

溴化丁基橡胶气密层胶配方及透气性能的研究

李明枝¹, 巫超¹, 吴苾仁²

(1. 桂林倍利轮胎有限公司, 广西 桂林 541899; 2. 杭州中德化学工业有限公司, 浙江 杭州 310024)

摘要: 研究溴化丁基橡胶(BIIR)用量和增强剂Creat E对轮胎气密层胶透气性能的影响。结果表明:采用90和100份BIIR的气密层胶的气体阻隔性能优于采用80份BIIR的气密层胶;用增强剂Creat E等量部分替代炭黑或者直接添加到气密层胶中均有比较好的性价比优势。

关键词: 溴化丁基橡胶;气密层;透气系数;增强剂

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)09-32-03

丁基橡胶(IIR)和卤化丁基橡胶(XIIR)是继丁苯橡胶、顺丁橡胶之后的一个通用合成橡胶品种。众所周知,IIR是异丁烯和少量异戊二烯共聚物,其突出的优点是具有极低的透气性能。XIIR是对IIR进行氯化 and 溴化制得,氯和溴进入丁基橡胶分子链中形成一种叫烯丙基氯或烯丙基溴的结构,在每一个双键伴有一个烯丙基氯或烯丙基溴原子。含有活性溴的溴化丁基橡胶(BIIR)除了具有IIR的低透气性能外,还具有优良的耐热、耐臭氧、耐腐蚀、耐屈挠性能,且容易与其他橡胶并用。目前BIIR广泛用于各种橡胶制品,如轮胎、胶管、耐高温输送带、各种密封制品、减震制品、医用制品和防腐衬里等。

到目前为止,对轮胎气密层胶的透气性能并没有一个指标要求,配方设计者通常在配方优选时进行透气系数的比较,以及进行轮胎静态充气压力保持率测定或者轮胎路试动态下气压变化的测定。本工作在轮胎气密层胶中应用BIIR和增强剂Creat E,进行气密层胶的透气性能研究。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR, 牌号2302, 浙江信汇新材料股份公司产品;NR, STR20, 泰国产品;炭黑N660, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品;增强剂Creat E, 以富

作者简介: 李明枝(1965—),男,广西桂林人,桂林倍利轮胎有限公司高级工程师,主要从事轮胎配方研发工作。

硅含量的硅酸盐粘土矿物为原料,通过超细研磨和改性制得,产品的微观结构为纳米片层,厚度为6~10 nm,粒径约为10 μm,二氧化硅质量分数约为0.80,宁波卡利特新材料有限公司产品。

1.2 配方

目前我国全钢子午线轮胎的气密层胶主体材料通常使用100%的BIIR或BIIR与少量天然橡胶(NR)并用,在并用胶中BIIR的用量通常在70份以上,我公司现在生产用的正常配方BIIR用量为80份、炭黑N660用量为55份(见表1中0#配方)。根据经验,以正常配方为基础,从实用的角度出发,对配方进行改进,既要保证气密层胶的气密性能,又要使气密层胶具有较低的成本。由于采用片层结构的无机硅粉能改善气密层的气密性能,因此选取增强剂Creat E进行2个配方试验:一是使用15份增强剂Creat E等量部分替代炭黑N660,二是直接添加15份增强剂Creat E,使配方中的填充剂总量达到70份,同时BIIR用量减小5份。实用配方如表1所示。

为了更好地了解BIIR的用量与增强剂Creat E对气密层胶透气性能的影响,仍然以正常配方作为对比配方,进行了100,90和80份BIIR的配方试验,试验配方如表2所示。

1.3 主要设备和仪器

BB-2型密炼机,日本神户制钢所产品;Φ160 mm×320 mm开炼机,湛江橡胶机械厂产品;100S型硫化仪,美国孟山都公司产品;45 t平板硫化机,上海虹口机器厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪,

表1 实用配方 份

组 分	配方编号		
	0 [#] (正常配方)	1 [#]	2 [#]
BIIR	80	80	75
NR	10	10	15
再生丁基橡胶	18.2	18.2	18.2
炭黑N660	55	40	55
增强剂Creat E	0	15	15

注:配方其余组分和用量省略。

表2 试验配方 份

组 分	配方编号				
	B0(正常配方)	B1	B2	B3	B4
BIIR	80	100	90	80	80
NR	10	0	10	20	20
再生丁基橡胶	18.2	0	0	0	0
炭黑N660	55	60	60	60	60
增强剂Creat E	0	12	12	15	0

注:注同表1。

美国阿尔法科技有限公司产品;MV-3000型门尼粘度试验机和TCS-2000型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

实验室小配合试验采用两段混炼工艺,一段混炼在BB-2型密炼机中进行,二段混炼在开炼机上进行。一段混炼加料顺序为:生胶→小料→炭黑→软化剂→排胶;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫化剂→薄通4次→下片。

1.5 透气性能测定

(1)对实用配方胶料按GB/T 2941—2006制作硫化试片(160℃×30 min)送北京化工大学先进弹性体材料研究中心进行气体阻隔性能测定。

北京化工大学先进弹性体材料研究中心根据ISO 2782自制自动化气密性测试仪进行气体阻隔性能测试,采用氮气作为测试气体,测试压力为0.4 MPa,测试温度为40℃。试样为直径为8 cm的圆形薄片(厚度取5点厚度的平均值)。试验前用乙醇对试样表面进行清洗,然后放入干燥器中干燥24 h。所用气体分析装置为气相色谱分析仪,测试原理为保持试样两侧压差恒定,检测单位时间透过气体的体积。

透气系数(P)的计算公式为

$$P = \frac{Vd}{stp}$$

式中 V ——气体透过量, m^3 ;

d ——试样厚度, m ;

s ——气体在试样上的透过面积, m^2 ;

t ——气体透过时间, s ;

p ——试样两面压差。

根据上式,对测试过程采取自动控制,得到的数据进行Visual Basic程序处理,计算得出透气系数(透气系数小表明气体阻隔性能好)。

(2)对试验配方胶料按GB/T 2941—2006制作硫化试片(160℃×30 min),送到北京彤程创展科技公司进行透气性能检测。检测标准为GB/T 1038—2000,检测仪器是VAC-VI压差法气体渗透仪。其原理是:把预先处理好的试样放置在上下测试腔之间夹紧,打开测试下腔阀,对低压腔(下腔)进行真空处理,然后对整个系统抽真空,当达到规定的真空度后关闭测试下腔阀,向高压腔(上腔)充入一定压力的试验气体,使试样两侧形成一个恒定的压差(可调),气体在压差梯度的作用下由高压侧向低压侧渗透,通过对低压侧压强的监测处理,得出试样的气体透过率。

2 结果与讨论

2.1 实用配方气密层胶的性能

表3示出了实用配方气密层胶的硫化特性、物理性能和透气系数。

从表3可以看出,1[#]配方是用15份增强剂Creat E等量部分替代炭黑N660,其胶料的透气系数为 $1.14 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,稍低于正常配方(0[#]配方)胶料的 1.18×10^{-13} ,也就是说使用层片状结构的增强剂Creat E可以改善气密层胶的透气性能。2[#]配方是在正常配方的基础上减小了5份BIIR,并添加了15份增强剂Creat E,配方的填充剂总量达到70份,其胶料的透气系数为 $1.27 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,比正常配方胶料仅高出 $0.09 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,各项性能与正常配方相近。

综合考虑性价比,可以采用75份BIIR、直接添加15份增强剂Creat E的2[#]配方。该配方混炼胶的含胶率降低,目前已经采用该配方进行量产,原材料成本降低了 $0.50 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$,成品轮胎进行静态充气60 d后,压力保持率为100%。成品轮胎实际使用一年多来,用户反映良好。

表3 实用配方气密层胶的硫化特性、物理性能和透气系数

项 目	配方编号		
	0 [#]	1 [#]	2 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	52	45	52
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	16.97	22.30	20.10
硫化仪数据(151 °C)			
F_L /(dN·m)	1.78	1.60	1.89
F_{max} /(dN·m)	6.95	6.23	7.34
t_{s2} /min	11.93	14.36	12.65
t_{90} /min	26.58	26.70	26.65
硫化胶性能(160 °C×30 min)			
邵尔A型硬度/度	57	52	58
300%定伸应力/MPa	3.02	2.32	3.83
拉伸强度/MPa	8.25	8.44	7.89
拉伸伸长率/%	751	802	678
透气系数×10 ¹³ /(cm ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	1.18	1.14	1.27

2.2 试验配方气密层胶的性能

表4示出了试验配方气密层胶的硫化特性、物理性能和透气系数。

从表4可以看出,使用100和90份BIIR的B1和B2配方胶料尽管是分别添加了12和15份增强剂Creat E,但两者的透气性能相差很小,两者的透气系数仅相差 $0.026 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。使用80份BIIR的B0, B3和B4配方胶料的透气系数也都相近,这3个配方胶料的透气系数平均为 $1.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,透气量平均为 $6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$,高于与B1和B2配方胶料。从以上试验情况可以说明,使用100或90份BIIR的气密层胶透气系数比使用80份BIIR的气密层胶低,即其气体阻隔性能好。但由于BIIR价格高,从原材料成本和性能角度考虑应当降低BIIR用

表4 试验配方气密层胶的硫化特性、物理性能和透气系数

项 目	配方编号				
	B0	B1	B2	B3	B4
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	51	49	49	51	51
硫化仪数据(160 °C)					
F_L /(dN·m)	1.87	1.27	1.35	1.97	2.04
F_{max} /(dN·m)	8.14	4.99	5.52	9.23	8.90
t_{s2} /min	6.83	8.45	7.69	6.40	6.32
t_{90} /min	16.33	14.65	14.36	17.17	17.10
硫化胶性能(160 °C×30 min)					
邵尔A型硬度/度	60	60	63	62	63
300%定伸应力/MPa	3.93	1.75	2.08	4.24	4.01
拉伸强度/MPa	7.75	6.93	6.76	8.91	9.35
拉伸伸长率/%	583	825	790	593	624
透气系数×10 ¹³ /(cm ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	1.640	1.204	1.230	1.774	1.755
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	6.591	5.158	5.274	6.514	6.161

量,并适当调整填充剂的品种和用量,以使透气性能、物理性能和原材料成本三者之间有一个较好的平衡效果。

3 结论

(1) 与采用80份BIIR的气密层胶相比,采用100或90份BIIR的气密层胶透气系数更小,气体阻隔性能更好。

(2) 增强剂Creat E等量部分替代炭黑或者直接添加到气密层胶中,对气密层胶的透气性能影响不大,均有比较高的性价比。

收稿日期:2018-03-27

Study on Formulation and Gas Permeability of Brominated Butyl Rubber Inner Liner

LI Mingzhi¹, WU Chao¹, WU Yiren²

(1. ChemChina Guilin Beili Tire Co., Ltd, Guilin 541899; 2. Hangzhou Zotec Chemical Industry Co., Ltd, Hangzhou 310024, China)

Abstract: The effects of the dosage of brominated butyl rubber (BIIR) and the reinforcing agent Creat E on the air permeability of tire inner liner tire were studied. The results showed that the gas barrier properties of the inner liner compound with 90 or 100 phr of BIIR were better than that of the compound with 80 phr of BIIR. Better performance to cost ratio was achieved by adding Creat E in the compound directly or to replace part of carbon black.

Key words: brominated butyl rubber; airtight inner liner; coefficient of gas permeability; reinforcing agent