

国产溴化丁基橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用

袁亚东,黄义钢,高绪风,李 勇

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究国产溴化丁基橡胶(BIIR)在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明:与进口BIIR相比,国产BIIR的挥发物质量分数和灰分质量分数较小;与进口BIIR气密层胶相比,国产BIIR气密层胶的门尼焦烧时间、硫化特性、物理性能、耐屈挠性能和耐热老化性能相当,气密性略好,可以满足气密层胶的需求;国产BIIR性价比高,经济效益显著。

关键词:溴化丁基橡胶;全钢载重子午线轮胎;气密层胶;气密性

中图分类号:U463.341⁺3;TQ333.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2016)11-0658-03

在子午线轮胎无内胎化过程中,溴化丁基橡胶(BIIR)是一种不可或缺的胶种。BIIR除了具有普通丁基橡胶(IIR)优异的气密性、耐热性能和耐臭氧老化性能以外,还具有与通用橡胶高效共硫化性和良好的相容性等,因此被广泛应用于轮胎气密层胶中。我国BIIR国产化起步较晚,目前BIIR主要依赖进口。近年来,我国石化企业加大了对BIIR的研发,开发了系列产品,并开始批量在轮胎等下游行业产品中应用。

本工作研究国产BIIR在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用,并与进口BIIR对比。

1 实验

1.1 主要原材料

国产BIIR,牌号2302,国内某厂家产品;进口BIIR,牌号2222,国外某公司产品;炭黑N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;硫黄,临沂罗庄新安化工公司产品。

1.2 配方

BIIR(变牌号) 100,炭黑N660 60,环保油7,硫黄 0.5,促进剂DM 1.5,其他 22。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L智能实验密炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;XKR-150型开炼机,广东

作者简介:袁亚东(1991—),男,新疆乌鲁木齐人,青岛双星轮胎工业有限公司助理工程师,学士,主要从事轮胎配方设计工作。

湛江机械厂产品;GK400N型密炼机,德国克虏伯公司产品;GK255N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;1.0 MN蒸汽平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;MDR2000E型硫化仪、MV2000型门尼粘度仪和Tensometer2000型电子拉力机,美国阿尔法科技有限公司产品;401B型老化箱和WHT-10A型测厚仪,江都试验机械厂产品;回弹性测试仪,意大利Gibitre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 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在1.5 L智能实验密炼机中进行,密炼室初始温度为70~80℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 炭黑 $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 排胶(115~125℃);二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通→下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料分3段混炼。一段和二段混炼均在GK400N型密炼机中进行,一段混炼密炼室初始温度为80~90℃,转子转速为38 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→小料→炭黑 $\xrightarrow{45\text{ s}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 提压砑→压压砑 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 排胶(125~130℃);二段混炼密炼室初始温度为80~90℃,转子转

速为 $29 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 一段混炼胶 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{40 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{90 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{120 \text{ s}}$ 排胶 ($125 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$); 三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行, 密炼室初始温度为 $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$, 转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为: 二段混炼胶 \rightarrow 硫黄和促进剂 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{35 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{75 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{115 \text{ s}}$ 提压砣 \rightarrow 压压砣 $\xrightarrow{150 \text{ s}}$ 排胶 ($100 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$)。

1.5 性能测试

胶料性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

BIIR 的理化性能见表 1。从表 1 可以看出, 与进口产品相比, 国产 BIIR 的挥发物和灰分质量分数较小, 其他性能相近, 均符合企业内控标准要求。

表 1 BIIR 的理化性能

| 项 目 | 国产 BIIR | 进口 BIIR | 企业标准 |
|---|---------|---------|-----------------|
| 外观 | 乳白色块状 | 乳白色块状 | 同认可产品 |
| 挥发物质量分数 $\times 10^2$ | 0.15 | 0.35 | ≤ 0.60 |
| 灰分质量分数 $\times 10^2$ | 0.43 | 0.64 | ≤ 0.70 |
| 门尼粘度 [ML(1+8)125 $^\circ\text{C}$] | 31 | 33 | 31 ± 5 |
| 硫化胶性能 ($150 \text{ }^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$) | | | |
| 300%定伸应力/MPa | 8.2 | 7.9 | $7.5 \sim 10.5$ |
| 300%定伸应力 ¹⁾ /MPa | 7.9 | 8.0 | $6.5 \sim 9.5$ |
| 300%定伸应力 ²⁾ /MPa | 8.0 | 8.1 | $8.0 \sim 11.0$ |
| 拉伸强度/MPa | 17.6 | 17.0 | ≥ 14.0 |
| 拉断伸长率/% | 598 | 604 | ≥ 510 |

注: 配方组分和用量为 BIIR 100, 参比炭黑 40, 氧化锌 4, 硬脂酸 1, 合计 145。1) 硫化条件为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$; 2) 硫化条件为 $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表 2。从表 2 可以看出, 与进口 BIIR 胶料相比, 国产 BIIR 胶料门尼焦烧时间和

表 2 小配合试验结果

| 项 目 | 国产 BIIR 胶料 | | | | 进口 BIIR 胶料 | |
|---|------------|-----|-----|-----|------------|-----|
| 门尼焦烧时间 t_5 ($127 \text{ }^\circ\text{C}$)/min | 12.57 | | | | 13.17 | |
| 硫化仪数据 ($160 \text{ }^\circ\text{C}$) | | | | | | |
| M_L /(dN \cdot m) | 1.31 | | | | 1.48 | |
| M_{11} /(dN \cdot m) | 5.47 | | | | 5.33 | |
| t_{10} /min | 2.56 | | | | 3.15 | |
| t_{30} /min | 6.37 | | | | 6.21 | |
| t_{50} /min | 9.31 | | | | 9.05 | |
| t_{90} /min | 19.25 | | | | 19.02 | |
| t_{100} /min | 29.52 | | | | 29.42 | |
| 硫化时间 ($160 \text{ }^\circ\text{C}$)/min | 20 | 30 | 40 | 20 | 30 | 40 |
| 密度/(Mg \cdot m ⁻³) | 1.135 | | | | | |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 59 | 59 | 60 | 57 | 58 | 58 |
| 50%定伸应力/MPa | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| 100%定伸应力/MPa | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.0 |
| 300%定伸应力/MPa | 3.3 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.1 |
| 拉伸强度/MPa | 8.9 | 8.3 | 8.2 | 8.8 | 8.4 | 8.3 |
| 拉断伸长率/% | 775 | 785 | 764 | 784 | 782 | 799 |
| 拉断永久变形/% | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| 撕裂强度/(kN \cdot m ⁻¹) | 34 | | | | | |
| 回弹值/% | 11 | | | | | |
| 30 万次屈挠疲劳裂口长度/mm | 0 | | | | | |
| 100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 老化后 | | | | | | |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 62 | | | | 60 | |
| 50%定伸应力/MPa | 0.9 | | | | 0.8 | |
| 100%定伸应力/MPa | 1.5 | | | | 1.3 | |
| 300%定伸应力/MPa | 3.8 | | | | 3.6 | |
| 拉伸强度/MPa | 7.7 | | | | 7.8 | |
| 拉断伸长率/% | 694 | | | | 704 | |
| 拉断永久变形/% | 24 | | | | 20 | |
| 撕裂强度/(kN \cdot m ⁻¹) | 32 | | | | 33 | |
| 回弹值/% | 11 | | | | | |
| 30 万次屈挠疲劳裂口长度/mm | 0 | | | | | |

硫化特性相近,密度、硬度、定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率、拉断永久变形、撕裂强度、回弹值、耐屈挠性能和耐热老化性能均相当。

2.3 大配合试验

为进一步验证小配合试验结果,进行大配合试验,结果见表3。从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,且透气量略低。

总的来看,国产BIIR胶料物理性能与进口BIIR胶料相当,且气密性略好,可以满足全钢载重子午线轮胎气密层胶的需求。

2.4 成本分析

按2016年1月BIIR市场价格计算,每吨国产BIIR价格比进口BIIR价格低约3 000元,在气密层胶中采用国产BIIR等量替代进口BIIR,每千克胶

表3 大配合试验结果

| 项 目 | 国产BIIR胶料 | | | | 进口BIIR胶料 | |
|---|----------|-----|-----|-----|----------|-----|
| 门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min | 12.48 | | | | 12.3 | |
| 硫化仪数据(160 °C) | | | | | | |
| M_L /(dN·m) | 1.41 | | | | 1.34 | |
| M_H /(dN·m) | 5.61 | | | | 5.60 | |
| t_{10} /min | 2.64 | | | | 3.02 | |
| t_{30} /min | 8.55 | | | | 9.14 | |
| t_{50} /min | 9.19 | | | | 10.56 | |
| t_{90} /min | 19.15 | | | | 19.53 | |
| t_{100} /min | 39.04 | | | | 39.42 | |
| 硫化时间(160 °C)/min | 20 | 30 | 40 | 20 | 30 | 40 |
| 密度/(Mg·m ⁻³) | 1.143 | | | | 1.141 | |
| 邵尔A型硬度/度 | 61 | 60 | 61 | 60 | 60 | 61 |
| 50%定伸应力/MPa | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 100%定伸应力/MPa | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 300%定伸应力/MPa | 3.2 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.0 | 3.1 |
| 拉伸强度/MPa | 9.0 | 8.6 | 8.7 | 9.0 | 8.6 | 8.5 |
| 拉断伸长率/% | 791 | 782 | 785 | 779 | 768 | 762 |
| 拉断永久变形/% | 36 | 32 | 32 | 36 | 32 | 32 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 35 | | | | 34 | |
| 回弹值/% | 10 | | | | 9 | |
| 30万次屈挠疲劳裂口长度/mm | 0 | | | | 0 | |
| 透气量/[cm ³ ·(m ² ·d·MPa) ⁻¹] | 120.85 | | | | 142.44 | |
| 100 °C×48 h老化后 | | | | | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 63 | | | | 62 | |
| 25%定伸应力/MPa | 0.8 | | | | 0.8 | |
| 100%定伸应力/MPa | 1.2 | | | | 1.3 | |
| 300%定伸应力/MPa | 3.3 | | | | 3.5 | |
| 拉伸强度/MPa | 7.9 | | | | 8.3 | |
| 拉断伸长率/% | 727 | | | | 748 | |
| 拉断永久变形/% | 28 | | | | 32 | |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 34 | | | | 34 | |
| 回弹值/% | 10 | | | | 9 | |
| 30万次屈挠疲劳裂口长度/mm | 0 | | | | 0 | |

料成本降低1.56元。若按年产100万条12R22.5全钢载重子午线轮胎计,每年可降低成本约430万元,经济效益显著。

3 结论

(1)与进口BIIR相比,国产BIIR的挥发物质量分数和灰分质量分数较小,其他理化性能相近。

(2)与进口BIIR气密层胶相比,国产BIIR气密层胶的门尼焦烧时间、硫化特性、物理性能、耐屈挠性能和耐热老化性能相当,气密性略好,可以满足全钢载重子午线轮胎气密层胶的需求。

(3)与进口BIIR相比,国产BIIR性价比更高,经济效益显著。