

氯化丁基橡胶 在耐热密封圈胶料中的应用

梁丽萍

(河南环燕轮胎股份有限公司, 河南 鹤壁 456250)

摘要:研究氯化丁基橡胶(CIIR)在轮胎硫化设备或模具耐热密封圈胶料中的应用。结果表明:与天然橡胶(NR)生产配方胶料相比,CIIR 试验配方胶料的门尼黏度较大,门尼焦烧时间较短,耐热氧老化性能明显提高。在成品试验中,与 NR 密封圈相比,CIIR 密封圈的漏水率降低,轮胎产品的质量提高;CIIR 密封圈使用寿命延长3倍。

关键词:氯化丁基橡胶;天然橡胶;密封圈;耐热氧老化性能

我公司的外胎硫化设备主要是硫化罐和四立柱平板硫化机。在硫化过程中,经常发生因插嘴铁环密封圈或者模具接头密封圈老化而造成的内压介质泄漏事故,内压介质泄漏会导致外胎胎圈圆角、胎圈部位欠硫、胎里欠硫、花纹圆角、串水脱空及胎圈缺胶等质量缺陷。内压介质泄漏后,硫化工人往往延长硫化时间,从而导致部分外胎严重过硫,影响产品。解决该问题的主要措施是提高密封圈的耐热氧老化性能及耐热水老化性能,减小密封圈的压缩永久变形,延长其使用寿命。

本工作研究氯化丁基橡胶(CIIR)替代天然橡胶(NR)在插嘴铁环或模具耐热密封圈胶料中的应用。

1 实验

1.1 原材料

CIIR,牌号 1068,美国埃克森化学工业公司产品;其它原材料均为市售工业级产品。

1.2 配方

CIIR 属于高饱和度橡胶,具有一定的自黏性和互黏性、优异的耐热氧老化性能和耐热水老化性能,其硫化胶在老化较长时间后仍具有较好的物理性能和较小的压缩永久变形,是耐热密封圈

的理想用胶;噻唑类促进剂和秋兰姆类促进剂并用作 CIIR 的促进剂体系,可以使胶料具有优异的物理性能;金属氧化物作为 CIIR 的硫化活性剂,可以提高胶料的耐热氧老化性能;石油树脂在 CIIR 中既可以改善胶料的黏性,又可以提高胶料的耐热水老化性能;炭黑 N220 和 N330 并用,可以提高胶料的硬度和拉伸强度,并用部分石棉粉,既可以降低胶料成本,又有利于提高胶料的耐热氧老化性能。

综合以上分析,设计的耐热密封圈胶料试验配方为:CIIR,100;氧化锌,10;硬脂酸,1;促进剂 DM 和 TMTD,1.5;炭黑 N220 和 N330,70;石棉粉,20;软化剂,6;防焦剂 CTP,0.1;碳五石油树脂,3;合计,211.6。

生产配方为:NR,100;氧化锌,10;硬脂酸,2;硫化剂,2.4;促进剂,2;炭黑,60;填充剂,18;软化剂,3;防老剂,3;合计,200.4。

1.3 仪器和设备

XK-160 mm×320 mm 型开炼机,广东湛江橡胶机械厂产品;XM75/30 型密炼机,大连第一橡胶机械厂产品;50 t 平板硫化机,新乡橡塑机械厂产品;M200 型门尼黏度仪、R100E 型硫化仪和 F2000E 型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司

公司产品;ST-CN型热空气老化箱,南通宏达试验仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料混炼在开炼机上进行。

生产配方胶料加料顺序为:NR→硬脂酸、氧化锌、防老剂→炭黑、填充剂→软化剂→促进剂、硫化剂→薄通3次后下片。

试验配方胶料加料顺序为:CIIR→硬脂酸、碳五石油树脂、氧化锌、硬脂酸→炭黑、石棉粉→软化剂→防焦剂、促进剂→薄通3次后下片。

大配合试验胶料混炼分两段进行。

生产配方胶料一段混炼在密炼机中进行,加料顺序为:NR→塑炼→氧化锌、硬脂酸、防老剂→炭黑、填充剂→软化剂→排胶。二段混炼在 $\phi 560$ 开炼机上进行,一段混炼胶加入硫化剂和促进剂,粉剂全部吃完后,左右割刀4~5次,打三角包2~3次,下片。

试验配方胶料中,CIIR比其它通用胶种混炼更困难,生胶对小料润湿性差,吃粉困难,为提高炭黑分散度及胶料塑性值,本工作采取了如下措施:(1)采用两段混炼;(2)进行烘胶热处理:将CIIR在50~60℃的烘胶房内烘一天后再使用。具体工艺如下。一段混炼:CIIR→1/2炭黑、碳五石油树脂、硬脂酸→1/2炭黑→清扫,加压→排胶。混炼时间11 min,压力不低于0.6 MPa,排胶温度低于145℃。二段混炼:一段混炼胶停放8 h后,进行二段混炼。一段混炼胶在密炼机中加入氧化锌和促进剂DM,混炼均匀后排胶,然后在开炼机上混炼,辊筒温度为55~65℃。混炼胶包辊后,加入促进剂TMTD和防焦剂CTP,粉剂全部吃完后,左右割刀4~5次,打三角包2~3次,下片。

1.5 性能测试

胶料的各项物理性能测试均按相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验胶料性能见表1。

表1 小配合试验胶料性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	121.4	60.4
焦烧时间(120℃)		
t_5/min	13.50	36.72
t_{35}/min	20.25	41.52
硫化仪数据(143℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	1.550	0.830
$M_H/(N \cdot m)$	2.830	3.340
t_{10}/min	3.58	9.18
t_{90}/min	16.28	14.58
V_c/min^{-1}	7.71	15.46
硫化胶性能(143℃×40 min)		
密度/(g·cm ⁻³)	1.235	1.220
邵尔A型硬度/度	80	75
300%定伸应力/MPa	11.6	12.1
拉伸强度/MPa	11.6	18.7
拉断伸长率/%	300	350
拉断永久变形/%	10	12
老化后性能(100℃×48 h)		
邵尔A型硬度/度	80	80
拉伸强度/MPa	11.6	15.8
拉伸强度变化率/%	0	-15.5
拉断伸长率/%	290	250
拉断伸长率变化率/%	-3.3	-28.6
拉断永久变形/%	10	8
老化后性能(100℃×72 h)		
邵尔A型硬度/度	78	79
拉伸强度/MPa	11.5	13.5
拉伸强度变化率/%	-0.9	-27.8
拉断伸长率/%	275	225
拉断伸长率变化率/%	-8.3	-35.7

可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼黏度和 M_L 更大,说明试验配方胶料的加工性能比生产配方胶料差;试验配方胶料的焦烧时间 t_5 和硫化时间 t_{10} 较短,说明其加工安全性比生产配方胶料差;试验配方胶料老化前的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均较小,而热氧老化后的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率明显更小,说明试验配方胶料老化前的物理性能略逊于生产配方胶料,而耐热氧化性能显著优于生产配方胶料,这可能是由于CIIR是高饱和度橡胶,同时胶料中采用了金属氧化物作为硫化活

性剂,胶料的交联键键能高,耐热氧老化性能好所致。

2.2 大配合试验

大配合试验胶料性能见表 2。

可以看出,在大配合试验中,试验配方胶料的焦烧时间比小配合试验胶料更短,硫化速度更快,胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率更大,其它物理性能与小配合试验胶料性能相当。

表 2 大配合试验胶料性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	128.6	65.4
焦烧时间(120 ℃)		
t_5/min	6.95	33.72
t_{35}/min	10.85	38.50
硫化仪数据(143 ℃)		
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.78	0.980
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	2.91	3.420
t_{10}/min	2.98	8.98
t_{90}/min	13.22	13.68
V_c/min^{-1}	9.740	15.80
硫化胶性能(143 ℃×40 min)		
密度/(g·cm ⁻³)	1.235	1.220
邵尔 A 型硬度/度	76	75
300%定伸应力/MPa	11.8	12.5
拉伸强度/MPa	13.5	19.7
拉断伸长率/%	320	370
拉断永久变形/%	12	14
老化后性能(100 ℃×48 h)		
邵尔 A 型硬度/度	79	80
拉伸强度/MPa	13.6	16.8
拉伸强度变化率/%	0.7	-14.7
拉断伸长率/%	270	260
拉断伸长率变化率/%	-15.6	-29.7
拉断永久变形/%	7	10
老化后性能(100 ℃×72 h)		
邵尔 A 型硬度/度	81	78
拉伸强度/MPa	13.5	13.8
拉伸强度变化率/%	0	-29.9
拉断伸长率/%	265	235
拉断伸长率变化率/%	-17.2	-36.5

2.3 成品性能

与 NR 相比,CIIR 的自黏性较差,门尼黏度较大,因此在成型时采用胶片表面刷胶浆的方法,待胶浆凉干后再卷贴成型。

密封圈在平板硫化机上硫化,硫化条件 151 ℃×30 min,平板压力 50 t。

用试验配方胶料试制一批密封圈,在 4.00—14 和 4.50—14 机台上与用生产配方胶料制备的密封圈进行成品性能对比试验,结果见表 3。

表 3 密封圈成品试验结果

项 目	试验配方	生产配方
使用次数/次	100~150	30~50
漏水率/%	≤0.1	≤0.5
外观情况	使用初期密封圈中部突起,具有良好的密封性能;长期使用后密封圈变薄变平,失去密封性能;使用后密封圈过热水孔没有老化颗粒,压缩永久变形较小。	使用初期密封圈较平,使用后后期密封圈过热水孔老化严重,有老化颗粒出现,压缩永久变形大。

在成品试验中,与 NR 密封圈相比,CIIR 密封圈的漏水率降低,轮胎产品的质量提高;由于 CIIR 密封圈使用寿命延长 3 倍,因而节约了原材料,降低了生产成本。

3 结论

(1)与 NR 生产配方胶料相比,CIIR 试验配方胶料门尼黏度较大,门尼焦烧时间较短。

(2)与 NR 生产配方胶料相比,CIIR 试验配方胶料老化前的物理性能略差,而耐热氧老化性能明显提高。

(3)与 NR 密封圈相比,CIIR 密封圈的漏水率降低,轮胎产品的质量提高;CIIR 密封圈使用寿命延长 3 倍。

(4)CIIR 试验配方胶料性能的不足可以通过配方体系和加工工艺的调整来解决。如可以通过延长密炼时间及添加软剂来解决胶料门尼黏度较大的问题,通过降低二段混炼胶加促进剂 TMTD 的温度来提高胶料的加工安全性能。在本工作中,由于耐热密封圈的制作过程简单,没有出现胶料焦烧和加工困难现象。