

星形支化溴化丁基橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用

薛彬彬, 陈建军, 倪海超

(山东华盛橡胶有限公司, 山东 广饶 257300)

摘要:研究星形支化溴化丁基橡胶(BIIR)6222在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用,并与传统BIIR2222进行对比。结果表明:与BIIR2222胶料相比,BIIR6222胶料的加工性能较好,焦烧时间延长;硫化胶的耐热老化性能和耐臭氧性能优异,气密性能提高;成品轮胎的耐久性能提高。

关键词:溴化丁基橡胶;星形支化;全钢载重子午线轮胎;气密层;气密性能

中图分类号:TQ333.6;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2019)12-0731-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.12.0731



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,提高无内胎全钢载重子午线轮胎质量、保持较低的气压损失率越来越受到轮胎企业的重视。溴化丁基橡胶(BIIR)作为轮胎气密层的主体材料,其低透气率有助于保持轮胎气压稳定,延长轮胎的使用寿命^[1]。目前很多轮胎企业为改善气密层胶的粘合性能,通常采用天然橡胶(NR)/BIIR并用体系,但这样会损失部分胶料的气密性能,且由于BIIR胶料的焦烧时间短、收缩率大,导致胶料的加工尺寸难以控制。埃克森美孚公司开发的星形支化BIIR6222有助于解决这一问题。

星形支化又称星形接枝,是指普通丁基橡胶(IIR)在聚合反应时加入接枝剂,经接枝反应得到一种宽相对分子质量分布的IIR,再进行溴化后形成星形支化BIIR。BIIR6222是利用接枝剂,将线性分子与支化分子接枝在一起,形成具有部分大相对分子质量的星形分支结构和小相对分子质量的线性分支结构的混合橡胶,从而使BIIR6222具有加工性能好、排胶温度低、收缩率小、焦烧时间长且自粘性好等特点。

本工作研究星形支化BIIR6222在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用,并与传统BIIR2222进行对比。

作者简介:薛彬彬(1986—),男,山东滨州人,山东华盛橡胶有限公司工程师,学士,主要从事新材料的开发与应用工作。

E-mail:544528985@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR,20[#]标准胶,泰国产品;BIIR,牌号2222和6222,埃克森美孚公司产品;炭黑N660,卡博特化工有限公司产品;均匀剂40MSF,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

1[#]配方(正常配方):NR 10,BIIR2222 70,丁基再生橡胶 40,炭黑N660 55,油类 6.5,石油树脂 5,均匀剂40MSF 9.41,其他 5.88。

2[#]配方:以35份BIIR6222等量替代BIIR2222,其余组分及用量均同1[#]配方。

3[#]配方:以70份BIIR6222等量替代BIIR2222,其余组分及用量均同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0~120)型智能实验密炼机和XK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK255型和GK400型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XL-800×800×2型平板硫化机,青岛光越橡胶机械制造有限公司产品;TD-401A型热老化试验机,江都市腾达试验仪器厂产品;GT-TCS-2000型电子拉力机和双工位轮胎走行试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VAC-V2型压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料分两段混炼,一段混炼在智能实验密炼机中进行,转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为25 MPa,混炼工艺为:生胶、均匀剂等小料→压压砣(80 s)→炭黑、油(80 s)→压压砣(80 s)→清扫(80 s)→压压砣(50 s),转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →排胶($130\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$)→薄通下片,停放4 h;二段混炼在开炼机上进行,加入一段混炼胶和硫黄等,过辊6~8次后薄通6次,混炼均匀后下片。

1.4.2 大配合试验

胶料分三段混炼,一段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为12 MPa,混炼工艺为:生胶、均匀剂等小料→压压砣(25 s)→炭黑→压压砣(30 s)→油→压压砣(20 s)→提压砣、压压砣(15 s)→排胶($175\text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为12 MPa,混炼工艺为:一段混炼胶→压压砣(20 s)→提压砣、压压砣(20 s)→提压砣、压压砣(20 s)→排胶($150\text{ }^{\circ}\text{C}$);三段混炼在GK255型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力为12 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶、硫黄等→压压砣(20 s)→提压砣、压压砣(30 s)→提压砣、压压砣(20 s)→提压砣、压压砣(20 s)→排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

BIIR6222和BIIR2222的理化分析结果见表1。

表1 两种BIIR的理化分析结果

项 目	实测值		指标
	BIIR6222	BIIR2222	
外观	淡黄色胶块	白色胶块	白色或淡黄色
结构特征	星形支化, 溴化	溴化	
门尼粘度[ML(1+8) 125 $^{\circ}\text{C}$]	37	30	27~37
挥发分质量分数	0.002	0.002	≤ 0.006
灰分质量分数	0.002	0.003	≤ 0.007
溴质量分数	0.025 5	0.020 1	0.017~0.026
稳定剂质量分数	0.014 1	0.009 7	
相对分子质量 ¹⁾			
$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	0.765	1.412	
$\overline{M}_w \times 10^{-5}$	3.870	5.585	
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	5.059	3.957	
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)			
$F_L / (\text{dN}\cdot\text{m})$	2.1	2.3	1.6~3.4
$F_{\text{max}} / (\text{dN}\cdot\text{m})$	7.1	7.3	6.0~8.8
t_{s1} / min	2.8	2.8	≥ 1.5
t_{90} / min	7.8	6.4	5.0~11.6

注:1) $\overline{M}_n$ 为数均相对分子质量; $\overline{M}_w$ 为重均相对分子质量; $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 为相对分子质量分布指数。

从表1可以看出:与BIIR2222相比,BIIR6222的门尼粘度偏高,这是由于星形支化结构和相对分子质量分布特征所致;BIIR6222中的溴含量和稳定剂含量均比BIIR2222大,表明星形支化BIIR6222的各项性能均优于传统BIIR2222。

BIIR6222和BIIR2222的自粘性和自修复性对比如图1所示。

从图1可以看出,BIIR6222在存放过程中外观基本不变或变化极小,表明其自粘性和自修复性保持良好,且优于BIIR2222。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2所示。

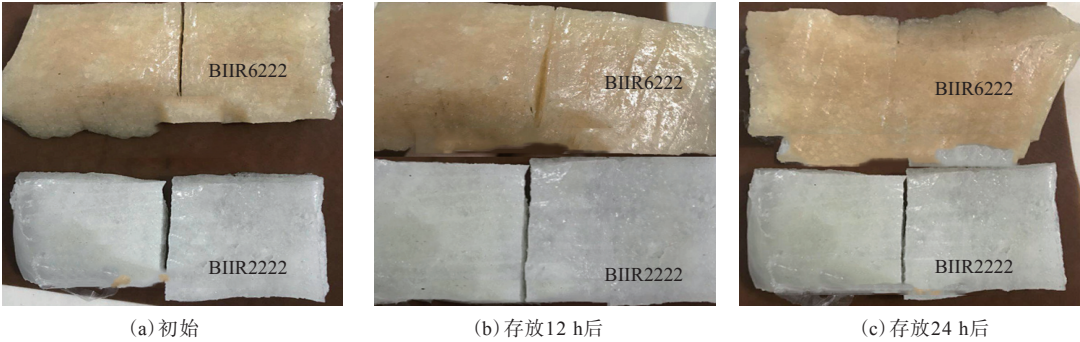


图1 BIIR6222和BIIR2222的自粘性和自修复性对比

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]	37	35	33
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	22.3	22.4	25.5
硫化仪数据(151 ℃)			
F_L /(dN·m)	1.38	1.35	1.26
F_{max} /(dN·m)	4.64	4.49	4.27
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	3.26	3.14	3.01
t_{10} /min	4.40	4.60	4.87
t_{30} /min	7.86	8.07	8.42
t_{60} /min	13.19	13.12	13.59
t_{90} /min	25.50	24.75	26.03
$t_{90}-t_{10}$ /min	21.10	20.15	21.16

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 减小,门尼焦烧时间延长, t_{90} 变化不大,说明在相同条件下BIIR6222胶料的流动性好,交联密度和硫化速度与BIIR2222胶料相当;随着BIIR6222用量的增大,胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,说明在相同条件下胶料的操作安全性和工艺加工性能改善,且硫化速度无明显变化。

2.2.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.159	1.158	1.158
邵尔A型硬度/度	53	54	54
100%定伸应力/MPa	1.2	1.4	1.4
300%定伸应力/MPa	3.3	3.5	3.4
拉伸强度/MPa	7.9	7.7	7.1
拉断伸长率/%	742	717	712
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	36	34
回弹值/%	9.6	9.8	9.8
100 ℃×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	53	54	54
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.5
300%定伸应力/MPa	3.6	3.4	3.5
拉伸强度/MPa	7.5	7.2	6.8
拉断伸长率/%	692	693	668
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	34	33
动态臭氧裂口等级 ¹⁾	2b	2b	1a

注:1) 臭氧质量分数为50×10⁻¹⁰,伸长率为20%,老化时间为48 h。硫化条件为151 ℃×40 min。

从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度相当;随着BIIR6222用量的增大,胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略有减小,耐热老化性能

和耐臭氧性能提高。

2.2.3 气密性能

小配合试验胶料的气密性能如表4所示。

表4 小配合试验胶料的气密性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·dPa) ⁻¹]	169.32	162.05	150.01
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	4.649	4.528	3.488

从表4可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的气密性能有所改善,且随着BIIR6222用量的增大,胶料的气密性能提高。

2.3 大配合试验

由于3[#]配方胶料的综合性能优于2[#]配方胶料,因此大配合试验采用3[#]配方,试验结果如表5所示。

表5 大配合试验结果

项 目	配方编号	
	1 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]	38	34
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	22.0	24.2
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L /(dN·m)	1.42	1.31
F_{max} /(dN·m)	4.63	4.29
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	3.21	2.98
t_{90} /min	24.98	25.93
密度/(Mg·m ⁻³)	1.149	1.159
邵尔A型硬度/度	53	53
100%定伸应力/MPa	1.1	1.2
300%定伸应力/MPa	3.3	3.5
拉伸强度/MPa	7.5	7.3
拉断伸长率/%	782	777
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	36
回弹值/%	9.3	9.9
炭黑分散等级	7.1	7.2
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·dPa) ⁻¹]	157.13	145.27
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	4.429	3.288
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	53	54
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4
300%定伸应力/MPa	3.7	3.4
拉伸强度/MPa	7.3	7.1
拉断伸长率/%	742	747
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	36
动态臭氧裂口等级 ¹⁾	2b	1a

注:同表3。

从表5可以看出:BIIR6222与BIIR2222胶料的硫化特性和物理性能相差不大,这与小配合试验结果一致;但BIIR6222胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,硫化速度接近,在相同条件下胶料

的加工性能和操作安全性优异,且耐热老化性能和耐臭氧性能更优,从而有利于延长轮胎的使用寿命。

2.4 工艺性能

(1)采用BIIR6222和BIIR2222胶料,按照正常工艺压延12.00R22.5轮胎气密层。与BIIR2222胶料压延部件相比,BIIR6222胶料的压延尺寸和表面外观无明显变化,挤出表面平整,无颗粒物,且压延材料判定合格,满足现场工艺要求。

(2)成型后BIIR6222和BIIR2222胶料气密层接头对比如图2所示。

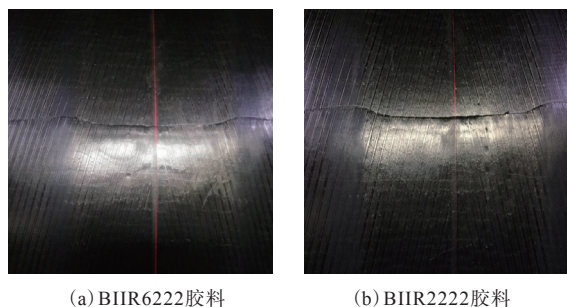


图2 BIIR6222和BIIR2222胶料气密层接头对比

从图2可以看出,BIIR6222胶料成型接头(对接)粘性良好,未出现撕裂情况,与BIIR2222胶料相比无明显差异。

2.5 成品性能

分别采用BIIR6222和BIIR2222胶料试制12.00R22.5轮胎,并对成品轮胎进行耐久性试验,

结果如表6所示。

从表6可以看出,采用BIIR6222胶料试制的成品轮胎的累计行驶时间比采用BIIR2222胶料试制的成品轮胎有所延长,耐久性能提高。

表6 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	正常轮胎
行驶速度/($\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)	65	65
累计行驶时间/h	97.3	89.7
试验结束时轮胎状况	肩部起鼓	肩部起鼓

3 结论

(1)与BIIR2222胶料相比,BIIR6222胶料的门尼粘度减小,门尼焦烧时间延长,加工性能明显改善,耐热老性能和耐臭氧性能优异。

(2)与BIIR2222胶料相比,BIIR6222胶料的硫化特性和硫化胶的物理性能变化不大,气密性能有所改善。

(3)在全钢载重子午线轮胎气密层胶中以BIIR6222等量替代BIIR2222,可以满足生产工艺及加工性能要求,从而改善成品轮胎的耐久性能,延长轮胎的使用寿命。

参考文献:

- [1] 郑方远,王雷雷,解希铭. 溴化丁基橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(9):1016-1020.

收稿日期:2019-06-23

Application of Star Branched Brominated Butyl Rubber in Inner Liner of Truck and Bus Radial Tire

XUE Binbin, CHEN Jianjun, NI Haichao

(Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd, Guangrao 257300, China)

Abstract: The application of star branched brominated butyl rubber (BIIR) 6222 in the inner liner of truck and bus radial tire was studied and compared with traditional BIIR2222. The results showed that, compared with BIIR2222 compound, the processing property of BIIR6222 compound was better, the scorch time was longer, the heat resistance and ozone resistance of the vulcanizate were excellent, and the air tightness was improved. The durability of the finished tire was improved with BIIR6222.

Key words: BIIR; star branching; truck and bus radial tire; inner liner; air tightness