

强威粉在轮胎气密层胶中的应用

林 浩,赵冬梅,程安仁,周之群

(北京首创轮胎有限责任公司,北京 100240)

摘要:探讨强威粉替代活性碳酸钙在轮胎气密层胶中的应用。结果表明,气密层胶采用强威粉等量替代活性碳酸钙作补强填充剂,并增大天然橡胶/氯化丁基橡胶并用比,胶料的耐气透性能、耐屈挠疲劳性能和耐老化性能提高,成品轮胎的气密性改善。

关键词:强威粉;活性碳酸钙;轮胎;气密层胶;气密性

轮胎气密层的主要功能是防止轮胎的气压空气泄漏。气密层胶的特点是耐气透性能、耐屈挠疲劳性能、耐老化性能和与胎体的黏合性能好^[1]。研究表明^[2],随着气密层气密性的提高,轮胎的耐久性能明显改善,提高气密层的气密性是延长轮胎使用寿命的有效途径之一。

近年来,卤化丁基橡胶(XIIR)气密层胶的配方设计进展不大,部分原因可能是气密层胶的性能要求较苛刻,配方变化时性能难以达到平衡,如气密层胶的 300%定伸应力稍有增大,就会导致其耐屈挠疲劳龟裂性能下降,轮胎的耐久性能变差^[3]。本工作采用具有层状纳米结构的强威粉替代活性碳酸钙作补强填充剂,以提高轮胎气密层胶的气密性。

1 实验

1.1 原材料

强威粉,牌号 TNK,由天然原矿石经粉碎、水洗、研磨、化学分解、活化处理、烘干、分级、除杂质等工艺精制而成,为片状硅酸盐补强填充剂(如图 1 所示);活性碳酸钙,上海麒麟化工有限公司产品。氯化丁基橡胶(CIIR),牌号 Exxon Chloro-Butyl 1068,美国埃克森公司产品。天然橡胶(NR),牌号 SCR5,云南农垦集团产品。炭黑 N660,沙河市炭黑厂产品。其它原材料均为橡胶



图 1 强威粉的电镜照片

工业常用原材料。

1.2 配方

生产配方:生胶(CIIR/NR),100;炭黑 N660,55;活性碳酸钙,40;硬脂酸,2;防老剂,0.5;硫化剂和促进剂,5.7;增塑剂,12.5;其他,4。

试验配方:除用强威粉等量替代生产配方的活性碳酸钙,同时将 CIIR 用量减小 5 份、天然橡胶用量增大 5 份外,其余同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

1.57 L 密炼机和 F270 型密炼机,英国本伯里公司产品; $\phi 150\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机,广东省湛江机械厂产品;QLB-Q450 型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MV2000 型门尼黏度仪和 MDR2000 型硫化仪,美国孟山都公司产品;XQ-250 型拉力机,江苏省江都真武橡胶机械厂产

品;YS-25-II 型压缩疲劳试验机,上海化工机械四厂产品。

1.4 胶料混炼工艺

(1)小配合试验。小配合试验胶料的一段混炼在 1.57 L 密炼机(转子转速 $115\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力 0.35 MPa)中进行,混炼工艺为:生胶→炭黑、活性碳酸钙或强威粉和小料→清扫→排胶($145\text{ }^{\circ}\text{C}$)。一段混炼胶停放 16 h 后进行二段混炼。二段混炼在开炼机(辊速比 1:1.4)上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫化剂和促进剂→下片。

(2)大配合试验。大配合试验胶料的一段混炼在 F270 型密炼机(转子转速 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力 0.6 MPa)中进行,混炼工艺为:生胶→炭黑、活性碳酸钙或强威粉和小料→软化剂→清扫→排胶($155\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼在 F270 型密炼机(转子转速 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,压砣压力 0.6 MPa)中进行,混炼工艺为:一段混炼胶、硫化剂和促进剂→排胶($105\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

门尼黏度按 ASTM D 1646 测试;硫化特性按 ASTM D 2084 测试;硫化胶性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 强威粉的理化性能

强威粉的理化性能见表 1。

表 1 强威粉的理化性能

项 目	企业指标
片层平均直径/nm	300~500
片层平均厚度/nm	20~50
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	32
白度/%	72~78
pH 值	9.5~10.5
吸油值/[$\text{mL}\cdot(100\text{ g})^{-1}$]	45±5
水分含量/%	≤1.5
灼烧减量/%	0.16
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2.50

从表 1 可以看出:强威粉的厚度尺寸为纳米级;pH 值较大,可能会影响胶料硫化速度;比表面积和吸油值不大;密度与生产用活性碳酸钙相当。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表 2。

表 2 小配合试验结果

项 目	试验配方		生产配方	
门尼黏度[ML (1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	53.9		51.4	
门尼焦烧时间($127\text{ }^{\circ}\text{C}$)				
t_5/min	20.29		22.17	
t_{35}/min	26.13		34.32	
硫化仪数据($185\text{ }^{\circ}\text{C}$)				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.63		0.44	
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	4.24		4.01	
t_{91}/min	0.65		0.72	
t_{90}/min	2.65		3.00	
硫化时间($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	20	25	20	25
邵尔 A 型硬度/度	65	64	59	59
300%定伸应力/MPa	6.9	6.6	5.1	5.3
拉伸强度/MPa	11.7	11	9.8	10.1
拉断伸长率/%	550	554	561	553
拉断永久变形/%	34	34	26	26
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	29		25	
回弹值/%	19		19	
透气率 ¹⁾ $\times 10^{-19}/$ [$\text{m}^2\cdot(\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}$]	1.96		2.38	
屈挠龟裂等级(30 万次)	0		0	
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.245		1.239	
100 $^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$ 老化后				
拉伸强度变化率/%	-23.1		-28.6	
拉断伸长率变化率/%	-50.0		-52.6	
屈挠龟裂次数/万次	30(5 级龟裂)		2(6 级龟裂)	

注:1)北京橡胶工业研究设计院采用恒压法按 GB/T 7756—2003 测试,气体介质为氮气。

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黏度略大(但符合公司技术要求);试验配方胶料的焦烧时间略短,硫化速度较快(但比全 NR 胎体胶硫化速度度仍慢很多,不影响轮胎整体硫化性能的匹配),这可能与强威粉的 pH 值较大有一定的关系。

从表2还可以看出,试验配方胶料除拉断永久变形较大外,其余性能优于或相当于生产配方胶料。就气密层胶而言,最主要的性能就是气密性和耐屈挠疲劳性能,试验配方胶料的这2项性能均明显优于生产配方胶料。

试验配方胶料有2点要特别说明:一是克服了传统的气密层胶300%定伸应力稍有增大就会导致耐屈挠疲劳性能下降的问题,即试验配方胶料不仅硬度和300%定伸应力均大于生产配方胶料,而且老化后的耐屈挠疲劳性能远优于生产配方胶料,说明强威粉能明显提高胶料耐屈挠疲劳性能。二是虽然试验配方与生产配方相比CIIR的用量减小5份、NR用量增大5份,从理论上来说,试验配方胶料的耐老化性能应该下降,但事实上是试验配方胶料的耐老化性能优于生产配方胶料。这2点看似反常的表现可能与强威粉的层状纳米结构有一定的关系。

2.3 大配合试验

根据小配合试验胶料硬度较生产配方胶料提高幅度较大、门尼黏度略有增大的情况,将试验配方的炭黑N660用量减小5份,其它不变,进行大配合试验,结果见表3。

从表3可以看出,对试验配方进行调整后,试验配方胶料的硫化特性与生产配方胶料相当。

从表3还可以看出:虽然试验配方胶料的硬度有所下降,但仍高于生产配方胶料;试验配方胶料除拉断永久变形大于生产配方胶料外,其它性能特别是气密性和耐屈挠龟裂性能明显优于生产配方胶料。大配合试验结果与小配合试验结果完全吻合。

另外,车间工艺性能试验表明,试验配方胶料混炼时包辊性能良好,胶片表面平整、光亮;压延时挤出温度与生产配方胶料相当;与内衬层复合热贴时黏合性能好。试验配方胶料的工艺性能变化可能与天然橡胶用量增大有关。

2.4 成品轮胎的气密性

用试验配方胶料试制了3条ST175/80D13

轮胎,试验轮胎与正常生产轮胎的气密性对比见表4。可以看出,试验轮胎的气密性优于正常生产轮胎。

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼黏度[ML(1+4)100℃]	60.0	60.0
门尼焦烧时间(127℃)		
t_5/min	14.00	15.00
t_{35}/min	17.56	18.70
硫化仪数据(185℃)		
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.69	0.67
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3.74	3.52
t_{s1}/min	0.63	0.67
t_{90}/min	2.28	2.43
硫化胶性能(160℃×25 min)		
邵尔A型硬度/度	61	57
300%定伸应力/MPa	6.8	5.8
拉伸强度/MPa	10.6	9.0
拉断伸长率/%	487	486
拉断永久变形/%	32	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	26
回弹值/%	17	15
透气率 ¹⁾ ×10 ⁻¹⁹ / [m ² ·(Pa·s) ⁻¹]	1.32	1.41
屈挠龟裂等级(30万次)	0	0
密度/(Mg·m ⁻³)	1.242	1.256
100℃×72 h老化后		
拉伸强度下降率/%	-21.3	-22.2
拉断伸长率下降率/%	-44.6	-49.2
屈挠龟裂次数/万次	30(1级龟裂)	7(6级龟裂)

注:1)北京化工大学先进弹性体材料研究中心用自制自动化气密性测试仪按ISO 2782进行气体阻隔性能测试,气体介质为氮气,压力0.57 MPa,温度40℃,试样为直径8 mm的圆形薄片,试样厚度取5个点厚度的平均值,试样在试验前用乙醇清洗,其后干燥24 h,气体分析装置为气相色谱分析仪,测试时保持试样两侧压差恒定,检测单位时间内透过气体体积。

表4 成品轮胎的气密性试验结果

时间/d	气压/kPa	
	试验轮胎	正常生产轮胎
0	350	350
15	350	350
35	330	320
45	330	320

3 结论

在轮胎气密层胶中,用强威粉替代活性碳酸钙作补强填充剂具有以下优势:

- (1)显著提高胶料的气密性;
- (2)大幅度改善胶料的耐屈挠疲劳性能;
- (3)有效提高胶料的耐老化性能;
- (4)在保证气密性的前提下减小 CIIR 用量。

参考文献:

- [1]王进文,刘霞. 卤化丁基橡胶气密层对轮胎性能的影响,世界橡胶工业,2007,34(9):24-29.
- [2]Walter H W. Impact of halobutyl rubber innerliners on tire performance[J]. Rubber World,2006,233(4):33-38.
- [3]王进文. 纳米复合材料在轮胎气密层中的应用. 世界橡胶工业,2008,35(5):22-28.

行业动态

两会代表关注汽车轮胎行业发展

汽车行业作为国民经济的支柱产业,在两会这一关键时期,与之相关的行业代表们的提案和建言无疑是民众关注的焦点。

温总理在政府工作报告中,7次直接提及汽车,如新能源汽车、节能汽车、公务车改革、道路和停车场建设、汽车企业兼并重组等,表明未来我国汽车工业或将进入一个理性发展期。

工信部部长苗圩提出:2012年引导汽车产业发展有两大重点:一是力推自主品牌汽车发展。自主品牌汽车发展需要政府给予一定扶持,2012年党政机关公务用车选车型全部为自主品牌车型。二是力推节能与新能源汽车发展。《节能与新能源汽车发展规划(2011—2012年)》将尽快出台,插电式混合动力被划分为新能源汽车行列,每辆车最高可享受补贴5万元。

三角集团有限公司董事长丁玉华和风神轮胎股份有限公司董事长曹朝阳就《关于取消天然橡胶进口关税的建议》、《关于加快我国杜仲橡胶产业化发展的建议》和《关于尽快建设轮胎试验场的建议》3个专题向大会提交了提案。

丁玉华表示:随着全球经济一体化步伐的加快,区域经济参与国内外竞争的压力迅速增大,以创新为动力,以技术引领的产业发展模式,已成为转方式、调结构、促升级的最佳途径。生产绿色轮胎不仅是节能减排的必由之路,更是企业履行社会责任的表现。三角集团将进一步提升轮胎自主研发水平,努力实现循环经济带动企业发展,实现转型升级。

目前天然橡胶进口关税高达20%的税率已

经不符合我国生产现状,也不利于产业的结构调整和技术进步。为了促进轮胎行业的发展,曹朝阳代表提出:(1)建议国家取消天然橡胶进口关税,跟美国、日本等发达国家一样实行零关税,以此来保障我国天然橡胶的供应能力和国际竞争力。(2)建议国家扩大天然橡胶储备,因为目前国内天然橡胶进口依存度已经达到80%,国家应该增加天然橡胶储备量,建立健全天然橡胶供应调节机制,使国家储备天然橡胶切实起到平抑市场价格的作用。(3)建议鼓励国内企业走出去,我国的天然橡胶产量低主要是因为地理和气候的原因,但是需求量未来还会一直增大,预计到2015年我国天然橡胶消费量将达到500万t,占世界天然橡胶总产量的30%以上,因此企业走出去在国外种植或者建立橡胶加工厂,既是形势的需要,也是发展的必然。

财政部科学研究所所长贾康向大会提交了《关于加强汽车轮胎安全防范风险改善民生》的提案。贾康认为,当前亟须建立包括质检、消费者权益、企业赔偿以及司法制度共同发力的问责和淘汰机制,才能改变低质轮胎造成的伤亡事故不断出现而其受害者通过司法程序讨公道却几无成功先例的现状。贾康并以亲身感受建议政府部门尽快出台汽车轮胎使用年限、行驶里程、磨损程度的全面标准体系并做出清晰量化,作为强制更换轮胎和形成责任制度的权威依据;他还建议建立对低质轮胎厂淘汰制度和劣质轮胎生产者责任的追究,把保障轮胎安全的压力合理地传递到轮胎生产和供给环节。

蔡为民