

国产均匀剂在轮胎气密层胶中的应用研究

胡 浩¹, 方 明², 齐 琳¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 青岛渤西特化学有限公司, 山东 青岛 266018)

摘要:研究国产均匀剂在载重汽车子午线轮胎气密层胶中的应用, 并与进口均匀剂 UB4000 进行对比。结果表明: 国产均匀剂与进口均匀剂 UB4000 的红外光谱相似, 具有类似的结构组成; 国产均匀剂在降低胶料门尼粘度的同时并不损失胶料的硬度, 并有助于改善胶料的加工性能和加工安全性能, 提高胶料的硫化速度; 添加国产均匀剂的胶料与添加进口均匀剂 UB4000 的胶料基本性能相当, 且自粘性与气密性具有显著优势。

关键词:均匀剂; 气密层; 红外光谱; 自粘性; 气密性

均匀剂的主要功能是解决不同极性和不同粘度聚合物的共混, 它是由不同极性的低分子树脂组成的混合物, 因此与各种橡胶都有良好的相容性。均匀剂的作用与功效体现在以下几个方面: 改善聚合物共混、促进填料分散、改善胶料加工性能、改善胶料物理性能。均匀剂除了改善多胶共混体系中不同极性聚合物的共混和稳定相态结构外, 对于单一胶种, 特别是丁基橡胶等难加工的胶料, 还具有增塑、增粘和润滑功能, 并能有效提高混炼胶的粘性, 增加胶料的气密性, 同时降低混炼能耗, 是一类非常有效的加工助剂。

我国均匀剂主要依赖进口, 国外均匀剂的主要牌号有德国 Schill-Seilacher 公司的 Struktol 40MS, 60NS, 40MSF, 60NSF, TH10A, 德国 DOG 公司的 H501B, 马来西亚 Performance Additives 公司的 UB4000, UB5000, UB6000 等。均匀剂 UB4000 对应于 Struktol 40MSF, 适用于深色胶料, 现已被国内众多轮胎企业指定使用。

近年来国内科研机构和橡胶助剂厂家一直都在进行均匀剂的相关研究和探索, 目前国内虽有少数同类产品, 但尚未形成规模化生产。青岛渤西特化学工业有限公司立足于国产原料, 以独特的工艺研制成功均匀剂 40MS-BXT-1 和 40MS-BXT-2。本工作以进口均匀剂 UB4000 作对比, 对 2 种国产均匀剂 40MS-BXT-1 和 40MS-BXT-2 在气密层胶中的应用进行了综合分析评价。

1 实验

1.1 原材料

溴化丁基橡胶 (BIIR), 牌号 2222, 埃克森公司产品; 均匀剂 40MS-BXT-1 和 40MS-BXT-2, 棕褐色块状 (尚未造粒), 青岛渤西特化学工业有限公司产品; 均匀剂 UB4000, 棕褐色粒状, 马来西亚 Performance Additives 公司产品; 其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 仪器和设备

IR550 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产品;1.57 L 密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160A 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;100TQLB 型平板硫化机,浙江湖州和孚橡胶厂产品;M200E 型橡胶门尼粘度仪、C2000E 型橡胶无转子硫化仪和 T2000E 型拉力机,北京市友深电子仪器有限公司产品;自粘性试验机,北京万汇一方科技有限公司产品;自动化气密性测试仪器,北京化工大学自制产品。

1.3 配方

采用载重汽车子午线轮胎气密层胶典型配方,考察国产均匀剂与进口均匀剂的性能差异,具体配方如下。

B0 配方:BIIR,100;炭黑,60;硬脂酸,1;氧化锌,3.5;硫黄,0.5;促进剂 DM,1.5;其他,5.5;合计,172。

B1 配方:BIIR,100;均匀剂 40MS-BXT-1,6;炭黑,60;硬脂酸,1;氧化锌,3.5;硫黄,0.5;促进剂 DM,1.5;其他,5.5;合计,178。

B2 配方:BIIR,100;均匀剂 40MS-BXT-2,6;炭黑,60;硬脂酸,1;氧化锌,3.5;硫黄,0.5;促进剂 DM,1.5;其他,5.5;合计,178。

B3 配方:BIIR,100;均匀剂 UB4000,6;炭黑,60;硬脂酸,1;氧化锌,3.5;硫黄,0.5;促进剂 DM,1.5;其他,5.5;合计,178。

B0 配方胶料为不添加任何均匀剂的空白胶料,含胶率相对较高,为 58.14%。B1 配方胶料添加了 6 份国产均匀剂 40MS-BXT-1,B2 配方胶料添加了 6 份国产均匀剂 40MS-BXT-2,B3 配方胶料添加了 6 份进口均匀剂 UB4000。B1~B3 配方胶料由于添加了均匀剂,含胶率相对较低,为 56.18%。

1.4 混炼工艺

密炼室预热至 80 ℃,密炼机转子转速 80 r·min⁻¹。

一段密炼加料顺序:生胶→小料→炭黑→油→排胶。

二段开炼加料顺序:一段混炼胶→氧化锌、硫黄、促进剂→薄通 5 次→下片。

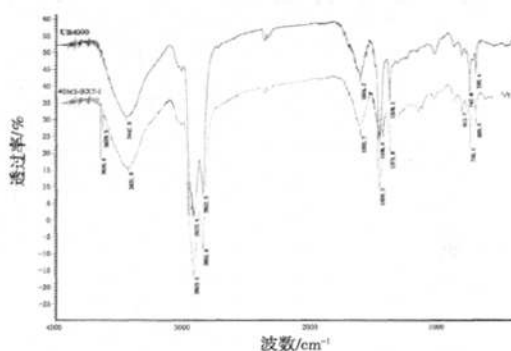
1.5 性能测试

所有性能测试均按相应国家标准进行。

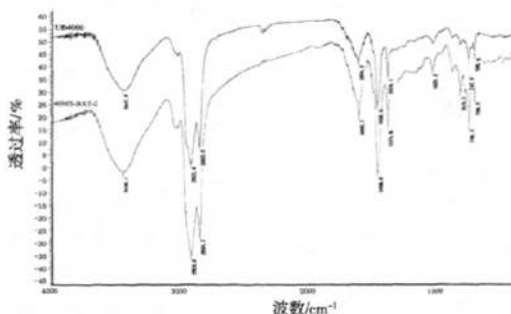
2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

物质分子中的某个或某些基团在红外线的照射下会发生特定频率的振动,红外光谱法即根据分子基团的振动频率推测物质的结构,提供分子基团的信息。国内外均匀剂的红外光谱对比见图 1。



(a) 均匀剂 40MS-BXT-1 和 UB4000



(b) 均匀剂 40MS-BXT-2 和 UB4000

图 1 国内外均匀剂的红外光谱对比

通过红外相似率,可以判断 2 种物质之间结构的相似程度。国内外均匀剂的红外光谱相似率分析见表 1。

由图 1 和表 1 可见,3 种均匀剂的红外光谱都非常接近,红外光谱相似率也较高,可见这

表 1 国内外均匀剂的红外光谱相似率 %

样 品	红外光谱相似率
均匀剂 40MS-BXT-1 与 UB4000	98.68
均匀剂 40MS-BXT-2 与 UB4000	96.21

3种产品具有相似的结构组成。其中均匀剂40MS-BXT-1和UB4000的结构尤为接近。

2.2 应用性能

2.2.1 混炼胶性能

4种混炼胶的性能对比见表2。

由表2可以看出,与未添加均匀剂的B0配方胶料相比,添加均匀剂的B1~B3配方胶料的门尼粘度和门尼松弛面积均有所减小,其加工性能更好,更有利于气密层胶的压延或挤出,同时降低混炼能耗。B1~B3配方胶料比B0配方胶料

表2 混炼胶性能

项 目	B0 配方	B1 配方	B2 配方	B3 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	65	62	62	63
门尼松弛数据				
α	-0.6829	-0.7111	-0.6936	-0.6761
t_{70}/s	6	6	6	6
t_{90}/s	9	9	9	9
截距 K	61.2	58.0	58.6	59.2
面积 A	687.8	599.7	638.0	678.9
门尼焦烧时间(130℃)				
t_5/min	31	32	36	36
t_{35}/min	52	57	58	56
$\Delta t_{30}/min$	21	25	22	20
硫化仪数据(160℃)				
$M_L/(N \cdot m)$	0.595	0.490	0.500	0.435
$M_H/(N \cdot m)$	1.560	1.320	1.340	1.265
t_{10}/min	4.07	4.27	4.13	4.57
t_{50}/min	9.65	9.42	9.63	9.25
t_{90}/min	21.98	21.22	21.10	24.13
$(t_{90} - t_{10})/min$	17.91	16.95	16.97	19.56
剥离力/N	8.90	10.91	11.05	7.72

的门尼焦烧时间稍长,其加工安全性能更好。

在硫化特性方面,与B0配方胶料相比,B1~B3配方胶料的 M_L 有所减小,说明添加均匀剂的胶料流动性更好;B1~B3配方胶料的 M_H 亦有所减小,这与后面其硫化胶的定伸应力降低相对应。B1~B3配方胶料的 t_{10} 比B0配方胶料更长,说明添加均匀剂的胶料充模时间更充分。添加2种国产均匀剂的B1和B2配方胶料与B0配方胶料的 t_{90} 接近,硫化速度略快;而添加进口均匀剂UB4000的B3配方胶料的 t_{90} 比B0配方胶料更长,硫化速度有所减慢。

胶料的剥离力是反映自粘性的指标,剥离力越大自粘性越好。自粘性是同种未硫化胶料贴合并停放一定时间后产生融为一体的现象,它是2个粘合表面的橡胶大分子通过分子热运动相互扩

散渗透的结果。自粘性是未硫化胶的独有特性,为各制品的贴合成型提供粘合力,自粘性也是气密层胶生产工艺要求的一项重要指标。添加2种国产均匀剂的B1和B2配方胶料的剥离力比B0配方胶料明显增大,自粘性更好,而添加进口均匀剂UB4000的B3配方胶料的自粘性比B0配方胶料更差。

总的来看,添加均匀剂后,胶料的加工性能和加工安全性能均有所改善,而添加国产均匀剂的胶料比添加进口均匀剂UB4000的胶料硫化速度更快,且自粘性更好。

2.2.2 硫化胶性能

4种硫化胶的性能见表3。

由表3可以看出,与未添加均匀剂的硫化胶

表3 硫化胶性能

项 目	B0 配方			B1 配方			B2 配方			B3 配方		
硫化时间(145℃)/min	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60
邵尔 A 型硬度/度	53	56	55	52	54	53	53	55	56	53	54	55
300%定伸应力/MPa	4.82	5.97	6.19	3.78	4.23	4.83	3.52	4.40	4.42	3.40	4.31	4.26
500%定伸应力/MPa	8.54	9.92	9.93	6.53	7.11	7.55	6.22	7.44	7.29	6.14	7.31	7.25
拉伸强度/MPa	10.80	11.20	10.80	9.56	9.70	10.20	9.53	10.10	9.99	9.61	10.10	9.93
拉断伸长率/%	649	608	573	801	709	721	792	733	728	782	747	716
拉断永久变形/%	14	16	12	—	—	20	27	—	20	19	—	—
气密性												
透气系数 $\times 10^{17}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	0.640			0.698			0.752			0.850		
相关因数	0.99941			0.99982			0.99984			0.99984		

B0 配方胶料相比,添加 3 种均匀剂的 B1~B3 配方胶料的 300%定伸应力、500%定伸应力和拉伸强度均有所减小,拉断伸长率增大,这体现了均匀剂的软化、增塑性能。添加国产均匀剂和进口均匀剂 UB4000 的 B1~B3 配方胶料 3 者之间的 300%定伸应力、500%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率均无显著差异。

在气密性方面,与 B0 配方胶料相比,添加 3 种均匀剂的 B1~B3 配方胶料的透气系数均增大,说明其气密性均有不同程度的降低,这可能是由于含胶率减小所致。添加国产均匀剂的 B1 和 B2 配方胶料比添加进口均匀剂 UB4000 的 B3 配方胶料气密性更好,其中添加均匀剂 40MS-BXT-1 的 B1 配方胶料的透气系数与 B0 配方胶料基本接近,其气密性最好。

总的来看,添加均匀剂胶料定伸应力和拉伸强度有所减小,拉断伸长率增大;由于含胶率减小,添加均匀剂的胶料气密性亦有所降低。其中,添加国产均匀剂的胶料与添加进口均匀剂 UB4000 的胶料基本物理性能相当,而添加国产均匀剂的胶料气密性更好,其中添加均匀剂 40MS-BXT-1 的胶料气密性最优。

3 结论

均匀剂是一种非常重要的加工助剂,国内虽然有少数同类产品,但尚未形成规模化生产,目前我国均匀剂主要依赖进口。本工作采用载重汽车子午线轮胎气密层胶配方,对比了国产均匀剂 40MS-BXT-1 和 40MS-BXT-2 与进口均匀剂

UB4000 的应用性能,结果如下。

(1)国产均匀剂与进口均匀剂 UB4000 的红外光谱相似,具有类似的结构组成。

(2)添加均匀剂后,混炼胶的加工性能和加工安全性能均改善;硫化胶的定伸应力和拉伸强度均略有降低,拉断伸长率提高;气密性亦出现不同程度的降低,这可能是由于含胶率减小所致。

(3)与添加进口均匀剂 UB4000 的胶料相比,添加国产均匀剂的胶料硫化速度更快、自粘性更好,硫化胶的基本物理性能相当,气密性明显更好,其中添加均匀剂 40MS-BXT-1 的胶料气密性最优。

(4)国产均匀剂显示出的主要特点为:在降低胶料门尼粘度的同时并不损失硫化胶的硬度,同时有助于提高胶料的自粘性;在胶料含胶率降低的前提下,气密性保持较好,特别是均匀剂 40MS-BXT-1 胶料更为突出,使用国产均匀剂有利于降低成本。

(5)综合来看,国产均匀剂气密层胶的基本性能与进口均匀剂 UB4000 气密层胶相当,且自粘性与气密性均具有明显优势。

青岛渤西特化学工业有限公司立足于国产原料,研制成功目前大量依赖进口的均匀剂。在气密层胶中的应用试验结果显示,其均匀剂 40MS-BXT-1 和 40MS-BXT-2 的综合性能明显优于著名进口均匀剂 UB4000,达到国内先进水平。这对提高我国均匀剂的国产化水平,加速国产均匀剂替代进口均匀剂是一大贡献。建议继续加强该产品的应用开发工作,增加产品牌号,加快其规模化工业生产进程,使国内橡胶轮胎企业能够尽快受益。