

溴化丁基橡胶/聚酰胺动态硫化热塑性弹性体的性能与应用研究

周志峰¹, 王清才¹, 李花婷¹, 赵天琪¹, 陈名行¹, 孙攀², 解希铭², 徐林², 杜悦³

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院, 北京 102500; 3. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所, 北京 102500)

摘要:以溴化丁基橡胶(BIIR)和聚酰胺(PA)为主体材料,制备BIIR/PA动态硫化热塑性弹性体(TPV)薄膜,并对其性能和应用进行研究。结果表明:BIIR/PA TPV薄膜的拉伸伸长率较高,耐伸张疲劳性能和耐热空气老化性能较好,气体阻隔性能优异,特别适合用于轮胎内衬层;将TPV薄膜与过渡层胶片复合作为内衬层试制的轮胎耐久性能、低气压性能和高速性能均符合国家标准要求,质量减小5%以上。

关键词:溴化丁基橡胶;聚酰胺;动态硫化热塑性弹性体;轮胎;内衬层;拉伸伸长率;伸张疲劳性能;气体阻隔性

中图分类号:TQ333.6;TQ334;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)12-0909-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0909



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

动态硫化热塑性弹性体(TPV)兼具热塑性高分子材料易成型加工和硫化橡胶高弹性等优点而成为研究热点^[1]。热塑性弹性体具有硫化橡胶的压缩变形小、弹性好、低温柔韧等特点,同时兼具注塑、吹塑、挤出等热塑性树脂的成型方法,其边角料或废旧料可以回收,易于再次利用。目前,对热塑性弹性体薄膜的研究报道较少,尤其是TPV薄膜的研究更少。美国埃克森美孚化工公司^[2-3]和日本横滨橡胶公司^[4-6]采用溴化甲基苯乙烯-异丁烯橡胶和聚酰胺(PA)制备了TPV薄膜。

本工作以溴化丁基橡胶(BIIR)和PA为主体材料,采用双螺杆挤出动态硫化技术制备BIIR/PA TPV粒料,利用挤出吹膜机制备BIIR/PA TPV薄膜,并对其性能及在轮胎中的应用进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR, 牌号2255, 美国埃克森美孚化工公司产

基金项目:中国石化重大项目(218013-4)

作者简介:周志锋(1980—),男,山东胶州人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡胶的改性和应用研究及动态硫化热塑性弹性体的开发等工作。

E-mail: qdzzf@sohu.com

品;PA,国内某公司产品。

1.2 试验配方

BIIR/PA 100, 抗氧剂1098 1, 硫化剂 1.2, 其他 3.2。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L本伯里密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-450×800型开炼机,无锡市江南橡塑机械有限公司产品;TSJ40×68双螺杆挤出机,兰州天华化工机械及自动化研究设计院有限公司产品;KSD45型橡胶造粒机,昆山科信机械设备有限公司产品;高速混合机,张家港市宏泓机械厂产品;SJ50×30-1100型挤出吹膜机,大连法德利橡胶塑料机械有限公司产品;GTAI-7000H型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;YRX-9013A型热空气老化箱和YH-010A型真空干燥箱,上海姚氏仪器设备厂产品;LCY1518型全自动成型机,北京敬业机械设备有限公司产品;TECNAI 20型透射电子显微镜(TEM),荷兰飞利浦公司产品;Veeco NanoScope III a型原子力显微镜(AFM),美国Veeco公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 BIIR/PA TPV粒料的制备

先将BIIR与相关助剂在1.57 L密炼机中混

炼,然后排胶至开炼机上降温并加入硫化剂,最后将混炼物料放入橡胶造粒机中进行造粒。将PA及相关助剂加入高速混合机中混合,再将混合物料放入双螺杆挤出机中进行PA接枝改性并造粒,改性后的粒料烘干后备用。在高速混合机中将改性BIIR粒料与改性PA粒料(已烘干处理,水分质量分数小于0.001)混合均匀后,将混合物料放入双螺杆挤出机中进行熔融混合、动态硫化、造粒等,制备出BIIR/PA TPV粒料。其具体过程如图1—3所示。

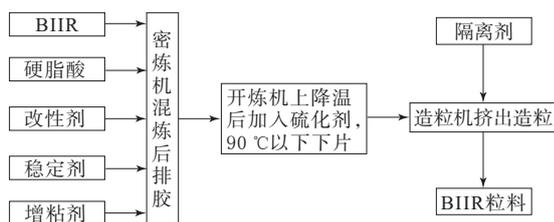


图1 改性BIIR粒料的制备过程

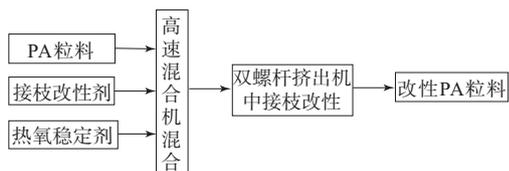


图2 改性PA粒料的制备过程

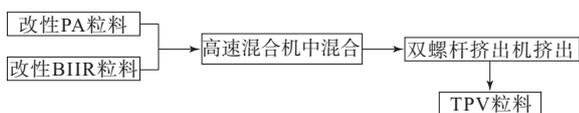


图3 BIIR/PA TPV粒料的制备过程

1.4.2 BIIR/PA TPV薄膜的制备

将BIIR/PA TPV粒料在100℃烘箱中干燥8 h,然后在挤出吹膜机上吹制成膜,薄膜厚度为0.1~0.15 mm。

1.5 测试分析

(1) 物理性能。TPV薄膜的拉伸性能按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》测试;伸张疲劳性能按GB/T 1688—2008《硫化橡胶 伸张疲劳的测定》测试;热空气老化试验按GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行。

(2) 气体透过系数。TPV薄膜的气体透过系数按GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透

过性试验方法 压差法》测定。

(3) TEM分析。采用TEM,加速电压为200 kV,通过超薄切片机制得厚度为50~100 nm的TPV超薄切片(切片条件为:温度 -50℃,速度 0.2 mm·min⁻¹),薄片经四氧化锇染色后用于测试。

(4) AFM分析。采用AFM,利用轻敲模式在不同的测量范围内得到TPV的高度图和相图。

(5) 轮胎室内性能测试。轮胎的耐久性能、低气压性能和高速性能均按GB/T 4502—2016《轿车轮胎性能室内试验方法》测试。

2 结果与讨论

2.1 BIIR和PA改性

在密炼机中利用BIIR的高反应活性,使其与改性剂发生接枝反应,得到改性BIIR混炼物料,再对BIIR混炼物料造粒,制得改性BIIR粒料。

在双螺杆挤出机中,通过控制挤出温度和螺杆转速等工艺条件,对PA进行接枝改性及混合物料造粒,制得改性PA粒料。

2.2 双螺杆挤出机制备BIIR/PA TPV粒料

将改性PA粒料与改性BIIR粒料在高速混合机中混合均匀,BIIR/PA质量比控制在50/50~65/35之间,然后加入双螺杆挤出机中制得BIIR/PA TPV粒料。

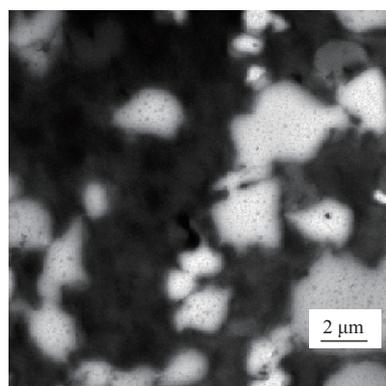
双螺杆挤出机各区段温度设置如下:机身一区(0~16D) 180~220℃,机身二区(17~28D) 210~240℃,机身三区(29~36D) 220~240℃,机身四区(37~44D) 220~240℃,机身五区(45~52D) 220~240℃,机身六区(53~60D) 220~240℃,机头一区(连接器) 220~250℃,机头二区(机头部分) 220~250℃。

根据胶料配方,双螺杆挤出机的螺杆转速控制在150~350 r·min⁻¹之间。

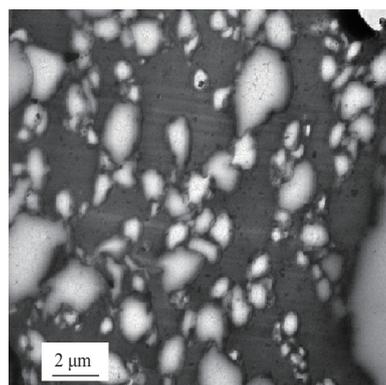
2.3 BIIR/PA TPV形态分析

分别采用150和260 r·min⁻¹两种螺杆转速制备BIIR/PA TPV样品D1和D2(BIIR/PA质量比为60/40),并进行TEM和AFM分析,结果如图4和5所示。

从图4可以看出,TPV中BIIR分散相(浅色)粒



(a) 样品D1



(b) 样品D2

图4 BIIR/PA TPV的TEM照片(放大1 100倍)

子尺寸在0.5~5 μm之间,样品D2中BIIR分散相的分散性优于样品D1,说明在本试验条件下增大螺杆转速有助于提高分散相的分散性。

从图5可以看出,BIIR分散相(深色)在PA连续相(浅色)中的分散性好坏与TEM分析结果一致,BIIR分散相粒子尺寸也与TEM分析结果基本相符。

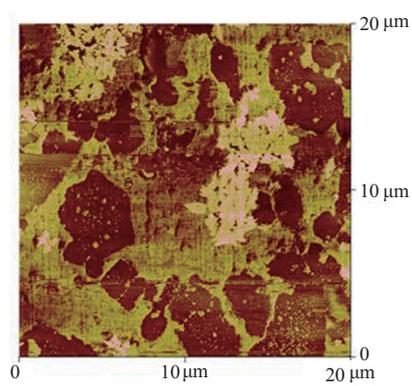
2.4 BIIR/PA TPV薄膜性能

BIIR/PA TPV薄膜的物理性能和耐伸张疲劳性能如表1所示。

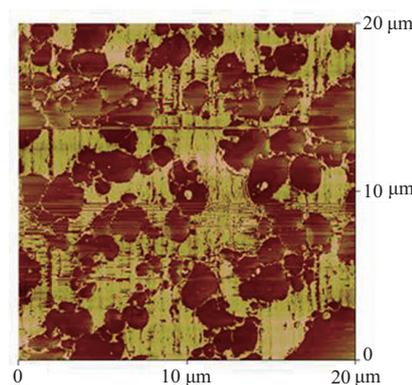
从表1可以看出,两个TPV薄膜的拉断伸长率均较高,其中样品D2的拉断伸长率大于样品D1,这也证实了橡胶相分散均匀和分散尺寸小有利于TPV拉伸性能的改善。两个TPV薄膜的耐伸张拉伸疲劳性能优异,伸张疲劳50万次后均无裂纹。

BIIR/PA TPV薄膜的拉断伸长率保持率与老化时间的关系曲线如图6所示。

从图6可以看出,在老化前期,随着老化时间



(a) 样品D1



(b) 样品D2

图5 BIIR/PA TPV的AFM照片

表1 BIIR/PA TPV薄膜的物理性能和耐伸张疲劳性能

项 目	样品D1	样品D2
50%定伸应力(纵/横)/MPa	8.69/8.54	6.87/6.30
拉断伸长率(纵/横)/%	259/259	286/367
伸张疲劳次数(50%形变) × 10 ⁻⁴	> 50	> 50

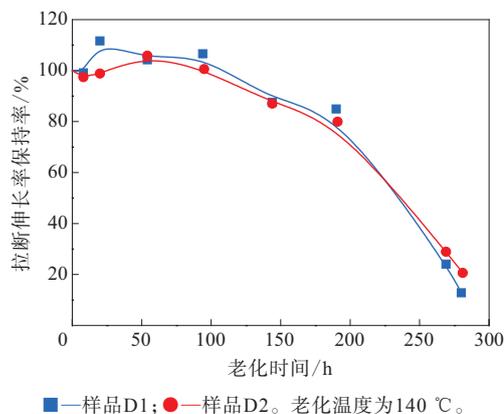


图6 BIIR/PA TPV薄膜的拉断伸长率保持率与老化时间的关系曲线

的延长,两个TPV薄膜的拉断伸长率保持率均先减小后增大,其后再逐渐减小。分析认为,在热空气老化初期,TPV薄膜中的挥发物有少量挥发,造成薄膜的拉断伸长率减小,随着老化的进行,TPV中PA连续相的结晶得到完善,进而提高了TPV薄膜的拉断伸长率,耐老化性能改善。随着老化时间的不断延长,TPV的降解程度增大,最终导致TPV薄膜的拉断伸长率减小。当TPV薄膜的拉断伸长率保持率达到50%时,老化时间长至220 h左右。此外,在90 °C热空气老化100 d后,TPV薄膜的拉伸强度和拉断伸长率变化较小,说明TPV薄膜具有很好的耐热空气老化性能。

TPV薄膜样品D2[厚度为(0.12±0.03) mm]的氧气渗透系数(23 °C)为 $6.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot (\text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 。可以看出,TPV薄膜的氧气渗透系数非常低,较丁基橡胶硫化胶的渗透系数低近10倍,表明BIIR/PA TPV薄膜的气体阻隔性能优异。

2.5 BIIR/PA TPV薄膜在轮胎中的应用

2.5.1 TPV薄膜-过渡层胶片复合内衬层

将BIIR/PA TPV薄膜与过渡层胶片进行热压复合,制备TPV薄膜-过渡层胶片复合内衬层。对复合内衬层的质量要求是TPV薄膜与过渡层胶片之间无气泡、皱褶,复合内衬层的厚度为1 mm。复合内衬层的热压条件为:温度 100~120 °C,压力 2~3 MPa,时间 2~3 min。

2.5.2 轮胎成型及硫化

将TPV薄膜-过渡层胶片复合内衬层裁剪成合适的尺寸,在胎坯一段成型中,将复合内衬层的TPV薄膜面向成型鼓面,过渡层胶片与胎体胶贴合成型。经过胎坯的一段和二段成型后,TPV薄膜与过渡层胶片均无剥离脱层或存气现象,胎坯外观正常(见图7)。

硫化按照同规格轮胎的硫化工艺进行。

2.5.3 成品轮胎性能

成品轮胎的室内性能按国家标准进行测试。

成品轮胎的耐久性能通过34 h国家标准要求,停放2 h后进行1.5 h低气压试验,试验结束后,轮胎完好无损,符合国家标准要求。

高速性能通过 $240 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1} \times 10 \text{ min}$ 的测试要求,符合国家标准要求。



图7 成型胎坯外观

选取两组试验轮胎和对比轮胎,第1组试验轮胎较对比轮胎的质量减小5.45%;第2组试验轮胎较对比轮胎的质量减小5.85%,减小幅度均超过5%。

3 结论

(1)采用动态硫化工艺制备BIIR/PA TPV粒料,利用挤出吹膜机制备BIIR/PA TPV薄膜。TPV薄膜的拉断伸长率较高,耐伸张疲劳性能和耐热空气老化性能良好,气体阻隔性能优异,特别适用于轮胎内衬层。

(2)将BIIR/PA TPV薄膜与过渡层胶片复合作为轮胎内衬层,成品轮胎的耐久性能、低气压性能和高速性能均符合国家标准要求,质量减小了5%以上。

参考文献:

- [1] 王清才,周志峰,赵天琪,等. 聚酰胺/溴化丁基橡胶动态硫化热塑性弹性体研究进展[J]. 橡胶工业,2017,64(4):249-252.
- [2] Shannon, Vinck P C, Michael J, et al. Laminates of Partially Scorched Adhesive and DVA Film[P]. USA:USP 8 871 125,2014-10-28.
- [3] Caraway, Shannon G S, Silva P C, et al. Adhesive Extrusion for Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Laminates[P]. USA:USP 9 375 980,2016-06-28.
- [4] Koishikawa, Yoshifumi. Pneumatic Tire[P]. USA: USP 9 004 129, 2015-04-14.
- [5] Kaido, Hiroyuki Yamakawa, Kazuto Watanabe, et al. Pneumatic Tire with Air Permeation Preventive Layer[P]. USA: USP 5 938 869, 1999-08-17.
- [6] Kanenari, Daisuke. Laminate and Pneumatic Tires Made by Using the Same[P]. USA:USP 7 730 919,2010-06-08.

收稿日期:2020-06-25

Study on Properties and Application of Dynamically Vulcanized BIIR/PA Thermoplastic Elastomer

ZHOU Zhifeng¹, WANG Qingcai¹, LI Huating¹, ZHAO Tianqi¹, CHEN Mingxing¹, SUN Pan²,
XIE Ximing², XU Lin², DU Yue³

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China; 3. Sinopec Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102500, China)

Abstract: Using brominated butyl rubber (BIIR) and polyamide (PA) as main materials, dynamically vulcanized BIIR/PA thermoplastic elastomer (TPV) film was prepared, and its properties and application were studied. The results showed that BIIR/PA TPV film had high elongation at break, good tensile fatigue resistance and hot air aging resistance and excellent gas barrier property, which was particularly suitable for tire inner liner. When the TPV film and transition layer film were compounded as inner liner, the durability, low pressure performance and high speed performance of the trial tire met the requirements of national standards, and the mass was reduced by more than 5%.

Key words: BIIR; PA; dynamically vulcanized thermoplastic elastomer; tire; inner liner; elongation at break; tensile fatigue resistance; gas barrier property

软控创立20周年庆典隆重举行,5项新产品新技术新平台全球首发 2020年11月22日,软控股份有限公司(简称软控)在青岛国际会议中心举行了橡胶工业领域现象级新产品新技术发布会,软控接连发布了橡胶装备新产品、智能橡胶装备研发平台(ROC2.0)、橡链云工业互联网平台以及世界首创的EVEC橡胶新材料等重量级项目,这些都将成为橡胶行业的制造工艺、产品质量、经营模式带来质的飞跃。

软控董事长何宁在致辞中表示,软控从一家校办企业走向全球极具竞争力的国际化公司,从提供单一装备到全球轮胎智能制造解决方案的供应商,这是软控获得巨大发展的20年。软控坚持以人为本,以人本文化塑造强大的团队;坚持创新驱动,以高品质产品服务客户;坚持开放融合,共同推进行业繁荣。面向未来,无论是材料领域、装备制造、智能技术、人才培养,软控都希望与整个行业形成更为紧密的有机体,共同加强中国装备制造业的基础研究,为行业培养优秀人才,积极拥抱新技术、新应用,推动橡胶行业走向更大的辉煌。

中国橡胶工业协会副会长兼秘书长徐文英在讲话中指出,软控创立的20年也是中国橡胶工业

蓬勃、飞速发展的20年,行业技术进步,产品升级换代,产业超常规发展,中国橡胶工业实现了从弱小落后向在世界橡胶工业中具有举足轻重地位的历史性转变。对于行业未来的发展,她呼吁全行业加强开放、融合、包容、相互学习;走科技创新引领的道路,以质量和品牌重塑中国形象;着重发展智能制造,未来是以大数据为基础的智能化时代,软控在智能制造方面做了积极的探索,希望全行业不忘初心、砥砺前行,为实现中国橡胶工业强国目标而努力。

经过20年的发展,软控已经成为全球橡胶机械领域的领军者,业务规模连续9年位居世界前三,工艺装备覆盖轮胎生产全线的80%,此次发布的全自动小料称量系统(FAR20)和全钢三鼓成型机(NTS3)进一步提升和巩固了软控在工艺装备方面的实力。其中,FAR20产能、称量精度、智能化等关键技术参数均取得了重大突破,综合性能已达到国际先进水平。

同日,软控20周年庆典在青岛国际会议中心隆重举行,软控机电工程总部建设启动仪式在胶州装备产业园区举行。

(本刊编辑部)