氯化丁基胶在半钢子午线轮胎中的应用

杨姣，白茹，薛丹，李凤威，沈春和
（陕西延长石油集团橡胶有限公司，陕西　西安　712044）

摘要：本文旨在研究氯化丁基胶在气密层配方中的应用。结果表明，在气密层配方中，使用氯化丁基胶代替溴化丁基胶，老化前后硬度、曲挠、气密性等与原配方基本一致，拉伸强度略有提升，但焦烧时间和正硫化时间 T_{90} 会延长，提升了焦烧安全性。另外，使用氯化丁基胶可以降低胶料成本。

关键词：氯化丁基；溴化丁基；气密层；轮胎
中图分类号：TQ333.6　　**文章编号**：1009-797X(2025)04-0043-04
文献标识码：B　　DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.04.010

前言

轮胎的气密层对整个轮胎至关重要，主要作用是确保轮胎内气压稳定，防止漏气、缺气等带来的安全问题[1~2]。轮胎气压异常会影响其滚动阻力、操纵性能、里程磨耗以及高速耐久性能。气密层的作用就是阻止空气中的氧气、臭氧等破坏轮胎的带束层和胎体，造成胎体和带束层的脱层等问题[3~6]。半钢子午线轮胎气密层一般采用溴化丁基胶，溴化丁基橡胶（BIIR）具有较低的透气率和透水率、较高的耐热和耐屈挠性能及与高不饱和橡胶共硫化的特点，是一种适用于轮胎气密层的橡胶[7~8]，但溴的价格波动较大，溴资源也有限。相比于溴化丁基胶而言，氯化丁基胶同样具有很好的气密性，较高的伸长率和耐曲挠性能，但氯价格低，资源丰富。本研究用氯化丁基胶（CIIR）代替溴化丁基胶用于半钢气密层配方，与现有配方性能对比，考察其对胶料性能的影响。

1　实验

1.1　主要原材料

天然橡胶（NR），STR 20，泰国产品；溴化丁基胶（BIIR），BIIR 2302，浙江信汇产品；氯化丁基胶（CIIR），CIIR 1301，浙江信汇产品；炭黑 N660，韩城黑猫产品；环烷油，苏州美湖产品。

1.2　主要仪器及设备

密炼机，日本株式会社神户制钢所 BB-2 型；开炼机，湛江机械厂制造；平板硫化机，湖州宏侨橡胶机械有限公司；电子万能拉力机，INSTRON，USA；门尼黏度仪，阿尔法科技公司；流变仪，阿尔法科技公司；硬度计，高铁检测仪器有限公司；老化箱，重庆恒达仪器厂制造；曲挠，高铁检测仪器有限公司；VAC-V2 压差法气体渗透仪。

1.3　试样制备

该胶料采用两段混炼工艺，一段是母炼工艺，在密炼机上进行，转子转速 50~60 r/s，首先加入生胶塑炼 40 s，再将小药、油和炭黑搅拌均匀，取 1/3 小药混合物加入密炼机混炼 20 s，后将剩余的小药混合物全部加入，通过调节转速及上顶栓，使温度在 3 min 达到 135 ℃，开卸料门排胶。二段是终炼，也在开炼机上进行。将一段的母胶称重，将混炼胶加入开炼机，再加入提前配置好的终炼小药，吃粉过程中都要割胶，倒胶，待粉料全部吃进后，调整开炼机的辊距，通过打三角包，打卷，折叠等方式对胶料进行翻炼，待胶料颜色均一，表面光滑即可下片。下片后放置备用。

混炼胶硫化是在平板硫化机上进行的，硫化条件为 168 ℃ ×10 min。

1.4　性能测试

（1）物理性能等均按相应国家标准进行测试。

作者简介：杨姣（1991-），女，工程师，硕士研究生，主要从事配方设计开发及原材料开发等工作。

（2）气密性测试：厚度按照 GB/T 2941—2006，透气性能按照 GB/T 7755—2003 进行测试，检测气体是氧气，检测温度为 23 ℃。

2 结果与讨论

2.1 原材料性能

表 1 两种材料性能对比

项目	溴化丁基胶	氯化丁基胶
门尼黏度	26~34	34~42
不饱和度	1.65~1.85	1.90~2.10
总卤含量 /%	1.9	1.25
有效溴 / 氯含量 /%	1.33	0.93

从表 1 可以看出，溴化丁基胶的性能指标与氯化丁基胶存在差异：门尼黏度不同，两者的加工性能不同，用到轮胎部件上可能黏性也会有不同。氯化丁基胶混炼温度超过 145 ℃，会出现黏辊现象；溴化丁基胶混炼温度超过 135 ℃会出现黏辊现象。为了提高丁基橡胶的硫化速度、与不饱和橡胶的相容性以及自黏性和互黏性，用丁基橡胶在脂肪烃溶液中与氯或者溴反应，其中氯化丁基胶主要在异戊二烯链节双键的 α 位上，不容易脱氯，两者不饱和度存在差异，具体如下图 1 和图 2。因不饱和度有差异，所以氯或者溴含量也不相同。

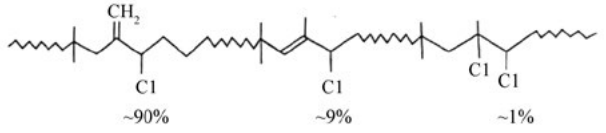

图 1 氯化丁基胶结构式

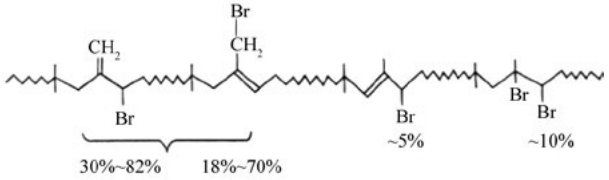

图 2 溴化丁基胶结构式

2.2 物理性能

2.2.1 实验配方

表 2 实验配方

	A	B	C	D	E
STR20	20	20	20	20	20
溴化丁基胶	80	70	60	50	0
氯化丁基胶		10	20	30	80
N660	60	60	60	60	60
其余小药均相同					

表 2 中 A 是半钢气密层原配方，B、C、D、E 分别是使用 10 份、20 份、30 份、80 份氯化丁基胶替代相应份数溴化丁基胶的配方。

2.2.2 老化前后胶料物理性能对比

从表 3 可以看出，与溴化丁基胶配方相比，B、C、D、E 使用氯化丁基胶的配方 T_5 和 T_{35} 都会延长，不容易焦烧，加工安全性会更高。由表 3 和表 4 看出，使用氯化丁基胶和溴化丁基胶胶料老化前后的硬度、密度及曲挠龟裂性能基本一致。B、C、D、E 使用氯化丁基胶的配方在老化前后的拉伸强度和扯断伸长率较溴化丁基胶配方高，且随着氯化丁基胶含量的增加，拉伸强度和扯断伸长率都在升高。可能是因为氯元素比溴元素稳定，且不容易脱卤造成的。另外，这一特性使氯化丁基胶相比于溴化丁基胶生产时不用使用稳定剂。

表 3 老化前物性对比

	A	B	C	D	E
M_L(1+4)100 ℃	64	62	61	63	62
T_5/min	10	11	11	11	11
T_{35}/min	29	31	32	31	31
硬度 /A°	56	55	57	56	56
密度 /(g·cm^{-3})	1.162	1.163	1.162	1.162	1.163
拉伸强度 /MPa	7.0	7.1	7.3	7.5	7.8
伸长率 /%	712	720	736	742	794
10% 定伸 /MPa	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7
100% 定伸 /MPa	1.9	1.7	1.8	2.0	2.0
300% 定伸 /MPa	4.5	3.8	4.0	4.3	4.3
永久变形 /%	26	25	24	29	30
龟裂等级	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)

表 4 老化后物性对比

	A	B	C	D	E
硬度 /A°	58	58	60	61	59
拉伸强度 /MPa	6.9	6.9	7.0	7.0	7.2
扯断伸长率 /%	575	582	589	608	636
10% 定伸应力 /MPa	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6
50% 定伸应力 /MPa	1.4	1.3	1.4	1.5	1.4
100% 定伸应力 /MPa	2.2	1.9	2.1	2.2	2.1
300% 定伸应力 /MPa	4.5	3.9	4.2	4.5	4.5
永久变形 /%	24	23	22	24	24
撕裂强度 /(kN·m^{-1})	32	32	32	32	32
龟裂等级	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)	300 000 (0.0.0)

2.3 硫化性能

从表 5 和图 3 可以看出，使用氯化丁基胶的正硫化时间 T_{90} 均偏高，且随着氯化丁基胶份数的增加，T_{90} 呈线性延长。使用氯化丁基胶和溴化丁基胶 M_H 差异不大，即胶料交联度相差不大。一般硫化轮胎起泡点在 T_{30}，消泡点在 T_{60}，使用氯化丁基胶与溴化丁基胶的 T_{30} 和 T_{60} 差异不大，且通过现场割发泡确认，同样的硫化时间氯化丁基胶的配方也不存在欠硫现象。因此，切换氯化丁基胶不影响轮胎的硫化工艺。

表 5　硫化性能对比

	A	B	C	D	E
M_L	1.53	1.53	1.50	1.63	1.7
M_H	7.24	7.58	7.6	7.86	8.01
T_{S1}	3.45	3.92	3.69	3.73	3.58
T_{S2}	4.83	5.52	5.17	5.20	5.77
T_{10}	2.65	2.72	2.77	2.82	2.91
T_{30}	4.70	4.95	5.10	5.14	5.17
T_{50}	6.28	6.53	6.70	6.85	6.97
T_{60}	7.14	7.45	7.60	7.81	7.88
T_{90}	12.76	12.81	13.05	13.45	13.69

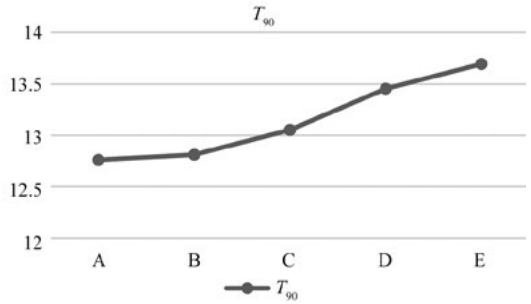

图 3　T90 变化趋势

2.4　气密性测试

表 6　气密性测试结果

	A	B	C	D	E
气体透过率（10^{-13}）	2.084	2.070	2.012	2.122	2.100

从表 6 可以看出，使用氯化丁基胶和溴化丁基胶胶料气密性基本在同一水平，且随着氯化丁基胶份数的增加，气密性有向好趋势。

3　成本预算

溴作为一种稀缺资源，运输困难，需在溴资源当地建厂生产，产品价格相对较高；氯作为化工等行业的副产物，运输方便，价格低廉，产品价格有优势。在半钢气密层配方中，使用氯化丁基代替溴化丁基，胶料的单公斤成本降低 0.2 元，若每月用胶料 400 t，可节约 8 万元，年预计节约 96 万元。

4　工艺

对 A 配方和 E 配方进行混炼工艺研究，A 配方和 E 配方均按照 1.3 试样制备的工艺混炼，但一段混炼温度提升至 145 ℃。结果发现，A 配方有轻微焦烧，E 配方未出现焦烧现象。由此可见，氯化丁基胶的加工安全性较溴化丁基胶好，使用氯化丁基胶母胶混炼温度可以提升至 145 ℃。

另外，轮胎使用的气密层根据规格不同，会有不同的厚度和宽度。当生产厚部件（≥ 2 mm）时，使用全溴化丁基胶或者全氯化丁基胶，接头黏性较差，在成型过程中会有接头开裂情况，硫化后有鼓包、脱层等风险。因此，在气密层配方中会适量增加天然胶的用量，改善接头黏性，又不影响气密性。

5　结论

（1）在半钢配方中，使用氯化丁基胶代替溴化丁基胶，胶料老化前后的硬度、密度及曲挠龟裂性能基本一致，拉伸强度和扯断伸长率略有提高。

（2）使用氯化丁基胶代替溴化丁基胶，正硫化时间 T_{90} 均偏高，焦烧时间延长，不容易焦烧，加工安全性会更高。

（3）使用氯化丁基胶和溴化丁基胶胶料气密性基本在同一水平。

（4）使用氯化丁基胶可以降低材料成本。

参考文献：

[1] 氯化和溴化丁基橡胶用作轮胎橡胶的对比试验 [J]. 唐云峰 . 橡胶译丛，1986.
[2] 牟延亭 . 氯化丁基橡胶和天然橡胶并用作密封层胶 [J]. 特种橡胶制品 .1988.
[3] Marwede G W. 溴化丁基橡胶气密层的研制 [J]. 苏超 译 . 轮胎工业，1995,15(3):166−170.
[4] 王进文，刘霞 . 卤化丁基橡胶气密层对轮胎性能的影响 [J]. 世界橡胶工业，2007,34(9):24−29.
[5] 佚名 . 卤化丁基橡胶气密层对轮胎耐久性的影响 [J]，郭梦华译 . 现代橡胶技术，2007,33(4):9−14.
[6] Brendan Rodgers. 纳米复合材料在轮胎内衬层中的应用研究 [J]. 朱虹，译 . 橡胶科技市场，2007,7(8):10−14.
[7] 埃克森化工公司 . BIIR 在轮胎气密层中的应用 [J]. 涂学忠译 . 轮胎工业，1997,17(10):598−604.
[8] 王进文 . 纳米复合材料在轮胎气密层中的应用口 . 世界橡胶工业，2008,35(5):22−28.

Application of chlorinated butyl rubber in semi-steel radial tires

Yang Jiao, Bai Ru, Xue Dan, Li Fengwei, Shen Chunhe

(Shaanxi Yanchang Petroleum Group Rubber Co. LTD., Xi'an 712044, Shaanxi, China)

Abstract: This article aims to explore the application effect of chlorinated butyl rubber in the formulation

of airtight layers. The research results show that after using chlorinated butyl rubber instead of brominated butyl rubber in the airtight layer formula, the hardness, flexibility, and airtightness indicators before and after aging remain basically the same as the original formula, while the tensile strength is slightly improved. At the same time, the burning time and sulfurization time (T_{90}) have been extended, thereby improving the safety of burning. In addition, the use of chlorinated butyl rubber can effectively reduce the production cost of rubber compound.

Key words: butyl chloride; butyl bromide; airtight layer; tire

(R-03)

轮胎业公司宣布，5 亿泰国建厂

Tire industry company announces a 500 million yuan investment in a factory in Thailand

3 月 7 日，彤程新材发布公告，计划通过全资子公司香港彤程，与关联方 Gold Dynasty Limited 在泰国共同投资设立控股子公司，投资新项目。

新项目为年产 3 万 t 橡胶助剂生产基地项目，项目总投资额不超过 7 000 万美元（约 5 亿元人民币，最终以实际投资额为准）。

其中香港彤程拟以自有或自筹资金投资不超过 3 570 万美元，持股比例为 51%，Gold Dynasty Limited 持股 49%。

该项目目前尚未投入，项目建设内容包括在泰国购买土地、建设厂房及采购设备等，预计于 2027 年建成。

据了解，彤程新材是一家化工材料制造和服务商，主要生产电子材料、汽车 / 轮胎特种材料和全生物降解材料及其他工业用化学品。

该公司 2024 年前三季度营业收入为 24.25 亿元，同比增长 10.45%；归母净利润为 4.39 亿元，同比增长 25.31%。

彤程新材此次在泰国投资建设橡胶助剂生产基地，一方面，泰国丰富的橡胶资源可以为生产提供稳定的原材料供应，降低运输成本和原材料采购风险。另一方面，泰国地处东南亚中心位置，交通便利，辐射市场广阔，有利于彤程新材产品的出口，进一步拓展国际市场份额。

目前，不少国内橡胶助剂企业，因东南亚国家丰富的橡胶资源优势及国际市场辐射，而选择在这些地区建厂。

2025 年 2 月份，烟台美普新材料科技有限公司越南工厂在平福省同富县举行开工仪式。该公司专注于各种橡胶操作助剂及橡胶设备维护保养用品的技术研发、生产与销售。总经理鞠胜超表示，此番出海建设生产基地，旨在更好地服务于越南及东南亚的新老客户。

2025 年 2 月 22 日，山东阳谷华泰化工股份有限公司泰国工厂在罗勇府开工。项目计划投资 3 760 万美元，规划年产橡胶防护蜡高性能、橡胶加工助剂、高性能硅烷偶联剂各 1 万 t，将于 2026 年一季度投产。

海外工厂是企业在全球产业竞争中谋篇布局、提升核心竞争力的关键策略，正重塑着全球橡胶助剂产业的发展格局。

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)