

产品应用

溴化丁基橡胶的配合 加工及应用(二)

崔小明

(北京燕山石油化工有限公司研究院, 北京 102500)

(续上期)

2.2 加工工艺

BIIR 的加工工艺主要包括混炼、压延、挤出和硫化等工序, 避免焦烧和产生气泡是加工过程中的主要关注点。

BIIR 可以采用多种硫化体系进行硫化, 应根据橡胶制品所要求的物理性能选择硫化体系。BIIR 的混炼、压延和挤出操作工艺与门尼粘度相同的普通 IIR 相似, 但由于 BIIR 硫化速度较快, 容易焦烧, 所以应该注意以下几点。(1) 炼胶温度。BIIR 的混炼温度若超过 130 °C, 有焦烧危险, 并且温度过高, 胶料容易破碎。(2) 保护模具。BIIR 对模具具有腐蚀性, 所以在模压时要加以注意, 可以使用高质量的模具, 并用涂层保护, 避免使用水基脱模剂、硫化温度过高以及模具温度反复波动等。

2.2.1 混炼

BIIR 可用开炼机或密炼机进行混炼, 当用开炼机进行混炼时辊筒速比宜为 1 : 1.25, 前辊温度为 40 °C, 后辊温度为 55 °C 左右。混炼加料顺序为: (1) 投入部分橡胶, 使其包辊, 并存有少量堆积胶, 最好使用新近生产的 BIIR, 以利于操作; (2) 加入防焦剂、酸吸收剂、硬脂酸及 1/4 补强剂; (3) 加入剩余 BIIR, 调整辊距, 保留少量堆积胶; (4) 加入剩余补强剂和填充剂, 补强剂必须在增塑剂之前加入, 增塑剂可以与非补强剂一起逐步加入, 并保留少量堆积胶; (5) 加入硫化体系, 包括氧化锌和促进剂, 辊温需控制, 以防焦烧; (6) 最后经薄通、下片和冷却, 完成混炼过程。

密炼机混炼时一般采用两段混炼工艺。第一段混炼胶不含硫化体系组分, 如氧化锌和促进剂, 第二段混炼在较低温度下加入硫化体系配合剂。

采用密炼机混炼 BIIR 时, 投料量一般高于通用橡胶的 5% ~ 10%, 以利于配合剂的分散和排除卷入的空气。BIIR 混炼前宜在 40 °C 下预热 24 h, 否则采用冷橡胶混炼会导致配合剂分散不良, 聚合物结团。

BIIR 密炼操作时, 应该注意以下几个问题: (1) 在投入配合剂之前, 先将 BIIR 在密炼机中塑炼 1.5 min, 以缩短混炼时间; (2) 防焦剂如氧化镁宜在第一段加入, 有利于加工安全和混合; (3) 补强剂应该在混炼早期加入, 以增大胶料剪切力, 有利于分散; (4) 增塑剂应该在后期加入, 以保证胶料在混炼前期维持最大剪切力; (5) 混炼温度要低一些, 温度过高时胶料易碎, 高于 140 °C 时, 会使聚合物脱卤化氢, 导致硫化胶性能下降, 一段混炼最高排胶温度一般控制在 130 °C 以下; (6) 二段混炼时, 可在密炼机内或开炼机上加入硫化剂, 如氧化锌和促进剂, 对于大多数硫化体系来说, 排胶温度不宜超过 95 °C; (7) 混炼胶下料后, 须压片、冷却, 但应该避免浸隔离液或冷却水, 否则易在后续加工中产生气泡。

2.2.2 压延

BIIR 的压延包括热炼、供料和压延。热炼一般在开炼机上进行, 辊筒速比为 1 : 1.1。由于 BIIR 易包低温辊, 因此接取辊筒的温度比另一辊筒低 10 ~ 15 °C, 供料温度为 80 ~ 90 °C。BIIR 也可用挤出机向压延机供料, 要求挤出速度与压延速度协调, 同时还应该防止胶料焦烧。以轮胎气密层为例, 压延作业通常使用四辊压延机, 压延操作时应该注意如下几点。(1) 温度。冷辊温度为 75 ~ 80 °C, 热辊温度为 85 ~ 95 °C。(2) 速度。BIIR 典型压延速度为 25 ~ 30 m · min⁻¹, 并确保压延辊、冷却辊和收卷辊转速一致。(3) 气泡。压

延机辊筒间保持少量堆积胶,两层胶片贴合前,保持分离状态,直至到达贴合辊压力点,夹角最好大于 80° ,否则易夹入空气,产生气泡。(4)贮存和停放。贴合好的气密层胶片可用经过处理的棉布或聚丙烯膜片作隔离层贮存,并停放20~24 h,以确保胶料完全冷却,应力松弛,减少随后气密层在未硫化胎坯中的流动变形。

BIIR 气密层胶片在压延或/和贴合时易产生气泡,主要出现在气密层内部、2层之间界面处以及气密层与胎体层之间界面处3个区域。防止层内产生气泡的方法主要有:(1)确保胶料混炼充分,良好分散;(2)压延前,胶料在冷却过程中宜处于悬挂状态,以利于彻底干燥;(3)确保返回料干燥并分散良好;(4)混炼和压延中,保持少量堆积胶。层间气泡的防止方法主要有:(1)胶料配方中避免使用易挥发油;(2)压延时,遵守操作要点,避免辊温过高;(3)确保适当冷却,以利于粘合;(4)胶料粘度不宜过低。防止气密层与胎体间气泡产生的主要方法有:(1)成型时,确保压合辊运转良好,令压合辊在筒的中心位置接触,并沿胎圈面移动,以排除夹入的空气;(2)检查轮胎帘线水分含量,帘线最好在低湿度环境中贮存。

2 2 3 挤出

胶料热炼温度约为 70°C ,机筒与机头温度约为 120°C ,口模最佳温度一般为 $105\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。挤出过程中,应注意防止胶料焦烧和产生气泡。

2 2 4 硫化

BIIR 比 CIR 的硫化活性更高,在硫化工艺中必须区别掌握和处理。BIIR 可以用压模、传递模或注压模进行硫化,其硫化特性如下:(1)耐热性高,可适应高温硫化,但同时需要防止模压时温度过高,避免发生返原和降解;(2)胶料流动性好,能快速充模,且能良好脱模;(3)硫化速度快,生产效率高。但是 BIIR 硫化时也存在不足之处:(1)透气性较差,易产生气泡;(2)有些胶料容易焦烧;(3)有些胶料会污染模具,造成粘模。对各种问题有相应的改进措施。(1)焦烧。采用氧化锌/二硫代氨基甲酸酯和氧化锌/酚醛树脂等安全硫化体系。(2)模内流动。胶料良好的模内流动性对模压十分重要。采用低粘度 BIIR、增大增塑剂用量或者使用操作助剂(如低相对分子质量聚乙

烯)、采用软质陶土和滑石粉对改善胶料流动有一定的作用。(3)热撕裂性。这对热启动模很重要,加入适量白炭黑即可提高抗热撕裂性能。(4)气泡。采用排气的方法,若采用真空排气压模则排气效果更好。(5)模具污染与粘模。采用脱模剂、内润滑剂(如低相对分子质量聚乙烯、石蜡、亲水性脂肪酸酯等)解决该问题。(6)模具腐蚀。采用内润滑剂、酸吸收剂(如氧化镁和溴化锌络合剂等)以及 pH 值大于 5 及粒径大的填料,使用耐腐蚀的高性能材料作模具,或用聚四氟乙烯对模具进行涂覆处理,模具防腐蚀效果好。

2 3 与其他橡胶并用

BIIR 能与多种橡胶如 NR, NBR, CR 和 EPDM 等以任意比例并用,并用胶性能较好,在工业上广泛应用。研究发现,在相同配合情况下,各种并用胶的硫化速度由快到慢的排列顺序为 BIIR/NR 并用胶、BIIR/NBR 并用胶、BIIR/EPDM 并用胶和 BIIR/CR 并用胶。显然,并用 NR 后硫化速度特别快,容易焦烧,所以在关注加工操作的同时,也可以考虑加入某些防焦剂。与 CR 并用时,硫化速度较慢,必须加入氧化镁等活化剂。

2 3 1 与普通 IIR 并用

BIIR 和普通 IIR 并用,除了保持两者都具备的物理性能如不透气、耐老化和耐化学药品性能之外,最重要的是可以大大缩短并用胶料的硫化时间,改善加工性能,降低胶料粘度。此外,在 BIIR 中加入普通 IIR 也是降低生产成本的一个重要途径。

普通 IIR 与 BIIR 并用可以改善胶料自粘性和工艺性能;随着 BIIR 用量的增大,并用胶硫化速度明显加快。BIIR 与普通 IIR 在硫化体系方面有很大的区别,一方面 BIIR 的硫化速度比 IIR 快得多,另一方面,两者的硫化体系也有较大的差异。例如,BIIR 可以用氧化锌硫化,而 IIR 则不行,因此将两者并用时,必须采用能同时满足两种橡胶硫化要求的共硫化体系,并注意平衡两者之间的硫化速度。普通 IIR/BIIR 并用胶的硫化体系采用硫黄硫化体系或吗啡啉硫化体系硫化效果良好。用硫黄硫化体系的并用胶的拉伸强度、拉断伸长率、永久变形等几乎与纯 BIIR 体系相近,而用吗啡啉硫化体系的并用胶性能则稍差一些。

研究发现,随着 BIIR 比例的增大,并用胶的物理性能出现最大值,一般在 BIIR 比例为 70%~85%之间。并用胶物理性能的变化幅度相对较小,老化后的性能也相当好。

2 3 2 与 NR 并用

BIIR 能以任意比例与 NR 并用,且硫化速度加快。BIIR 可提高 NR 的气密性,改善其耐热、耐天候老化和耐各种化学药品的性能。NR 则能提高以 BIIR 为主的胶料的拉伸强度及粘合性能等。

2 3 3 与 EPDM 并用

BIIR 与 EPDM 并用可以改变硫化速度。随着 BIIR 在并用胶中含量的增加,硫化速度急剧下降,直到 BIIR 的含量达到 50%后才出现相反的趋势,胶料的粘合性、气密性和阻尼特性也都可以得到改善。EPDM 可以改善以 BIIR 为主的胶料的低温脆性、耐臭氧和耐热性能。

2 3 4 与 CR 并用

BIIR 与 CR 并用的目的主要是为了降低以 BIIR 为主的胶料成本。BIIR 与 G 型和 W 型 CR 一样,可以采用氧化锌或者硫黄硫化。BIIR/CR 并用胶的耐热、耐臭氧性能良好,抗压永久变形、耐天候老化性能与 CR 相同。

2 3 5 与 NBR 并用

在 BIIR 中并用 NBR,可以改善胶料的耐油、耐化学药品性能,提高产品的抗压缩永久变形性能,但物理性能较差。在 NBR 中并用 BIIR,可以改善 NBR 的低温屈挠、耐臭氧、耐酯和耐酮的性能,但是拉伸强度有所下降。

2 3 6 与 BR 并用

BR 与 BIIR 并用的目的是利用 BIIR 良好的湿牵引性和 BR 良好的耐磨性以及低滚动阻力,相互补充,取长补短。BR/BIIR 并用胶用在胎面胶中,用白炭黑补强,胎面胶的三大性能耐磨性、牵引性和滚动阻力都得到显著改善。

2 4 BIIR 的再生

BIIR 能很好地再生利用,大大降低生产成本,这也是 BIIR 不同于其他橡胶的优点之一。将 BIIR 硫化胶切成 1 mm 左右的薄片,然后在开炼机上薄通 20~30 次(辊距小于 0.5 mm,不需要

通冷却水)之后包辊出片,BIIR 再生胶能完全呈片状,表面光滑,并且保持了一定的强度和拉伸伸长率。而其它硫化胶经过这一过程之后一般都呈颗粒状。

考察掺入不同比例再生胶的 BIIR 的物理性能,发现与其他橡胶的再利用一样,随着再生胶用量的增大,硫化胶的物理性能会下降。但是相对于其它橡胶,总体上变化幅度不是十分明显,特别是 BIIR 再生胶比例在 15%以内时硫化胶性能保持良好。另外,研究发现再生胶对 BIIR 的化学性能也没有明显的影响,这主要是因为再生胶与原胶的化学成分相似,只是硫化程度有差异,经过混合塑炼,高温硫化后,再生胶与原胶的化学成分还是一致的。由此可见,废旧 BIIR 硫化胶具有很好的再生利用价值,再生工艺也非常简单,不需要经过高温脱硫等复杂工艺,只要进行一定的塑炼就可以再次用于 BIIR 原胶中,并且性能良好。

3 结语

BIIR 由于本身结构的特点,除了保持了普通 IIR 的气密性、减震性、耐老化性、耐候性、耐臭氧性及耐化学药品性等性能外,还有很多特点,如硫化速度加快;与 NR 和 SBR 相容性好,可进行共硫化;改善 NR 和 SBR 的粘合性能;可单独用氧化锌硫化;具有更好的耐热性等。独特的性能使其在子午线轮胎和斜交轮胎的胎侧、内胎、容器衬里、药品瓶塞以及机械衬垫等多个领域逐步替代普通 IIR 而获得广泛的应用。但是目前我国 BIIR 绝大部分应用在轮胎和橡胶瓶塞领域,在其他方面的应用很少。在应用研究领域也仅限于初步的基本性能研究,没有在其他应用方面继续拓展。另外,世界上 BIIR 产品基本上被国外大公司所垄断,目前我国尚不能生产 BIIR,所需产品全部依赖进口,价格完全被外商控制,这种情况直接影响到我国 IIR 产业的健康发展。因此建议加快 BIIR 生产技术攻关,尽快建成工业生产装置,以填补国内空白,满足实际生产的需求;加强 BIIR 加工工艺以及应用技术方面的研究,提高服务意识和水平,为实现 BIIR“市场-开发-生产-市场”的良性循环奠定基础。(完)