

星形支化丁基橡胶S-IIR1451的性能及其在硫化胶囊中的应用

赫 炜¹, 邱迎昕^{2*}, 陈家辉³, 范 屏⁴, 龚惠勤², 李 静²

(1. 中国石化燕山石化公司 合成橡胶部, 北京 102503; 2. 中国石化北京化工研究院 燕山分院, 北京 102500; 3. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 336564; 4. 永一橡胶有限公司, 山东 广饶 257336)

摘要: 研究国产星形支化丁基橡胶S-IIR1451混炼胶的门尼松弛性能、流变性能、硫化特性以及硫化胶的物理性能和耐热氧化性能, 并与进口IIR301胶料进行对比; 以S-IIR1451为原材料批量制作了半钢轮胎和全钢轮胎用硫化胶囊进行轮胎生产的实际应用评价, 并与IIR301商用硫化胶囊进行应用对比。结果表明: 与IIR301胶料相比, S-IIR1451胶料的加工性能相近, 但具有更低的挤出胀大比, 硫化胶的物理性能和耐热氧化性能均更优; 采用S-IIR1451胶料制作的硫化胶囊表现出更优异的耐热氧化性能, 使用寿命比采用IIR301胶料的硫化胶囊提高20%以上。

关键词: 丁基橡胶; 星形支化丁基橡胶; 加工性能; 流变性能; 耐热氧化性能; 硫化胶囊; 使用寿命

中图分类号: TQ333.6; TQ336.1⁺5

文章编号: 1006-8171(2019)09-0548-06

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.09.0548

对于丁基橡胶(IIR)而言, 硫化胶囊是应用门槛相当高的领域^[1], 始终被埃克森美孚公司和阿朗新科公司的产品垄断, 主要产品牌号为EXXONTM Butyl 268和ARLANXEO X_Butyl[®] RB 301(简称IIR301)。

硫化胶囊是轮胎硫化时使用的内支撑模具, 是轮胎硫化机中最为复杂的活动部件之一, 使用环境和条件极为苛刻, 需要经受过热水或水蒸气、氮气不断交换, 在高温、高压条件下进行多次脉冲和长期反复拉伸变形, 同时将热量传递给胎坯, 使其交联定型为轮胎。因此, 硫化胶囊需要具有耐高温、高强度、高伸张、低拉断永久变形等性能, 这些性能的优劣最终体现在硫化胶囊的使用寿命上。

随着汽车工业的发展, 汽车的行驶速度越来越快, 对轮胎的性能要求不断提高, 因此要求轮胎生产技术不断进步, 轮胎硫化逐渐向高温快速硫化的方向发展, 硫化胶囊的使用条件也更加苛刻, 对其使用寿命提出了新的挑战。目前我国硫化胶囊领域IIR年消耗量约为1万t, 年生产硫化胶囊200多万条, 且每年以5%以上的速度增长。

针对硫化胶囊对IIR性能要求高, 国产通用牌号产品难以进入该领域的状况, 中国石化北京化工研究院开发出一种高相对分子质量星形支化IIR新产品, 并在中国石化燕山石化公司IIR生产装置上进行了工业化生产, 产品牌号为S-IIR1451。

本工作研究S-IIR1451胶料的各项性能, 与进口IIR301胶料进行对比, 并对批量制作的半钢轮胎和全钢轮胎用硫化胶囊进行实际应用评价。

1 实验

1.1 原材料

IIR, 牌号S-IIR1451, 中国石化燕山石化公司产品, 产品指标如表1所示; IIR301, 阿朗新科公司产品, 产品指标如表2所示。8[#]标准炭黑、硬脂酸、氧化锌、硫黄、促进剂TMTD等均为市售工业产品。

1.2 试验配方

参照ISO 2302—2014标准配方(硫黄硫化体系): IIR 100, 8[#]标准炭黑 50, 硬脂酸 1, 氧化锌 3, 硫黄 1.75, 促进剂TMTD 1。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机, 英国法雷尔公司产品; X(S)K-160型开炼机, 上海双益橡塑机械厂产品;

作者简介: 赫炜(1973—), 男, 天津人, 中国石化燕山石化公司高级工程师, 硕士, 主要从事合成橡胶生产管理工。

*通信联系人(qiuyingxin_bjhy@sinopec.com)

表1 S-IIR1451产品指标

项 目	标准值	检测方法
外观	白或乳白色, 无机械杂质	目测
挥发分质量分数 $\times 10^2$	≤ 0.3	GB/T 24131.1—2018
灰分质量分数 $\times 10^2$	≤ 0.3	GB/T 4498.1—2013
门尼粘度[ML(1+8)125℃]	51 \pm 5	GB/T 1232.1—2016
不饱和度(物质的量)/%	1.40 \pm 0.2	GB/T 34247.1—2017
硫化仪数据(160℃ \times 40 min)		GB/T 16584—1996
F_L /(dN·m)	3.5 \pm 1.0	
F_{max} /(dN·m)	18.0 \pm 2.5	
t_{s1} /min	2.0 \pm 1.0	
t_{50} /min	5.5 \pm 2.0	
t_{90} /min	18.5 \pm 3.5	

表2 IIR301产品指标

项 目	标准值	检测方法
门尼粘度[ML(1+8)125℃]	51 \pm 5	ISO 289/ASTM D 1646
挥发分质量分数 $\times 10^2$	≤ 0.3	ISO 248/ASTM D 5668
灰分质量分数 $\times 10^2$	≤ 0.3	ISO 247/ASTM D 5667
不饱和度(物质的量)/%	1.85 \pm 0.20	阿朗新科标准方法
非污染抗氧化剂质量分数 $\times 10^2$	≥ 0.03	阿朗新科标准方法

XLB- Φ 400 \times 400 \times 2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;AVANCE400型核磁共振仪(400 Hz),瑞士Bruker公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度仪、GT-M2000A型无转子硫化仪、GT-AT-3000型万能拉力试验机 and GT-7017-E型热氧老化实验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;RH2000型毛细管流变仪,英国马尔文公司产品。

1.4 试样制备

胶料分两段进行混炼。

一段和二段混炼在BR1600型密炼机中进行,转子转速为77 r \cdot min⁻¹。一段混炼温度为50℃,混炼工艺为:投入所有IIR \rightarrow 塑炼30 s \rightarrow 提压砣 \rightarrow 加入硬脂酸、氧化锌和8#标准炭黑 \rightarrow 混炼30 s \rightarrow 压压砣,混炼4 min \rightarrow 排胶,控制温度低于150℃。二段混炼温度为(40 \pm 5)℃,混炼工艺为:依次投入1/2一段混炼胶、硫黄、促进剂TMTD和剩余1/2一段混炼胶 \rightarrow 混炼30 s \rightarrow 压压砣 \rightarrow 混炼2.5 min,排胶,控制温度低于110℃。

X(S)K-160型开炼机温度升至40℃ \rightarrow 调整辊距至0.8 mm \rightarrow 一段混炼胶 \rightarrow 薄通6次,用时2 min \rightarrow 割胶 \rightarrow 调整辊距至6 mm,常温下薄通4次,用时1 min \rightarrow 出片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为160

℃ \times 40 min。

1.5 测试分析

1.5.1 不饱和度

采用AVANCE400型核磁共振仪测试IIR的不饱和度,磁场强度为9.40 T,以氘代氯仿作溶剂,四甲基硅为内标,室温测试。

1.5.2 门尼粘度和门尼松弛

采用GT-7080-S2型门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2016测定混炼胶的门尼粘度和门尼松弛,测试时预热1 min,运行8 min,试验温度为125℃,门尼松弛时间为120 s。

1.5.3 流变性能

采用RH2000型毛细管流变仪测试混炼胶的流变性能,剪切速率为10 \sim 1 000 s⁻¹,挤出口径为1 mm,温度为100℃。

1.5.4 硫化特性

采用GT-M2000A型无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996测试胶料的硫化特性,测试温度为160℃。

1.5.5 物理性能

采用GT-AT-3000型万能拉力试验机按照GB/T 528—2009测试胶料的拉伸性能,按照GB/T 529—2008测试胶料的撕裂强度(直角形),按照GB/T 531.1—2008测试胶料的邵尔A型硬度。

1.5.6 耐热氧老化性能

采用GT-7017-E型热氧老化实验箱进行热氧老化试验,老化条件分别为190℃ \times 24 h,190℃ \times 48 h和180℃ \times 48 h。

2 结果与讨论

2.1 IIR不饱和度

S-IIR1451和IIR301的不饱和度如表3所示。

表3 S-IIR1451和IIR301的不饱和度(物质的量) %

产品牌号	实测值	标准值
S-IIR1451	1.39	1.40 \pm 0.20
IIR301	1.73	1.85 \pm 0.20

从表3可以看出,S-IIR1451与IIR301的不饱和度差异较大,S-IIR1451的不饱和度较低,而IIR301的不饱和度相对较高。由于IIR本身是一种低不饱和度的橡胶产品,不饱和度是一项重要指

标,会影响胶料的硫化特性、物理性能、气密性能以及耐热氧老化性能等,这些性能在不同应用领域体现的重要性也各不相同。

2.2 IIR胶料的性能

2.2.1 门尼粘度和门尼松弛

S-IIR1451和IIR301的门尼粘度[ML(1+8) 125 °C]指标相同,均为 51 ± 5 。对两种IIR混炼胶的门尼粘度和门尼松弛性能进行测试,结果如表4所示。

表4 S-IIR1451和IIR301混炼胶的门尼粘度和门尼松弛

项 目	S-IIR1451	IIR301
门尼粘度[ML(1+8) 125 °C]	76	70
门尼松弛性能		
$t_{80}^{1)}/s$	7	9
截距	35.46	41.42
斜率	-0.477	-0.523
面积	577	610

注:1) 门尼衰减80%所用的时间。

从表4可以看出,在相同试验条件下,S-IIR1451混炼胶的门尼粘度偏高一些,但门尼松弛速率稍快,体现在S-IIR1451混炼胶的 t_{80} 为7 s,门尼松弛面积为577,比IIR301混炼胶略小一些。

2.2.2 流变性能

S-IIR1451和IIR301混炼胶的剪切应力(σ)和剪切粘度(η)与剪切速率($\dot{\gamma}$)之间的关系分别如图1和2所示。

从图1可以看出,在不同 $\dot{\gamma}$ 下,S-IIR1451混炼胶的 σ 高于IIR301混炼胶,这可能是由于S-IIR1451混炼胶门尼粘度较高的缘故。从图2可以看出,S-IIR1451和IIR301混炼胶均表现出明显的剪切变

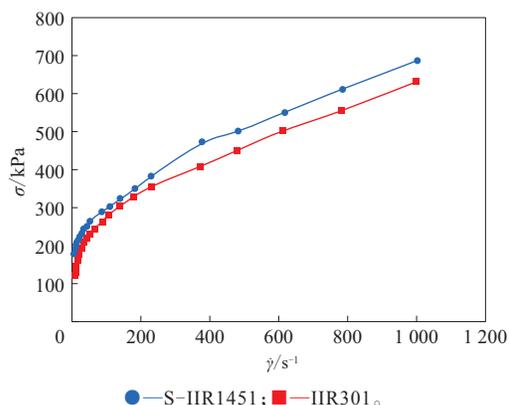
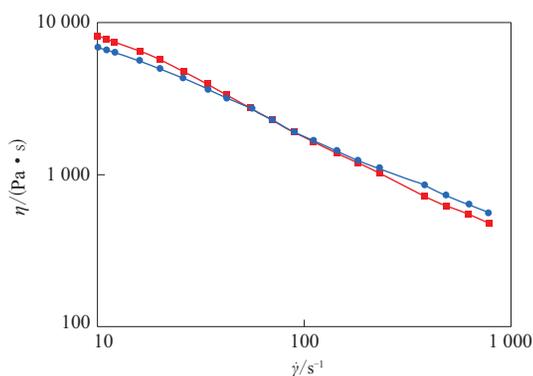


图1 S-IIR1451和IIR301混炼胶的 σ - $\dot{\gamma}$ 关系曲线

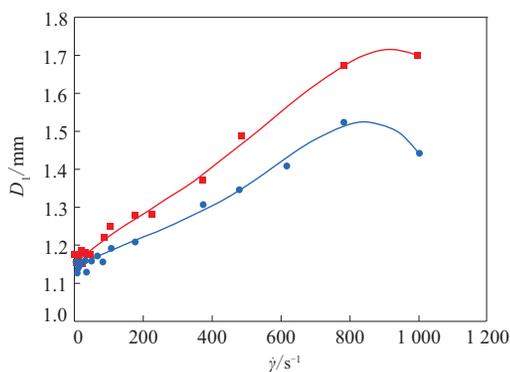


注同图1。

图2 S-IIR1451和IIR301混炼胶的 η - $\dot{\gamma}$ 关系曲线

稀现象,这是因为随着 $\dot{\gamma}$ 的增大,大分子链更倾向于解缠结和沿流动方向取向,从而使流动阻力下降^[2]。总体而言,S-IIR1451和IIR301混炼胶的流变性能及流动粘度差异不大。

由于橡胶具有粘弹性,在加工成型过程中必然要发生弹性回复的记忆形变,挤出胀大行为便是典型的弹性效应反映。因此,研究橡胶胶料的挤出胀大行为可以为橡胶制品加工成型尺寸的精确控制提供设计依据。试验研究了两种混炼胶的挤出口模膨胀效应,出口胀大尺寸(D_1)与 $\dot{\gamma}$ 之间的关系如图3所示。



注同图1。

图3 S-IIR1451和IIR301混炼胶的 D_1 - $\dot{\gamma}$ 关系曲线

从图3可以明显地看出,在测试的 $\dot{\gamma}$ 范围内,S-IIR1451混炼胶的出口胀大尺寸明显小于IIR301混炼胶,表明S-IIR1451混炼胶具有更快的应力松弛速率,在挤出口模形变过程中可以消除掉更多的形变应力,挤出口模后发生的弹性回复明显减小。由此说明,S-IIR1451具有更好的成型和定型能力,可以明显减小加工制品的尺寸收缩率,提高制品的尺寸稳定性。

2.2.3 硫化特性

S-IIR1451和IIR301混炼胶的硫化特性如表5所示。

表5 S-IIR1451和IIR301混炼胶的硫化特性

项 目	S-IIR1451	IIR301
$F_L/(dN \cdot m)$	4.75	4.36
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.67	19.29
t_{s1}/min	1.7	2.5
t_{10}/min	1.9	2.7
t_{50}/min	5.6	7.5
t_{90}/min	23.9	28.0

从表5可以看出,与IIR301混炼胶相比,S-IIR1451混炼胶的硫化速度偏快一些, t_{90} 缩短约4 min。

2.2.4 物理性能

S-IIR1451和IIR301硫化胶的物理性能如表6所示。

表6 S-IIR1451和IIR301硫化胶的物理性能

项 目	S-IIR1451	IIR301
邵尔A型硬度/度	67	63
100%定伸应力/MPa	2.37	2.26
300%定伸应力/MPa	9.17	9.29
拉伸强度/MPa	18.7	17.2
拉断伸长率/%	571	535
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	39	34

从表6可以看出,与IIR301硫化胶相比,S-IIR1451硫化胶的各项物理性能数据总体稍高一些。

2.2.5 耐热氧老化性能

委托永一橡胶有限公司采用其硫化胶囊商业应用配方(采用酚醛树脂硫化体系)分别制作S-IIR1451和IIR301硫化胶(硫化条件为 $198^\circ C \times 30 min$)试样,进行静态热氧老化试验,结果如表7所示。

从表7可以看出:总体而言,采用酚醛树脂硫化体系,与IIR301硫化胶相比,S-IIR1451硫化胶依然具有更大的硬度、拉伸强度和拉断伸长率;经过不同温度和时间静态热氧老化后,S-IIR1451硫化胶仍保持着更为优异的物理性能。

2.3 IIR在硫化胶囊中的应用

2.3.1 半钢轮胎硫化胶囊

委托永一橡胶有限公司制作S-IIR1451胶料

表7 S-IIR1451和IIR301硫化胶的热氧老化性能

项 目	S-IIR1451	IIR301
邵尔A型硬度/度	70	66
100%定伸应力/MPa	1.94	1.77
300%定伸应力/MPa	4.94	4.81
拉伸强度/MPa	14.0	12.9
拉断伸长率/%	765	731
拉断永久变形/%	30	34
190 $^\circ C \times 24 h$ 老化后		
邵尔A型硬度/度	88	86
100%定伸应力/MPa	3.77	3.57
300%定伸应力/MPa	7.18	6.97
拉伸强度/MPa	8.8	8.0
拉断伸长率/%	392	372
拉断永久变形/%	40	40
190 $^\circ C \times 48 h$ 老化后		
邵尔A型硬度/度	92	91
100%定伸应力/MPa	3.65	3.16
拉伸强度/MPa	4.7	4.2
拉断伸长率/%	247	258
拉断永久变形/%	34	28
180 $^\circ C \times 48 h$ 老化后		
邵尔A型硬度/度	89	86
100%定伸应力/MPa	3.68	3.67
300%定伸应力/MPa	6.71	6.73
拉伸强度/MPa	7.5	7.4
拉断伸长率/%	354	363
拉断永久变形/%	40	36

JS0340型号试验硫化胶囊30条,在赛轮集团有限公司进行轮胎生产实际应用评价,并与同型号IIR301胶料商用硫化胶囊进行对比,结果如表8所示。

表8 JS0340型号硫化胶囊性能对比

项 目	试验硫化胶囊 (S-IIR1451)	商用硫化胶囊 (IIR301)	指标 ¹⁾
邵尔A型硬度/度	57	56	56~66
拉伸强度/MPa	13.2	13.5	≥ 11
拉断伸长率/%	668	671	≥ 550
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	36	35	≥ 36

注:1)HG/T 4626—2014。

该批次试验硫化胶囊上机应用评价结果表明,除异常损伤外,硫化胶囊使用寿命均在500次以上(见图4),对使用过程中的硫化胶囊外观进行跟踪发现,不同使用次数的硫化胶囊胎圈表面和中心表面没有出现不良损坏;交替后硫化胶囊外部正常,没有出现过度老化现象,硫化胶囊本身无质量问题,交替原因均为硫化胶囊老化,到规定次数比例和老化比例与商用硫化胶囊基本一致(如

表9所示)。该批次试验硫化胶囊的平均使用寿命为615次,极限使用寿命为730次,与商用硫化胶囊相比平均使用寿命提高110次,即提高约20%。

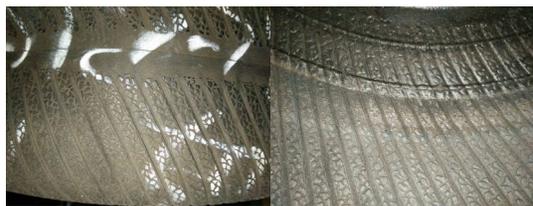


图4 试验硫化胶囊使用后的表面照片

表9 硫化胶囊到规定次数比例和老化比例 %

胶囊类型	到规定次数比例	老化比例
试验硫化胶囊	85	15
商用硫化胶囊	83	14

2.3.2 全钢轮胎硫化胶囊

委托中策橡胶集团有限公司自加工S-IIR1451胶料高导热JBR20-05型号试验硫化胶囊若干条,应用于全钢轮胎生产,进行应用评价,并与工厂现用IIR301胶料同型号硫化胶囊进行对比,结果如表10所示。

表10 JBR20-05型号硫化胶囊性能对比

项 目	试验硫化胶囊 (S-IIR1451)	工厂用硫化胶囊 (IIR301)
邵尔A型硬度/度	69	68
300%定伸应力/MPa	4.3	4.9
拉伸强度/MPa	11.5	12.1
拉断伸长率/%	739	723
拉断永久变形/%	51	44
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	53	59

工厂现用IIR301胶料制作的硫化胶囊使用寿命上限为450次,经过多次应用对比发现,采用S-IIR1451胶料制作的试验硫化胶囊有更好的耐热氧老化性能和耐气体渗透性能,因此逐步提高试验硫化胶囊使用次数,确定采用S-IIR1451胶料制作的JBR20-05型号的硫化胶囊使用寿命上限可以达到560次以上。剔除非正常使用,工厂对使用次数为589,567和432的S-IIR1451试验硫化胶囊与使用次数为450的工厂现用硫化胶囊进行对比,胶囊表面及剖面对比照片如表11所示。

全钢轮胎应用结果表明,采用S-IIR1451胶料制作的试验硫化胶囊使用寿命上限比工厂现用IIR301胶料硫化胶囊提高20%以上。

表11 S-IIR1451试验硫化胶囊和工厂现用IIR301胶囊使用后的表面和剖面对比

S-IIR1451试验硫化胶囊	工厂现用IIR301硫化胶囊
589次和567次胶囊内表面	450次胶囊内表面
589次和567次胶囊外表面	450次胶囊外表面
432次剖面一	450次剖面一
567次剖面一	450次剖面二
589次剖面一	450次剖面三
589次剖面二	450次剖面四

综上所述,由于S-IIR1451的不饱和度较低,在实际应用中显示出更优异的耐热氧老化性能和耐气体渗透性能,可以明显提高硫化胶囊的使用寿命。

3 结论

(1) S-IIR1451胶料的加工性能与IIR301胶料相近,但出口胀大尺寸明显较小,具有更好的成型和定型性能。

(2) S-IIR1451硫化胶的物理性能以及耐热氧化性能优于IIR301硫化胶。

(3) 将S-IIR1451胶料应用于半钢轮胎和全钢轮胎硫化胶囊的制备,试验结果表明,由于S-IIR1451的不饱和度低,其表现出更为优异的

耐热氧化性能,用其制备的硫化胶囊使用寿命与采用IIR301胶料制备的硫化胶囊相比提高20%以上。

参考文献:

- [1] 王鹤,杨鑫,赵树高. 异戊二烯含量对硫黄硫化丁基橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2017,64(3):157-161.
[2] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京:高等教育出版社,2015:189-206,373-383.

收稿日期:2019-04-21

Properties of Star-branched Butyl Rubber S-IIR1451 and Its Application in Tire Bladder

HE Wei¹, QIU Yingxin², CHEN Jiahui³, FAN Ping⁴, GONG Huiqin², LI Jing²

(1. Synthetic Rubber Department, Sinopec Beijing Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102503, China; 2. Yanshan Branch, Sinopec BRICI, Beijing 102500, China; 3. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 336564, China; 4. Yongyi Group, Guangrao 257336, China)

Abstract: In this study, the Mooney relaxation, rheological properties, vulcanization characteristics of the domestic star-branched butyl rubber S-IIR1451 compounds, and the physical properties and thermal oxidative aging resistances of the S-IIR1451 vulcanizates were investigated, and compared with those of imported product IIR301. The tire curing bladders made from S-IIR1451 were experimentally applied in the production of semi-steel and all steel tires, and compared with those from IIR301. The results showed that the S-IIR1451 compounds displayed lower die swell with similar processing properties compared with IIR301, and the S-IIR1451 vulcanizates possessed better physical properties and thermal oxidative aging resistance than those of IIR301. The experimental tire bladders made from S-IIR1451 exhibited superior thermal oxidative aging resistance and their service life was higher by 20% or more than that of tire bladders made from IIR301.

Key words: butyl rubber; star-branched butyl rubber; processing property; rheological property; thermal oxidative aging resistance; tire bladder; service life

20号胶期货交易获批

2019年7月5日,上海期货交易所子公司上海国际能源交易中心(简称上期能源)宣布,中国证监会已批准上期能源开展20号胶期货交易,合约自2019年8月12日正式挂牌交易。这是上期能源上市的第2个国际化品种。

我国目前已经成为全球第一大20号胶消费国和进口国。上期能源有关负责人表示,20号胶期货上市,既有利于构建全球天然橡胶市场的定价体系,助力于我国橡胶工业的发展,服务我国天然橡胶企业“走出去”;又有利于进一步扩大我国天然橡胶期货市场的的影响力,推进我国期货市场对

外开放。中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英表示,中国作为全球20号胶的战略买家,推出自己的20号胶期货具有非凡意义。一方面符合下游终端的真实需求、符合天然橡胶产业的发展趋势;另一方面服务国家“一带一路”建设倡议,可加深我国与东南亚各国的政经往来和金融合作。

海南天然橡胶产业集团股份有限公司、云南天然橡胶产业集团有限公司、广东省广垦橡胶集团有限公司负责人表示,他们都在积极实施天然橡胶业务“走出去”战略,20号胶期货的上市将为他们提供更丰富的价格风险管理工具。

(摘自《中国化工报》,2019-07-10)