

溶液法丁基橡胶硫化胶囊的研制

刘志琴, 苟发荣, 胡开放, 焦宏宇, 刘秀兰, 潘广勤*

(中国石油兰州石化公司 研究院, 甘肃 兰州 730060)

摘要:分别以淤浆法和溶液法丁基橡胶(IIR)制备全钢载重子午线轮胎硫化胶囊, 并对其性能进行对比研究。结果表明: 采用硫化胶囊标准配方, 淤浆法 IIR 硫化胶的物理性能较好, 溶液法 IIR 硫化胶的耐热老化性能较好且硫化时间较短; 采用硫化胶囊生产配方, 溶液法与淤浆法 IIR 硫化胶物理性能相差不大, 溶液法 IIR 硫化胶的耐热老化性能较好。两种 IIR 硫化胶囊质量相当, 均达到了工厂使用要求。

关键词:溶液法; 淤浆法; 丁基橡胶; 硫化胶囊

中图分类号: TQ333.6; TQ336.1+5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)10-0617-04

目前, 丁基橡胶(IIR)的生产工艺包括淤浆法和溶液法, 工业应用普遍采用淤浆法^[1]。淤浆法 IIR 生产技术主要由美国埃克森美孚公司、德国朗盛公司和俄罗斯下卡姆斯克公司掌握。溶液法 IIR 的生产技术则是由俄罗斯陶里亚蒂合成橡胶公司和意大利 Pressindustria 公司合作开发的, 目前世界上仅有俄罗斯陶里亚蒂合成橡胶公司生产溶液法 IIR^[2]。溶液法 IIR 生产所使用的溶剂较为安全环保, 反应器运转周期长, 聚合温度相对淤浆法有所升高, 有利于降低能耗。此外, 与淤浆法 IIR 相比, 溶液法 IIR 的卤化工艺更为简单, 市场价格也较低。

硫化胶囊一般采用树脂硫化体系进行硫化^[3]。根据使用条件的要求, 硫化胶囊必须具有优良的耐热老化性能、优异的耐屈挠性能和耐撕裂性能。针对溶液法 IIR 在硫化胶囊方面还没有工业应用的现状, 本工作以溶液法 IIR 生产硫化胶囊, 并与淤浆法 IIR 硫化胶囊性能进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

溶液法 IIR, 俄罗斯陶里亚蒂合成橡胶公司

作者简介: 刘志琴(1983—), 女, 甘肃白银人, 中国石油兰州石化公司研究院助理工程师, 学士, 主要从事高分子材料合成及加工研究工作。

* 通信联系人

产品; 淤浆法 IIR, 俄罗斯下卡姆斯克石化公司产品; 炭黑 N330 和 N220, 山西远征化工有限责任公司产品。

1.2 配方

标准配方^[4]如下:

IIR(变品种) 100, 氯丁橡胶(CR) 5, 炭黑 N330 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 蓖麻油 5, 101 树脂 10。

生产配方如下:

IIR(变品种) 100, CR 5, 炭黑 N220 50, 氧化锌 10, 硬脂酸 1, 石蜡 1, 操作油 4, 2402 树脂 10。

1.3 主要设备和仪器

GT-M2000A 型无转子硫化仪和 GT-TCS-2000 型拉力试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; XLB-D 400×400 型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; LX-A 型邵氏橡胶硬度计, 江都市明珠试验机械产品。

1.4 试样制备

1.4.1 胶囊胶料

硫化胶囊母炼胶采用密炼机进行混炼, 混炼工艺(以 400 g 生胶计)为: IIR、CR 和树脂 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 1/3 炭黑 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 2/3 炭黑 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 蓖麻油(石蜡) $\rightarrow$ 氧化锌、硬脂酸 $\rightarrow$ 排胶(温度约为 130 ℃)。

胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 200

$^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.4.2 硫化胶囊

母炼胶(密炼机混炼) $\xrightarrow{\text{停放 8 h}}$ 滤胶 $\xrightarrow{\text{停放 8 h}}$
终炼胶 $\rightarrow$ 下片 $\xrightarrow{\text{停放 8 h}}$ 胶条(冷喂料螺杆挤出机
挤出) $\xrightarrow[\text{(185~195) }^{\circ}\text{C}\times\text{(50~120) min}]{\text{注射硫化}}$ 成品硫化胶囊。

1.5 性能测试

胶料的硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试;邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能和按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹,试样为厚 2 mm 的 1 号哑铃状试片;撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测定,拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹,撕裂强度测定采用直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 标准配方胶料的性能

硫化胶囊标准配方胶料的硫化特性、物理性能和热老化性能如表 1 所示。

表 1 标准配方胶料的性能

项 目	IIR	
	溶液法	淤浆法
硫化仪数据(200 $^{\circ}\text{C}$)		
t_{10}/min	0.55	0.53
t_{90}/min	18.14	22.26
硫化胶性能(200 $^{\circ}\text{C}\times t_{90}$)		
邵尔 A 型硬度/度	64	63
300%定伸应力/MPa	6.4	6.7
拉伸强度/MPa	11.7	11.9
拉断伸长率/%	560	554
撕裂强度/(kN $\cdot$ m ⁻¹)	37	38
热老化性能(170 $^{\circ}\text{C}\times 24$ h)		
拉伸强度保持率/%	65	63
拉断伸长率保持率/%	55	52

从表 1 可以看出:与淤浆法 IIR 相比,溶液法 IIR 胶料的焦烧时间略长,正硫化时间较短,硫化效率更高,这与文献[5]保持一致;溶液法 IIR 硫化胶的物理性能略差,但耐热老化性能较好。

2.2 生产配方胶囊胶料的性能

以某公司硫化胶囊的生产配方制备胶料,淤浆法和溶液法 IIR 的硫化特性、物理性能和热老化性能如表 2 所示。

表 2 生产配方胶料的性能

项 目	IIR	
	溶液法	淤浆法
硫化仪数据(200 $^{\circ}\text{C}$)		
t_{10}/min	0.54	0.53
t_{90}/min	22.07	20.43
硫化胶性能(200 $^{\circ}\text{C}\times t_{90}$)		
邵尔 A 型硬度/度	58	58
300%定伸应力/MPa	4.8	4.8
拉伸强度/MPa	11.9	12.2
拉断伸长率/%	950	1 007
撕裂强度/(kN $\cdot$ m ⁻¹)	42	42
热老化性能(170 $^{\circ}\text{C}\times 24$ h)		
拉伸强度保持率/%	99.9	99.5
拉断伸长率保持率/%	76.2	68.0

从表 2 可以看出,与淤浆法 IIR 相比,溶液法 IIR 胶料的正硫化时间较长;两种 IIR 硫化胶的硬度和拉断伸长率均较大;溶液法 IIR 胶料的耐热老化性能较好;其余性能相差不大。上述结论与文献[6]保持一致。

2.3 成品性能

根据生产配方以溶液法 IIR 生产全钢载重子午线轮胎硫化胶囊,成品硫化胶囊的物理性能如表 3 所示。

表 3 成品硫化胶囊的物理性能(178 $^{\circ}\text{C}\times 60$ min)

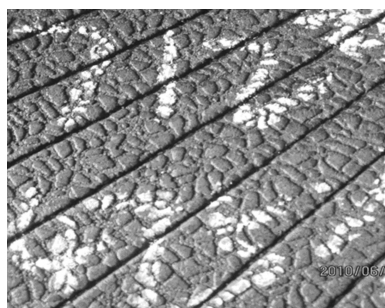
项 目	IIR		企业标准
	溶液法	淤浆法	
邵尔 A 型硬度/度	62	62	65 $\pm$ 8
100%定伸应力/MPa	1.8	1.8	
300%定伸应力/MPa	5.8	6.0	≥ 4.2
拉伸强度/MPa	15.2	15.7	≥ 11.8
拉断伸长率/%	712	709	≥ 580
撕裂强度/(kN $\cdot$ m ⁻¹)	39	40	≥ 35

从表 3 可以看出,溶液法与淤浆法 IIR 成品硫化胶囊的物理性能相近,各项性能均达到企业标准。

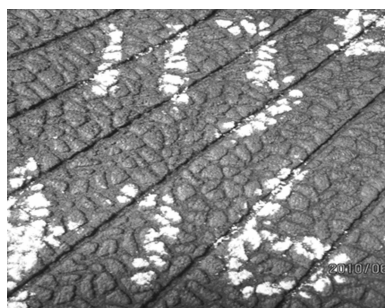
采用溶液法和淤浆法 IIR 生产全钢子午线轮胎硫化胶囊,溶液法 IIR 硫化胶囊规格分别为 10.00R20 BJ678 和 SK601,使用次数分别为 475

和 476, 均能满足在使用周期内正常使用, 更换后均无明显老化现象。

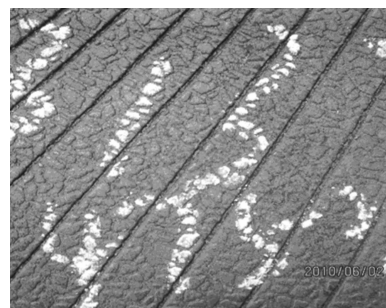
淤浆法 IIR 硫化胶囊规格分别为 10.00R20 YL988 和 SK719, 使用次数和使用性能与溶液法 IIR 硫化胶囊保持一致。硫化胶囊使用后的外观照片如图 1 和 2 所示。



(a) 10.00R20 BJ678 规格



(b) 10.00R20 SK601 规格



(a) 10.00R20 YL988 规格



(b) 10.00R20 SK719 规格

图 2 淤浆法 IIR 硫化胶囊使用后的外观照片

IIR 硫化胶的耐热老化性能较好。

(3) 溶液法 IIR 硫化胶囊的使用质量与淤浆法 IIR 相当, 达到了工厂使用要求, 可用于全钢载重子午线轮胎硫化胶囊的生产。

参考文献:

- [1] 王冰, 张鹏飞. 丁基橡胶聚合反应技术[J]. 石化技术, 2007, 14(2): 64-68.
- [2] 刘克龙, 伍一波, 郭文莉, 等. 水/倍半乙基氯化铝引发合成丁基橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(6): 436-439.
- [3] 梁星宇. IIR 应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 11.
- [4] 王作龄. IIR 配方技术[J]. 合成橡胶工业, 1999, 26(1): 49-55.
- [5] 李遵敏. 轮胎硫化胶囊用丁基橡胶的硫化特性及耐热氧老化性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- [6] 宫志杰. 提高胶囊质量的途径[J]. 轮胎工业, 2001, 21(10): 630-631.

收稿日期: 2013-04-22

Development of Solution Butyl Rubber Based Curing Bladder

LIU Zhi-qin, GOU Fa-rong, HU Kai-fang, JIAO Hong-yu, LIU Xiu-lan, PAN Guang-qin

(Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation of PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The truck and bus radial tire curing bladders were prepared by using slurry and solution

IIR respectively, and their properties were investigated. The results showed that, when standard formula was used, the physical property of slurry IIR vulcanizates was better, the optimum cure time of solution IIR was shorter, and the heat aging property of solution IIR vulcanizates was better. When production formula was used, the physical property was similar, and the heat aging property of solution IIR vulcanizates was better. The qualities of these two IIR based curing bladders were similar, and both of them met the operational requirement for factory.

Key words: solution method; slurry method; IIR; curing bladder

轮胎行业产销形势喜中带忧

中图分类号: U463.341

文献标志码: D

中国橡胶工业协会轮胎分会近日公布了对46家主要轮胎企业2013年上半年的统计数据。2013年1—6月轮胎行业利润大幅增长23.5%。不过,轮胎产量增长6.7%,销售收入却下降1.6%,出口交货值下降2.1%,库存更是增长6.8%,处于高库存水平。业内人士称,我国轮胎工业自2012年进入“微增长”时代后,2013年上半年产销形势依然是喜中带忧。

经济效益好是2013年上半年轮胎行业的最大亮点。46家轮胎企业总利润同比增长23.5%,利税同比增长19.3%。业内人士分析称,2013年上半年橡胶价格比2012年同期下降25%左右,加之2013年起我国天然橡胶进口关税比2012年降低800元·t⁻¹,而轮胎降价幅度在10%左右,因此轮胎企业的盈利水平提升。不过,我国轮胎企业议价能力不强,轮胎价格呈现走低趋势,销售收入降幅较大,利润和利税增长幅度比往年出现明显回落。

46家轮胎企业销售总收入为999.8亿元,其中销售收入下降的企业29家,占总数的63%,前10强企业有7家下降;增长幅度在10%以上的企业只有8家。轮胎总产量为1.74亿套,其中子午线轮胎为1.54亿套,子午化率为88.7%,同比提高1.2个百分点,我国轮胎子午化率继续创新高。内、外资企业在轮胎产量及销售收入增长幅度方面表现出较大差异。内资企业所有指标全部正增长,但外资企业除轮胎产量基本持平外,其他主要指标全部向下。我国轮胎行业销售收入和出口创汇负增长受外资企业拖累明显。

轮胎出口量保持增长,增幅为4.7%,其中子午线轮胎同比增长7.8%,但是出口交货值同比负增长2%左右,为近年少有现象。业内人士称,

出口量和出口交货值不同步,主要原因是我国轮胎出口价格下降幅度较大,估算价格下降幅度在10%左右。我国轮胎行业应对此多加注意,防范国外反倾销风险。内资企业出口形势明显好于外资企业,33家内资企业轮胎出口量增长10.4%,13家外资企业出口量下降4.6%,说明在我国轮胎企业努力扩大出口的同时,外资企业正在加大对我国轮胎市场的开拓力度。

轮胎出口对我国轮胎销售收入贡献率为34.2%,其中有12家企业出口交货值占销售收入的50%以上,3家企业90%以上轮胎依赖出口,这些说明我国轮胎工业对外依存度相对较高,景气度与世界经济好坏关联度较大。

46家轮胎企业总库存高达180亿套,同比提高6.8%。库存增加的企业有26家,占比57%,其中6家企业库存增加50%以上。内资企业库存明显高于外资企业,33家内资企业轮胎库存增长9.6%,13家外资企业下降1.3%。轮胎库存增加,一是由于下游市场需求不足;二是由于目前橡胶价格处于相对低位,一些轮胎企业采取加大产出、增加库存的策略,这在内资企业尤为明显。全行业库存占总销售收入的18.6%,有5家企业库存超过销售收入的50%,经营风险较大,对下半年轮胎销售形成较大压力。按产品分,工程机械轮胎尤其是巨型工程机械轮胎库存相对较大,销售形势不理想。

另据统计数据,2013年上半年轮胎投资出现较大幅度增长。初步估算,将形成全钢载重子午线轮胎年产能2000万套以上,半钢轿车子午线轮胎年产能1亿套以上。这波轮胎投资呈现出规模大、投资决策快、新厂多、地区集中、项目周期短、大多定位中高档、资金到位快等特点。

(摘自《中国化工报》,2013-08-21)