

EXXPRO在全钢子午线轮胎气密层胶中的应用

金振涣, 江 伟, 陈 生, 胡金龙

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究溴化丁基橡胶(BIIR)EXXPRO1603在全钢子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明:在全BIIR或BIIR/天然橡胶并用气密层胶中以EXXPRO1603等量替代BIIR2222,胶料的交联程度和加工安全性提高,硫化胶的物理性能变化不大,高温条件下的气密性显著提高。

关键词: 溴化丁基橡胶;全钢子午线轮胎;气密层胶;高温;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)05-0291-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.05.0291



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

现代充气轮胎是由许多专用部件组成并经过巧妙设计的产品。轮胎气密层的作用是密封空气,以使从轮胎中扩散出的空气量减至最小。气密层有助于保持轮胎适当的充气压力、减小滚动阻力,提高耐久性能、操纵性能和行驶性能,阻止轮胎内的氧气和水蒸气渗透,防止轮胎部件氧化和钢丝帘线腐蚀。溴化丁基橡胶(BIIR)的低透气性能和透水性能、高耐热性能和耐屈挠性能以及能够与高不饱和橡胶共硫化的综合性能使其成为轮胎气密层胶的主要胶种^[1-4]。

EXXPRO1603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,提供活性苄基溴官能团,EXXPRO1603具体分子结构见图1。与其他BIIR相比,EXXPRO1603分子链完全饱和,溴化对甲基苯乙烯基团的加入增大了橡胶分子间的空间位阻,使气体更加难以透过。

在全钢子午线轮胎使用过程中,由于轮胎滚动变形生热以及压缩胎里空气,胎里温度急剧上升。根据市场调查,目前很多物流公司为追求送货的时效性和车辆的运转率,实行甩挂方法,使得车头轮胎(导向轮、驱动轮)使用时间在18 h·d⁻¹以上,平均行驶5 h左右进服务区休息,导致气密层长

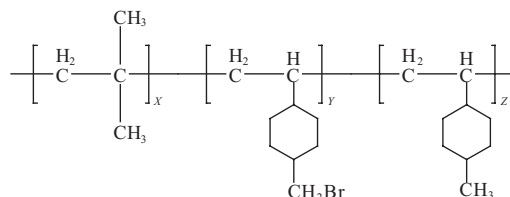


图1 EXXPRO1603的分子结构式

期在高温条件下工作,因此,气密层在高温条件下的气密性尤为重要。

本工作研究EXXPRO1603在全钢子午线轮胎气密层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;BIIR2222和EXXPRO1603,埃克森美孚化工公司产品;炭黑N660,上海卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

全BIIR胶料配方:BIIR 100,炭黑N660 50,其他 30.9,合计 180.9。配方1和2中的BIIR分别为EXXPRO1603和BIIR2222。

BIIR/NR并用胶配方:NR 20,BIIR 80,炭黑N660 50,其他 29.1,合计 179.1。配方3和4中的BIIR分别为EXXPRO1603和BIIR2222。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型1.8 L密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;SK-160型开炼机,无锡第一橡塑机械设备有限公司产品;XLB-400×400型平板硫

作者简介: 金振涣(1985—),男,浙江杭州人,中策橡胶集团有限公司工程师,主要从事全钢轮胎配方设计和工艺管理工作。

E-mail: purple456@126.com

化机,湖州宏侨橡塑机械有限公司产品;MV2000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;XY-1型橡胶硬度计,北京化工机械厂产品;GT-TCS-2000型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;EPLEXOR 500N型粘弹谱仪,德国GABO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,一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温控水温度设定为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$;二段混炼在开炼机上进行。

一段混炼工艺如下:密炼室温度达到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时加入生胶(30 s)→炭黑及小料(升温至 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$)→操作油(升温到 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$)→排胶。

二段混炼工艺如下:加入一段混炼胶混炼均匀→硫黄和促进剂,左右切割各3次→手动交替打

卷和三角包各5次→出片。

胶料在室温下放置24 h后,采用无转子硫化仪测定硫化曲线,温度为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}\times(t_{90}+2\text{ min})$ 。

1.5 性能测试

为了提高重现性,每个配方胶料进行3次测试,取平均值。

(1)物理性能。各项性能均按相应国家或企业标准进行测试,撕裂强度采用新月形试样。

(2)动态力学性能。采用粘弹谱仪在拉伸模式、频率为 20 Hz 、拉伸率为 $(10\%\pm 0.25\%)$ 条件下测定损耗因子($\tan\delta$)。

(3)气密性。为验证试验气密层胶在实际使用过程中的温度,利用室内机床模拟轮胎实际使用情况,将智能芯片贴于轮胎气密层上,试验轮胎为12R22.5 18PR导向轮胎,按照企业室内耐久性试验条件(见表1)测试耐久性试验过程中气密层

表1 室内耐久性试验条件

项 目	试验阶段												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
负荷率/%	66	85	101	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
时间/h	7	16	24	10	10	10	10	10	10	10	10	10	直至损坏

注:转鼓直径为 $(1\ 700\pm 17)\text{ mm}$,充气压力为 930 kPa ,速度级别为L,转鼓速度为 $65\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

胶表面温度及压力变化。

为模拟试验气密层实际使用情况,气密性测试条件设定如下:测试模式 模糊测试,抽真空时间 6 h,压力 $300\sim 600\text{ Pa}$,测试常温条件下老化前后以及高温条件下胶料的透气率。

2 结果与讨论

2.1 全BIIR配方

2.1.1 硫化特性

$F_{\max}-F_L$ 在一定程度上可以表征硫化胶的交联程度,其值越大,交联程度越高; F_L 可反映胶料的加工流动性。

全BIIR配方胶料的硫化特性见表2。

由表2可以看出,在全BIIR配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,胶料的门尼粘度略有增大,门尼焦烧时间有所延长, $F_{\max}-F_L$ 增大, F_L 基本不变, t_{10} 和 t_{90} 有所延长,结果表明使用EXXPRO1603后胶料的交联程度和加工安全性

表2 全BIIR配方胶料的硫化特性

项 目	配方1	配方2
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	45	44
门尼焦烧时间 $t_5(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	15.96	14.93
硫化仪数据($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.03	1.02
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.48	3.66
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.45	2.64
t_{10}/min	4.85	3.30
t_{30}/min	8.12	5.47
t_{60}/min	11.65	7.95
t_{90}/min	18.90	16.53

提高。

2.1.2 物理性能

全BIIR配方硫化胶的物理性能测试结果如表3所示。

由表3可以看出,在全BIIR配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222后,硫化胶的拉伸强度相当,硬度和定伸应力明显提高。这是由于EXXPRO1603中含有PMS基团。

表3 全BIIR配方硫化胶的物理性能		
项 目	配方1	配方2
邵尔A型硬度/度	53	51
100%定伸应力/MPa	1.3	0.9
300%定伸应力/MPa	2.9	2.0
拉伸强度/MPa	7.8	7.8
拉断伸长率/%	852	901
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	35

2.1.3 动态力学性能

在橡胶行业中,通常用动态力学性能中60℃时的tanδ来评估轮胎的滚动阻力,60℃时的tanδ越小,滚动阻力越低。配方1和2硫化胶在60℃时的tanδ分别为0.267和0.265。可见在全BIIR配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,硫化胶60℃时的tanδ有所增大,但增幅很小,这也是由EXXPRO1603中含有的PMS基团导致的。

2.1.4 气密性

测试时间和负荷对气密层表面温度和压力的影响如表4所示。

表4 测试时间和负荷对气密层表面温度和压力的影响			
测试时间/h	负荷/kg	温度/℃	压力/kPa
0	2 343	24	930
4.27	2 343	51	1 032
4.57	2 343	60	1 060
5.35	2 343	70	1 084
8.80	3 018	80	1 120
28.65	3 586	90	1 152
38.45	3 586	100	1 118
82.93	4 970	110	1 212
100.65	5 680	115	1 220

由表4可以看出,随着耐久性测试时间的延长及负荷的增大,气密层表面温度和压力急剧上升,临近损坏时气密层表面温度达到115℃,胎压由930 kPa上升至1 220 kPa。

根据轮胎实际使用情况,测试了硫化胶常温(23℃)和高温(50和70℃)下的气密性,结果如表5所示。

由表5可以看出,在全BIIR配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,不同测试条件下硫化胶的透气率均有所减小,高温下尤为明显,70℃下胶料的透气率减小幅度达到20%。

2.2 BIIR/NR并用配方

2.2.1 硫化特性

BIIR/NR并用胶的硫化特性见表6。

表5 全BIIR配方胶料透气率测定结果		
10 ⁻¹⁴ cm ² ·(Pa·s) ⁻¹		
条 件	配方1	配方2
老化前		
常温	2.642	2.769
50℃	9.730	10.897
70℃	29.310	36.667
老化后(常温)	2.478	2.785

表6 BIIR/NR并用胶的硫化特性		
项 目	配方3	配方4
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	41	40
门尼焦烧时间t ₅ (127℃)/min	19.88	13.68
硫化仪数据(151℃)		
F _L /(dN·m)	0.99	1.01
F _{max} /(dN·m)	5.73	5.54
F _{max} -F _L /(dN·m)	4.74	4.53
t ₁₀ /min	4.85	4.62
t ₃₀ /min	9.37	8.82
t ₆₀ /min	15.63	14.73
t ₉₀ /min	32.25	28.50

由表6可以看出:在BIIR/NR并用配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,胶料的门尼粘度略有增大,门尼焦烧时间有所延长,加工安全性提高;F_{max}-F_L增大,交联程度提高,F_L基本不变,t₁₀和t₉₀有所延长,这与全BIIR配方胶料的变化趋势相同。

2.2.2 物理性能

BIIR/NR并用胶的物理性能测试结果如表7所示。

表7 BIIR/NR并用胶的物理性能		
项 目	配方3	配方4
邵尔A型硬度/度	53	52
100%定伸应力/MPa	1.1	1.0
300%定伸应力/MPa	2.7	2.4
拉伸强度/MPa	7.4	8.1
拉断伸长率/%	797	760
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	32

由表7可以看出,在BIIR/NR并用配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,硫化胶的拉伸强度有所下降,硬度、定伸应力和拉断伸长率提高,撕裂强度不变。这是由于相较于BIIR2222,EXXPRO1603中的PMS基团与NR的相容性较差,使得NR与EXXPRO1603相分散较差,从而导致硫化胶的拉伸强度降低。

2.2.3 动态力学性能

BIIR/NR并用配方3和4硫化胶在60℃时的 $\tan\delta$ 分别为0.225和0.224。可以看出,BIIR/NR并用配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 略有增大,这与全BIIR配方硫化胶的变化趋势相同。

2.2.4 气密性

BIIR/NR并用胶的气密性测试结果见表8。

由表8可见,在BIIR/NR并用配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,硫化胶的透气率大幅减小,这与全BIIR配方硫化胶的变化趋势相同。

表8 BIIR/NR并用胶的透气率测定结果

条 件	$10^{-14} \text{cm}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$	
	配方3	配方4
老化前		
常温	4.051	4.843
50℃	17.745	20.850
70℃	51.133	61.810
老化后(常温)	3.667	4.276

3 结 论

本工作研究EXXPRO1603在全钢子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明:在全BIIR配方和BIIR/NR并用配方中使用EXXPRO1603等量替代BIIR2222,胶料的交联程度和加工安全性提高,硫化胶的物理性能变化不明显,气密性,尤其是高温条件下的气密性显著提高。以EXXPRO1603替代BIIR2222用于全钢子午线轮胎气密层胶中,可降低轮胎充气压力损失率,减少氧气和水蒸气的渗透,延长轮胎使用寿命。

参考文献:

- [1] 涂学忠. BIIR在轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 1997, 17(10): 598-604.
- [2] 艾雯. 埃克森美孚Exxpro特种弹性体[J]. 橡胶科技, 2008, 6(9): 23.
- [3] 曹仁伟, 尹田雨, 赵慧, 等. 溴化丁基橡胶对天然橡胶基并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(9): 661-664.
- [4] 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: 2019-11-09

Application of EXXPRO in Inner Liner Compound of All-steel Radial Tire

JIN Zhenhuan, JIANG Wei, CHEN Sheng, HU Jinlong

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

Abstract: The application of bromobutyl rubber (BIIR) EXXPRO1603 in the inner liner compound of all-steel radial tire was investigated. The results showed that, using EXXPRO1603 to replace BIIR2222 by equal weight in the inner liner formula based on all BIIR or BIIR/natural rubber blend, the cross-linking degree and processing safety of the compound were improved, the physical properties of the vulcanizate changed little, and the air tightness under high temperature was improved significantly.

Key words: bromobutyl rubber; all-steel radial tire; inner liner compound; high temperature; air tightness

大橡塑中标航天橡胶机总包项目

日前,大连橡胶塑料机械股份有限公司(以下简称大橡塑)成功中标航天橡胶机械成套总包项目,承揽啮合型密炼生产线和压延生产线。

面对疫情带来的挑战,大橡塑营销和研发团队紧密配合,通过视频连线、电话会议等形式随时调整和修订方案,最终拿下订单。此次中标的橡胶机械成套总包项目在啮合型密炼生产线总包基础上又有新突破,增加了压延生产线总包项目,同

时负责客户生产车间冷却水、生产监控、环保等辅助设备,真正实现了工程总承包交钥匙模式。

近年来,大橡塑以追求客户满意为导向,创新市场服务营销模式,在橡胶机械成套总包市场上寻求突破,陆续完成了国内外知名轮胎厂、制品厂及军工企业的密炼生产线成套总包项目,既有剪切型密炼生产线又有大型啮合型密炼生产线,满足不同用户需求。

(摘自《中国化工报》,2020-03-03)