

均匀剂H40MSF在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用

丁海楠, 熊瑶, 赵菲, 王洋

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究均匀剂H40MSF在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用。结果表明: 在气密层胶中以均匀剂H40MSF等量替代均匀剂A, 胶料的门尼粘度、硫化特性和炭黑分散性基本一致, 硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐老化性能提高, 气体渗透性能更优, 成品轮胎的高速性能相当, 生产成本降低。

关键词: 均匀剂; 全钢载重子午线轮胎; 气密层; 气密性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2016)12-0725-05

均匀剂作为一种重要的橡胶加工助剂, 可在不影响胶料硫化特性和物理性能的前提下, 促进两种溶解度参数或粘度相差较大的弹性体快速均匀的混合, 从而提高均匀性, 稳定相态结构, 并具有增塑、增粘和润滑的功效, 可显著提高共混料的加工性能, 节约能耗^[1-2]。均匀剂为相对分子质量较高的增塑剂的同系物, 由不同极性的低相对分子质量聚合树脂混合而成, 其相容作用或表面活化作用可以缩小聚合物共混体中相的尺寸。均匀剂在多种胶料中可以改善高聚物相的分布, 并减小各批料之间的质量差异。目前均匀剂主要用于气密层胶、胎圈耐磨胶和胎面胶中, 其中在轮胎气密层胶中的应用最为广泛^[3-4]。

国产均匀剂H40MSF是由脂肪烃、环烷烃和芳香烃等活性成分组成的混合物^[5], 较进口同类产品价格低, 多用于轮胎气密层中。本工作主要研究国产均匀剂H40MSF等量替代进口同类产品(均匀剂A)在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; 溴化丁基橡胶(BIIR), 德国朗盛公司产品; 炭黑N660, 美国卡博特公司产品; 环保芳烃油, 德国汉圣公司

产品; 氧化锌(ZnO-80), 莱茵化学(青岛)有限公司产品; 均匀剂H40MSF, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 均匀剂A, 进口产品。

1.2 配方

生产配方: NR 10, BIIR 79, 氯磺化聚乙烯橡胶(MCSM) 11, 炭黑N660 45, 炭黑NM360 35, 氧化锌 3.7, 硬脂酸 2, 碳酸钙 10, 环保芳烃油 4, 均匀剂A 12, 辛基酚醛树脂 6, 普通硫黄 0.5, 促进剂DM 1.5, 其他 8.75。

试验配方中加入12份均匀剂H40MSF等量替代均匀剂A, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

GK400N型和GK255N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; XKR-150型开炼机, 广东湛江机械厂产品; 1.0MN蒸汽平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MDR2000E型硫化仪、MV2000型门尼粘度计和T2000型拉力试验机, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7012-D型DIN磨耗试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; 回弹性测试仪, 意大利Gibitre公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺, 一段混炼在X(S)M-1.5型密炼机中进行, 转子转速为50 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶(包含MCSM)→碳酸钙、炭黑、硬脂酸、均匀剂→环保油→排胶(温度低于130

作者简介: 丁海楠(1990—), 男, 山东青岛人, 青岛双星轮胎工业有限公司助理工程师, 学士, 主要从事轮胎设计与研究工作。

℃);二段混炼在XKR-150型开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶、氧化锌、促进剂DM、硫黄→排胶(温度低于100℃)。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼工艺,一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $36 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶→碳酸钙、炭黑、硬脂酸、均匀剂→环保油→排胶(温度低于130℃);二段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为 $29 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶→排胶(温度低于130℃);三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为 $23 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶、氧化锌、促进剂、硫黄→排胶(温度低于110℃),各段混炼胶的停放时间均不少于4h。

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

均匀剂H40MSF的理化分析结果如表1所示。

表1 均匀剂H40MSF的理化分析结果

项 目	实测值	企业标准
外观	黑褐色粉粒	黑褐色
环球软化点/℃	99	95~105
加热减量(65℃)/%	0.1	≤0.5
灰分质量分数	0.005	≤0.02
18种多环芳香烃含量 ¹⁾ / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	5.6	—
红外光谱与标样相似比/%	98.62	—

注:1)经检测18种多环芳香烃中萘(NAP)和非(PHE)的含量分别为5.0和0.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其余组分均未检出。

从表1可以看出,均匀剂H40MSF的各项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2—4所示。

门尼粘度和 M_L 可以反映胶料的加工性能,门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 可以反映胶料的加工安全性和硫化特性。从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度相同,表明均匀剂H40MSF对胶料的加工性能无不良影响;试验配方胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 变化不大,表明其同样具有良好的加工安全性和硫化速度;试

表2 小配合试验胶料的硫化特性与炭黑分散度

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	57	57
门尼焦烧时间(127℃)/min	12.18	11.52
硫化仪数据(160℃)		
M_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	1.43	1.47
M_H /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	6.63	6.64
t_5 /min	1.51	1.49
t_{10} /min	3.15	3.11
t_{30} /min	8.21	8.04
t_{50} /min	13.26	12.53
t_{60} /min	15.52	15.09
t_{90} /min	26.07	25.36
t_{100} /min	57.55	57.33
t_{s1} /min	5.39	5.28
t_{s2} /min	10.34	10.10
硫化速率指数	4.36	4.49
炭黑分散度		
X	5.4	5.3
Y	9.0	8.9

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方		
硫化时间(151℃)/ min	20	30	40	20	30	40
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.193			1.195		
邵尔A型硬度/度	67	68	67	67	68	69
25%定伸应力/MPa	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
50%定伸应力/MPa	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0
100%定伸应力/MPa	1.3	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5
300%定伸应力/MPa	2.4	2.7	2.7	2.5	2.7	2.7
拉伸强度/MPa	6.2	6.4	6.2	5.9	6.0	5.8
拉断伸长率/%	772	723	709	732	709	695
拉断永久变形/%	44	40	40	36	36	36
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	26			25		
回弹值/%	9			9		
100℃×48h老化后						
邵尔A型硬度/度	73			72		
25%定伸应力/MPa	0.8			0.9		
50%定伸应力/MPa	1.1			1.2		
100%定伸应力/MPa	1.7			1.8		
300%定伸应力/MPa	3.1			3.1		
拉伸强度/MPa	5.5			5.1		
拉断伸长率/%	621			604		
拉断永久变形/%	28			28		
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	24			24		
回弹值/%	9			9		

验配方胶料的硫化平坦性较好,在60min的硫化时间内无返原现象;炭黑分散仪测试数据表明,均匀剂H40MSF的加入对炭黑的分散性无不良影响,与生产配方胶料基本一致。

表4 小配合试验胶料的气体渗透性能

项 目	试验配方	生产配方
透气量 $\times 10^4/[\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}]$	5.58	6.69
透气系数 $\times 10^{13}/[\text{m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}]$	1.32	1.63

从表3可以看出,在硫化时间分别为20,30和40 min的条件下,试验配方胶料的硬度和定伸应力与生产配方胶料基本一致,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度略优于生产配方胶料,老化后试验配方胶料的拉伸强度和拉伸伸长率略高于生产配方胶料。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的透气量和透气系数均较低,气体渗透性能更优。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表5—7所示。

表5 大配合试验胶料的硫化特性与炭黑分散度

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	61	59
门尼焦烧时间(127 °C)/min	10.27	10.59
硫化仪数据(160 °C)		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.55	1.53
$M_{10}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.05	6.94
t_5/min	1.47	1.43
t_{10}/min	2.56	2.54
t_{30}/min	7.54	7.42
t_{50}/min	12.55	13.03
t_{60}/min	15.16	15.38
t_{90}/min	25.11	25.38
t_{100}/min	50.28	46.24
t_{s1}/min	4.58	4.43
t_{s2}/min	9.33	9.32
硫化速率指数	4.43	4.38
炭黑分散度		
X	5.5	5.3
Y	9.5	9.5

从表5可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度基本一致,表明均匀剂H40MSF对胶料的加工性能无不良影响;试验配方胶料的门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 变化不大,表明其同样具有良好的加工安全性和硫化速度。

从表6可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的硬度和定伸应力基本一致,拉伸强度和拉伸伸长率略优,老化后试验配方胶料的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度均略高。

从表7可以看出,与生产配方胶料相比,试验

表6 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方		
硫化时间(151 °C)/min	20	30	40	20	30	40
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.195			1.195		
邵尔A型硬度/度	68	69	69	68	68	69
25%定伸应力/MPa	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
50%定伸应力/MPa	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4	1.5	1.3	1.4	1.5
300%定伸应力/MPa	2.5	2.7	2.8	2.4	2.6	2.7
拉伸强度/MPa	6.0	6.1	6.1	6.0	5.6	5.6
拉伸伸长率/%	757	711	669	702	701	699
拉伸永久变形/%	40	36	36	40	40	36
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	24			24		
回弹值/%	9			9		
100 °C \times 48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	73			72		
25%定伸应力/MPa	0.8			0.8		
50%定伸应力/MPa	1.2			1.2		
100%定伸应力/MPa	1.8			1.8		
300%定伸应力/MPa	3.2			3.3		
拉伸强度/MPa	5.4			5.2		
拉伸伸长率/%	605			578		
拉伸永久变形/%	32			28		
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	24			23		
回弹值/%	9			8		

表7 大配合试验胶料的气体渗透性能

项 目	试验配方	生产配方
透气量 $\times 10^4/[\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}]$	5.56	6.67
透气系数 $\times 10^{13}/[\text{m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}]$	1.296	1.525

配方胶料的透气量和透气系数均较低,气体渗透性能更优。

2.4 成品试验

为进一步验证均匀剂H40MSF在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用效果,又进行了成品试验,试验结果如表8—10所示。

从表8—10可以看出,成品胶料的性能测试结果与小配合和大配合试验结果基本一致。

高速机床试验是按企业标准执行,在单胎最大负荷和标准气压下,以 $55 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度起步,每120 min提升一个速度等级。试验结果表明,试验配方轮胎和生产配方轮胎的高速性能分别达到 $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1} \times 47 \text{ min}$ 和 $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1} \times 39 \text{ min}$ 。可以看出,试验配方轮胎的高速性能与生产配方轮胎基本一致。这说明均匀剂H40MSF完全可以替代同类进口产品用于生产全钢载重子午线轮胎,而且还可以降低生产成本。

表8 成品胶料的硫化特性与炭黑分散度

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	59	59
门尼焦烧时间(127℃)/min	11.63	10.67
硫化仪数据(160℃)		
M_L /(dN·m)	1.60	1.55
M_H /(dN·m)	6.89	6.84
t_5 /min	1.48	1.47
t_{10} /min	2.55	2.52
t_{30} /min	7.52	7.49
t_{50} /min	13.14	13.01
t_{60} /min	15.45	15.29
t_{90} /min	26.49	25.43
t_{100} /min	55.03	49.27
t_{s1} /min	5.04	5.00
t_{s2} /min	9.59	9.54
硫化速率指数	4.18	4.36
炭黑分散度		
X	5.1	4.9
Y	9.2	9.1

3 结论

(1) 均匀剂H40MSF的各项理化性能均满足企业标准要求。

(2) 在全钢载重子午线轮胎气密层胶中以均匀剂H40MSF等量替代均匀剂A,胶料的门尼焦烧时间和硫化特性基本一致,对加工安全性无不良影响;硫化胶的硬度和定伸应力变化不大,拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和耐老化性能有所提高,胶料的气体渗透性能较优。均匀剂H40MSF完全可以替代进口同类产品,具有较大的价格优势。

(3) 试验配方轮胎的高速性能与生产配方轮胎基本一致,可以满足成品轮胎的性能要求。

参考文献:

[1] 廉洁,赵素合,白国春.均匀剂作用机理的研究[J].橡胶工业,

表9 成品硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方		
硫化时间(151℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.195			1.197		
邵尔A型硬度/度	69	70	70	70	71	70
25%定伸应力/MPa	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
50%定伸应力/MPa	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
100%定伸应力/MPa	1.3	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5
300%定伸应力/MPa	2.9	2.9	2.9	2.5	2.8	2.8
拉伸强度/MPa	6.1	6.5	6.4	5.8	6.1	6.1
拉断伸长率/%	749	712	676	744	693	682
拉断永久变形/%	48	40	36	44	40	36
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25			25		
回弹值/%	9			9		
100℃×48h老化后						
邵尔A型硬度/度	72			73		
25%定伸应力/MPa	1.0			1.1		
50%定伸应力/MPa	1.3			1.4		
100%定伸应力/MPa	2.0			2.1		
300%定伸应力/MPa	3.6			3.6		
拉伸强度/MPa	6.0			5.7		
拉断伸长率/%	610			589		
拉断永久变形/%	28			28		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25			25		
回弹值/%	8			8		

表10 成品胶料的气体渗透性能

项 目	试验配方	生产配方
透气量×10 ⁴ /[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	5.610	6.584
透气系数×10 ¹³ /[m ² ·(Pa·s) ⁻¹]	1.316	1.635

1998,45(4):205-208.

[2] 刘桂龙.均匀增粘剂在BIIR和CIIR/NR中的应用研究[D].广州:华南理工大学,2010.

[3] 张正国.改性石油树脂的合成及其在共混橡胶中作均匀剂的应用研究[D].长沙:中南大学,2005.

[4] 王京通,张新军.橡胶助剂在合成橡胶中的应用概况[J].橡胶科技,2015,13(3):11-14.

[5] 王才朋,马德龙,袁明哲,等.均匀剂H40MSF在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用[J].橡胶科技,2015,13(11):33-36.

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Application of Homogenizing Agent H40MSF in Inner Liner of Truck and Bus Radial Tire

DING Hainan, XIONG Yao, ZHAO Fei, WANG Yang

(Qingdao Double Star Tire Industry Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of homogenizing agent H40MSF in the inner liner of truck and bus radial tire

was investigated. The results showed that, by using same weight of H40MSF to replace homogenizing agent A in the inner liner compound, the Mooney viscosity, curing characteristics and carbon black dispersion of the compound changed little, the tensile strength, tear strength and ageing resistance were improved, and gas barrier property was better, high speed performance of the finished tire was similar, and the production cost was reduced.

Key words: homogenizing agent; truck and bus radial tire; inner liner; air tightness

大陆完成两项收购

中图分类号: TQ336.1+6; F27 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年10月4日报道:

大陆集团正在收购Hoosier赛车轮胎公司,同时收购了Zonar Systems公司81%的股份,这是一家车队管理公司。

大陆声称两项交易的财务条款尚未披露。

在过去的7年里,总部位于印第安纳州Lakeville的Hoosier赛车轮胎公司与大陆合作了几个技术和赛车运动项目。该收购于2016年10月3日完成。

大陆轮胎的执行董事会成员Nikolai Setzer说:“这次收购是执行我们2025年长期增长战略愿景而产生的,具有战略规划和系统实现技术进步的特征。收购Hoosier赛车轮胎公司带来令人兴奋的新产品组合,将支持我们的成长战略,特别是在超高性能的细分市场。”

大陆轮胎美洲有限责任公司首席执行官Jochen Etzel说:“Hoosier的管理团队已经建立了令人印象深刻的业务。我们相信Hoosier轮胎将继续强劲增长,我们期待通过知识的互补和广泛的合作支持进一步发展。Hoosier的管理团队将继续运行赛车轮胎业务,我们致力于员工以及Hoosier经营团队。我们期待着未来共同努力促进发展。”

大陆表示, Hoosier赛车轮胎公司成立于1957年,拥有丰富的技术产品知识及品质制造、卓越服务和持续运营的能力。该公司为世界各地的大多数赛车比赛提供轮胎,雇员近500人。

Hoosier的总裁兼首席执行官Joyce Newton说:“大陆和Hoosier在持续增长和卓越销售方面

拥有相同的愿景。Hoosier有很好的品牌知名度、高绩效的团队以及已经建立的客户关系和大的产品阵容。这次收购将为Hoosier发展提供一个更强大、更可持续的组织机构。”

大陆也获得了智能车队管理技术提供商——Zonar的多数股权。大陆拥有超过多数的所有权,约81%,而戴姆勒卡车北美有限责任公司保留少数股权,约19%。该合同于2016年9月23日签署,并已获得所需的Zonar股东的投票,但仍然等待美国联邦贸易委员会和美国司法部的最终批准。该股票收购预计将于2016年第4季度中期完成。

Zonar的总部设在西雅图,是一个技术解决方案供应商,向北美公共和私人商业车队提供一系列的管理。该公司拥有员工300多人。

大陆说:“两家企业将结合各自的优势互补,成为该领域的主要供应商,并进一步扩大两家公司的产品组合,为市场提供额外的智能车队解决方案。”

内务部主席兼大陆执行董事会成员Helmut Matschi说:“通过这一举措,我们进一步扩大了我们的产品组合以及在移动服务领域的专业知识,并通过投资美国的车队管理供应商促进区域平衡,使我们能够获得一个广泛的客户群和现有的销售渠道。”

Zonar总裁Ian McKerlich说:“Zonar历史上进入一个新篇章令人振奋,依托一个受人尊敬的全球品牌,我们认识到需要作为一个灵活的、创新的、以客户为中心的公司服务于市场,这是我们在过去的15年里一直坚持的。客户将获得所期待的Zonar相同的富有成效的伙伴关系和创新,以及来自大陆的强大的技术资源和能力。”

(赵敏摘译 吴秀兰校)