# 无内胎气门嘴胶料配方探讨

关德川[1] ,龚树源[2]
(1. 中国化学工业桂林工程公司 ,广西 桂林　541004 ;2. 江阴市城东橡塑金属制品厂 ,江苏 江阴　214421)

**摘要**:从生胶、硫化体系、防护体系和补强体系的选择以及炼胶工艺等方面对无内胎气门嘴胶料的配方进行探讨。经试验确定无内胎气门嘴胶料配方为:NR　65 ;EPDM　35 ;氧化锌　5 ;硬脂酸　1 ;炭黑　65 ;硫黄　2 ;促进剂　1.35 ;防老剂　2.5 ;松焦油　2。炼胶时先将 EPDM 与炭黑混炼制成母炼胶后再加入已塑炼的 NR 进行混炼 ,由此获得的硫化胶除具有较好的物理性能外 ,耐热老化和耐臭氧老化性能良好。试制的无内胎气门嘴成品技术指标全部达到最新的国家标准的要求。

**关键词**:无内胎轮胎 ;气门嘴 ;配方设计

**中图分类号**:TQ332.1+2 ;TQ333.4 ;TQ336.1+2　**文献标识码**:B　**文章编号**:1006-8171(2002)04-0195-04

随着国内高速公路网的逐步形成 ,汽车行驶速度等级逐步提高 ,汽车轮胎从有内胎型过渡到无内胎型 ,轮胎气门嘴亦发生相应变化。无内胎气门嘴的结构示意见图 1。

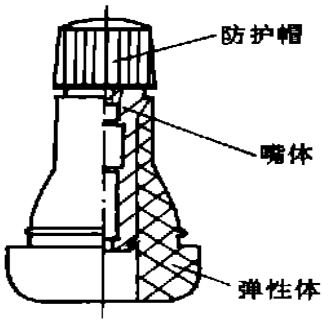


**图 1　无内胎气门嘴的结构示意**

为适应国内汽车工业的发展、参与国际市场竞争及提高汽车高速行驶的安全性 ,国家最新制定的无内胎气门嘴标准 GB 12836.1—1999 于 1999 年 5 月颁布 ,这对国内气门嘴生产厂家是一个严峻的挑战。

无内胎气门嘴分为胶料和嘴体金属杆两部分 ,嘴体金属杆材为黄铜 ,加工技术成熟。但目前国内对无内胎气门嘴胶料的研究较为滞后 ,尚处于探索阶段。

无内胎气门嘴胶料必须具备以下性能:

(1) 较高的强伸性能:保证制品的拉脱力大于 750 N。

(2) 足够的焦烧安全性:保证炼胶和下一步的操作能够安全进行。

(3) 良好的抗硫化返原性:保证硫化胶经高温试验后仍保持较好的性能。

(4) 与铜具有良好的粘合性:保证经剥离试验后 ,金属杆部分的覆胶量达到标准要求。

(5) 较低的玻璃化温度:保证制品具有很好的耐低温性 ,使车辆在低温下行驶无轮胎漏气现象。

(6) 优异的耐臭氧性能:保证胶料不产生龟裂 ,从而保证轮胎具有持久的密封性能。

为获得综合性能良好的胶料 ,制定合理配方最为关键。本研究从生胶、硫化体系、防护体系和补强体系的选择及炼胶工艺等方面对无内胎气门嘴胶料的配方进行探讨 ,具体情况如下。

## 1　实验

### 1.1　原材料

NR ,2# 烟胶片 ,马来西亚产品; EPDM ,ENB4095 型 ,中国石油吉林化工公司产品;胶粘剂 ,Chemlok 205 和 Chemlok 220 ,上海洛德化学有限公司产品;其它原材料均为常用原材料。

### 1.2　主要仪器和设备

50 t 平板硫化机 ,青岛机床厂产品; XK-160 型开炼机 ,上海橡胶机械厂产品;橡胶拉力试验

**作者简介**:关德川(1964-) ,男 ,广东开平人 ,中国化学工业桂林工程公司高级工程师 ,学士 ,主要从事橡胶制品配方、工艺的设计和研究工作。

机,上海化工机械四厂产品。

### 1.3 性能测试

胶料的性能按有关国家标准进行测试。成品性能按国家标准 GB 12836.1—1999 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生胶的选择

传统的无内胎气门嘴胶料是以 NR 为主体材料,生产配方为:NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;炭黑 65;硫黄 2;促进剂 0.8。该配方的主要缺点是硫化胶的耐臭氧老化性差,高温下的气密性稍差,产品性能达不到新国家标准的要求。

NR 具有高强度、高弹性、抗撕裂等性能及优良的加工工艺性,但耐老化,尤其是耐臭氧老化性差。EPDM 具有优异的耐臭氧和耐热氧老化性,但自身强度较低,胶料的加工工艺性差:炼胶时不易包辊,不易"吃"炭黑,配合剂易喷出,粘合性差,尤其在硫化时,胶料与金属的粘合性差。单纯使用 NR 或 EPDM 均难以使胶料的综合性能达到产品的技术要求。因此,本研究采用 NR 和 EPDM 并用。

NR 为不饱和橡胶,极易发生化学反应,而 EPDM 为饱和橡胶,由于这两种橡胶在不饱和度方面有较大的差别,使并用胶在微观上表现为多相体系。但实践表明,这两种橡胶并用是可行的[1],由于存在大量的填充剂和配合剂,通过混炼,可使并用胶的胶相结构趋于细小,再通过硫化,不但在同一胶相内形成交联,在不同的胶相间也产生交联,并用胶不会在贮存或使用过程中重新回到多相形态。因此,并用胶的共交联作用可使化学成分上的不相容性(热力学不相容性)转变为力学性能上的相容性。

NR/ EPDM 不同并用比对并用胶性能的影响见表 1。

**表 1 NR/ EPDM 不同并用比对并用胶性能的影响**

| 项 目 | NR/ EPDM 并用比 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100/ 0 | 80/ 20 | 70/ 30 | 60/ 40 | 50/ 50 | 30/ 70 |
| 邵尔 A 型硬度/ 度 | 70 | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 |
| 300 %定伸应力/ MPa | 13.2 | 11.0 | 10.9 | 8.3 | 7.5 | 7.3 |
| 拉伸强度/ MPa | 21.3 | 15.6 | 14.3 | 11.5 | 9.4 | 8.1 |
| 扯断伸长率/ % | 560 | 406 | 396 | 376 | 364 | 324 |
| 扯断永久变形/ % | 18 | 16 | 20 | 18 | 18 | 18 |

注:试验配方:NR/ EPDM(并用比不同) 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;炭黑 60;硫黄 2;促进剂 1.2;防老剂 2.5。硫化条件:155 ℃×10 min。

**表 2 NR/ EPDM 并用胶的耐臭氧老化试验结果**

| 项 目 | NR/ EPDM 并用比 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 80/ 20 | 75/ 25 | 70/ 30 | 65/ 35 | 60/ 40 | 55/ 45 |
| 曝露时间/ h | | | | | | |
| 2.5 | E,2 | D,2 | — | — | A,1 | A,1 |
| 5 | E,2 | D,2 | C,2 | — | A,1 | A,1 |
| 10 | E,3 | D,3 | C,2 | B,2 | A,1 | A,1 |
| 25 | E,3 | E,4 | D,4 | A,1 | A,1 | A,1 |
| 50 | — | — | — | B,6 | A,1 | A,1 |
| 100 | — | — | — | A,1 | A,1 | A,1 |
| 150 | — | — | — | A,1 | A,1 | A,1 |
| 200 | — | — | — | A,1 | A,1 | A,1 |

注:试验配方:NR/ EPDM(并用比不同) 100;氧化锌 5;硬脂酸 1;高耐磨炭黑 50;硫黄 1.5;促进剂 TS/ M 1.2。硫化条件同表 1。试验条件:臭氧质量分数 50 $\times 10^{-8}$,拉伸率 20 %,温度 50 ℃。裂纹数量:A—无;B—几个;C—较少;D—较多;E—很多。裂纹程度:1—无;2—肉眼可见;3—较明显可见;4—小裂纹(1 mm 以下);5—中裂纹(1～3 mm);6—大裂纹(3 mm 以上)。

从表 1 可以看出,NR/ EPDM 并用比不同,硫化胶的性能差别很大,随着 EPDM 用量的增大,硫化胶的各项物理性能劣化,其中拉伸强度下降幅度较大。NR/ EPDM 并用胶的耐臭氧性能见表 2[2]。

从表 1 和 2 可以看出,EPDM 用量越大,耐臭氧老化效果越好,当EPDM用量达40份时,硫化胶就具有很好的耐臭氧性,但此时硫化胶的拉伸强度较低,无法满足产品的技术要求。因此,选择 EPDM 用量为 35 份,使硫化胶具有较好的耐臭氧老化性,且胶料强度也基本上能达到产品要求。

### 2.2 硫化体系的选择

选用硫黄为硫化剂,且用量较小,而促进剂用量较大,这样硫化时形成的交联键以低硫键为主,提高了硫化胶的抗硫化返原性。

因 EPDM 的饱和度较 NR 高得多,其硫化速度比 NR 慢得多,因此,应选择一种在 EPDM 中硫化较快,而在 NR 中不会过硫的促进剂。次磺酰胺类促进剂可以满足这种要求,因此,选择其为主促进剂。为加快硫化速度,可加入少量的促进剂 TMTD 作为助促进剂。该体系的特点是胶料有较好的硫化平坦性,硫化速度快,加工安全性

高,硫化胶性能好。

### 2.3　补强填充体系的选择

补强填充体系对胶料的加工工艺性能和硫化胶的物理性能及动态性能具有决定性的影响。对于 EPDM,补强填充体系能使胶料的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能同时获得显著提高。根据产品技术指标,选择目前市场上广泛使用的补强效果及工艺性能均较好的高耐磨炭黑或半补强炭黑作为补强填充剂。

### 2.4　防护体系的选择

新的国家标准对气门嘴胶料耐热和耐臭氧老化性能的要求非常高,仅靠并用胶自身的特性无法满足要求。因此,应选择耐热和耐臭氧型防老剂。对苯二胺类防老剂具有很好的耐臭氧老化效能,同时也是抗氧剂。采用 2～3 种防老剂并用可使 NR/ EPDM 并用胶获得较好的防护效果。

### 2.5　加工助剂的选择

在胶料中加入少许松焦油,可提高胶料的自粘性,改善胶料的包辊性,增进与炭黑混炼的均匀性,使硫化胶变得柔软,降低气门嘴弹性体的拉入力,从而可使装配容易进行。

### 2.6　混炼工艺

NR 和 EPDM 并用时,填充剂在两橡胶相中的分配不均匀。不饱和度越低、极性越小的橡胶对炭黑的亲和力越小。大多数炭黑倾向于分布在不饱和度较高的 NR 中,从而造成并用胶物理性能下降。NR 为自补强性橡胶,即使没有炭黑补强也具有很高的拉抻强度,而 EPDM 本身的强度很低,只有经过炭黑的补强才能发挥其效能。为使并用胶具有良好的物理性能,较好的解决办法是增大 EPDM 中炭黑的浓度,具体混炼时的加料顺序应为:EPDM 塑炼 →炭黑(总量的 2/ 3) →NR (已塑炼) →氧化锌、硬脂酸、防老剂 →剩余炭黑 → 硫黄、促进剂。而常规混炼的加料顺序为:NR 和 EPDM 分别塑炼、合炼 →氧化剂、硬脂酸、防老剂 →炭黑 →硫黄、促进剂。采用这两种方法制成的硫化胶的性能对比见表 3。

由表 3 可见,采用新混炼方法后,并用硫化胶的物理性能显著提高,其中拉伸强度最为显著。

表 3　两种混炼方法硫化胶的物理性能对比

| 项　　目 | 新混炼方法 | 常规混炼方法 |
|---|---|---|
| 邵尔 A 型硬度/ 度 | 67 | 66 |
| 300 %定伸应力/ MPa | 12.1 | 11.5 |
| 拉伸强度/ MPa | 16.5 | 14.3 |
| 扯断伸长率/ % | 410 | 426 |

注:试验配方:NR　70;EPDM　30;氧化锌　5;硬脂酸　1;高耐磨炭黑　50;硫黄　2;促进剂 CZ　1。硫化条件同表 1。

### 2.7　与金属的粘合性

传统的间甲白粘合体系的最大缺点是胶料的老化性能差,高温下胶料与金属的粘合强度下降。在使用 EPDM 后,胶料与金属的粘合强度下降,难以保证金属部分的覆胶量。使用胶粘剂 Chemlok 可很好地解决这一问题。

根据以上试验结果,从胶料的强伸性能、硬度、耐热氧老化和耐臭氧老化等方面综合考虑,确定最终配方为:NR　65;EPDM　35;氧化锌　5;硬脂酸　1;炭黑　65;硫黄　2;促进剂　1.35;防老剂　2.5;松焦油　2。硫化条件为 155 ℃×10 min。此配方硫化胶的物理性能为:邵尔 A 型硬度　70 度;300 %定伸应力　10.9 MPa;拉伸强度　13.2 MPa;扯断伸长率　376 %;扯断永久变形　18 %。

### 2.8　成品试制工艺及其性能

#### 2.8.1　试制工艺

成品的试制工艺为:

(1) 嘴体金属杆的处理:用热水配制质量分数为 0.05 的专用清洗剂溶液,将嘴体金属杆置入其中浸泡 15 min,取出后用清水冲洗干净,置入烘箱中,在(65 ±5) ℃温度下烘 30 min。

(2) 在嘴体金属杆的覆胶部分喷涂胶粘剂 Chemlok 205,烘干后再喷涂一层胶粘剂 Chemlok 220,再烘干。

(3) 将气门嘴装入模腔内,装胶、合模硫化(硫化条件为 160 ℃×10 min),硫化后开模即得产品。

#### 2.8.2　成品性能

无内胎气门嘴成品性能试验结果见表 4。

## 3　结语

利用经过优选的无内胎气门嘴胶料配方:NR　65;EPDM　35;氧化锌　5;硬脂酸　1;炭黑　65;硫黄　2;促进剂　1.35;防老剂　2.5;松焦油　2,采用适宜的炼胶工艺和硫化条件(155 ℃×

表 4 成品性能试验结果

| 项 目 | 成品性能 | 国家标准 |
|---|---|---|
| 邵尔 A 型硬度/度 | | |
| 常温 | 72 | 70 ±5 |
| 100 ℃×48 h 处理后 | < 80 | < 80 |
| - 40 ℃×144 h 处理后 | < 90 | < 90 |
| 拉入力/ N | 410 | 250～600 |
| 拉脱力/ N | 820 | > 750 |
| 剥离后嘴体金属杆的 | | |
| 覆胶率/ % | > 90 | ≥90 |

注:在 100 ℃×48 h 和 - 40 ℃×144 h 及工作压力条件下,嘴体与轮辋的密封性试验显示无漏气现象。在温度为(40 ±2)℃、相对湿度为 50 % ±10 %、臭氧质量分数为(50 ±5) ×10 - 8 条件下,经 72 h 的试验,胶料表面无龟裂现象。

10 min),所得硫化胶除具有较好的物理性能外,耐热老化和臭氧老化性能良好。利用该配方试制的无内胎气门嘴经国家橡机监测中心气门嘴芯检验室检验,技术指标全部达到最新的国家标准要求。

**参考文献**:

[1] 邓本诚. 橡胶并用与橡塑共混技术[M]. 北京:北京化学工业出版社,1998. 65-71.

[2] 河冈丰. 橡胶配方手册 Ⅵ三元乙丙橡胶(EPDM)[M]. 北京:化工部橡胶工业科技情报中心站,1992. 402.

**收稿日期**:2001-10-03

## Formulation of valve compound for tubeless tire

*GUAN De-chuan*[1], *GONG Shu-yuan*[2]

(1. China Chemical Industry Guilin Engineering Company, Guilin 541004, China; 2. Jiangyin Chengdong Rubber/ Plastics/ Metal Goods Factory, Jiangyin 214421, China)

**Abstract**: The formulation of the valve compound for tubeless tire was investigated in terms of polymers, curing systems, antioxidants and reinforcing agents as well as mixing technology. A test compound was developed, which consisted of NR 65; EPDM 35; zinc oxide 5; stearic acid 1; carbon black 65; sulfur 2; accelerator 1.35; antioxidant 2.5; pine tar oil 2. The EPDM/ black masterbatch was premixed before NR was added. The obtained vulcanizate possessed either better physical properties or good thermal aging and ozone aging properties. The finished valve for tubeless tire made of test compound met the requirments in the latest relevant national standard.

**Key words**: tubeless tire; valve; formulation

## 成山出口创汇突破 3 000 万美元大关

**中图分类号**:TQ336.1 **文献标识码**:D

山东成山轮胎股份有限公司针对全球经济一体化发展趋势,适时调整产品营销战略,扩大国际市场份额,收到了良好效果。2001 年出口轮胎 105 万套,创汇 3 143 万美元,出口量比去年增长了 20.3 %。

去年年初,公司适时调整了产品营销战略。①派出工程技术人员和市场营销人员考察国际市场。这些人员根据考察结果及时开发生产出不同档次、花纹、款式、性能和装饰包装色泽的新型轮胎,产品投放国际市场后,销售情况很好。②坚持将不断提高产品质量和工作质量作为战略重点,围绕"以质取胜",坚定不移地走质量效益型的发展道路。成山轮胎已有 20 年的出口历史,出口量累计达到 900 多万套,创汇近 3 亿美元,未发生一起质量索赔事故,为国家和企业赢得了较高的国际声誉。③建立完善、热情、周到的服务体系。公司通过建立学习型组织,及时更新了服务观念,在不断提高公司和产品的知名度、信誉度的同时,还在提高美誉度方面下功夫,树立现代营销服务观念,构成了产品开发、制造、售前、售中、回访服务链,使用户享受到周到、热情、优质的服务,扩大了成山轮胎的国际市场份额。

(山东成山轮胎股份有限公司 董兆清供稿)