

强威粉 TNK 在轮胎气密层胶中的应用

王世伟,尹兴昌,姚 翔
(上海麒祥化工有限公司,上海 200127)

摘要:研究纳米粘土强威粉 TNK 在轮胎气密层胶中的应用。结果表明:以强威粉 TNK 部分替代炭黑后,气密层胶的加工性能改善,加工安全性提高;在保持物理性能的基础上,预共混工艺硫化胶的耐疲劳老化性能、耐热老化性能和气密性提高。

关键词:强威粉 TNK;轮胎;气密层

中图分类号:TQ333.6;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)10-0618-04

轮胎气密层是使无内胎轮胎保持较高充气压力的部件,轮胎充气压力通常会影响轮胎的滚动阻力、胎面磨损、操纵性能和耐久性能。此外,气密层还能有效阻止空气中的氧气和水分氧化胎体帘布中的钢丝帘线,以防止带束层脱层。气密层胶的特点是耐透气、耐屈挠疲劳、耐老化和与胎体有着较好的粘合性^[1-4]。溴化丁基橡胶(BIIR)具有较低的透气率和透水率、较高的耐热和耐屈挠性能及与高不饱和橡胶共硫化的特点,是一种适用于轮胎气密层的橡胶。研究表明,随着气密层气密性的提高,轮胎的耐久性能改善,使用寿命延长^[5-6]。

强威粉 TNK 是由天然粘土原矿经粉碎、水洗、研磨、化学分解、活化处理、烘干、分级和除杂等工艺精制而成的一种片状硅酸盐补强填料。强威粉 TNK 具有片层纳米结构,可显著提高胶料的物理性能,由于自身的片层结构,具有优良的气体阻隔性能(气密性)。

本工作在轮胎气密层配方中以强威粉 TNK 部分替代炭黑 N660,对轮胎气密层胶的气密性和物理性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号 2030,德国朗盛化学公司产品;天

作者简介:王世伟(1986—),男,山东淄博人,上海麒祥化工有限公司工程师,硕士,主要从事产品的应用开发和技术支持工作。

然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;炭黑 N660,卡博特炭黑有限公司产品;强威粉 TNK,上海麒祥化工有限公司产品;环烷油,牌号 V700,汉圣化工有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

表 1 试验配方						份
组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
BIIR	100	80	80	80	80	
NR	0	20	20	0	0	
强威粉 TNK/NR						
(1/1)预共混胶	0	0	0	40	40	
炭黑 N660	60	60	50	50	55	
强威粉 TNK	0	0	20	0	0	

注:配方其余组分和用量为氧化锌 3.75,硬脂酸 1,环烷油 9,均匀剂 40MS 7,增粘树脂 1802 4,硫黄 1,促进剂 DM 1.2。

1.3 试样制备

预共混胶在密炼机中进行混炼,温度为 60℃,转速为 50 r·min⁻¹,混炼时间为 6 min。

胶料采用三段混炼工艺进行混炼,一段和二段混炼均在密炼机中进行,温度为 80℃,转速为 80 r·min⁻¹,一段混炼加料顺序为:生胶→50%炭黑、强威粉 TNK(或预共混胶)、硬脂酸、均匀剂和增粘树脂→剩余炭黑和环烷油→清扫→排胶。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶、硫化剂和促进剂→排胶。三段混炼在 XK-160 型开炼机上进行,混炼工艺为二段混炼胶包辊翻炼 3 次后割胶

出片。各段胶料停放时间不短于 4 h, 胶料储存温度不高于 40 ℃。三段混炼胶停放 10 h 后进行硫化, 硫化条件为 151 ℃ $\times(t_{90}+5\text{ min})$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 门尼粘度

门尼粘度和门尼焦烧性能采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 MZ-4016B 型门尼粘度仪分别按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分 门尼粘度的测定》和 GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行测试。

1.4.2 硫化特性

硫化特性采用上海诺甲仪器仪表有限公司生产的 EZMFR-100 型硫化仪按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

1.4.3 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试; 拉伸强度和撕裂强度采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的 TCS-2000 型电子拉力机分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》(直角形试样)进行测试, 拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹。

1.4.4 耐屈挠疲劳性能

硫化胶的耐屈挠疲劳性能采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 MZ-4003B 型立式疲劳试验机按 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》进行测试。

1.4.5 气密性

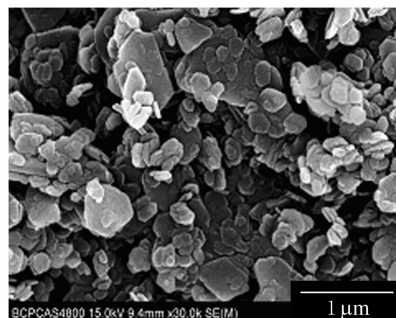
硫化胶的气密性采用济南兰光机电技术有限公司的 VAC-V2 型气密性仪按 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 强威粉 TNK 的理化分析

强威粉 TNK 的扫描电子显微镜(SEM)照片

如图 1 所示。从图 1 可以看出, 强威粉 TNK 在微观状态下为片状结构, 晶片相互分离, 晶形呈高比例的片状, 晶体表面光滑、清洁。晶片平均直径为 800~1 200 nm, 晶片厚度为 30~50 nm。强威粉 TNK 具有良好的片状结构, 且晶体分离更容易形成分散的阻隔结构。



放大 3 万倍。

图 1 强威粉 TNK 的 SEM 照片

强威粉 TNK 以天然含硅矿物材料为基础制成, 晶体为典型的 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物, 其化学分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 。

强威粉 TNK 的基本参数为: 白度 60%~80%, pH 值(质量分数 0.1) 8~10.5, 105 ℃挥发物质量分数 ≤ 0.015 , 45 μm 筛余物质量分数 $\leq 0.000 2$, BET 比表面积 $\geq 22\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 片层平均直径(电镜法) 800~1 200 nm, 片层平均厚度(电镜法) 20~50 nm, 真密度 2.45~2.55 Mg $\cdot$ m⁻³。可以看出, 强威粉 TNK 的微观结构为高径厚比的片层结构, 厚度尺寸为纳米级。根据纳米材料的广义定义, 微观结构至少在一维方向上受纳米尺度(1~100 nm)调制的各种固体材料为纳米材料^[7]。因此强威粉 TNK 为超微细粉体, 属于纳米范畴材料, 高比表面积, 补强效果好。经特殊的表面处理, 在橡胶中具有良好的分散性和相容性。强威粉 TNK 的 pH 值较大, 在一定程度上可能会影响胶料的硫化速率。强威粉 TNK 的密度与碳酸钙等填料相仿, 但补强性能更好, 可替代碳酸钙用于气密层胶中。

2.2 硫化特性

不同配方胶料的硫化特性见表 2。从表 2 可以看出: 与 1[#] 配方胶料相比, 其余配方胶料的门尼粘度降低, 加工性能改善, 更有利于胶料的挤

出;焦烧时间和 t_{90} 延长,表现为加工安全性提高和硫化速度变缓。

表 2 不同配方胶料的硫化特性

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	38.5	36.4	33.2	31.1	30.8
门尼焦烧时间(125℃)/min					
t_5	28.0	29.5	29.0	32.7	30.3
t_{35}	60.0	66.2	77.1	79.3	76.2
硫化仪数据(151℃)					
M_L /(dN·m)	1.17	1.10	0.96	0.96	0.95
M_H /(dN·m)	3.66	4.27	4.05	4.27	4.22
t_{s1} /min	7.10	7.42	8.48	8.30	8.25
t_{90} /min	19.70	20.16	21.30	21.13	21.10

2.3 物理性能

不同配方硫化胶的物理性能见表 3。

表 3 不同配方硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
密度/(Mg·m ⁻³)	1.138	1.135	1.179	1.181	1.183
邵尔 A 型硬度/度	57	55	55	55	55
100%定伸应力/MPa	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2
300%定伸应力/MPa	2.8	3.1	3.0	3.0	3.1
拉伸强度/MPa	9.4	9.2	9.2	8.9	9.0
拉断伸长率/%	841	758	755	757	731
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	33	32	32	32
屈挠龟裂等级(50万次)	0	0	0	0	0
疲劳拉伸 20 万次后					
拉伸强度保持率/%	94	92	89	100	95
拉断伸长率/%	783	698	626	663	681
105℃×48 h 老化后					
拉伸强度保持率/%	98	94	91	94	94
拉断伸长率/%	786	710	707	702	709
气密性					
透气量/ [cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	6.93	12.62	11.31	10.05	10.63
渗透系数 ¹⁾ ×10 ¹⁴	9.09	16.46	15.48	13.52	14.09

注:1)单位为 cm²·(s·Pa)⁻¹。

从表 3 可以看出,加入强威粉 TNK 后,普通工艺配方硫化胶的拉伸强度和撕裂强度变化不大,拉断伸长率减小,耐疲劳老化性能和耐热老化性能降低。这是由于纳米结构的强威粉 TNK 部分替代炭黑后对硫化胶的物理性能影响较小。预共混工艺配方硫化胶的定伸应力增大、拉断伸长率减小,耐疲劳老化性能和耐热老化性能提高,相比于直接加入强威粉 TNK,预共混胶填充硫化胶

的耐疲劳性能在一定程度上提高。

气体透过橡胶是靠橡胶分子的不规则运动,不断产生空格供气体分子填充、不断向前运动而实现。从表 3 还可以看出:BIIR 并用 NR 后气密性下降明显;加入强威粉 TNK 后,硫化胶的气密性明显提高,其中预共混工艺配方硫化胶的气密性更好。

分析认为,强威粉 TNK 分散在橡胶中,由于其片状形态和较好的分散性能,形成互相平行又互相重合的分布形态。气体穿透橡胶必须要绕行各个阻隔的片层,增大了气体的扩散路径,因而使橡胶的气密性提高。同时,填料与聚合物结合较好时,气体在聚合物中的溶解度随填料体积分数的增大而直线减小,若填料与聚合物结合不好,则会在聚合物中形成一些“空洞”,反而增大了气体在聚合物中的溶解度,导致气密性下降。故采用预共混胶工艺可有效弥补并用 NR 气密性降低的不足,从而改善轮胎的气密性。

3 结论

在轮胎气密层胶中,采用强威粉 TNK 部分替代炭黑 N660 后,胶料的加工性能和焦烧安全性能改善,硫化速度变缓;硫化胶的耐屈挠疲劳性能和气密性提高;物理性能变化不大。预共混工艺有利于改进强威粉 TNK 填充气密层的气密性。

参考文献:

[1] Marwede G W. 溴化丁基橡胶气密层的研制[J]. 苏超,译. 轮胎工业,1995,15(3):166-170.
[2] 王进文,刘霞. 卤化丁基橡胶气密层对轮胎性能的影响[J]. 世界橡胶工业,2007,34(9):24-29.
[3] 佚名. 卤化丁基橡胶气密层对轮胎耐久性的影响[J]. 郭梦华,译. 现代橡胶技术,2007,33(4):9-14.
[4] Brendan Rodgers. 纳米复合材料在轮胎内衬层中的应用研究[J]. 朱虹,译. 橡胶科技市场,2007,7(8):10-14.
[5] 埃克森化工公司. BIIR 在轮胎气密层中的应用[J]. 涂学忠,译. 轮胎工业,1997,17(10):598-604.
[6] 王进文. 纳米复合材料在轮胎气密层中的应用[J]. 世界橡胶工业,2008,35(5):22-28.
[7] 李小兵,刘竞超. 纳米粒子与纳米材料[J]. 塑料,1999(28):19-22.

Application of StronWi TNK in Inner Liner Compound of Tire

WANG Shi-wei, YIN Xing-chang, YAO Xiang

(Shanghai CheeShine Chemical Co. Ltd., Shanghai 200127, China)

Abstract: The application of nanoclay StronWi TNK in the inner liner compound of tire was investigated. The results showed that, by using StronWi TNK to replace part of carbon black, the processing performance and processing safety of the inner liner compound were improved, the physical properties of the vulcanizates using pre-blending process were kept changed, and the fatigue resistance, heat aging resistance and air tightness were improved.

Key words: StronWi TNK; tire; inner liner

米其林升级矿山应用 TPMS

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年6月17日报道:

米其林集团正在更新其用于采矿作业的集成胎压监测系统(TPMS,如图1所示)。米其林工程机械管理系统(MEMS)Evolution3为采矿作业提供全面的通讯轮胎。

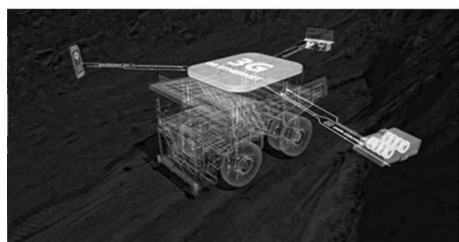


图1 米其林集成胎压监测系统示意

米其林称,鉴于在矿山作业的极端条件下使用,传感器的可靠性是至关重要的。米其林自行设计了传感器和分析软件,并提供两种传感器型号:常规传感器和有添加剂的水压轮胎传感器,添加剂单独装在充满惰性液体的容器中。

米其林称 MEMS Evolution3 具有如下优点:

- 每个轮胎通过一个独特的识别器进行监控,可分析轮胎整个使用寿命过程,有利于提高矿山轮胎性能;

- 实时数据记录,可进行报警反应监测;
- 通过 3G 或以太网进行连接和数据传输;
- 多通道实时警报发送。

米其林 MEMS Evolution3 为露天矿山作业

提供即时反馈。由于其与系统一直联接,配备有 MEMS Evolution3 的轮胎能够连续地通知操作员其温度和压力状况。因此,可以检测缓慢的压力损失,预见和避免停机。温升预报可使操作员实时调整行程。如果需要,维护作业也可更容易预见。因此,车辆的有效运行时间延长。

米其林为 MEMS Evolution3 提供一整套完备的服务:MEMS 工程师可在作业现场指导工作。MEMS Evolution3 可使矿山运营进入一个良性循环:提高安全性和轮胎使用寿命,降低成本,提高生产效率。

(吴淑华摘译 李静萍校)

一种工程机械轮胎修补胶

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

由招远市东晟橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 104672510A,公开日期 2015-06-03)“一种工程机械轮胎修补胶”,涉及的工程机械轮胎修补胶配方(份)为:天然橡胶 100,补强炭黑 30~40,氧化锌 3~7,活性氧化锌 1~3,粘合剂 RE 2~4,粘合剂 RH 1~3,N-异丙基-N-苯基对苯二胺 1~3,二硫化二吗啡啉 0.2~1,二硫化二苯并噻唑 1~3,N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺 0.1~0.5,分散剂 FS-200 1~3,橡胶防护蜡 1~3,四硫化双(三乙氧基丙基)硅烷 2~4,2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体 2~4,硫黄 1~2。

(本刊编辑部 马 晓)