘性能试验结果如图 1~3 所示。
从图 1~3 可以看出 ,星形接枝 HIIR 胶料的初始自粘性能明显优于普通 HIIR 胶料 ,100 %星形接枝 HIIR 胶料 (10[#] ,11[#] ,17[#] 和 18[#] 胶料)的自粘性能甚至还优于并用 30 %NR 的 HIIR 胶料 (1[#] ~ 6[#] 和 12[#] 胶料)。

表 8 加增粘剂胶料物理性能

项 目	配方编号										
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15	1.16	1.15	1.16	1.15	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16
硫化胶性能											
正硫化(158 ×30 min)											
邵尔 A 型硬度/度	59	54	53	52	60	57	61	61	61	65	63
拉伸强度/MPa	15.3	14.3	14.9	14.5	14.1	12.5	12.0	11.8	14.1	13.9	12.3
300 %定伸应力/MPa	9.8	7.4	7.8	6.6	9.7	5.5	6.6	5.8	6.9	10.0	7.0
500 %定伸应力/MPa	—	12.9	13.9	12.7	—	11.0	10.9	10.2	11.6	13.8	11.0
扯断伸长率/ %	450	551	549	568	435	579	573	660	684	505	600
扯断永久变形/ %	8	10	10	10	7	12	崩块	16	崩块	崩块	16
过硫化(158 ×90 min)											
邵尔 A 型硬度/度	59	55	53	53	61	56	61	60	60	65	64
拉伸强度/MPa	15.4	13.4	14.1	14.5	12.6	12.5	12.8	11.5	13.3	13.7	13.0
300 %定伸应力/MPa	10.5	6.9	7.2	7.0	10.1	6.1	7.4	5.7	6.5	9.9	7.6
500 %定伸应力/MPa	—	12.8	12.9	12.6	—	11.4	11.7	9.8	11.3	—	12.1
扯断伸长率/ %	436	512	571	559	366	561	594	633	646	464	575
扯断永久变形/ %	7	9	11	9	6	10	崩块	14	崩块	10	崩块

表 9 不加增粘剂胶料物理性能

项 目	配方编号						
	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]
正硫化(158 ×30 min)							
邵尔 A 型硬度/度	59	61	61	62	61	67	62
拉伸强度/MPa	14.2	13.8	12.7	13.5	13.7	13.8	12.6
300 %定伸应力/MPa	9.5	9.3	8.8	9.7	9.1	10.5	9.2
500 %定伸应力*/MPa	—	—	—	—	13.5	—	—
扯断伸长率/ %	445	491	483	476	510	452	467
扯断永久变形/ %	7	7	10	8	11	10	10
过硫化(158 ×90 min)							
邵尔 A 型硬度/度	60	60	61	62	61	67	63
拉伸强度/MPa	15.0	13.3	12.1	13.7	13.5	13.4	12.5
300 %定伸应力/MPa	10.0	10.0	8.4	10.2	9.5	11.0	8.8
扯断伸长率/ %	397	425	472	455	483	385	467
扯断永久变形/ %	5	7	11	8	10	7	10

注 : * 过硫化胶的 500 %定伸应力未测定。

在长时间存放过程中 ,除了 BIIR2222 胶料自粘性能基本保持不变 (下降极小) 外 ,星形接枝 HIIR 胶料存放后自粘性能优于其它普通

HIIR 胶料。在普通 HIIR 胶料中 ,CIIR1068 胶料的自粘性能随着时间的延长下降幅度最大。
并用 30 %NR 的 HIIR 胶料 ,随着存放时

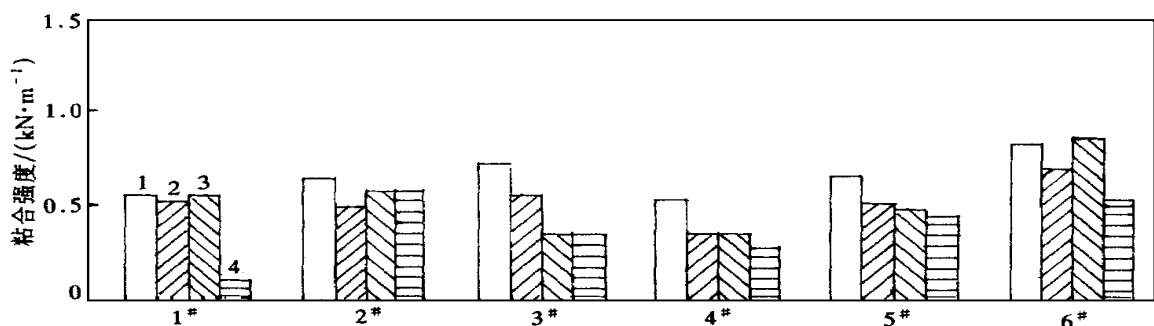


图 1 HIIR/NR(70/30)胶料在存放过程中粘合强度的变化

1—0 d; 2—1 d; 3—2 d; 4—7 d

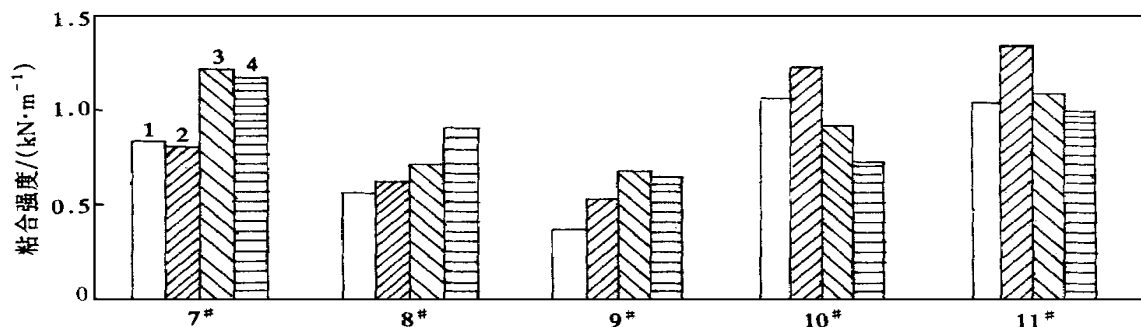


图 2 100 %HIIR胶料在存放过程中粘合强度的变化(试验)

注同图 1

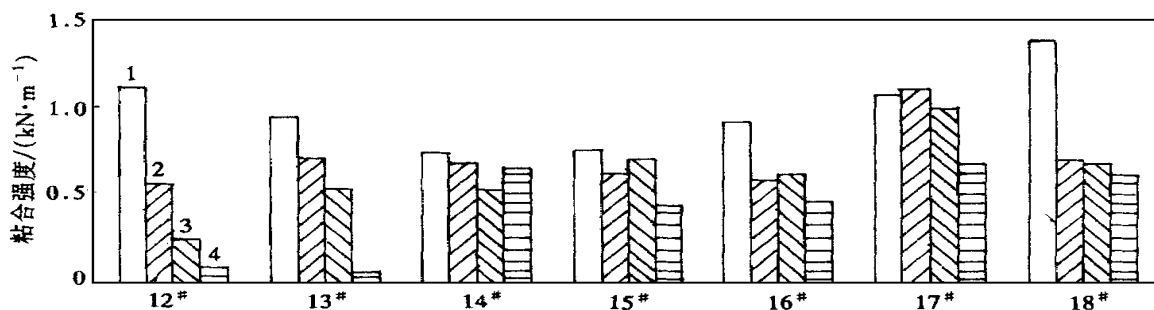


图 3 100 %HIIR胶料在存放过程中粘合强度的变化(试验)

1—0 d; 2—1 d; 3—2 d; 4—7 d

间的延长,其自粘性能的下降明显大于 100 % HIIR 胶料。

BIIR 胶料的自粘性能一般优于 CIIR 胶料,长时间存放更为明显。

2.5 气密性能

不同配方硫化胶试片透气率 ($\times 10^8$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$) 试验结果为:1# 3.045 0; 2# 1.705 0; 3# 0.930 8; 4# 1.508 0; 5# 3.622 0; 6# 1.178 0; 7# 0.348 3; 8# 0.322 9; 9# 0.343 2; 10# 0.364 0; 11#

0.310 3。从以上数据可以看出,CIIR 胶料的透气率略高于 BIIR 胶料;并用 30 %NR 的 HIIR 胶料的透气率增大 3~5 倍,其中 CIIR5066 胶料几乎增大 10 倍。星形接枝对 HIIR 胶料的透气率几乎没有影响。

3 结论

(1)星形接枝 HIIR 胶料的工艺性能得到明显改善。与普通 HIIR 胶料相比,星形接枝
(下转第 93 页)

(上接第 90 页)

HIIR 胶料具有焦烧时间长、压延胶片收缩小、平整度好等特点,特别是其初始粘合性能和长时间停放后的粘合性能保持率得到明显提高。

(2) 星形接枝 HIIR 胶料的物理性能基本

没有变化,但 CIIR5066 胶料的硬度明显增大。

(3) 星形接枝 HIIR 胶料的气密性能变化不明显,并用 30 %NR 后变化规律与普通 HIIR 胶料相同。

收稿日期 1998-09-10

Study on Properties of Star-graft HIIR

Zhou Yiyun and Wang Mingdong

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The two new types of star-graft HIIR, CIIR5066 and BIIR6222 were compared to the conventional types of HIIR through the test. The results showed that star-graft HIIR featured better processibility, lower dumping temperature, less calender shrinkage, longer scorch time and higher tackness retention.

Keywords HIIR, star-graft, processibility, tackness