

改性氯磺化聚乙烯橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用

高绪风, 姜 杰, 黄义钢, 张建勋, 林向阳

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 试验研究改性氯磺化聚乙烯(MCSM)在全钢载重子午线轮胎气密层胶配方中的应用。结果表明, 随着MCSM用量的增加, 硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和弹性下降, 拉断伸长率增大。在全钢载重子午线轮胎气密层胶配方中采用10份MCSM等量部分替代溴化丁基橡胶, 可以保证胶料加工安全性、硫化特性和物理性能、气密性、加工工艺性能达到生产配方性能要求, 同时可以降低成本。

关键词: 改性氯磺化聚乙烯橡胶; 全钢载重子午线轮胎; 气密层

中图分类号: TQ333.92; TQ336.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2013)06-0353-04

典型的全钢载重子午线轮胎无内胎气密层胶配方中, 多采用100%卤化丁基橡胶(HIIR)为生胶主体, 而HIIR主要依赖进口, 并且价格明显高于天然橡胶(NR), 在气密层胶配方中并用部分NR, 虽然可以提高加工工艺性能并降低成本, 但也会大大降低气密层的关键性能——透气性能。改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯经过氯化和氯磺化反应制得的一种特种橡胶, 相对分子质量一般为2万~3万, 其气密性与HIIR相当, 并具有优异的耐老化与耐高温性能, 并且与通用橡胶相容性好, 目前价格还低于HIIR, 接近于NR。使用MCSM代替部分溴化丁基橡胶(BIIR)应用于全钢载重子午线轮胎气密层, 可以达到保证轮胎气密层较低的透气性, 同时降低成本的目的。

本工作主要研究MCSM在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

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, 卡博特化工(天津)有限公司产品;

作者简介: 高绪风(1983—), 女, 山东胶南人, 青岛双星轮胎工业有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计与工艺管理工作。

环保芳烃油(TDAE), 宁波汉圣化工有限公司产品; 氧化锌, 牌号80, 莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: BIIR 100, 炭黑N660 65, 氧化锌 3.7, TDAE 10, 其他 19。

试验配方中采用MCSM等量替代5, 10或15份BIIR, 分别标记为1[#], 2[#]和3[#], 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XKR-150型开炼机, 广东湛江机械厂产品; GK400N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; GK255N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; MV2000型门尼粘度仪、MDR2000E型硫化仪和Tensometer 2000型电子拉力机, 美国阿尔法科技有限公司产品; 1.0 MN蒸汽平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; 401B型老化试验箱, 江都试验机械厂产品; 回弹性测试仪, 意大利GIBITRE公司产品; VAC-V1压差法气体渗透仪, 济南兰光机电技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验在开炼机上分两段混炼。一段混炼顺序为: 生胶→炭黑、除硫化剂外小料等→油料→下片, 一段混炼胶停放4 h后进行二段混炼。二段混炼

顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂等小料→下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验工艺为三段混炼。一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 加料顺序为:NR、炭黑、除硫化剂以外的小料→油料→排胶($125\sim130\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,转子转速为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→排胶($115\sim125\text{ }^{\circ}\text{C}$)。三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:二段混炼胶→氧化锌、硫黄、促进剂等小料→排胶($95\sim105\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。气密层透气性能试验委托北京彤程创展科技有限公司检验,按照 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。将预先处理好的试样放置在上下测试腔之间,夹紧,先对低压腔(下腔)进行真空处理,然后对整个系统抽真空。当达到规定的真空度后,关闭测试下腔,向高压腔(上腔)充入一定压力的试验气体,并保证在试样两侧形成一个恒定的压差(可调)。这样气体会在压差梯度的作用下,由高压侧向低压侧渗透,通过对低压侧内压力的监测处理,从而得出所测试样的各项阻隔性参数。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

MCSM 的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 MCSM 的理化分析结果

项 目	实测结果	企业标准
外观	白色片状	淡黄色或白色颗粒状或片状
总灰分质量分数	0.09	≤ 0.12
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	28	29 ± 4

从表 1 可以看出,MCSM 的理化分析结果达到企业内控标准要求。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出:与生产配方相比,使用 MCSM 的胶料(1[#]~3[#]配方),混炼胶门尼粘度降低,焦烧时间延长,起硫时间和正硫化时间延长;随着 MCSM 用量的增加,混炼胶的门尼粘度降低,硫化胶的密度、硬度及拉断伸长率提高,300%定伸应力、拉伸强度和弹性降低。但作为气密层胶料关键性能之一的屈挠性能,老化前后的试样经 30 万次屈挠后无裂口,达到使用性能要求。

2.3 大配合试验

根据小配合试验结果,选取 2[#] 试验配方进行了车间大配合试验,结果见表 3~5。

表 2 小配合试验结果

项 目	试验配方									生产配方		
	1 [#]			2 [#]			3 [#]					
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	52.3			48.2			45.7			54.1		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	18.23			18.66			19.15			17.80		
硫化仪数据(160 ℃)												
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.40			1.36			1.21			1.56		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	6.48			6.54			6.79			6.46		
t_{10}/min	3.56			3.62			3.70			3.24		
t_{50}/min	11.02			11.65			12.00			10.54		
t_{90}/min	23.38			23.89			24.52			22.90		
硫化时间(160 ℃)/min	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg · m ⁻³)	1.157			1.161			1.163			1.155		
邵尔 A 型硬度/度	62	62	63	62	63	63	63	64	63	61	62	61
50%定伸应力/MPa	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
100%定伸应力/MPa	1.3	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
300%定伸应力/MPa	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.0	2.9	2.9	2.8	3.3	3.2	3.2
拉伸强度/MPa	8.6	8.2	8.2	8.2	8.0	8.0	7.9	7.8	7.8	9.0	8.9	8.9
拉断伸长率/%	696	697	694	700	698	698	700	702	703	694	690	690
拉断永久变形/%	36	32	32	32	36	36	36	36	36	32	32	32

续表 2

项 目	试验配方			生产配方
	1#	2#	3#	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	32	31	32
回弹值/%	10	8	7	10
30 万次屈挠疲劳				
裂口长度/mm	0	0	0	0
100 ℃×48 h 老化后				
邵尔 A 型硬度/度	68	68	69	67
50%定伸应力/MPa	1.4	1.4	1.3	1.4
100%定伸应力/MPa	2.1	2.0	2.0	2.1
300%定伸应力/MPa	4.2	4.2	4.0	4.5
拉伸强度/MPa	7.9	7.6	7.0	8.6
拉断伸长率/%	618	618	620	616
拉断永久变形/%	26	26	27	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	28	26	31
回弹值/%	7	7	7	8
30 万次屈挠疲劳				
裂口长度/mm	0	0	0	0

表 3 大配合试验混炼胶性能

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	49.1	55.8
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	19.32	18.32
硫化仪数据(160 ℃)		
M _L /(dN·m)	1.41	1.46
M _H /(dN·m)	7.02	6.78
t ₁₀ /min	3.75	3.45
t ₅₀ /min	12.57	11.23
t ₉₀ /min	26.32	23.21

从表 3 可以看出,与小配合试验结果一致,试验配方混炼胶门尼粘度降低,焦烧时间延长、起硫时间和正硫化时间均有所延长,但可以满足正常生产要求。

从表 4 可以看出,与生产配方相比,试验配方硫化胶的密度和硬度提高,低形变下定伸应力(如 50%定伸应力)略有提高,300%定伸应力和拉伸强度降低,关键性能之一的屈挠疲劳老化前后均无裂口。试验配方胶料其他性能基本与小配合试验的性能变化趋势相近。

从表 5 可以看出,与生产配方相比,大配合试验配方硫化胶透气率降低,说明气密性略提高。从实测值来看,试验配方和生产配方硫化胶透气率属同一数量级,因此,可以认为使用 10 份 MC-SM 的试验配方硫化胶气密性与生产配方接近,满足使用性能要求。

表 4 大配合试验硫化胶性能

项 目	试验配方			生产配方		
硫化时间(160 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.163			1.158		
邵尔 A 型硬度/度	66	65	65	61	62	61
50%定伸应力/MPa	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9
100%定伸应力/MPa	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3
300%定伸应力/MPa	3.1	3.0	2.8	3.3	3.3	3.0
拉伸强度/MPa	7.2	7.5	7.3	8.7	9.2	8.8
拉断伸长率/%	690	713	727	703	727	758
拉断永久变形/%	32	36	36	28	32	32
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27			32		
回弹值/%	7			7		
30 万次屈挠疲劳						
裂口长度/mm	0			0		
100 ℃×48 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	67			65		
50%定伸应力/MPa	1.5			1.2		
100%定伸应力/MPa	2.2			1.7		
300%定伸应力/MPa	3.8			3.7		
拉伸强度/MPa	6.3			8.0		
拉断伸长率/%	613			678		
拉断永久变形/%	28			28		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26			29		
回弹值/%	7			7		
30 万次屈挠疲劳						
裂口长度/mm	0			0		

2.4 工艺性能与市场反馈

在大配合试验过程中,试验配方胶料混炼工艺接近于正常生产胶料,挤出半成品工艺性能与

表 5 硫化胶透气性能¹⁾

项 目	试验配方	生产配方
透氧量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	6.905	7.289
透气率×10 ¹⁴ /[cm ² ·(s·Pa) ⁻¹]	8.232	8.521

注:1)温度 30℃,湿度 8%。

正常生产胶料接近,由于粘度降低,因此挤出时温度降低了 3~5℃;半成品工艺粘性良好,成型后的胎坯停放后无气密层接头脱开现象,说明试验配方胶料可以满足正常生产工艺性能要求。

通过对 MCSM 两年来的使用验证,试验配方胶料物理性能和工艺性能稳定,使用试验配方气密层胶的无内胎轮胎无气密性不良的市场信息反馈。

2.5 成本分析

以目前原材料市场价格计算,应用改性 MCSM 的大配合试验配方降低成本约 0.53 元·kg⁻¹,在保证气密性的同时,提高了配方的性

价比。

3 结论

(1)在全钢载重子午线轮胎气密层胶配方中,采用 10 份 MCSM 等量部分替代 BIIR,可以保证胶料加工安全性、主要物理性能以及加工性能接近生产配方性能水平,其中关键性能气密性接近,可满足使用性能要求。使用该气密层胶的无内胎轮胎无气密性不良的市场信息反馈。

(2)在全钢载重子午线轮胎气密层胶配方中,采用 10 份 MCSM 等量部分替代 BIIR,能够降低生产成本约 0.53 元·kg⁻¹,具有较高的性价比,能够有效地提高产品竞争力。

致谢:本试验研究工作得到北京彤程创展科技有限公司、青岛双星轮胎工业有限公司检测中心的大力帮助,在此一并表示感谢!

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

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

GAO Xu-feng,JIANG Jie,HUANG Yi-gang,ZHANG Jian-xun,LIN Xiang-yang
(Qingdao Double Star Tire Industry Co.,Ltd,Qingdao 266400,China)

Abstract: The application of modified chlorosulfonyl-polyethylene rubber (MCSM) in the inner liner compound of truck and bus radial tire (TBR) was investigated. The results showed that,with the increase of MCSM addition level,the modulus at 300% elongation,tensile strength and resilience of the vulcanizates decreased,and the elongation at break increased. With 10 phr MCSM to replace BIIR by equal weight in the inner liner compound of TBR tire,the processing safety,curing characteristics,physical properties, gas barrier property and processability were comparable to that of the original formulated compound in production,while the production cost was reduced.

Key words: modified chlorosulfonyl-polyethylene rubber;truck and bus radial tire;inner liner

江西黑猫在青岛新设炭黑科技公司

中图分类号:TQ330.38⁺1 文献标志码:D

江西黑猫炭黑股份有限公司决定出资 300 万元组建青岛黑猫炭黑科技有限责任公司。该公司称,为适应炭黑市场竞争格局的转变和公司业务发展需要,公司需进一步提升现有炭黑产品的生产技术和新品研发能力,加强对橡胶应用技术的研发,做好下游轮胎客户的技术支持和售后服务

等工作。

该公司表示,山东省是我国的轮胎主产区和最大的炭黑消费省份,此次青岛黑猫炭黑科技有限责任公司选址山东省青岛市,能够有效利用黑猫炭黑股份有限公司现有的山东及周边省份的客户资源,为其提供全面的技术支持和售后服务。

(中国橡胶工业协会炭黑分会
郭隽奎)