

国产溴化丁基橡胶在子午线轮胎气密层中的应用

倪海超,陈建军,薛彬彬

(山东华盛橡胶有限公司,山东 广饶 257300)

摘要:研究国产溴化丁基橡胶(BIIR)在全钢载重子午线轮胎(TBR)和轿车子午线轮胎(PCR)气密层中的应用,并与进口BIIR进行对比。结果表明:在TBR和PCR气密层胶中以国产BIIR等量替代50%进口BIIR,胶料的门尼焦烧时间延长,物理性能相当,气密性提高,工艺性能较好,成品轮胎耐久性能符合国家标准要求。

关键词:溴化丁基橡胶;全钢载重子午线轮胎;轿车子午线轮胎;气密层;气密性

中图分类号:TQ333.6;U463.341⁺.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)02-0098-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.02.0098



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,随着我国社会经济和汽车工业的快速发展,汽车保有量日益增大。在同质化竞争加剧的情况下,为了提高轮胎产品质量,增大轮胎市场占有率,轮胎企业对新材料的应用和新产品的研发步伐逐步加快。

为了提高子午线轮胎产品质量,保持轮胎较低的气压损失率,子午线轮胎气密层应采用空气和湿气渗透性低的材料,而无内胎子午线轮胎气密层要求更为严格,因此大部分轮胎气密层采用天然橡胶(NR)与卤化丁基橡胶并用体系。由于NR是非极性橡胶,而溴化丁基橡胶(BIIR)是含有活性溴的异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体,略显极性,且拥有丁基橡胶基本饱和的主链,因此采用NR/BIIIR并用体系作为无内胎子午线轮胎气密层的主体材料,可满足胶料较高的拉伸强度、较好的减振性能、低渗透性、耐老化以及耐天候老化性能^[1-3]。

由于进口BIIR的价格持续增长,为选择适当的BIIR,本工作研究国产BIIR在全钢载重子午线轮胎(TBR)和轿车子午线轮胎(PCR)气密层中的应用,并与进口BIIR进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国产品。BIIR,牌号2828,山

东博石油化工有限公司产品;牌号2222,进口产品。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 试验配方

1.2.1 TBR

1[#]配方(正常配方):NR 10,BIIR2222 70,丁基再生橡胶 40,炭黑N660 55,环烷油 6.5,石油树脂 5,均匀剂40MSF 9.41,氧化锌、硫黄和促进剂 5.88。

2[#]配方:以35份BIIR2828等量替代BIIR2222,其余组分及用量均同1[#]配方。

3[#]配方:以70份BIIR2828等量替代BIIR2222,其余组分及用量均同1[#]配方。

1.2.2 PCR

4[#]配方(正常配方):NR塑炼胶 20,BIIR2222 80,炭黑N660 63,石油树脂 4,均匀剂40MSF 10,氧化锌、硫黄和促进剂 16.3。

5[#]配方:以40份BIIR2828等量替代BIIR2222,其余组分及用量均同4[#]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;BB430型和BB305型密炼机,日本神户制钢公司产品;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

作者简介:倪海超(1989—),男,山东东营人,山东华盛橡胶有限公司工程师,学士,主要从事橡胶技术、配方和工艺研究工作。

E-mail:13854660505@163.com

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,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

TBR和PCR气密层胶料均分两段混炼,一段混炼在智能实验密炼机中进行,转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砵压力为 25 MPa ,混炼工艺为:生胶、均匀剂等小料→压压砵→炭黑、环烷油→压压砵→提压砵→清扫→提压砵,转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →排胶($130\sim140\text{ }^{\circ}\text{C}$)→薄通下片,停放 4 h ;二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶中加入硫黄、氧化锌和促进剂,过辊 $6\sim8$ 次后薄通 6 次,混炼均匀后下片。

1.4.2 大配合试验

TBR和PCR气密层胶料均分两段混炼,一段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→炭黑→小料、环烷油→混炼均匀, $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TBR)或 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PCR)排胶;二段混炼在BB305型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,一段混炼胶中加入硫黄、氧化锌和促进剂,混炼均匀, $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。

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

BIIR2828和BIIR2222的理化分析结果如表1所示。从表1可以看出,两种BIIR的理化性能处于同等水平,且符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

TBR和PCR小配合试验胶料的硫化特性分别如表2和3所示。

从表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长, F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 减小;随着BIIR2828用量的增大,胶料的门尼焦烧时间和 t_{90} 延长,操作安全性提高,流动性改善,交联密度减小。

从表3可以看出,与4[#]配方胶料相比,5[#]配方胶料的门尼焦烧时间延长, F_L , $F_{\max}$ 和 t_{90} 相当,交联密

表1 两种BIIR的理化分析结果

项 目	实测值		企业标准
	BIIR2828	BIIR2222	
外观	淡黄色胶块	淡黄色胶块	白色或淡黄色
门尼粘度[ML(1+8) 125 $^{\circ}\text{C}$]	35	37	27~37
内膜熔点/ $^{\circ}\text{C}$	93	93	≤ 95
挥发分质量分数	0.001	0.002	≤ 0.005
灰分质量分数	0.003	0.003	≤ 0.007
溴质量分数	0.017 5	0.020 1	0.017~0.021
稳定剂质量分数	0.003 5	0.009 7	
硫化仪数据(160 $^{\circ}\text{C}$)			
F_L /(dN·m)	2.4	2.3	1.6~3.4
$F_{\max}$ /(dN·m)	6.8	7.3	6.0~8.8
t_{s1} /min	2.7	2.8	≥ 1.5
t_{90} /min	7.0	6.4	5.0~11.6

表2 TBR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 $^{\circ}\text{C}$]	40	40	40
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^{\circ}\text{C}$)/min	20.5	23.1	24.5
硫化仪数据(185 $^{\circ}\text{C}$)			
F_L /(dN·m)	1.26	1.17	1.00
$F_{\max}$ /(dN·m)	4.22	4.05	3.80
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	2.96	2.88	2.80
t_{s1} /min	1.40	1.46	1.50
t_{10} /min	0.91	0.97	0.99
t_{30} /min	1.27	1.32	1.34
t_{60} /min	1.78	1.81	1.83
t_{90} /min	2.81	2.82	2.84
$t_{90}-t_{10}$ /min	1.90	1.85	1.85

表3 PCR小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号	
	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 125 $^{\circ}\text{C}$]	39	39
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^{\circ}\text{C}$)/min	15.7	17.9
硫化仪数据(185 $^{\circ}\text{C}$)		
F_L /(dN·m)	1.18	1.19
$F_{\max}$ /(dN·m)	6.37	6.25
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	5.19	5.06
t_{s1} /min	1.22	1.24
t_{10} /min	0.94	0.95
t_{30} /min	1.34	1.35
t_{60} /min	1.79	1.79
t_{90} /min	2.79	2.80
$t_{90}-t_{10}$ /min	1.85	1.85

度和硫化速率相差不大。

2.2.2 物理性能

TBR和PCR小配合试验硫化胶的物理性能分别如表4和5所示。

表4 TBR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)	1.172	1.169	1.172
邵尔A型硬度/度	57	57	56
100%定伸应力/MPa	1.1	1.1	1.0
300%定伸应力/MPa	3.0	3.0	2.7
拉伸强度/MPa	6.9	6.9	6.7
拉断伸长率/%	759	757	805
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	36	33
100℃×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	57	57	58
100%定伸应力/MPa	1.3	1.3	1.3
300%定伸应力/MPa	3.6	3.4	3.4
拉伸强度/MPa	7.4	7.2	7.0
拉断伸长率/%	724	747	736
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	37	37

注:硫化条件为151℃×30 min。

表5 PCR小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.157	1.156
邵尔A型硬度/度	61	60
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4
300%定伸应力/MPa	3.5	3.4
拉伸强度/MPa	8.5	8.0
拉断伸长率/%	692	717
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	35
100℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	62	61
100%定伸应力/MPa	1.6	1.6
300%定伸应力/MPa	4.2	3.9
拉伸强度/MPa	8.2	8.2
拉断伸长率/%	596	660
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	35

注:同表4。

从表4可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的物理性能相当;3[#]配方硫化胶的拉断伸长率增大,撕裂强度减小。

从表5可以看出,与4[#]配方硫化胶相比,5[#]配方硫化胶的拉断伸长率增大,其他性能相当。

2.2.3 气密性

TBR和PCR小配合试验胶料的气密性分别如表6和7所示。

从表6和7可以看出,以国产BIIR等量替代50%进口BIIR,胶料的气密性较好,替代100%进口BIIR时,胶料的气密性变化不大。

表6 TBR小配合试验胶料的气密性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·dPa) ⁻¹]	1.69	1.72	1.74
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	4.77	4.76	4.86

表7 PCR小配合试验胶料的气密性

项 目	配方编号	
	4 [#]	5 [#]
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·dPa) ⁻¹]	2.44	2.45
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	6.82	6.85

2.3 大配合试验

2.3.1 硫化特性和物理性能

TBR和PCR大配合试验胶料的硫化特性和物理性能分别如表8和9所示。

表8 TBR大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	37	35
门尼焦烧时间 t_5 (125℃)/min	20.4	22.4
硫化仪数据(185℃)		
F_L /(dN·m)	1.18	1.10
F_{max} /(dN·m)	4.24	4.17
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	3.06	3.07
t_{10} /min	0.91	1.02
t_{90} /min	2.75	2.77
$t_{90}-t_{10}$ /min	1.84	1.75
硫化胶性能(151℃×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.147	1.149
邵尔A型硬度/度	53	53
100%定伸应力/MPa	1.0	1.1
300%定伸应力/MPa	3.2	3.3
拉伸强度/MPa	6.9	7.0
拉断伸长率/%	622	643
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	31
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	53	53
100%定伸应力/MPa	1.0	1.0
300%定伸应力/MPa	3.2	3.3
拉伸强度/MPa	6.2	6.5
拉断伸长率/%	575	598
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	28

从表8和9可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.3.2 气密性

TBR和PCR大配合试验胶料的气密性分别如表10和11所示。

表9 PCR大配合试验胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方编号	
	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML (1+4) 125 °C]	39	39
门尼焦烧时间 t_5 (125 °C)/min	16.1	17.0
硫化仪数据 (185 °C)		
F_L /(dN·m)	1.82	1.80
F_{max} /(dN·m)	7.81	7.80
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	5.99	6.00
t_{10} /min	1.14	1.20
t_{90} /min	2.32	2.37
$t_{90}-t_{10}$ /min	1.18	1.17
硫化胶性能 (151 °C×30 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.154	1.151
邵尔A型硬度/度	48	48
100%定伸应力/MPa	1.0	1.0
300%定伸应力/MPa	2.7	2.7
拉伸强度/MPa	8.8	8.2
拉伸伸长率/%	766	770
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	35	35
回弹值/%	14.1	14.5
炭黑分散等级	8	8
100 °C×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	52	52
100%定伸应力/MPa	1.2	1.2
300%定伸应力/MPa	3.0	3.0
拉伸强度/MPa	8.1	7.6
拉伸伸长率/%	744	747
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36	35

表10 TBR大配合试验胶料的气密性

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
透氧量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·dPa) ⁻¹]	1.55	1.49
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	3.12	3.08

从表10和11可以看出,以国产BIIR等量替代50%进口BIIR,胶料的气密性较好。

表11 PCR大配合试验胶料的气密性

项 目	配方编号	
	4 [#]	5 [#]
透氧量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·dPa) ⁻¹]	1.98	1.93
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	4.17	4.03

2.4 工艺和成品性能

采用大配合试验配方胶料进行压延、成型和硫化等后工序现场生产,试制若干条试验轮胎。结果表明:试验配方胶料的挤出压延生产正常,半成品部件挤出压延表面光滑平整、尺寸稳定,粘性均满足现场生产工艺要求;成型和硫化工艺正常,试验配方半成品接头粘性和胎坯挺性良好。

采用大配合试验配方胶料试制成品轮胎,并按照相应的国家标准进行耐久性试验。结果表明,成品轮胎的耐久性能符合国家标准要求。

3 结论

(1) 国产BIIR2828的理化性能与进口BIIR2222相当,且符合企业标准要求。

(2) 在TBR和PCR气密层胶中以国产BIIR2828等量替代50%进口BIIR2222,胶料的门尼焦烧时间延长,物理性能相当,气密性提高,工艺性能较好,成品轮胎耐久性能达到国家标准要求。

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.
- [2] 李群,王志远. 星形接枝溴化丁基橡胶在轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(7):414-416.
- [3] 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):32-35.

收稿日期:2019-12-23

Application of Domestic BIIR in Inner Liner of Radial Tire

NI Haichao, CHEN Jianjun, XUE Binbin

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

Abstract: The application of domestic bromo-isobutene-isoprene rubber (BIIR) in the inner liner of truck and bus radial tire (TBR) and passenger car radial tire (PCR) was studied, and compared with imported BIIR. The results showed that, when half of the imported BIIR in the inner liner compound was replaced by equal amount of domestic BIIR, the scorching time was extended, the physical properties were similar, the air tightness was improved, and the processability was better. The durability of finished tires met the requirements of national standards.

Key words: BIIR; TBR; PCR; inner liner; air tightness