

溴化丁基橡胶并用胶的性能研究

郑方远, 王雷雷, 解希铭

(中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500)

摘要: 通过与溴化丁基橡胶(BIIR)的性能对比, 研究BIIR/天然橡胶(NR)、BIIR/顺丁橡胶(BR)和BIIR/丁苯橡胶(SBR)并用胶的性能。结果表明: BIIR/NR并用胶加工性能最好, 硫化特性优异, 硫化胶的物理性能和气密性较好; BIIR/BR并用胶的交联密度最大, 挤出胀大率对剪切速率的变化敏感性最小; BIIR/SBR并用胶加工性能较为优异, 焦烧时间和硫化时间最长, 热老化后强度性能保持率较好, 且在低剪切速率下挤出胀大率最小。

关键词: 溴化丁基橡胶; 天然橡胶; 顺丁橡胶; 丁苯橡胶; 并用胶; 加工性能; 动态性能

中图分类号: TQ333.1/.2/.6; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

溴化丁基橡胶(BIIR)是丁基橡胶(IIR)的改性产品, 在保持IIR的气密性、减震性能、耐老化性能、耐候性、耐臭氧性能以及耐化学药品性能的同时, 克服了IIR硫化速率小、粘合性差、与天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)等相容性不好的缺点^[1]。当前BIIR已经广泛应用于子午线轮胎及斜交轮胎气密层^[2]、胎侧、耐热内胎、容器衬里、医用瓶塞^[3]、高级胶囊、特殊防腐衬里、绝缘材料防护服、制鞋业、动态硫化热塑性弹性体和机械衬垫等方面。BIIR的应用已经成为相关人员研究的热点^[4-8]。

本工作将BIIR分别与NR、顺丁橡胶(BR)、SBR并用, 研究不同并用胶的性能特点, 并与BIIR胶料性能进行对比, 为BIIR在不同领域的应用提供指导。

1 实验

1.1 原材料

BIIR(牌号2032, 门尼粘度32)、SBR(牌号2636, 门尼粘度62)和BR(牌号Nd-40, 门尼粘度43), 中国石化北京燕山分公司产品; NR, 牌号SMR20, 门尼粘度80, 马来西亚进口产品; 炭黑, 牌号IRB8[#], 美国ASTM工业标准参比炭黑; 硫黄、促进剂TBBS和TMTD为市售工业级产品; 氧化锌和硬脂酸为市售分析纯产品。

作者简介: 郑方远(1988—), 男, 山东济南人, 中国石化北京化工研究院燕山分院工程师, 博士, 主要从事橡胶加工应用研究。

E-mail: zhengfy. bjhy@sinopec.com

1.2 主要设备和仪器

BR1600 BANBURY[®]1.5L型密炼机, 美国法莱尔公司产品; 401A型热氧老化试验箱, 江都市中艺试验机械厂产品; GT-M2000A型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; SMV-300型门尼粘度仪和AG-20KNG型电子拉力机, 日本岛津公司产品; EPLEXOR 500 N型动态热机械分析仪, 德国GABO公司产品; VAC-V2型压差气体渗透仪, 济南兰光机电技术有限公司产品; RH2000型毛细管流变仪, 英国马尔文公司产品。

1.3 试验配方

BIIR(变并用胶种) 100, 炭黑 40, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 硫黄 1, 促进剂TBBS 1, 促进剂TMTD 0.2。BIIR/NR, BIIR/BR和BIIR/SBR并用比均为80/20。

1.4 试样制备

胶料采用密炼机分两段混炼。一段混炼加入生胶、炭黑和硬脂酸, 下片后停放4 h; 二段混炼加入一段混炼胶、硫黄、促进剂和氧化锌, 最终得到的混炼胶用开炼机下片, 停放16 h。

混炼胶在平板硫化机上进行硫化, 条件为160 °C/15 MPa × ($t_{90} + 5$ min)。

1.5 性能测试

(1) 混炼胶门尼粘度[ML(1+8)125 °C]按照ASTM D 1646—2007进行测试。

(2) 硫化特性按照GB/T 16584—1996测试, 测试温度为160 °C。

(3) 混炼胶应变扫描测试的应变范围为0.7%~100%,频率为10 Hz,温度为60 ℃。

(4) 混炼胶流变性能测试的挤出温度为100 ℃,挤出速率为10~100 s⁻¹。

(5) 胶料邵尔A型硬度、拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 531.1—2008,GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试。

(6) 动态力学性能测试条件如下:频率 11 Hz,升温速率 3 ℃·min⁻¹,静态应变 1%,动态应变 0.25%,温度范围 -120~+80 ℃。

(7) 气密性测试条件:气氛 氮气,测试温度 23 ℃,试样直径 8 cm,试样厚度 1 mm。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

BIIR及其并用胶的门尼粘度和硫化特性数据见表1。

表1 BIIR及其并用胶的混炼胶门尼粘度和硫化特性

项 目	BIIR	BIIR/NR	BIIR/BR	BIIR/SBR
门尼粘度	66	58	67	60
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.93	11.61	15.31	11.31
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.66	2.36	2.89	2.58
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.27	9.25	12.42	8.73
t_{s1}/min	2.30	2.18	1.98	3.43
t_{90}/min	15.72	11.45	13.42	27.22

由表1可见:BIIR/NR和BIIR/SBR混炼胶的门尼粘度较低,加工性能相对较好;BIIR/NR和BIIR/SBR混炼胶的 F_L 较小,流动性更佳,这与门尼粘度反映的性能趋势一致;BIIR/BR混炼胶的 $F_{\max}-F_L$ 较大,交联密度大;BIIR/SBR混炼胶的焦烧安全性最好,但正硫化时间最长;BIIR/NR具有适中的焦烧时间,且正硫化时间最短,因此硫化胶综合性能最佳。

NR, BR和SBR分子链中烯烃的反应活性从大到小依次为NR, BR和SBR, 因此BIIR/NR混炼胶的硫化效率最高,其焦烧时间较长的原因可能是NR中含有大量非橡胶成分,延长了硫化诱导期;BR分子链中双键的质量分数最大,因此硫化也较快,且焦烧时间最短;SBR分子链中双键的质量分数较小,且双键反应活性较差,因此焦烧时间和硫化时间都最长。

2.2 加工性能

填料在橡胶基体中的分散情况以及填料与橡胶基体的结合能力对产品性能具有重要影响,混炼胶的Payne效应可以表征填料的分散性及填料与橡胶基体的结合情况。BIIR及其并用胶的储能模量(G')随应变(ϵ)的变化曲线如图1所示。

由图1可见:BIIR/NR并用胶的Payne效应最弱,炭黑分散性较好,即炭黑与橡胶基体的结合能力较强,间接表明其加工性能好于其他几种胶料;BIIR/BR, BIIR/SBR和BIIR胶料的Payne效应相当。

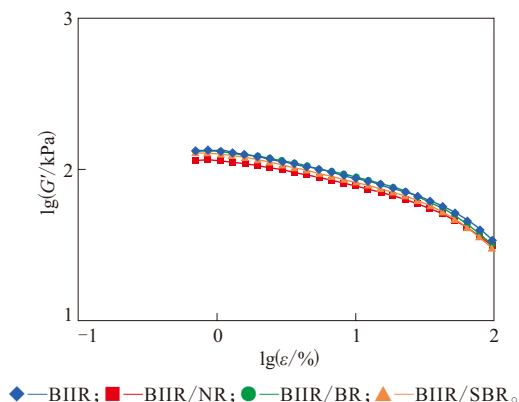


图1 BIIR及其并用胶的 G' - ϵ 曲线

BIIR及其并用胶剪切粘度(η)随剪切速率($\dot{\gamma}$)的变化曲线如图2所示。

剪切变稀效应对聚合物材料加工具有重要的指导意义,较低的 η 使混炼胶的流动性更好,易于加工。由图2可见:在低 $\dot{\gamma}$ 下,各胶料的 η 相当,且均较大;在高 $\dot{\gamma}$ 下,BIIR/NR和BIIR/SBR并用胶的 η 小于BIIR/BR和BIIR胶料。因此,在高 $\dot{\gamma}$ 条件下,BIIR/

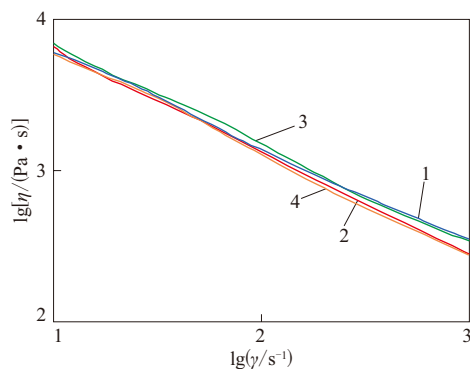


图2 BIIR及其并用胶的 η - $\dot{\gamma}$ 曲线

NR和BIIR/SBR并用胶的流动性更好,易于加工。

在一定温度和 γ 下,混炼胶的挤出胀大严重,会使产品成型尺寸稳定性变差,挤出成型工艺控制相对困难。BIIR及其并用胶挤出尺寸(D_1)随 γ 的变化曲线如图3所示。

由图3可见:在低 γ 下,BIIR/NR并用胶的挤出胀大效应最强,BIIR/SBR并用胶最弱;在高 γ 下,BIIR/SBR并用胶的挤出胀大率最小,其他胶料相当。

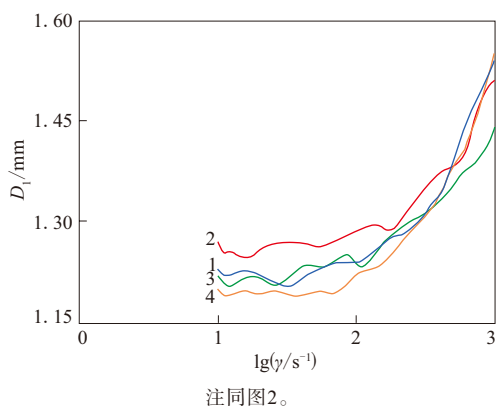


图3 BIIR及其并用胶 D_1 随 γ 的变化曲线

混炼胶挤出外观的光洁程度是评价挤出性能的重要指标,BIIR及其并用胶的挤出外观见图4。

由图4可见:在低 γ 下,除BIIR/BR并用胶的表面略有平整外,其他3种胶料挤出表面均比较光滑;在高 γ 下,4个试样均出现了挤出表面粗糙的情况,但相比BIIR/BR和BIIR/SBR胶料,BIIR/NR和BIIR胶料的挤出外观相对光滑,更加适合挤出成型。

从以上3个方面的分析可知,BIIR/NR并用胶在低 γ 下的挤出胀大率较大, D_1 控制较难,但优势在

于其剪切变稀现象明显,在高 γ 条件下易于加工,且高 γ 下挤出表面光洁度相对较好;BIIR/BR并用胶虽挤出表面光洁度相对较差,但挤出胀大率随 γ 的变化敏感性小,适合在调整 γ 的过程中控制 D_1 ;BIIR/SBR并用胶在低 γ 下挤出胀大率最小,且挤出表面光洁度好,因此适合在较低的 γ 下挤出成型,但高 γ 下挤出胀大率增大最明显,挤出尺寸稳定性差。

2.3 物理性能

BIIR及其并用胶的物理性能如表2所示。

由表2可见:BIIR/NR并用胶的综合物理性能优于其他3种胶料,这主要是因为NR的力学性能高于其他通用合成橡胶;BIIR/BR并用胶的拉断伸长率和撕裂强度最小,300%定伸应力最大,这与其交联密度大有直接关系,此外BIIR/BR的撕裂强度小可能是因为BR分子链中支化程度较低;几种胶料的硬度相差不大。3种并用胶的耐老化性能从优到劣依次为BIIR/SBR,BIIR/BR和BIIR/NR。

2.4 动态性能

优异的阻尼性能是BIIR的重要性能特点,材料动态性能的分析是研究阻尼减振性能的主要方法。BIIR及其并用胶的损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化曲线如图5所示。

由图5可见:BIIR胶料的 $\tan\delta$ 最大值($\tan\delta_{\max}$)最大,且阻尼温域($\tan\delta > 0.3$)的范围最宽;BIIR/SBR并用胶的 $\tan\delta_{\max}$ 最小,但由于BIIR与SBR的玻璃化温度相差较大,使BIIR/SBR并用胶的 $\tan\delta$ -温度变化曲线出现了双峰,两组峰的叠加使BIIR/SBR并用胶阻尼温域的宽度较大,仅次于纯BIIR

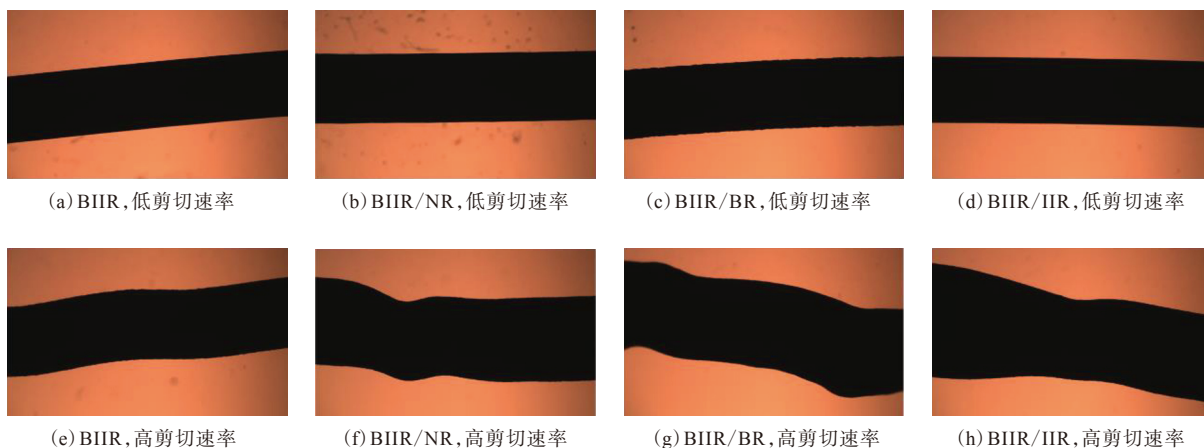
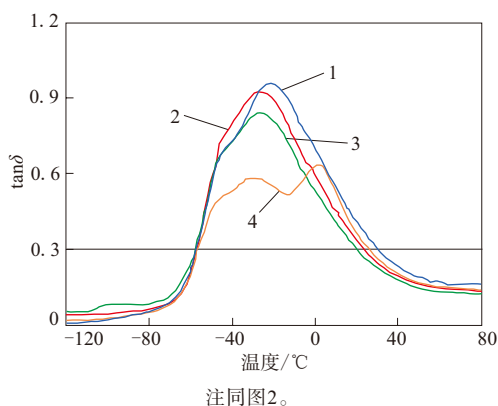


图4 BIIR及其并用胶的挤出外观

表2 BIIR及其并用胶的物理性能

项 目	BIIR	BIIR/NR	BIIR/BR	BIIR/SBR
邵尔A型硬度/度	63	67	64	67
300%定伸应力/MPa	6.8	7.7	8.7	6.5
拉伸强度/MPa	17.1	18.4	13.0	13.1
拉断伸长率/%	643	600	406	573
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	32	28	31
120℃×72 h老化后				
拉伸强度/MPa	13.7	11.7	10.4	11.1
拉伸强度变化率/%	-19.8	-36.4	-20.0	-15.3

胶料;BIIR/BR并用胶的阻尼温域最窄,且 $\tan\delta_{\max}$ 相比BIIR胶料也有明显减小,这主要是BR分子链最规整、柔顺性好、动态生热最低导致的。

图5 BIIR及其并用胶 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线

2.5 气密性

优异的气密性是BIIR最重要的性能特点。BIIR及其并用胶的气密性见表3。

由表3可见:BIIR/SBR并用胶的透过系数最大,气密性相对较差,这可能是由于SBR分子链中的侧基最大,且不对称,导致并用胶分子间隙大;其他3种胶料的气密性差别不大。热老化后,BIIR/BR和BIIR/SBR并用胶的气密性下降较BIIR/NR并用胶和BIIR胶料更明显,这与老化后

表3 BIIR及其并用胶的气密性

项 目	BIIR	BIIR/NR	BIIR/BR	BIIR/SBR
透过系数 $\times 10^{18}/$ [m ² ·(Pa·s) ⁻¹]	2.58	2.43	2.40	3.01
120℃×72 h老化后				
透过系数 $\times 10^{18}/$ [m ² ·(Pa·s) ⁻¹]	3.35	2.96	3.20	4.18
透过系数变化率/%	+29.6	+21.6	+33.4	+38.9

注:数据为3组平行试样测试值的中值。

物理性能下降程度的次序不同,而气密性测试是在静态条件下进行的,分子链中双键的老化破坏可能不是气密性下降的最主要原因,老化对不同并用胶气密性的影响机理还需进一步研究。

3 结论

与BIIR胶料相比,3种并用胶性能特征如下。

(1)BIIR/NR并用胶门尼粘度低,焦烧安全性和硫化效率同时提高,综合加工性能有明显提高,炭黑在橡胶基体中的分散性好,剪切变稀现象明显,挤出品表面光洁度好,适合在较高剪切速率下挤出成型,硫化胶物理性能优异,气密性较好。

(2)BIIR/BR并用胶门尼粘度和交联密度较高,硫化特性、炭黑分散性、剪切变稀、气密性等与BIIR胶料相差不大;挤出品表面光洁度,硫化胶物理性能、动态性能有所降低;在剪切速率变化较大的情况下,挤出胀大率变化最小,适合挤出成型中调整剪切速率的情况下控制产品尺寸。

(3)BIIR/SBR并用胶加工性能有所改善,焦烧安全性好,但正硫化时间长;剪切变稀现象明显,低剪切速率下挤出品表面光洁度好,且挤出胀大率最小;硫化胶物理性能较差,但热老化后拉伸强度保持率较好; $\tan\delta_{\max}$ 最小,但阻尼温域宽度大于其他并用胶;硫化胶气密性较差。

参考文献:

- [1] 崔小明. 溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(6): 30-38.
- [2] 苟登峰, 马玉宏. IIR生胶在轮胎气密层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(8): 491-493.
- [3] 代高峰. 纳米高岭土在药用卤化丁基橡胶瓶塞中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(3): 1-4.
- [4] 何海燕, 徐宏德. 溴化丁基橡胶的结构研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 44-46.
- [5] 王海涛, 丁乃秀, 高立君. 国产溴化丁基橡胶2032微观结构及性能的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 35-38.
- [6] 曲明, 傅国娟, 史新妍. 炭黑与白炭黑补强溴化丁基橡胶性能对比[J]. 特种橡胶制品, 2017, 37(2): 5-9.
- [7] 李新, 李培军, 张萍. 氧化锌硫化溴化丁基橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(5): 288-291.
- [8] 熊晓刚, 房尔园, 王经逸, 等. 不同牌号溴化丁基橡胶的结构与性能对比[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(3): 189-193.

收稿日期: 2017-09-06

Study on Property of BIIR Blends

ZHENG Yuanfang, WANG Leilei, XIE Ximing

(Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: Compared with BIIR, the properties of BIIR/NR, BIIR/BR, BIIR/SBR blends were studied. The results showed that, the processability of BIIR/NR blend was the best, meanwhile the cure characteristics, physical properties and gas-tightness of BIIR/NR blend were good. The crosslinking density of BIIR/BR blend was the highest, and the change of die swell ratio was the most insensitive with shear rate. BIIR/SBR blend also had good processability, and its scorch time and curing time were the longest, it had excellent physical property retention after thermal aging, and its die swell ratio at low shear rate was the minimum.

Key words: BIIR; NR; BR; SBR; blend; processability; dynamic property