

并用比对 EPDM/IIR 内胎胶性能的影响

任玉柱¹, 吴友平¹, 田 明¹, 张立群¹, 隋 军², 张 涛²

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 吉林化学工业股份有限公司, 吉林市 132022)

摘要:研究不同并用比对国产 EPDM/IIR 并用胶加工性能、物理性能、热老化性能和气密性能的影响, 并与进口 EPDM/IIR 并用胶进行对比试验。结果表明, 在 IIR 中添加 EPDM 可以改善胶料的混炼和挤出特性, 对物理性能和热老化性能影响不大, 气密性能略有下降; EPDM/IIR 并用比为 40/60 时并用胶的渗透系数为 $2.51 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$; 国产 EPDM 与进口 EPDM 的性能差别很小, 完全可以替代进口 EPDM 应用于内胎生产。

关键词: IIR; EPDM; 内胎; 热老化性能; 气密性能

中图分类号: TQ333.4; TQ333.6; TQ336.1+2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)02-0074-04

IIR 因具有良好的气密性能和耐热性能而在轮胎内胎中得到广泛应用, 但其加工性能较差, 存在胶料收缩大、滞后生热大和加油后易粘辊等问题, 并且老化时分子链倾向于断裂导致使用后期胶料发粘, 严重时造成内外胎粘在一起。国外从 20 世纪 70 年代起开始研究在 IIR 内胎胶料中添加 EPDM 来改善其加工和老化性能。国内也做了大量研究^[1], 部分厂家已采用 EPDM/IIR 并用胶生产内胎^[2] (主要采用进口 EPDM)。在 IIR 中添加 EPDM 可改善 IIR 的加工性能, 并使并用胶在老化过程中发生交联反应, 克服全 IIR 老化发粘的缺点, 但理论上加入 EPDM 的最大弊端是降低了并用胶的气密性能, 有关并用比对并用胶气密性能影响的报道极少。

本工作研究了并用比对国产 EPDM/IIR 并用胶加工性能、物理性能和耐热老化性能以及气密性能的影响, 并与进口 EPDM 进行了试验对比。

1 实验

1.1 原材料

IIR, 牌号 Polysar 301, 加拿大宝兰山公司产品。EPDM, 牌号 J2070, 吉林化学工业公司产品; 牌号 EP43H, 日本合成橡胶株式会社产品。其它原材料均为市售橡胶工业常用产品。

作者简介:任玉柱(1976-), 男, 山西中阳县人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事高分子化学及物理研究。

1.2 基本配方

配方 1: EPDM(J2070) 0, IIR 100, IIR 再生胶 24, 硫黄 1.25, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 促进剂 M 0.5, 促进剂 TMTD 1.5, 炭黑 N539 35, 炭黑 N770 35, C₅₅ 树脂 4, 石蜡 20。

配方 2~7: EPDM(J2070) 用量分别为 10, 15, 20, 30, 40 和 100 份; IIR 用量分别为 90, 85, 80, 70, 60 和 0 份; 其余同配方 1。

1.3 试样制备

采用 $\Phi 150 \text{ mm}$ 开炼机混炼, 平板硫化机硫化。硫化条件为 $160 \text{ }^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

采用美国孟山都公司生产的 MV-2000 型橡胶加工性能测试仪进行混炼胶流变性能的测试, 毛细管直径为 1.50 mm , 长径比为 20:1, 测试温度为 $110 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱塞下降速度分别为 $0.51, 5.08, 15.24$ 和 $50.80 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。气密性能试验委托化学建材测试中心气密性研究室进行测试, 试样厚度为 1 mm , 试验温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 透过气体为氮气(采用热电偶 PID 控温, 采用气相色谱检测透过的气体量)。

2 结果与讨论

2.1 并用胶的加工性能

2.1.1 混炼特性

全 IIR 塑炼效果不很明显, 割刀困难, 加油后粘辊严重, 下片困难。IIR 与 EPDM 并用后则可

显著改善胶料的混炼特性,使前期割胶容易、后期粘辊现象减轻。

2.1.2 门尼粘度

EPDM 用量对 EPDM/IIR 并用胶门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 的影响见图 1。从图 1 可以看出,并用胶的门尼粘度随着 EPDM 用量的增大而增大,但 EPDM 用量在 10~40 份范围内,门尼粘度变化不大。

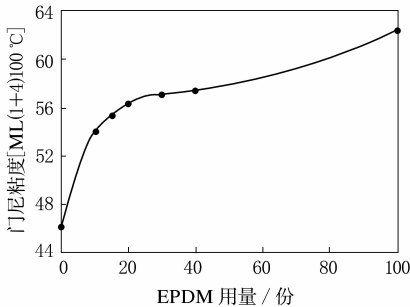


图 1 EPDM 用量对 EPDM/IIR 并用胶门尼粘度的影响

2.1.3 流变性能

并用比对 EPDM/IIR 并用胶流变性能的影响见图 2 和 3。从图 2 和 3 可以看出,随着 EPDM 用量的增大,并用胶的表观剪切应力 τ_w 和表观粘度 η_a 有所增大,但在 EPDM 用量为 10~20 份范围内变化不大; η_a 随切变速率 γ_w 和 τ_w 的增大而下降,表现为切力变稀的特性。从挤出外观可以看出,随着 EPDM 用量的增大,挤出外观质量得到明显改善。配方 1 即使在挤出速率为 0.51 mm·min⁻¹ 时也不能得到光洁的挤出外观,而配方 2 在此挤出速率下外观很好,配方 6 在挤出速率为 15.24 mm·min⁻¹ 时也能得到较光洁的挤出外观。表 1 示出了不同并用比的 EPDM/IIR 并用胶的挤出膨胀率。从表 1 可以看出,加入

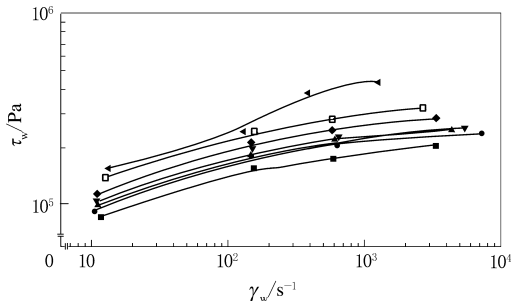


图 2 不同并用比 EPDM/IIR 并用胶的 τ_w - γ_w 曲线
■、●、▲、▼、◆、□和◐分别表示配方 1,2,3,4,5,6 和 7。

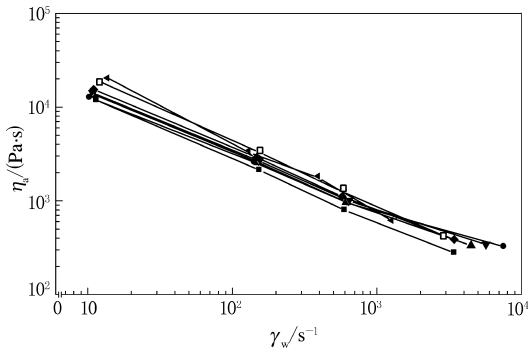


图 3 不同并用比 EPDM/IIR 并用胶的 η_a - γ_w 曲线
注同图 2。

表 1 不同并用比的 EPDM/IIR 并用胶挤出膨胀率 %

挤出速率/ (mm·min ⁻¹)	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
0.51	8	9	10	7	10	9	5
5.08	12	15	14	15	14	10	15
15.24	11	14	19	15	15	12	19
50.80	19	17	17	16	17	14	20

EPDM 后,并用胶的挤出膨胀率变化不是很大,随着 γ_w 的提高,挤出膨胀率增大。配方 3 在挤出速率为 15.24 mm·min⁻¹ 时挤出膨胀率陡增可能是由于不稳定流动造成的。

2.2 物理性能和热老化性能

表 2 示出了不同并用比对 EPDM/IIR 并用胶物理性能和热老化性能的影响。从表 2 可以看出,随着 EPDM 用量的增大,并用胶的 300% 定伸应力有所提高,拉伸强度变化不大,拉断伸长率和拉断永久变形有所减小;全 IIR 的撕裂强度高于是由于并用胶的界面结合不好造成的;并用胶的强伸性能均超过了 GB 7036.1—1997 规定的要求;并用胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率比全 IIR 有所降低,但撕裂强度保持率较好,即热老化性能有所下降,但变化不大。

2.3 气密性能

胶料的气密性能通常用气体在胶料中的渗透系数 P 表示, P 越小,气密性能越好。 P 与气体在胶料中的溶解度 S 和扩散系数 D 有关。不同并用比 EPDM/IIR 的透气量与时间的关系见图 4。图 4 中曲线起始部分表示扩散过程,平坦区表

表 2 不同并用比对 EPDM/IIR 并用胶物理性能和热老化性能的影响

项 目	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6	配方 7
硫化仪数据(160 ℃)							
t_{10}/min	2.65	2.47	2.45	2.57	2.50	2.48	3.08
t_{90}/min	15.33	13.67	13.58	13.67	13.35	13.60	12.07
300%定伸应力/MPa	2.8	3.4	3.8	3.6	3.9	4.6	5.2
拉伸强度/MPa	12.2	12.4	13.4	11.2	11.8	12.2	12.1
拉伸伸长率/%	740	720	688	672	688	652	632
拉伸永久变形/%	26	22	24	18	20	18	16
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	38.2	33.7	35.3	37.9	34.5	36.7	40.0
100 ℃×48 h 热空气老化后							
拉伸强度保持率/%	95.1	89.6	76.9	97.3	90.7	85.2	77.7
拉伸伸长率保持率/%	88.1	85.0	82.0	85.1	79.7	74.8	56.3
撕裂强度保持率/%	97.6	110	101	93.9	102	102	100

注:GB 7036.1—1997 要求以 IIR 及其并用胶为材料制造的内胎胶料拉伸强度 $\geq 8.4\text{ MPa}$,拉伸伸长率 $\geq 450\%$ 。

示 P 的大小。并用胶的 P 和 D 随并用比的变化关系分别见图 5 和 6。根据公式 $P=DS$ 得出的 S 曲线见图 7。

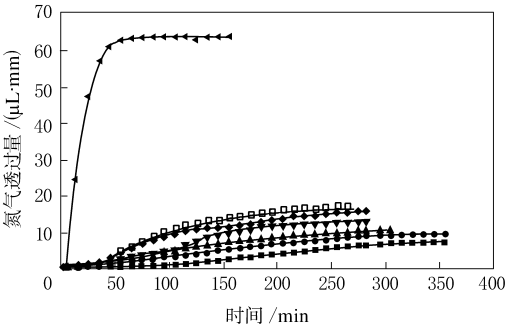


图 4 不同并用比 EPDM/IIR 的
氮气透过量与时间的关系
注同图 2。

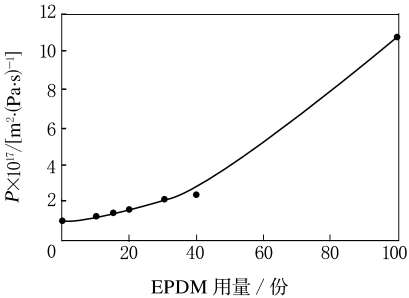


图 5 EPDM 用量对 EPDM/IIR 并用胶 P 的影响

从图 4~7 可以看出,随着 EPDM 用量的增大, D 增大, S 变化不大,表明气体在两种橡胶中的 S 相差很小,气体 P 的差异主要是由于 D 的差异造成的。Edward N K 提出 IIR 的 D 小的原因

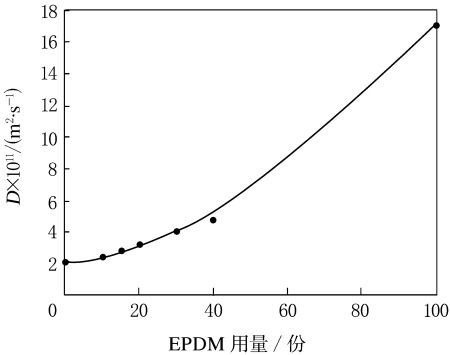


图 6 EPDM 用量对 EPDM/IIR 并用胶 D 的影响

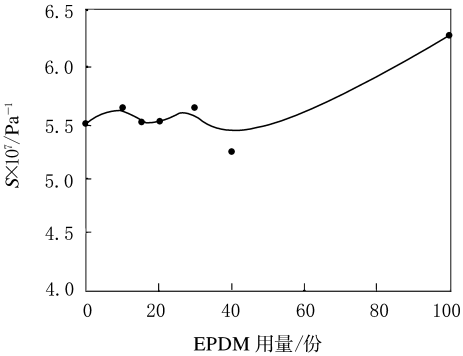


图 7 EPDM 用量对 EPDM/IIR 并用胶 S 的影响

是其分子的“自由体积”较小。相对于 IIR,EPDM 分子的“自由体积”大得多。EPDM/IIR 并用比为 40/60 时,并用胶的 P 为 $2.51 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$,远小于全 EPDM [$10.7 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$],只比全 IIR [$1.14 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$]稍大,可见并用胶的气密性下降不大,因此,制作内胎时可适当提高 EPDM 用量。

国内研究大都认为 EPDM/IIR 的并用比为 17/83 较宜^[2]。

2.4 与进口 EPDM 的对比

为了进一步验证 EPDM/IIR 并用胶性能,进行了国产和进口 EPDM 与 IIR 并用胶物理性能和热老化性能的对比试验(EPDM/IIR 的并用比分别为 17/83 和 25/75),结果见表 3。从表 3 可以看出,国产 EPDM 和进口 EPDM 与 IIR 并用胶的各项性能差别很小。因此,国产 EPDM 完全

可以替代进口 EPDM 在 IIR 内胎中应用。

3 结论

(1)在 IIR 内胎胶料中添加 EPDM 可以改善胶料的混炼和挤出特性,使挤出物表面光滑,从而改善内胎的外观质量。

(2)EPDM/IIR 并用胶的物理性能与全 IIR 接近。在试验采用的并用比范围内,并用胶的物理性能符合 GB 7036.1—1997 的要求。

(3)EPDM/IIR 并用胶的热老化性能和气密性比全 IIR 有所下降,在并用比为 40/60 时,并用胶的气密性仍然较好,因此,EPDM 的用量可以适当提高。

(4)国产和进口 EPDM 与 IIR 并用胶的物理性能和热老化性能基本一致,因此国产 EPDM 完全可以替代进口 EPDM 在内胎中应用。

参考文献:

[1] 周伊云,傅希梅,陈志宏,等. 用 EPDM 橡胶改善丁基橡胶内胎性能的研究[J]. 橡胶工业,1987,34(7):3-10.
[2] 魏廷贤,杨风伟,胡群绪. IIR 内胎配方的研制及生产工艺的改进[J]. 轮胎工业,2001,21(10):613-615.

收稿日期:2003-09-09

表 3 国产与进口 EPDM/IIR 并用胶性能对比

项 目	J2070/IIR		EP43H/IIR	
	17/83	25/75	17/83	25/75
硫化仪数据(160℃)				
t_{10}/min	2.40	2.38	2.50	2.33
t_{90}/min	14.35	14.30	15.28	13.97
300%定伸应力/MPa	5.4	5.4	5.8	5.5
拉伸强度/MPa	12.7	13.4	13.1	13.5
拉断伸长率/%	664	660	640	644
拉断永久变形/%	28	28	28	28
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	45.6	42.3	43.3	43.9
100℃×48h 热空气老化后				
拉伸强度保持率/%	99.2	103.7	101.5	102.2
拉断伸长率保持率/%	79.5	78.8	82.5	80.1
撕裂强度保持率/%	91.7	100.2	99.8	97.0

注:配方中其它配合剂用量同配方 1。

Effect of blending ratio on properties of EPDM/IIR inner tube

REN Yu-zhu¹, WU You-ping¹, TIAN Ming¹, ZHANG Li-qun¹, SUI Jun², ZHANG Tao²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Jilin Chemical Industry Co. Ltd., Jilin 132022, China)

Abstract: The effect of the blending ratio on the processibility, physical properties, aging properties and air tightness of domestics EPDM/IIR was investigated and compared to that of imported EPDM/IIR. The results showed that the mixing and extruding behavior of IIR compound improved by adding EPDM, the physical properties and aging properties changed little, and the air tightness decreased; the permeability coefficient was $2.51 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$ when the blending ratio of EPDM/IIR was 40/60; and the domestic EPDM was similar to the imported EPDM in terms of both processibility and physical properties and could be used instead of the latter in inner tube production.

Keywords: IIR; EPDM; inner tube; heat aging property; air tightness

欢迎订阅 2004 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志