



改性氯磺化聚乙烯橡胶 在轮胎气密层胶中的应用

梁永波,杨辉林,吴倩云,郭欢欢

(河南好友轮胎有限公司,河南 焦作 454450)

摘要:研究改性氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM)在全钢载重汽车子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明:使用 MCSM 部分代替溴化丁基橡胶(BIIR),胶料物理性能变化不大,气密性保持较好,与过渡层粘合性能良好,成品轮胎耐久性能达到企业标准,生产成本降低。

关键词:改性氯磺化聚乙烯橡胶;轮胎;气密层;气密性;耐久性能

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化和氯磺化反应制得的一种特种橡胶。相对分子质量一般在2万~3万之间,其气密性与卤化丁基橡胶相当,耐油性优于丁腈橡胶,并具有优异的耐老化与耐高温性能,与各类二烯烃橡胶均有优良的相容性。MCSM主要用于轮胎气密层胶及耐油、耐高温、耐天候老化等橡胶制品,用于轮胎气密层胶时可部分取代溴化丁基橡胶(BIIR),能显著改善胶料的加工性能,提高胶料的气密性。

本工作用 MCSM 部分代替 BIIR,研究其对全钢载重汽车子午线轮胎气密层胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),牌号 SMR20,马来西亚

产品;BIIR,牌号 2222,埃克森美孚公司产品;MCSM,台州市黄岩东海化工有限公司产品;炭黑 N660,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

1.2 仪器与设备

SXK-160 型开炼机,常州市东方华阳机械厂产品;F370 和 F270 型密炼机,大连冰山橡塑股份有限公司产品;600×600×6 型平板硫化机,江苏金坛市伟力橡塑机械厂产品;GT-TCS-2000 型电子拉力机,高铁检测仪器有限公司产品;MDR2000 型硫化仪和 MV2000 型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;401-A 型老化箱,江都市精科试验机械厂产品;RCD-II 型橡胶炭黑分散度测定仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.3 配方

采用全钢载重汽车子午线轮胎气密层胶配方

考察 MCSM 的性能。1[#] 配方为正常生产配方，2[#] 配方为添加 MCSM 的试验配方。

1[#] 配方：NR，20；BIIR，80；炭黑 N660，60；芳烃油，10；氧化锌 80，3.7；硬脂酸，2；不溶性硫黄 HD-OT20，0.63；促进剂 DM，1.5；其他，21。

2[#] 配方：NR，20；BIIR/MCSM，82.5；炭黑 N660，60；芳烃油，10；氧化锌 80，4.3；硬脂酸，2；硫黄，1；促进剂 DM，1.2；其他，21。

1.4 混炼工艺

小配合试验胶料在开炼机上混炼，加料顺序为：NR→BIIR/MCSM→小料→炭黑、芳烃油→硫化体系→下片。

大配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在 F370 型密炼机中进行，混炼时间 3.2 min，加料顺

序为：生胶、小料和炭黑→芳烃油→剩余小料→排胶；二段混炼在 F270 型密炼机中进行，混炼时间 2.7 min，加料顺序为：一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶。

1.5 性能测试

成品轮胎耐久性试验按照 Q/GF-JS104—2008 进行。气密性试验按照 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。胶料其他各项性能测试均按相应国家标准或企业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验胶料性能如表1所示。可以看出，

表 1 小配合试验胶料性能

项 目	1 [#] 配方				2 [#] 配方	
炭黑分散度	5.1				5.4	
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	49				42	
门尼焦烧时间 t_3 (127 ℃)/min	20.4				23.3	
硫化仪数据(151 ℃)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.3				1.2	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.8				6.0	
t_{10}/min	2.2				2.8	
t_{50}/min	7.6				8.9	
t_{90}/min	18.5				22.8	
硫化时间(151 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	58	59	59	60	62	62
100%定伸应力/MPa	1.6	1.5	1.6	1.7	1.6	1.7
300%定伸应力/MPa	4.2	4.2	4.1	4.3	4.3	4.2
拉伸强度/MPa	9.2	9.1	8.9	8.6	8.1	8.1
拉断伸长率/%	675	661	670	592	588	608
拉断永久变形/%	32	30	36	26	24	23
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	36				34	
热空气老化后(100 ℃×24 h)						
邵尔 A 型硬度/度	60				63	
100%定伸应力/MPa	1.8				2.0	
300%定伸应力/MPa	4.5				4.8	
拉伸强度/MPa	9.2				7.5	
拉断伸长率/%	638				522	
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	30				32	

与 1[#] 配方胶料相比,添加 MCSM 的 2[#] 配方胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 较长,说明其加工安全性更好,硫化速度稍慢。2[#] 配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度比 1[#] 配方胶料稍低,硬度略高,定伸应力相当,耐热氧老化性能稍差。

2.2 大配合试验

大配合试验胶料性能如表 2 所示。可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,添加 MCSM 的 2[#] 配方胶料的气密性与 1[#] 配方胶料相当。

大配合试验胶料通过挤出成型生产 11R22.5 规格轮胎的气密层胶,挤出机螺杆转速为 $16.9\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,生产线速度为 $11\text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。2[#] 配方胶料挤出温度约 $96\text{ }^{\circ}\text{C}$,1[#] 配方胶料挤出温度约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,可见 2[#] 配方胶料生热稍低。压延贴合过渡层与气密层黏合性能良好,无熟胶现象,胶料停放后表面光滑,能够满足工艺要求。

2.3 成品轮胎性能

使用 1[#] 配方胶料和 2[#] 配方胶料作为气密层胶生产 11R22.5 规格的全钢载重汽车子午线轮胎,2 种成品轮胎的耐久性能测试结果见表 3。

表 2 大配合试验胶料性能

项 目	1 [#] 配方			2 [#] 配方		
炭黑分散度	5.3			5.1		
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	49			43		
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	20.1			26.3		
硫化仪数据(151℃)						
M_L /(dN·m)	1.10			1.08		
M_H /(dN·m)	5.09			5.45		
t_{10} /min	2.5			2.9		
t_{50} /min	8.2			9.2		
t_{90} /min	20.7			23.0		
硫化时间(151℃)/min	20	30	40	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	57	58	58	60	61	62
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4	1.4	1.7	1.6	1.7
300%定伸应力/MPa	3.6	4.0	4.0	4.7	4.3	4.5
拉伸强度/MPa	10.5	10.3	10.6	9.4	9.7	10.3
拉断伸长率/%	717	699	707	624	650	667
拉断永久变形/%	24	26	26	26	20	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	34	33	31	31	30
气密性						
透气量×10 ⁴ /(cm ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	4.805			4.967		
透气系数×10 ¹³ /(cm ² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	1.040			1.063		
热空气老化后(100℃×24h)						
邵尔 A 型硬度/度	58			62		
100%定伸应力/MPa	1.6			1.8		
300%定伸应力/MPa	4.5			4.9		
拉伸强度/MPa	10.7			8.6		
拉断伸长率/%	674			537		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33			29		

表 3 成品轮胎耐久性能

项 目	1* 配方	2* 配方
充气压力/MPa	720	720
试验速度/(km·h ⁻¹)	70	70
累计行驶时间/min	81	80
试验结果	通过	通过

从表 3 可以看出,2 种成品轮胎的耐久性能相当,均达到企业标准要求。

2.4 成本

2* 配方胶料与 1* 配方胶料相比,每千克胶料

可节约成本约 1.2 元。按年产 60 万条轮胎计算,每年厂家可以节约生产成本约 193 万元。可见在气密层胶中应用 MCSM 有利于降低成本。

3 结论

在全钢载重汽车子午线轮胎气密层胶配方中使用 MCSM 部分替代价格昂贵的 BIIR,对胶料物理性能影响不大,过渡层与气密层粘合性能良好,成品轮胎耐久性能达到企业标准要求,同时还有利于降低成本。

市场信息

2010 年山东轮胎出口总货值

首次突破 50 亿美元

2010 年,山东检验检疫局检验轮胎出口总货值 50.85 亿美元,同比增长 47.87%。其中,出口美国轮胎货值 10.73 亿美元,同比增长 43.09%。出口量创历史新高,出口总货值首次突破 50 亿美元大关。山东是我国轮胎出口第一大省,轮胎出口量占全国出口总量的 40%,受金融危机特别是美国特保案影响,山东轮胎出口量曾一度大幅下滑。在政府职能部门的大力扶持帮助下,山东轮胎企业积极面对挑战,化危为机,实现逆势大幅增长。一是调整出口轮胎产品结构,避开特保案限制的轿车和轻型卡车轮胎,大力发展全钢载重汽

车子午线轮胎等非设限轮胎出口;二是调整市场结构,在巩固欧美传统出口市场的同时,扩大东南亚市场,大力开拓非洲、中东等新兴市场;三是加大技术研发力度,从中低档产品向中高档产品转移,开发出了高速、环保等高附加值轮胎,出口轮胎规格近 2000 个,子午线轮胎出口货值占轮胎出口总货值的 85% 以上;四是加强品牌建设,通过提升质量和品牌推介,山东省近 70% 的轮胎出口企业拥有自主品牌,自主品牌轮胎出口货值占轮胎出口总货值的 80% 以上,我国十大轮胎民族品牌有 5 个在山东。

俞晓宁

亚洲丁苯橡胶市场展开上攻行情

亚洲丁苯橡胶(SBR)现货价格上扬势头强劲,市场人士称 2011 年 1 月 SBR 价格已突破每吨 3000 美元大关。

据国际橡胶研究组织(IRSG)称,2011 年全球橡胶需求预计将达到 2550 万 t。2010 年中国汽车销售量超过 1800 万辆;印度汽车销售量达到 180 万辆,比 2009 年增长 31%。受亚洲尤其是中印两国汽车销售量强劲增长的刺激,天然橡胶和合成橡胶的需求量激增。

由于天然橡胶价格高涨,轮胎制造商们转而

使用 SBR,刺激了 SBR 市场需求的强劲增长。不过有分析人士认为,SBR 价格继续大幅上扬空间并不大,因为近期中国将有大约 25 万 t 的新增 SBR 产能投产。其中,杭州浙晨橡胶有限公司新建年产 5 万 t SBR 装置已经投产,位于天津和福建的 2 套新建 SBR 装置也计划在 2011 年上半年投产,合计年产能可为 20 万 t。而在 SBR 生产商们看好后市的同时,下游轮胎制造商们正在极力抵抗原料涨价,因为他们的盈利空间正在被不断蚕食。

阿枫