

轮胎气密层胶用原材料研究

张兆红,周苏慧,邢立华,赵桂英

(徐州工业职业技术学院,江苏 徐州 221140)

摘要:综述丁基橡胶、卤化丁基橡胶、改性氯磺化聚乙烯橡胶、环氧化天然橡胶等的气密性,以及改性填料和其他配合剂对轮胎气密层胶气密性的影响。合理选择生胶、填料和其他配合剂是提高胶料气密性的有效措施之一,可以在改善胶料的气密性同时,降低生产成本。

关键词:轮胎;气密层;气密性;橡胶;改性填料;配合剂

中图分类号:TQ333;TQ332.5;TQ330.38

文献标志码:B

文章编号:2095-5448(2019)07-0372-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.07.0372

在轮胎行业,气密性是轮胎内胎、无内胎轮胎气密层的重要性能指标之一。气密性对轮胎的使用性能有较大影响^[1],如可提高车辆的安全性和驾乘舒适性,降低轮胎滚动阻力,延长轮胎使用寿命,减少轮胎充气 and 气压检查次数。轮胎使用寿命的延长和滚动阻力的减小,降低了废旧轮胎数量和能源消耗,从而改善生态环境。

随着轮胎无内胎化的发展,对轮胎气密层胶料性能的要求也越来越高,企业也不断寻求提高胶料气密性的方法,以满足市场需求、降低生产成本。本工作分析丁基橡胶、卤化丁基橡胶、改性氯磺化聚乙烯橡胶、环氧化天然橡胶的气密性,以及改性填料和配合剂对轮胎气密层胶气密性的影响,为提高胶料的气密性提供参考。

1 透气机理

气体透过性表征气体透过材料的性质,气密性好的胶料气体透过性低。透气机理是基于高压侧的气体分子溶解、扩散于橡胶中,由低压侧逸散的过程。气体在橡胶中透过一般经过溶解、扩散和蒸发3个阶段。溶解阶段是气体被橡胶表面层吸附,扩散阶段是被吸收或溶解的气体在橡胶内部进行扩散,蒸发阶段是穿过橡胶的气体在另一侧解析出来。橡胶制品的气体透过性与气体在橡

胶中的溶解度、扩散速度、橡胶制品表面积成正比,与橡胶制品厚度成反比。当橡胶制品的结构尺寸确定后,气体在橡胶中的溶解度和扩散速度决定了气体透过性的大小。气体的溶解度与橡胶和气体的分子结构有关;气体在橡胶中的扩散速度与气体分子的体积、质量、形状和化学性质以及橡胶的分子结构性质有关^[2]。对于性质一定的气体而言,在橡胶中的扩散程度随着橡胶分子链间的距离增大而增大。含有极性基团的橡胶,因其分子间吸引力大、分子间隙小,能阻止气体扩散,再者分子链上含有大侧基,空间位阻较大,也能阻碍气体扩散。结晶型橡胶,因结晶时分子链排列紧密有序,气体也不易通过。

2 轮胎气密层胶用原材料

2.1 主体橡胶材料

2.1.1 丁基橡胶

橡胶的气体透过性主要由橡胶自身的分子结构、化学组成和物理状态决定^[3]。丁基橡胶由异丁烯和少量异戊二烯组成,结构规整,分子链结构紧密,柔顺性较差,有效阻止了气体分子透过,气体扩散速度极低。在气体溶解度方面,丁基橡胶与其他烃类橡胶接近,但较低的气体扩散速度使其气密性极优。

2.1.2 卤化丁基橡胶

卤化丁基橡胶是丁基橡胶的卤化改性产物,分为溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶,因其良好的

作者简介:张兆红(1969—),女,山东泰安人,徐州工业职业技术学院副教授,硕士,主要从事高分子材料的研究和应用工作。

E-mail:zzhandxu@sina.com

气密性和相容性,成为轮胎气密层的主要材料^[4]。卤化丁基橡胶的分子主链结构与丁基橡胶主链结构相同,具有丁基橡胶固有的气密性;另一方面,由于卤原子的存在,卤化丁基橡胶分子结构中的烯基位双键被活化,可通过烯丙基卤进行多种交联反应。卤原子具有极性,提高了卤化丁基橡胶的极性,改善了卤化丁基橡胶与其他通用橡胶和补强填料的相容性。

氯化丁基橡胶是氯气通入丁基橡胶溶液而制得的,在异戊二烯部分发生氯化反应,且大部分为氯的取代反应。氯化丁基橡胶可用作高压气密材料,在30 MPa的空气压力下用水下法观察氯化丁基橡胶的气体渗漏,结果为微量渗漏^[5]。

溴化丁基橡胶与氯化丁基橡胶的气密性大致相当,但溴化丁基橡胶的焦烧性能稍好,在室温条件下与胎体的粘合力优于氯化丁基橡胶。老化后溴化丁基橡胶的耐屈挠性能较氯化丁基橡胶好,因此溴化丁基橡胶大多用于100%卤化丁基橡胶的配方中。低门尼粘度溴化丁基橡胶更适合制成全溴化丁基橡胶气密层,其收缩率小、加工性好、压出速度快、口型膨胀率小,配方设计时可少用或不用软化剂。溴化丁基橡胶可与少量天然橡胶并用制备气密层,以提高胶料的强度、加工性能及其与胎体胶的粘合性能。

2.1.3 改性氯磺化聚乙烯橡胶

低密度和高密度聚乙烯经氯磺化或氯化反应制得改性氯磺化聚乙烯橡胶,其具有与卤化丁基橡胶相当的气密性、优异的耐高温性能和耐老化性能、优良的相容性,能与各类二烯烃橡胶相容。刘强等^[6]将改性氯磺化聚乙烯橡胶加入全钢载重子午线轮胎气密层胶中,发现适量改性氯磺化聚乙烯橡胶代替部分氯化丁基橡胶,气密层胶料的物理性能变化不大,工艺性能和气密性改善,成本降低,成品轮胎性能相当。高秋英等^[7]将改性氯磺化聚乙烯橡胶与丁苯橡胶并用,部分替代氯化丁基橡胶和天然橡胶应用于轿车子午线轮胎气密层胶中,胶料的气密性不变,物理性能变化不大,工艺性能满足生产要求,生产成本降低,成品轮胎性能均达到国家标准要求。

2.1.4 环氧化天然橡胶

天然橡胶是非极性橡胶,相比于极性的氯丁

橡胶和氟橡胶,以及分子链侧基体积较大的丁基橡胶和聚异丁烯橡胶,其气密性略差。天然橡胶经过化学改性,在分子链双键上接上环氧基团而制成环氧化天然橡胶^[8]。由于环氧基的引入,使得橡胶分子极性大大增强,分子间作用力和空间位阻增大,内旋转位垒增高,分子运动变得困难,橡胶表现出优异的气密性,弥补了天然橡胶的不足。随着环氧化程度提高,环氧化天然橡胶的气体透过系数几乎呈线性降低趋势,环氧化天然橡胶-50的气密性接近天然橡胶,环氧化天然橡胶-70的气密性优于丁基橡胶。

2.2 改性填料

在多数情况下,加入填料会使橡胶的气体透过性降低^[9]。具有片状结构的无机填料,如云母粉、滑石粉、石墨等较球形粒子填料更能有效降低胶料气体透过性,但对胶料其他性能存在不利影响。新型填料及改性填料可解决这一问题。

2.2.1 改性填料YB-5

改性填料YB-5为子午线轮胎专用填料,由两部分组成^[10]。一部分是脂肪酸、交联剂、偶联剂等,具有增塑、润滑、稳定、交联和偶联等多重功能;另一部分是以碳酸钙作为载体,将增韧改性剂稀释后处理碳酸钙,使高活性无机填料表面被一层薄的弹性体包覆,提高其与橡胶分子偶联和接枝的能力。郑昆等^[11]将40份改性填料YB-5加入半钢子午线轮胎气密层胶中,胶料的气密性大大提高,生产成本降低,而胶料的工艺性能和耐屈挠性能变化不大,成品轮胎的耐久性能良好。

2.2.2 轻质炭黑AB-325

轻质炭黑AB-325^[12]的主要化学成分为碳系改性矿物,是一种黑色粉末填料,密度小于普通炭黑,另外轻质炭黑AB-325不吸收水分,能改善胶料抵抗空气中水分的渗透性能,使胶料具有良好的气密性。与普通炭黑相比,轻质炭黑AB-325的价格低,可以降低胶料成本。将轻质炭黑AB-325应用于子午线轮胎气密层胶中,轻质炭黑AB-325中含有的17%低挥发性沥青质可以起到增塑剂和助分散剂作用,能缩短胶料混炼时间,同时不影响其他配合剂的分散,大大降低了混炼能耗,当其用量为10份时,胶料的物理性能较好,气密性改善。

2.2.3 轻质炭黑AB-770

李华峰^[13]为改善轮胎气密性和降低成本,将轻质炭黑AB-770应用于全钢载重子午线轮胎气密层胶中。轻质炭黑AB-770的主要成分为黑色碳系改性矿物,密度远小于普通炭黑和其他填料,具有较好的空气阻隔性能,有效改善了空气滞留和橡胶中的水分渗透。轻质炭黑AB-770能吸收循环硫化中产生的气体,提高胶料的气密性,且价格低于普通炭黑。

2.2.4 强威粉

强威粉是由天然原矿石经粉碎、水法、研磨等工艺精制而成的片状硅酸补强剂。林浩等^[14]采用强威粉代替活性碳酸钙用于轮胎气密层胶中,发现胶料的气密性显著提高,耐屈挠疲劳性能和耐老化性能大幅改善,同时可增大天然橡胶/氯化丁基橡胶并用比,成品轮胎的气密性进一步改善。

2.2.5 橡胶/粘土纳米复合填料

粘土的片层结构对阻隔气体非常有利,张惠峰等^[15]采用乳液法制备了丁苯橡胶/粘土纳米复合材料。由于纳米分散的独特效应,使纳米复合材料具有优异的物理性能,且粘土充分发挥了对气体的阻隔性能。丁苯橡胶/粘土纳米复合材料的气密性优于传统填料填充的硫化胶,且随着温度的变化,气密性变化较小。影响气密性的主要因素为填料的分子结构、用量及其与橡胶的结合活性,填充20份粘土的丁苯橡胶/粘土纳米复合材料内胎的气密性优于天然橡胶/丁苯橡胶内胎,但较丁基橡胶内胎稍差。

2.3 其他配合剂

2.3.1 均匀剂

均匀剂可以改善聚合物共混性、促进填料分散、改善胶料的加工性能和物理性能。对于单一胶种,特别是像丁基橡胶一样难加工的胶料,均匀剂还具有增塑、增粘和润滑作用,降低混炼能耗。胡浩等^[16]将国产均匀剂和进口均匀剂UB400应用于载重子午线轮胎气密层胶中,并进行了对比研究。从国产均匀剂与进口均匀剂的红外光谱看,两者的结构组成类似。在实际应用效果方面,国产均匀剂优势明显,能够降低胶料的门尼粘度,且不损失硬度,有助于改善加工性能,

提高硫化速度;添加国产均匀剂40ms-BXT-1的胶料气密性较好;使用国产均匀剂有利于降低生产成本。

2.3.2 环保型气密性增进剂SD1517

环保型气密性增进剂SD1517为层片状结构,具有良好的气体阻隔性。杨树田等^[17]将气密性增进剂SD1517及无机填料应用于全钢载重子午线轮胎气密层胶中。结果表明,当加入10份气密性增进剂SD1517时,胶料的气密性提高了7%,物理性能基本保持不变,混炼胶成本降低了2.6%,这与气密性增进剂SD1517中含有软化剂、碳素以及烃类树脂混合物有关,这些组分使胶料分散更均匀,气密层胶压延或挤出时的收缩率与过渡层一致,另外,气密性增进剂SD1517有增粘效果,使气密层与过渡层的粘合强度提高。

2.3.3 烷基苯酚二硫化物

提高胶料交联密度,增大硫化胶的致密性,可以使透气过程的活化能增大,气体难以透过,提高气密性。因此,配方设计时应适当调整硫化体系,提高硫化程度。姚志敏^[18]研究了以氯化丁基橡胶为主体材料的轮胎气密层胶,发现添加0.9份烷基苯酚二硫化物和15份轻质碳酸钙,并适当调整硫化体系,胶料的物理性能和硫化速度提高,加工工艺改善,生产成本降低。

3 结语

轮胎气密层、硫化胶囊、胶塞等气密性要求高的橡胶制品需求越来越大,应用也越来越广。影响胶料气密性的因素较多,如胶料配方、加工工艺、生产环境管理、新型原材料研发等。合理选择生胶、填料和其他配合剂可以改善胶料的气密性,同时降低生产成本。

参考文献:

- [1] 毕莲英. 提高无内胎轮胎的气密性[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(5): 36-38.
- [2] 赵小平, 史特钧, 王申生. 丁基橡胶与卤化丁基橡胶的结构性能及发展状况[J]. 安徽化工, 2008, 34(4): 8-13.
- [3] 应永华. 无内胎轮胎及其气密层[J]. 特种橡胶制品, 1987, 4(3): 59-65.
- [4] 刘路, 邹华, 周静. 橡胶型氯化聚乙烯在轮胎气密层胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 322-325.

- [5] 李中选,王铎,王忠,等. 氯化丁基橡胶的性能及其研究现状[J]. 陕西理工学院学报(自然科学版),2013,29(2):6-11.
- [6] 刘强,李宗继,赵建林. 改性聚磺化聚乙烯橡胶在载重汽车子午线轮胎气密层中的应用[J]. 橡胶科技市场,2012,10(5):21-23.
- [7] 高秋英,罗建刚,余萍,等. 改性聚磺化聚乙烯橡胶/丁苯橡胶在轿车子午线轮胎气密层中的并用研究[J]. 轮胎工业,2012,32(6):350-353.
- [8] 何兰珍,杨丹. 环氧天然橡胶的研究与应用[J]. 弹性体,2005,15(5):60-65.
- [9] 厉枝,宗成中. 不同维度纳米填料改性氯化聚乙烯橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2018,65(9):1070-1074.
- [10] 惠炳国,孙国杰,王振太,等. 改性补强填料YB-5在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业,2011,31(6):361-363.
- [11] 郑昆,顾培爽,王铁伟,等. 改性填料YB-5在全钢子午线轮胎气密层中的应用[J]. 橡胶科技,2013,11(10):29-31.
- [12] 李华峰,傅泉. 轻质炭黑AB325在子午线轮胎气密层中的应用[J]. 橡胶科技,2013,11(1):30-33.
- [13] 李华峰. 轻质炭黑AB770在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用[J]. 中国橡胶,2012,28(17):41-44.
- [14] 林浩,赵冬梅,程安之,等. 强威粉在轮胎气密层中的应用[J]. 橡胶科技,2013,11(3):24-27.
- [15] 张惠峰,冯予星,吴友平,等. SBR纳米复合材料的气密性[J]. 橡胶工业,2001,48(10):587-591.
- [16] 胡浩,方明,齐琳. 国产均匀剂在轮胎气密层中的应用研究[J]. 橡胶科技市场,2011,9(2):20-23.
- [17] 杨树田,赵后朋. 环保型气密性增进剂SD1517及无机填料在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 橡胶科技市场,2011,9(3):23-26.
- [18] 姚志敏. 烷基苯酚二硫化物在气密层中应用[J]. 轮胎工业,2005,25(5):280-282.

收稿日期:2018-12-10

Study on Raw Materials for Tire Inner Liner Compound

ZHANG Zhaohong, ZHOU Suhui, XING Lihua, ZHAO Guiying

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The airtightness of butyl rubber, halogenated butyl rubber, modified chlorosulfonated polyethylene rubber and epoxidized natural rubber was discussed, and the effects of rubber type, modified fillers and compounding additives on the airtightness of tire inner liner compound were analyzed. Appropriate selection of rubber, fillers and additives could effectively improve the airtightness of the compound and also reduce the production cost.

Key words: tire; inner liner; airtightness; rubber; modified filler; additive

上海期货交易所推动20号胶国际化进程

上海期货交易所第16届衍生品市场论坛橡胶论坛上透露,通过充分借鉴原油期货的交易模式、运营经验和配套政策,上海期货交易所将积极推动20号胶的国际化进程,使其成为第2个国际化品种。

原油期货上市后,20号胶作为特定期货品种的立项申请已于2018年6月获得中国证监会批复同意。上海期货交易所理事长姜岩表示,由于原油期货的制度和设计得到了境外投资者的认可,上海期货交易所即将推出的第2个国际化品种20号胶,也将采取原油期货的这种制度设计模式。

上海期货交易所副总经理滕家伟表示,20号

胶期货将以“国际平台、人民币计价”为上市模式,采用净价交易、保税交割的方案,全面引入境外交易者参与。在加快推进20号胶期货上市步伐的同时,上海期货交易所将做好天然橡胶标准仓单交易业务,丰富橡胶产业风险管理工具,促进天然橡胶期货市场与现货市场的深度融合。

20号胶是全球天然橡胶产业最主要、最具代表性的品种,也是轮胎产业的重要基础原料。开发20号胶期货,有利于构建全球天然橡胶市场的定价体系,也将为“走出去”的橡胶产业链企业提供价格风险管理工具,帮助企业锁定成本、守住利润。

(摘自《中国化工报》,2019-05-31)