

改性氯磺化聚乙烯橡胶和空气阻止剂 NM360 在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用

余政纲, 胡录伟, 袁德彬, 夏科伟, 杨维建

(四川凯力威科技股份有限公司, 四川 简阳 641400)

摘要:研究改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)和空气阻止剂 NM360 在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明,以 MCSM 部分替代溴化丁基橡胶,同时加入空气阻止剂 NM360,并适当调整填充体系和硫化体系,胶料的硫化特性、物理性能和气密性能变化不大,工艺性能优异,成品轮胎的耐久性能满足使用要求,生产成本明显降低。

关键词:改性氯磺化聚乙烯橡胶;空气阻止剂;全钢载重子午线轮胎;气密层胶;气密性能

中图分类号:TQ333.92;TQ330.38⁺7;U463.341⁺.6

文献标志码:B

文章编号:1006-8171(2013)07-0408-04

2012年上半年,受国际经济影响,中国轮胎市场形势严峻,尤其是进入第2季度,轮胎行业竞争更加激烈。因此应用新材料,在保证轮胎质量的前提下降低生产成本,已越来越受到轮胎企业的重视。

改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)是聚乙烯经过氯化 and 氯磺化反应制得的特种橡胶,其相对分子质量在2万~3万之间,气密性能与卤化丁基橡胶相当,耐老化性能和耐高温性能优异,与各类二烯烃橡胶的相容性良好,且加工性能优异。空气阻止剂 NM360 是从高质量、低挥发沥青精煤中提炼制得的以精煤、沥青、三氧化二铝和二氧化硅等为主要成分的塑形剂,具有平板结构,是一种极细的层片状结构颗粒,可有效阻止气体渗透,广泛应用于轮胎气密层和橡胶密封件中。

本工作主要研究在全钢载重子午线轮胎气密层胶中以 MCSM 部分替代溴化丁基橡胶(BIIR),同时加入空气阻止剂 NM360,通过优化配方,在保证胶料性能的前提下,降低生产成本。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;

作者简介:余政纲(1968—),男,四川犍为县人,四川凯力威科技股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事项目管理和技术管理工作。

BIIR,牌号 2222,埃克森美孚化工有限公司产品;MCSM,台州市黄岩东海化工有限公司产品;炭黑 N660,云南曲靖众一炭黑有限公司产品;空气阻止剂 NM360,郑州金山化工有限公司产品;预分散氧化锌,由质量分数为 0.8 的间接法氧化锌和质量分数为 0.2 的结合弹性体组成,莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 20,BIIR 80,炭黑 N660 60,预分散氧化锌 3.7,氧化镁 1,硬脂酸 2,增粘树脂 SP1068 4,均匀树脂 40MSF 6,芳烃油 10,硫黄 0.5,促进剂 DM 1.5。

由于 MCSM 的硫化速度较慢,而空气阻止剂 NM360 具有一定的补强作用,因此对生产配方中的填充体系和硫化体系进行了调整。试验配方为:NR 19.5,BIIR 68,MCSM 12.5,炭黑 N660 57,预分散氧化锌 4,氧化镁 1,硬脂酸 2,增粘树脂 SP1068 4,均匀树脂 40MSF 6,芳烃油 12,空气阻止剂 NM360 15,硫黄 0.8,促进剂 DM 1.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;XM370 型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;GK255 型密炼机,益阳橡塑机械集团有限公司产品;50 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;UL2010 型无转子硫化仪、UL2050 型门

尼粘度仪、UT2060 型电子拉力机和 UD3500 型炭黑分散度仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;GT-7011-D 型橡胶疲劳龟裂试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;Y401A 型热老化试验箱,江都市天源试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用两段混炼工艺在实验室开炼机上制备。一段混炼加料顺序为:NR,BIIR(MCSM)→硬脂酸、氧化镁、增粘树脂及均匀树脂→炭黑(空气阻止剂 NM360)→芳烃油→下片,停放 4 h;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→促进剂、预分散氧化锌、硫黄→下片。

大配合试验胶料采用三段混炼工艺进行混炼。一段和二段混炼均在 XM370 型密炼机中进行,转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,一段混炼工艺为:NR,BIIR(MCSM)→压压砣→硬脂酸、氧化镁、增粘树脂及均匀树脂、2/3 炭黑(空气阻止剂 NM360)→压压砣→芳烃油→压压砣→提压砣→压压砣→排胶 $[(130\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段混炼工艺为:一段混炼胶、1/3 炭黑→压压砣→提压砣→压压砣→排胶 $[(120\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;三段混炼在 GK255 型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶、促进剂、预分散氧化锌、硫黄→压压砣→提压砣→压压砣→排胶 $[(100\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

MCSM 和空气阻止剂 NM360 的理化分析结果分别如表 1 和 2 所示。从表 1 和 2 可以看出,MCSM 和空气阻止剂 NM360 的理化性能均符合企业标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的门尼焦烧时

表 2 空气阻止剂 NM360 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
加热减量(125 $^{\circ}\text{C}$)/%	1.0	≤ 2.5
pH 值	8.6	7.0~10.5

表 3 小配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min						
t_5	17.98			18.30		
t_{35}	35.23			35.58		
硫化仪数据(150 ℃×80 min)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.92			2.90		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.79			8.61		
t_{10}/min	2.25			2.40		
t_{90}/min	42.05			42.98		
炭黑分散度/级	6.2			6.0		
硫化时间(150 ℃)/min	40	50	60	40	50	60
密度/(Mg·m ⁻³)	1.17			1.15		
邵尔 A 型硬度/度	53	53	53	52	53	53
100%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4	1.3
300%定伸应力/MPa	3.8	3.7	3.7	3.5	3.6	3.6
拉伸强度/MPa	8.8	8.7	8.6	8.9	9.1	9.0
拉断伸长率/%	664	652	647	705	698	692
拉断永久变形/%	28	28	29	28	28	28
屈挠 50 万次裂口等级	未裂			未裂		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	57			56		
100%定伸应力/MPa	1.8			1.9		
300%定伸应力/MPa	4.2			4.1		
拉伸强度/MPa	8.1			8.6		
拉断伸长率/%	598			654		
拉断永久变形/%	26			26		

间和硫化速度基本一致,硫化胶的密度增大,拉断伸长率减小,其他性能基本相当,表明在全钢载重子午线轮胎气密层胶中加入 MCSM 和空气阻止剂 NM360 是可行的。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

2.4 气密性能

采用试验配方与生产配方胶料按 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法——压差法》进行气密性能对比试验,试验结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,试验配方对胶料的气密性能基本无影响,完全可以满足气密层胶的气密性能要求。

2.5 工艺性能

采用试验配方胶料在对顶式挤出压延机上挤

表 1 MCSM 的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
总灰分质量分数	0.128	≤ 0.140
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$	33.2	31 ± 5

表 4 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min						
t_5	21.46			22.13		
t_{35}	36.44			36.71		
硫化仪数据(150 ℃×80 min)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.87			3.14		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.44			8.87		
t_{10}/min	2.46			2.37		
t_{90}/min	39.85			40.93		
炭黑分散度/级	6.6			6.5		
硫化时间(150 ℃)/min	40	50	60	40	50	60
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.17			1.15		
邵尔 A 型硬度/度	53	53	53	53	53	53
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
300%定伸应力/MPa	3.9	4.1	3.9	3.8	3.9	3.9
拉伸强度/MPa	8.6	8.7	8.6	9.0	9.0	9.2
拉断伸长率/%	677	666	657	702	714	689
拉断永久变形/%	27	28	27	27	27	27
屈挠 50 万次裂口等级	未裂			未裂		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	57			57		
100%定伸应力/MPa	1.9			1.9		
300%定伸应力/MPa	4.6			4.6		
拉伸强度/MPa	8.0			8.3		
拉断伸长率/%	604			657		
拉断永久变形/%	26			26		

表 5 胶料的气密性能测试结果

项 目	试验配方	生产配方
透气量×10 ⁴ /		
[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	4.821	4.674
透气系数×10 ¹³ /		
[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	1.104	1.075

出 12R22.5 轮胎气密层,挤出机螺杆转速为 14.7 r·min⁻¹,生产线速度为 13.8 m·min⁻¹,胶料的挤出温度约为 94 ℃,工艺参数及胶料温度与生产配方胶料无差异。挤出气密层胶表面光滑,无气泡,与过渡层贴合粘性好。采用试验配方胶料生产的气密层在成型过程中接头粘性好,胎坯在停

放过程中无接头开裂现象。

2.6 成品试验

采用试验配方胶料试制一批 12R22.5 18PR 全钢载重子午线轮胎,与正常生产轮胎进行室内耐久性能对比试验,试验结果如表 6 所示。从表 6 可以看出,试验轮胎的耐久性能与生产轮胎基本一致,可满足使用要求。这表明在全钢载重子午线轮胎气密层胶中以 MCSM 部分替代 BIIR,同时加入空气阻止剂 NM360,对成品轮胎的使用性能无不良影响。

表 6 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/(km·h ⁻¹)	70	70
累计行驶时间/h	109.8	109.2
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层

注:试验充气压力为 930 kPa,额定负荷为 3 550 kg,按 GB/T 4501—2008 要求行驶 47 h 后,每 10 h 负荷率增大 10%,至 150% 时不再增加,试验直至轮胎损坏为止。

2.7 成本分析

与生产配方相比,试验配方胶料成本降低 2.08 元·kg⁻¹,每条 12R22.5 18PR 无内胎全钢载重子午线轮胎生产成本降低 7.49 元,若按年产 40 万条轮胎计算,可节约生产成本 299.6 万元,具有明显的经济效益。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎气密层胶中以 MCSM 部分替代 BIIR,同时加入空气阻止剂 NM360,并适当调整填充体系和硫化体系,胶料的硫化特性及硫化胶的物理性能和气密性能变化不大,成品轮胎的耐久性能满足使用要求,工艺性能优异,生产成本明显降低。

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Application of Modified Chlorosulfonyl-polyethylene Rubber and Air Barrier Agent NM360 in Inner Liner Compound of Truck and Bus Radial Tire

YU Zheng-gang, HU Lu-wei, YUAN De-bin, XIA Ke-wei, YANG Wei-jian
(Sichuan Kalevei Technology Co., Ltd, Jianyang 641400, China)

Abstract: The application of modified chlorosulfonyl-polyethylene rubber (MCSM) and air barrier

agent NM360 in the inner liner compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by using MCSM to partially replace bromobutyl rubber, adding NM360, and adjusting the filler system and vulcanization system properly, the curing behavior, physical properties and air tightness of the compound changed little, the processibility was good, the endurance of the finished tire met the service requirements, and the cost of materials was reduced significantly.

Key words: modified chlorosulfonyl-polyethylene rubber; air barrier agent; truck and bus radial tire; inner liner compound; air tightness

倍耐力为新法拉利推出新 P Zero 轮胎

中图分类号: TQ336.1+6 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013 年 3 月 7 日报道:

倍耐力轮胎公司为最新型法拉利推出独特的 P Zero 轮胎, 如图 1 所示。该公司将用于一级方程式赛事的技术扩大应用范围开发了一种定制轮胎。



图 1 倍耐力的新 P Zero 轮胎

新法拉利将采用 P Zero Corsa Asymmetric 轮胎, 前、后轴轮胎规格分别为 265/30-19 和 345/30-20。

倍耐力的研究人员与法拉利的工程师共同研究, 增大了轮胎的接地面积。由于专用规格前轮胎的直径较大, 转向不足问题有所缓解, 改善了转弯时的转向和抓着性能。该公司称, 胎肩大大降低有利于轮胎转弯刚性, 可同时提高汽车操纵效率和反应灵活性。

该新轮胎为非对称设计, 以满足在 7.3 s 内即可从静止加速到 $200 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的巨大受力要求。另外, 轮胎的内外侧胎肩刚度相差约 5%, 可确保最佳的抓着性能及在所有使用条件下均具有最强的性能稳定性。

为满足汽车的个性化需求, 轮胎胶料配方也是专门设计的, 采用最新一代聚合物, 可同时提高轮胎的稳定性和抗机械应力的性能。

(吴秀兰摘译 田军涛校)

横滨计划在美国密西西比州建载重轮胎厂

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013 年 4 月 26 日报道:

横滨橡胶有限公司称其计划在美国新建一家载重轮胎厂, 初始资本投资将达 3 亿美元, 选址在密西西比州的西点市。

根据该公司的计划, 将于 2013 年 9 月着手设施建设, 2015 年 10 月投产, 第 1 阶段建设完成后, 工厂年生产能力将达 100 万条轮胎。

横滨轮胎公司目前通过以下途径向美国和加拿大提供载重轮胎:

(1) 通过美国合资(同大陆轮胎美洲有限责任公司)公司——GTY 轮胎公司生产载重轮胎;

(2) 从日本和泰国出口轮胎。

横滨轮胎称其经过深思熟虑, 认为有必要建设一家新工厂以满足人们对其品牌产品日益增长的需求, 并进一步加强其针对当地产销组建的体系。

若建厂计划获得立法机构认可, 则新工厂第 1 阶段建设将占地 2.02 km^2 。

横滨补充说: “潜在的扩张能力可使其规模最终达到最初业务规模的大约 4 倍, 以适应未来业务的增长。”

2013 年《现代轮胎经销商》统计数据表明, 位于伊利诺伊州芒特弗农的 GTY 工厂日生产能力为 3 900 条载重轮胎, 大部分产品为大陆品牌。

(马 晓摘译 赵 敏校)