

EXXPRO对全溴化丁基橡胶胶料气密性的影响

陆晓祺, 黄大业, 陈立, 王丹灵

(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究EXXPRO对全溴化丁基橡胶(BIIR)胶料气密性的影响。结果表明: 采用EXXPRO等量部分或全部替代BIIR后, 胶料的交联密度增大, 硫化胶的气密性和动态力学性能提高, 生热降低; 成品轮胎的气密性提高。对甲基苯乙烯基团含量和橡胶交联密度是影响BIIR胶料气密性的主要因素。

关键词: EXXPRO; 溴化丁基橡胶; 气密层; 交联密度; 动态力学性能; 气密性

中图分类号: TQ333.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)03-0152-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.03.0152



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎是一种极其复杂的橡胶制品, 而轮胎气密层是层压到无内胎轮胎内部的一个薄橡胶层。气密层的主要功能是保持气压稳定, 经配方设计制成的气密层可提供良好的气密性、耐屈挠疲劳性能、耐老化性能及与胎体良好的粘合性能^[1-2]。如果轮胎气密层的气密性较好, 出现胎压不足的可能性就很小, 即可以节省油耗, 消费者也就无需经常检查^[3-4]。

EXXPRO是埃克森美孚化工公司开发的一种新型特种弹性体, 它是一种溴化聚合物, 由异丁烯和对甲基苯乙烯(PMS)共聚制得, 溴化反应选择性地发生在PMS的甲基基团上, 能提供活性苄基溴官能团^[5-6]。与一般溴化丁基橡胶(BIIR)^[7-8]相比, EXXPRO分子链增加的PMS基团有效地提高了分子链堆积密度, 使气体更加难以透过。EXXPRO的使用可使轮胎气密层质量减小80%, 且在防漏气方面表现更佳^[9-10]。

本工作主要研究两种牌号EXXPRO等量部分或全部替代BIIR对轮胎气密层胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EXXPRO, 牌号3563和3745; BIIR, 牌号2222,

作者简介: 陆晓祺(1989—), 男, 浙江湖州人, 中策橡胶集团股份有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail: luxiaoqi23@qq.com

埃克森美孚化工公司产品, 基本性能参数见表1。

表1 EXXPRO和BIIR的基本性能参数

项 目	EXXPRO 3563	EXXPRO 3745	BIIR 2222
PMS质量分数/%	10	7.5	0
溴物质的量含量/%	0.85	1.20	1.03
门尼粘度[ML(1+8)125℃]	35±5	45±5	32±5

1.2 试验配方

试验配方见表2。

表2 试验配方

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
BIIR2222	100	0	0	50	50
EXXPRO3563	0	100	0	50	0
EXXPRO3745	0	0	100	0	50
炭黑N660	65	65	65	65	65
其他	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型小密炼机, 璧宏机械工业股份有限公司产品; S(X)K-160型开炼机, 上海市拓林轻化机械厂产品; M200E型门尼粘度仪, 北京友深电子仪器有限公司产品; GT-2000A型无转子硫化仪, 上海诺甲仪器仪表有限公司产品; TS-2000M型拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪, 日本UESHIMA公司产品; VAC-V2型气密性检测仪, 济南兰光机电技术有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段混炼,均在小密炼机中进行,出片在开炼机上进行。

一段混炼密炼机的填充因数为0.8,密炼室温度为60℃,转子转速为55 r·min⁻¹。混炼工艺如下:加入生胶→压压砣30 s→加入全部炭黑、操作油和小料→压压砣,升温至100℃→提压砣,清扫→压压砣,混炼至130℃→提压砣→排胶→开炼机过辊2次后出片。二段混炼密炼机的填充因数为0.64,密炼室温度为40℃,转子转速为30 r·min⁻¹。混炼工艺如下:加入一段混炼胶和硫化剂→压压砣,升温至75℃→提压砣,清扫→压压砣,混炼至95℃→提压砣→排胶→开炼机过辊2次后出片。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×15 min。

1.5 性能测试

(1) 动态力学性能。采用DMA仪测试硫化胶的动态力学性能,测试条件为:应变 7%±2%,温度范围 30~80℃,升温速率 2℃·min⁻¹,频率 10 Hz。

(2) 气密性。在相同测量温度下,对相同表面积硫化试样进行气体渗透损失测试,根据气压损失评价胶料的气密性。为了提高EXXPRO对气密层胶气密性影响的重现性,每个胶料配方进行3次气密性试验,对透气率取平均值。

(3) 其他性能均按相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性和物理性能

不同配方胶料的硫化特性见表3。

从表3可以看出:采用EXXPRO等量部分或全部替代BIIR后,胶料的交联密度($F_{\max} - F_L$)增大,这与EXXPRO中存在的PMS基团有关;其中3[#]配方胶料的 $F_{\max} - F_L$ 最大,这一方面是受PMS基团的影响,另一方面是因为溴含量较高也增加了交联点,提高了硫化胶的交联密度。随着EXXPRO3563或3745替代量的增大,胶料的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,门尼焦烧时间基本保持不变,说明PMS基团可提高分子链中卤素原子的反应活性。

不同配方硫化胶的物理性能见表4。

表3 不同配方胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	54	53	63	54	58
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	34.09	34.85	33.77	33.05	32.70
硫化仪数据(160℃)					
F_L /(dN·m)	1.39	1.34	1.94	1.37	1.70
$F_{\max}$ /(dN·m)	4.99	5.75	10.21	5.15	6.80
$F_{\max} - F_L$ (dN·m)	3.60	4.41	8.27	3.78	5.10
t_{10} /min	2.28	2.88	3.34	2.34	2.76
t_{90} /min	13.39	9.47	7.80	10.76	8.16

表4 不同配方硫化胶的物理性能

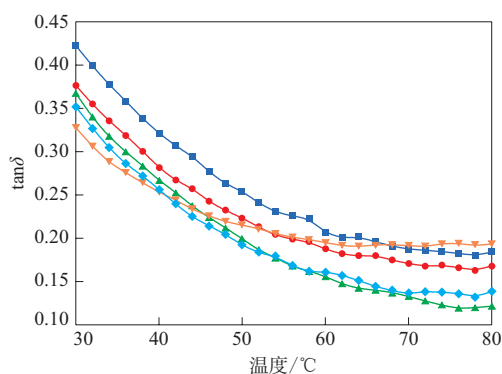
项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.201	1.155	1.165	1.156	1.155
邵尔A型硬度/度	52	57	63	55	57
100%定伸应力/MPa	1.19	1.68	2.83	1.27	1.72
300%定伸应力/MPa	3.77	4.47	8.20	3.33	5.20
拉伸强度/MPa	8.96	7.88	6.78	9.43	7.84
拉断伸长率/%	828	733	404	801	584
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	40	38	39	39
100℃×48 h老化后					
邵尔A型硬度/度	55	65	70	61	65
100%定伸应力/MPa	1.77	1.80	3.67	1.47	2.09
300%定伸应力/MPa	5.34	4.90	9.12	3.87	5.97
拉伸强度/MPa	8.85	7.78	9.58	6.99	8.08
拉断伸长率/%	738	661	336	740	521
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	40	35	40	39

从表4可以看出:随着EXXPRO3745替代量的增大,硫化胶的硬度和定伸应力提高,而拉伸强度和拉断伸长率降低;而随着EXXPRO3563替代量的增大,硫化胶的300%定伸应力先下降后提高,而拉伸强度先提高后下降。以此推测,较少的PMS基团含量可提高分子链间缠结,物理性能提高,但随着PMS基团含量的增大,分子链刚性提高,反而使物理性能降低。此外,EXXPRO3745的高溴含量促进了胶料的交联密度增大,因此硫化胶的硬度提高,拉断伸长率降低。

2.2 动态力学性能

通常以DMA仪测试的损耗因子(tanδ)来表征硫化胶的动态力学性能,60℃时的tanδ越小,胶料的生热越低,滚动阻力越小^[11-12]。不同配方胶料的tanδ-温度曲线如图1所示。

从图1可以看出,采用EXXPRO等量部分或全部替代BIIR后,胶料60℃时的tanδ均有一定程度



配方编号: ■—1[#]; ●—2[#]; ▲—3[#]; ▼—4[#]; ◆—5[#]。

图1 不同配方胶料的tan δ-温度曲线

的下降,且随着EXXPRO3745或3563替代量的增大,60 °C时的tan δ逐渐减小,说明加入EXXPRO可以提高胶料的动态力学性能,降低胶料生热。

2.3 气密性

不同配方胶料的透气率见表5。

表5 不同配方胶料的透气率

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
工位1	2.815	2.505	2.318	2.513	2.331
工位2	2.803	2.477	2.282	2.475	2.196
工位3	2.794	2.522	2.367	2.603	2.560
平均值	2.804	2.501	2.322	2.530	2.362

从表5可以看出,采用EXXPRO等量部分或全部替换BIIR后,胶料的透气率明显减小,说明EXXPRO的PMS基团在分子链中形成堆积效应,可显著提高胶料的气密性。

分析认为:一方面,通过对比1[#],2[#]和4[#]配方胶料或1[#],3[#]和5[#]配方胶料可以看出,较低含量的PMS基团即可显著提高胶料的气密性,随着PMS基团含量的继续增大,胶料的气密性提升效果减缓;另一方面,通过对比1[#],2[#]和3[#]配方胶料或1[#],4[#]和5[#]配方胶料可以看出,胶料的交联密度越大,气密性越好。由此判断,PMS基团含量小和橡胶交联密度大是EXXPRO3745胶料的气密性优于EXXPRO3563胶料的主要原因。

2.4 成品性能

采用不同配方胶料制备T155/70R17 RP05轮胎,并进行气密性机床试验,试验结果见表6。

表6 成品轮胎的气密性数据

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
90 d气压下降率	7.6	6.8	6.0	6.9	6.5
180 d气压下降率	13.3	11.7	10.3	12.8	11.0

从表6可以看出,采用EXXPRO等量部分或全部替代BIIR后,成品轮胎的气密性提高,且随着EXXPRO用量的减小,轮胎的气密性下降,这也验证了胶料气密性试验结果。

3 结论

在全BIIR气密层胶中采用EXXPRO等量部分或全部替代BIIR后,胶料的交联密度增大,硫化胶的气密性和动态力学性能提高,生热降低。EXXPRO中PMS基团的引入,提高了分子链的致密性,降低了气体小分子的透过量,提高了气密性。在轮胎设计过程中可以减小气密层厚度,从而进一步降低轮胎的滚动阻力,改善轮胎的燃油经济性。

参考文献:

- [1] 梁守智,钟延堃,张丹秋.橡胶工业手册(修订版) 第四分册 轮胎[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 李明枝,巫超,吴苡仁.溴化丁基橡胶气密层胶配方及透气性能的研究[J].橡胶科技,2018,16(9):32-34.
- [3] 吴纯,闫永思,王昱程,等.具有抗菌活性的氧化锌/环氧树脂基纳米复合材料的研究[J].塑料科技,2020,48(3):25-29.
- [4] 张庆斌,谭博文,陆国龙,等.高岭土在轮胎气密层中对气密性影响[J].非金属矿,2019,42(5):104-106.
- [5] 钱伯章. Exxpro特种弹性体力保胎压稳定[J].世界橡胶工业,2008(4):48.
- [6] 金振涣,江伟,陈生,等. EXXPRO在全钢子午线轮胎气密层胶中的应用[J].轮胎工业,2020,40(5):291-294.
- [7] 杨魁,李东辉,谭岱云,等. 溴化丁基橡胶/顺丁橡胶/C₅树脂复合阻尼材料的性能研究[J].橡胶工业,2020,67(2):109-113.
- [8] 李培耀,宋国君,杨晓宇,等. 溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究[J].现代化工,2010(9):59-61.
- [9] 周志锋,王清才,李花婷,等. 溴化丁基橡胶/聚酰胺动态硫化热塑性弹性体的性能与应用研究[J].橡胶工业,2020,67(12):909-913.
- [10] 崔坤,全延锋,宋大龙,等. 工程用高性能溴化丁基/丁腈基阻尼材料的制备与性能[J].材料科学与工程学报,2021,39(5):832-835.
- [11] 孙崇志. 高性能轮胎胎面用橡胶复合材料组成、微观结构与性能间关系的研究[D].北京:北京化工大学,2019.
- [12] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,2004.

收稿日期:2021-09-19

Effect of EXXPRO on Air Tightness of Full BIIR Compound

LU Xiaoqi, HUANG Daye, CHEN Li, WANG Danling

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of EXXPRO on the air tightness of full brominated butyl rubber (BIIR) compound was studied. The results showed that by using the same amount of EXXPRO to replace part or whole BIIR in the compound, the crosslinking density of the compound increased, the air tightness and dynamic mechanical properties of the vulcanizate were improved, and the heat build-up decreased. As a result, the air tightness of the finished tire was improved. It was found that the P-methylstyrene group content and rubber crosslinking density were the main factors affecting the air tightness of BIIR compound.

Key words: EXXPRO; BIIR; air tight layer; crosslinking density; dynamic mechanical property; air tightness

玲珑轮胎与壳牌合作, 共建中国汽后 供应链新标杆

日前, 以“‘壳’动未来, 引‘玲’发展”为主题的壳牌&阿特拉斯轮胎新零售战略合作发布会在上海举行。山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)董事长、总裁王锋, 壳牌中国有限公司(简称壳牌)车用润滑油销售总经理孙凯女士等双方领导共同出席此次活动。

壳牌作为一家全球领先的能源公司, 在中国拥有5 000家精英店, 60 000多家优质认证合作店, 搭建了完善的汽车售后销售网络。面对新能源汽车发展和企业数字化转型浪潮, 壳牌坚持客户为先、运营创新、数据赋能的全球数字化战略, 积极参与并引领行业创新和变革。基于中国互联网生态, 壳牌深度实践和推进全产业链的数字化升级, 为渠道客户挖掘新的业绩增长点。

玲珑轮胎作为行业内以创新驱动发展的先行者, 在产业变革时代背景下, 积极探寻厂、商、店同发展、共进步的崭新合作模式, 于2020年全面推出新零售战略, 围绕“汽车服务+出行服务”, 与壳牌等国际国内多家一线品牌建立深入合作, 围绕车主需求, 不断完善“产品+服务+价值”, 助力玲珑轮胎实现从制造向服务迈进的产业转型升级。本次双方战略合作聚焦的阿特拉斯品牌, 是由玲珑轮胎引进的世界一流轮胎品牌, 目前为中国第一

汽车集团有限公司等多家汽车厂提供配套服务, 是红旗国宾车L5的原配轮胎品牌。在商用车市场, 为一汽解放汽车有限公司J6P和J7系列车型全轮位配套, 打破了高端卡车配套长期被外资品牌占领的局面。

在共享经济时代, 企业之间合作共赢已成为未来发展的趋势。本次玲珑轮胎与壳牌强强联手, 双方本着“诚信合作、互利互惠、优势互补、共同发展”的原则, 开启新零售领域的全面战略合作。双方合作后, 阿特拉斯轮胎将正式进入壳牌渠道体系, 实现壳牌渠道非油品业务的整合, 玲珑轮胎将向壳牌门店提供专业的轮胎技术培训、轮胎销售技能培训、店铺营销支持等, 帮助壳牌渠道开展非油品业务, 为壳牌门店和客户带来全新的价值体验, 提升壳牌门店销售量和综合竞争力。同时, 壳牌也将向玲珑轮胎提供优质的产品、服务和专业的团队支持, 为玲珑轮胎养车驿站门店提供润滑油产品维保技术培训、油品销售技能培训等。

此次壳牌与玲珑轮胎签约成为战略合作伙伴, 双方将共同探索未来汽车后市场发展布局, 打造人、店、货、场、云全链路数字化新零售服务, 为中国汽后新零售建立新标杆。玲珑轮胎也将与壳牌持续深化渠道合作, 为客户提供更高价值的产品和服务体验, 共同守护车主前行之路。

(本刊编辑部)