

星形接枝溴化丁基橡胶在轮胎气密层中的应用

李 群^{1,2}, 王志远²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 万力轮胎股份有限公司, 广东 广州 510940)

摘要:对比研究星形接枝溴化丁基橡胶(BIIR6222)与通用溴化丁基橡胶(BIIR2222)在轮胎气密层中的应用性能。结果表明:与BIIR2222相比,BIIR6222具有焦烧时间长、加工能耗低、压延尺寸收缩率小等优点,物理性能相当,气密性略优。

关键词:溴化丁基橡胶;星形接枝;焦烧时间;收缩率;气密层

中图分类号:TQ333.6;U463.341

文章编号:1006-8171(2019)07-0414-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.07.0414

众所周知,为保证轮胎气密性,轮胎的气密层一般采用80~100份溴化丁基橡胶(BIIR),但BIIR的焦烧时间短,因此其加工安全性低,在压延过程易产生“胶豆”,另外BIIR存在压延尺寸收缩大的问题,易导致压延尺寸波动大^[1-2]。

埃克森美孚公司开发了星形接枝溴化丁基橡胶(BIIR6222),具有焦烧时间长、加工安全性能好的特点。本工作将其与同厂家通用BIIR2222进行对比研究。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR2222和BIIR6222,埃克森美孚公司产品;天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚进口产品;炭黑N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;环烷油,中海沥青股份有限公司产品。

1.2 配方

小配合试验配方:BIIR2222(A配方)或BIIR6222(B配方) 100,炭黑N660 60,环烷油 8,其他 14.9。

大配合试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

LRMR-S-150/W型开炼机,瑞典Labtech engineering公司产品;XSM-1.5 L(0-120)型密炼

表1 大配合试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
NR	20	20	0	0
BIIR2222	80	0	100	0
BIIR6222	0	80	0	100
炭黑N660	63	63	60	60
环烷油	6	6	8	8
其他	24.3	24.3	14.9	14.9

机,青岛科高橡塑机械装备有限公司产品;BB430型密炼机,日本神户制钢所产品;GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;LP 3000 H600型平板硫化机,瑞士MONTECH有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;AG-XPlus 5 kN型拉力试验机,日本岛津公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料在1.5 L密炼机中进行混炼。采用2段混炼,一段混炼转子转速为75 r·min⁻¹,二段混炼转子转速为55 r·min⁻¹。

一段混炼工艺:生胶→塑炼25 s→2/3炭黑和部分小料→混炼50 s→剩余炭黑和油→混炼40 s→清扫→混炼至130℃→排胶。

二段混炼工艺:一段混炼胶、剩余小料→混炼25 s→提压砣→压压砣→混炼25 s→清扫→混炼至100℃→排胶。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用3段混炼。一、二段混炼

作者简介:李群(1984—),男,山东菏泽人,青岛科技大学在职硕士研究生,主要从事半钢轮胎配方设计及混炼工艺研究工作。

E-mail:liqun@wanlitire.cn

采用BB430型密炼机,三段混炼采用GK270型密炼机。一段混炼转子转速为 $45\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,二段混炼转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,三段混炼转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

一段混炼工艺:生胶、小料→压压砣→混炼25 s→炭黑→压压砣→混炼20 s→油→压压砣→混炼20 s→提压砣→清扫→压压砣→混炼至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→排胶。

二段混炼工艺:一段混炼胶→压压砣→混炼20 s→清扫→压压砣→混炼20 s→清扫→压压砣→混炼至 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→排胶。

三段混炼工艺:二段混炼胶→压压砣→混炼20 s→清扫→压压砣→混炼20 s→清扫→压压砣→混炼至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→排胶。

开炼机辊筒温度升至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ →辊距调至 3.0 mm →约 800 g 终炼胶包辊混炼直至表面光滑,割下胶料→调整辊距至 1.0 mm →连续打卷过辊6次→调整辊距至 1.8 mm (实测出片厚度为 $2.0\sim 2.2\text{ mm}$)→出片→停放4 h→硫化→硫化胶片停放16 h后裁样→4 h后测试。

1.5 气密层尺寸收缩率

为保证压延所用胶料为对应配方,每次换胶时,挤出机完全排空当前胶料才允许送入更换胶料。各配方胶料分别按 20 和 $30\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度生产,稳定生产 50 m 后,分别取压延过程中的气密层、复合层(气密层和过渡层复合在一起),分别停放 $0.5,1,2$ 和 15 h ,测量压延方向和宽度方向尺寸变化。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

2种BIIR理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出,BIIR6222门尼粘度高于BIIR2222,其他检测项目数据基本一致。这是由于BIIR6222采用了独特的双峰分布相对分子质量设计,部分相对分子质量较大所致。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表3所示。

从表3可以看出:BIIR2222与BIIR6222的门尼粘度基本一致;BIIR6222的焦烧时间略长,加工安全性高,这对于气密层压延工艺是非常有

表2 2种BIIR理化分析结果

项 目	BIIR2222	BIIR6222
门尼粘度[ML(1+8) 125 $^{\circ}\text{C}$]	33	35
吸碘值/[$\text{g}\cdot(100\text{ g})^{-1}$]	6.1	6.2
挥发物质量分数 $\times 10^2$	0.18	0.18
丙酮抽出物质量分数 $\times 10^2$	0.053	0.052
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.24	0.23

表3 小配合试验结果

项 目	A配方	B配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	55	56
门尼焦烧时间 t_5 (135 $^{\circ}\text{C}$)/min	24.8	26.3
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)		
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.4	1.3
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.7	5.3
t_{s2}/min	9.2	9.4
t_{90}/min	16.4	13.5
生胶		
格林强度/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.54	0.65
应力松弛时间/s	147.2	136.8

利的;BIIR6222的 t_{90} 短于BIIR2222,其他硫化特性数据基本一致;BIIR6222的生胶格林强度高于BIIR2222,应力松弛时间短于BIIR2222,理论上分析半成品尺寸收缩率小,尺寸稳定性好于BIIR2222,这可能与BIIR6222特殊的双峰分布相对分子质量设计有关,该双峰分布设计为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^[3],大相对分子质量部分提供了较高的生胶格林强度,线性部分较低的峰值相对分子质量提供了较快的应力松弛,从而改善BIIR的加工性能。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表4所示。

从表4可以看出:相比BIIR2222,BIIR6222的 t_{90} 缩短;门尼粘度相当,但焦烧时间略有延长,加工安全性提升;老化前BIIR6222的拉伸强度和拉伸伸长率略低,气密性能略优,其他性能一致,老化后BIIR6222的拉伸强度和拉伸伸长率同样略低,硬度略高;两者耐老化性能相当。总体来看,2种BIIR硫化胶物理性能接近。

2.4 混炼能耗和效率

两种BIIR混炼能耗和效率对比如表5所示。

从表5可以看出,BIIR6222混炼各段的时间和能耗均低于BIIR2222,这可能与BIIR6222相对分子质量的双峰分布有关,因此易于加工,能

表4 大配合试验结果

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	41	40	42	40
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	14.9	17.0	46.6	47.6
硫化仪数据(170℃)				
F_L /(dN·m)	2.0	2.0	2.1	2.0
F_{max} /(dN·m)	9.7	10.0	9.4	8.1
t_{30} /min	3.0	3.0	3.9	3.9
t_{90} /min	7.0	6.9	8.1	6.6
硫化胶性能(170℃×15 min)				
密度/(Mg·m ⁻³)	1.155	1.155	1.129	1.130
邵尔A型硬度/度	58	58	57	57
100%定伸应力/MPa	1.0	1.2	0.8	0.9
200%定伸应力/MPa	1.8	2.2	1.7	1.7
300%定伸应力/MPa	2.7	3.1	2.8	2.8
拉伸强度/MPa	7.3	6.3	9.2	8.2
拉伸伸长率/%	807	732	810	775
透气系数×10 ¹³ /(cm ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	1.372	1.125	0.970	0.857
125℃×72 h老化后				
邵尔A型硬度/度	63	67	62	63
100%定伸应力/MPa	2.0	2.3	1.7	1.9
200%定伸应力/MPa	3.2	3.6	3.3	3.7
300%定伸应力/MPa	4.3	4.8	4.9	5.2
拉伸强度/MPa	7.1	6.6	8.0	7.2
拉伸伸长率/%	578	486	580	540

耗低。

2.5 气密层尺寸收缩率

2.5.1 压延方向

胶料气密层压延方向尺寸收缩率测量结果如表6所示。

表6 胶料压延方向尺寸收缩率测量结果

压延速度/ (m • min ⁻¹)	配方编号	气密层停放时间/h				复合层停放时间/h			
		0.5	1	2	15	0.5	1	2	15
20	1 [#]	7.60	10.20	11.80	16.10	6.60	7.90	9.90	13.20
	2 [#]	5.30	7.20	8.60	10.90	4.90	6.30	7.90	11.20
	3 [#]	5.10	7.80	9.10	13.30	5.40	7.60	8.70	11.60
	4 [#]	5.40	7.60	9.20	13.20	4.10	5.40	6.80	9.60
30	1 [#]	7.90	9.40	11.90	15.70	5.30	5.90	7.20	9.50
	2 [#]	5.00	6.80	8.30	10.00	3.00	3.90	4.60	6.90
	3 [#]	5.10	6.60	8.30	12.40	4.80	6.30	8.00	10.70
	4 [#]	3.40	4.70	6.30	9.30	3.40	4.40	5.60	8.40

表7 胶料宽度方向尺寸收缩率测量结果

压延速度/ (m·min ⁻¹)	配方编号	气密层停放时间/h				复合层停放时间/h			
		0.5	1	2	15	0.5	1	2	15
20	3 [#]	1.70	2.60	3.50	5.00	1.30	2.70	3.30	4.30
	4 [#]	2.00	2.50	3.50	5.10	1.20	2.10	2.50	3.60
30	3 [#]	1.30	2.00	2.70	4.20	1.30	1.70	2.50	3.30
	4 [#]	1.10	1.60	2.30	3.30	1.10	1.60	2.10	2.90

表5 混炼能耗和效率对比

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
一段混炼胶(密炼机型BB430)				
时间/s	177	163	208	182
能耗/(kW·h)	29.9	29.0	24.8	23.7
温度/℃	138	139	131	132
终炼胶(密炼机型GK270)				
时间/s	137	132	143	121
能耗/(kW·h)	11.3	11.2	11.1	10.3
温度/℃	101.0	100.4	100.1	100.4

从表6可以看出:BIIR用量为80份时,无论压延速度为20还是30 m·min⁻¹,也无论是气密层还是复合层,BIIR6222压延方向尺寸收缩率均小于BIIR2222,压延尺寸稳定,并且随着压延速度的提高这种优势更明显;BIIR用量为100份、气密层在压延速度为20 m·min⁻¹时,两种BIIR收缩率相近;压延速度为20 m·min⁻¹的复合层和压延速度为30 m·min⁻¹的气密层、复合层均表现出BIIR6222压延方向尺寸收缩率小于BIIR2222,压延尺寸更稳定。

2.5.2 宽度方向

对BIIR用量为100份的气密层进行宽度方向收缩率的测量,结果如表7所示。

从表7可以看出:压延速度为20 m·min⁻¹时,BIIR6222气密层无优势,复合层宽度方向尺寸收缩率小于BIIR2222;压延速度为30 m·min⁻¹时,BIIR6222在气密层和复合层宽度方向尺寸收缩率均小于BIIR2222;随着压延速度的提高,BIIR6222

收缩率小的优势更明显。

3 结论

(1) BIIR6222的门尼粘度略高于BIIR2222,其他检测项目数据相近。

(2) 相比BIIR2222, BIIR6222混炼时间缩短、能耗明显降低,说明BIIR6222易于加工,对提升生产效率、降低能耗有利。

(3) 相比BIIR2222,不同用量的BIIR6222焦烧时间均有延长,加工安全性提高。

(4) 相比BIIR2222, BIIR6222硫化胶拉伸强度略有下降,其他性能保持一致。

(5) 相比BIIR2222, BIIR6222压延收缩率小,尺寸稳定性好,随着压延速度的提高,这种优势更明显。

(6) BIIR6222的气密性优于BIIR2222。

参考文献:

- [1] 周伊云,王名东. 星形接枝卤化丁基橡胶性能初步研究[J]. 轮胎工业, 1999, 19(2): 86-93.
- [2] 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.
- [3] 宋改云,蓝林立,李树新,等. 星形支化丁基橡胶的合成与研[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 18-22.

收稿日期: 2019-01-04

Application of Star Grafted Brominated Butyl Rubber in Inner Liner of Tire

LI Qun^{1,2}, WANG Zhiyuan²

(1. Qindao University of Science and Techonogy, Qingdao 266042, China; 2. Wanli Tire Co., Ltd, Guangzhou 510940, China)

Abstract: The application of star grafted brominated butyl rubber (BIIR6222) and general brominated butyl rubber (BIIR2222) in the inner liner of tire was compared and investigated. The results showed that, compared with BIIR2222, BIIR6222 had the advantages of long scorching time, low energy consumption in the processing and low shrinkage during calendering. Its physical properties were similar to that of BIIR2222, and air tightness was better.

Key words: BIIR; star grafted; scorching time; shrinkage; inner liner

书讯 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就,纪念中国化工学会橡胶专业委员会成立40周年,在迎来建国70周年华诞之际,中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部,邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员,编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》),并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语,概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌,涵盖轮胎、力车胎、胶管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、

天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章,并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势,对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望,内容充实、图文并茂,具有重大历史和现实意义,颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸,正文320页,每本定价1 000元(含邮费,可开发票),数量有限,欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。

(本刊编辑部)