强威粉TNK在轿车子午线轮胎气密层胶中的应用

姚 翔,王莹莹,李 海,常宪增
(江苏麒祥高新材料有限公司,江苏 淮安 223100)

摘要:研究纳米粘土强威粉TNK(简称TNK)在轿车子午线轮胎气密层胶中的应用。结果表明:在气密层胶中直接加入5份TNK或采用20份TNK替代10份炭黑N660,胶料的加工性能和焦烧安全性略有改善,硫化速度减慢;硫化胶的物理性能相当,气密性和耐屈挠性能提高,填料分散性改善,胶料的尺寸稳定性更好;TNK的综合性能优于市面竞品。

关键词:强威粉TNK;溴化丁基橡胶;轿车子午线轮胎;气密层;气密性;耐屈挠性能;填料分散性
中图分类号:TQ330.38^{+}3;U463.341^{+}.4/.6 **文章编号**:1006-8171(2023)03-0154-05
文献标志码:A **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.03.0154

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎气密层的气密性直接决定了轮胎的安全性、舒适性和燃油经济性,是轮胎成本较高的部件,其主要功能是防止轮胎内部的压缩空气泄露[1]。目前大多数轮胎企业采用氯化丁基橡胶(CIIR)或溴化丁基橡胶(BIIR)来提高胶料的粘合性能,部分场合会并用少量天然橡胶(NR)[2-5]。通常为了降低成本,会增大NR的并用量或添加碳酸钙等低成本填料以降低含胶率,但胶料的气密性差,不足以应对苛刻的使用环境。

纳米粘土强威粉TNK(简称TNK)是通过对天然粘土进行粉碎、研磨活化等多道工艺处理后再进行改性得到的纳米片状硅酸盐材料,能更好地分散于橡胶基体中,改善胶料的物理性能,具有优异的流体阻隔性能(气密性)。有关TNK的应用研究报道较多。王世伟等[6]以TNK部分替代炭黑用于气密层胶中,胶料的加工性能、耐疲劳性能、耐热老化性能和气密性提高;将NR与TNK预共混使用后,胶料的耐疲劳性能和气密性进一步提高。林浩等[7]对子午线轮胎气密层胶配方进行优化,采用TNK替代碳酸钙,并适当减小CIIR用量,可以改善胶料的气密性,降低原材料成本。

本工作研究以TNK替代炭黑N660在轿车子午线轮胎气密层胶中的应用,并与沥青精煤系材料(产品A)进行对比,以开拓更多的应用领域。

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR,牌号2222,美国埃克森美孚公司产品;炭黑N660,卡博特化工有限公司产品;TNK和石油系增塑剂E370,上海麒祥化工科技有限公司产品;产品A,国内某公司产品。

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	100	100	100	100
炭黑N660	60	60	60	50	50
TNK	0	5	0	20	0
产品A	0	0	5	0	20

注:配方其余组分和用量为氧化锌 3.5,硬脂酸 1.5,增塑剂E370 10,氧化镁 0.2,均匀剂40MSF 8,增粘树脂SP1068 3,硫黄 0.8,促进剂MBTS 0.6,促进剂DTDM 1。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,无锡市晨光橡塑机械厂产品;XSM-1/10-120型实验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;MZ-4016B型门尼粘度仪和MZ-4003B型立式疲劳试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;M3000A型无转子硫化仪和TCS-2000型电子拉力机,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品;VAC-V2型气密性仪,济南兰光

作者简介:姚翔(1977—),男,浙江湖州人,江苏麒祥高新材料有限公司工程师,博士,主要从事轮胎和橡胶制品配方的应用研究工作。
E-mail:yaoxiang@cheeshine.com

机电技术有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品;MASTERSISER-2000型激光粒度仪,英国马尔文仪器有限公司产品。

1.4　试样制备

胶料采用3段混炼工艺,一段和二段混炼均在密炼机中进行,初始温度为60 ℃,转子转速为50 r·min^{-1},混炼时间为6 min。一段混炼加料顺序为:BIIR→1/2炭黑(或与TNK混合物)→氧化锌、硬脂酸、氧化镁、均匀剂和增粘树脂→剩余炭黑(或与TNK混合物)、增塑剂→清扫→排胶;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶;三段混炼在开炼机上包辊翻炼3次后下片。

混炼胶停放24 h进行硫化,硫化条件为160 ℃×20 min。

1.5　测试分析

(1)SEM分析。取适量TNK加入乙醇,超声震荡10 min,用毛细管滴到铝箔上干燥后进行喷金处理,采用SEM观察TNK表面。

(2)粒径及其分布。将TNK加入乙醇中,超声震荡10 min,测定粒径及其分布。

(3)RPA。应变扫描条件为:频率　0.7 Hz,温度　100 ℃,应变范围　0.28%～1 000%。

(4)胶料其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

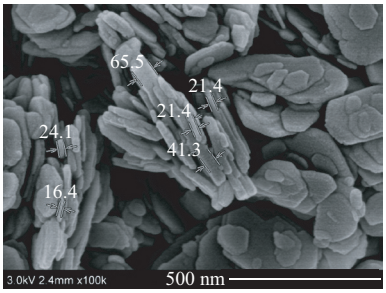
2　结果与讨论

2.1　理化分析

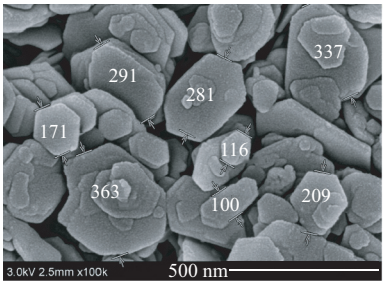
TNK的化学分子式为$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$或$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$,晶体结构为典型的1∶1型二八面体层状硅酸盐。TNK的SEM照片如图1所示。

从图1可以看出,TNK在微观状态下为高径厚比的片状结构,厚度尺寸为纳米级。晶片相互分离,晶体表面光滑、清洁。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。

TNK的基本参数为:白度　60%～80%;pH值(质量分数为0.1)　8～10.5;105 ℃挥发物质量分数　≤0.015,45 μm筛余物质量分数　≤0.000 2,BET比表面积　≥22 m^2·g^{-1},片层平均直径(电镜法)　300～500 nm,片层平均厚度(电镜法)



(a)



(b)

图1　TNK的SEM照片(放大10万倍)

20～50 nm,真密度　2.45～2.55 Mg·m^{-3}。

TNK的粒径分布如图2所示,体积百分比是指某一粒径区间的颗粒体积占总体积的百分比。

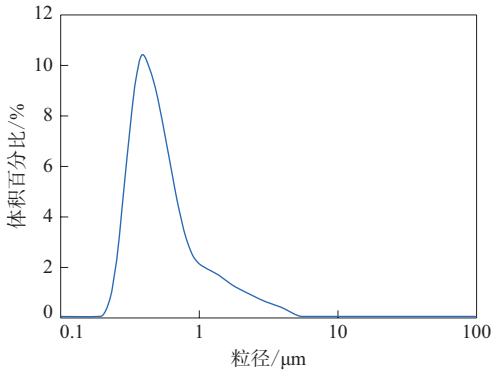


图2　TNK的粒径分布

从图2可以看出,TNK粒子粒径集中在1 μm以内,粒径为0.8 μm以上,是粒径较小的无机填料。TNK表面经过特殊化学改性,具有良好的分散性和相容性。TNK的密度与碳酸钙等填料接近,但补强效果更好,可替代碳酸钙,并适当减小IIR用量,改善胶料的气密性,降低原材料成本。

2.2　硫化特性

不同配方胶料的硫化特性如表2所示。

门尼粘度是衡量胶料加工性能的指标之一。从表2可以看出:与1#配方胶料相比,2#和3#配方胶

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)100 ℃]	58	58	59	54	56
门尼焦烧时间(125 ℃)/min					
t_5	10.9	12.2	10.9	13.7	12.3
t_{35}	20.8	21.7	21.1	23.8	21.0
硫化仪数据(160 ℃)					
F_L/(dN·m)	1.8	1.4	1.5	1.4	1.4
F_{max}/(dN·m)	7.6	7.7	8.2	7.2	7.9
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	5.8	6.3	6.7	5.8	6.5
t_{10}/min	2.1	2.3	2.3	2.4	2.4
t_{90}/min	13.4	15.2	15.2	15.4	15.2

料的门尼粘度几乎不变,4#和5#配方胶料的门尼粘度略有减小,这是因为4#和5#配方中炭黑的含量相对减小,且TNK和产品A在一定程度上能改善炭黑的分散性,降低填料网络程度,胶料加工性能的提高有利于胶料的挤出;2#—5#配方胶料的t_{10}和t_{90}延长,加工安全性提高,硫化速度减慢。

2.3 物理性能

不同配方硫化胶的物理性能如表3所示。

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#
邵尔A型硬度/度	54	56	56	56	56
50%定伸应力/MPa	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
200%定伸应力/MPa	2.5	2.6	2.6	2.3	2.2
300%定伸应力/MPa	3.7	3.7	3.7	3.3	3.0
拉伸强度/MPa	10.6	10.3	9.2	10.4	8.2
拉断伸长率/%	859	854	794	823	767
撕裂强度/(kN·m^{-1})	46	44	42	43	35
透气率/[cm^2·(s·Pa)$^{-1}$]	7.93	6.12	6.68	5.06	6.19
100 ℃×48 h老化后					
拉伸强度/MPa	9.8	9.5	8.5	9.6	7.4
拉断伸长率/%	820	805	770	818	736

从表3可以看出:与1#配方硫化胶相比,2#和4#配方硫化胶的物理性能接近,这与TNK独特的结构、表面活性及其在橡胶基体中的分散性有关,在纯炭黑体系中加入少量TNK,会促进填料的分散以及橡胶分子链插层,构筑独特的纳米粘土“桥接”临近炭黑聚集体的双向填料网络[8],且拥有纳米结构的TNK表面也进行了特殊改性,与橡胶的相容性更好,这使得TNK具有与炭黑N660接近的补强效果;3#配方硫化胶的物理性能有所下降,5#配方硫化胶则进一步降低,说明产品A的补强效果不及TNK和炭黑N660。值得一提的是,胶料拉断伸长率的降低可能会导致气密层胶在使用过程中发生局部开裂。

从表3还可以看出:与1#配方硫化胶相比,2#—5#配方硫化胶的气密性明显提高,且随着TNK或产品A用量的增大而进一步提高;其中TNK胶料的气密性改善效果更明显。分析认为,由于TNK的片层结构及其在橡胶体系中的分散性更好,能够形成互相平行的分布状态,气体穿透橡胶体系要先绕行各个阻隔的片层结构,这使得气体的扩散路径明显增大,胶料的气密性提高。

2.4 耐屈挠性能

轮胎在高速转动过程中接地区域发生变形时,气密层部位会产生高频、恒应变的屈挠运动。由于轮胎的叠合厚度很大,气密层处于一种可能产生屈挠龟裂的状态,因此良好的耐屈挠性能是气密层胶配方设计的一个重要考虑条件。不同配方硫化胶的耐屈挠性能如图3所示。

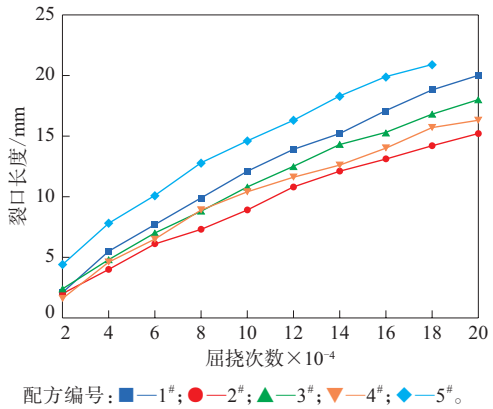


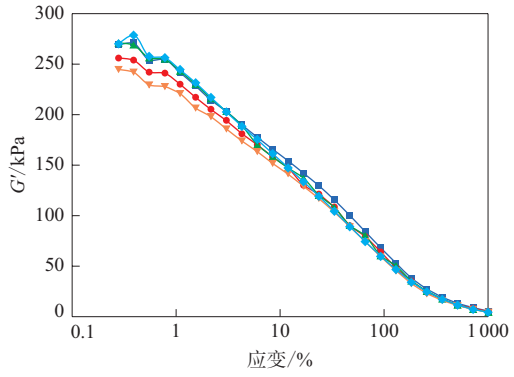
图3 不同配方硫化胶的耐屈挠性能

从图3可以看出,与1#配方胶料相比,2#—4#配方胶料的耐屈挠性能提高,而5#配方胶料的耐屈挠性能下降。这表明当TNK或产品A用量较小时,填料的网络结构化程度较低,且填料与橡胶的相互作用较好,胶料耐屈挠性能改善;而当TNK或产品A用量继续增大时,填料的网络结构化程度增大,受力缺陷点增多,胶料耐屈挠性能下降。TNK与橡胶的结合比产品A更好,因此耐屈挠性能损失不大,这与硫化胶的物理性能变化趋势相对应。

2.5 RPA

填料在橡胶中的分散会构成一个可以破坏和

重组的松散聚集体状态(填料网络),当这个填料网络在受到外力的小应变和周期性频率下,填料网络会因为小的应变而发生破坏和重新聚合。在这个破坏和重新聚合的过程中,消耗了能量,储能模量(G')随应变增大而下降的现象即为Payne效应,它可直接表征填料粒子之间的相互作用,而此相互作用是由粒子在橡胶基体中的分散程度决定的[9]。不同配方混炼胶的G'-应变关系曲线如图4所示。



注同图3。

图4　不同配方混炼胶的G'-应变关系曲线

从图4可以看出,随着应变的增大,各配方胶料的G'呈现非线性下降趋势,Payne效应明显。2#和4#配方胶料的初始模量都小于1#配方胶料,且TNK用量越大,初始模量越小。分析认为,直接添加5份TNK可以促进炭黑的分散,在一定程度上能降低填料的网络结构化;以20份TNK替代10份炭黑N660,可进一步降低填料的团聚,Payne效应降低。3#和5#配方胶料的G'-应变曲线与1#配方胶料差异不明显,表明产品A对填料分散性的改善效果不明显。

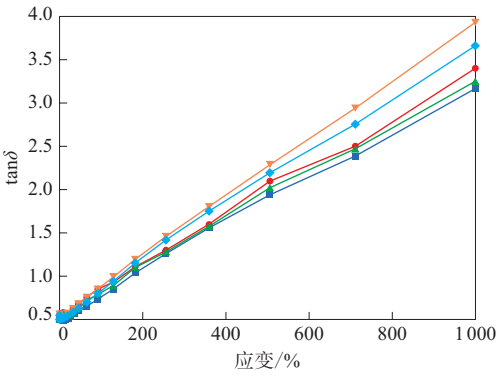
为了更加清晰地描述胶料的Payne效应,利用$\Delta G'$(应变0.28%与应变1 000%的G'之差)定量表征,$\Delta G'$越大,表示Payne效应越明显,填料网络越易形成,填料在橡胶基体中的分散性越差。不同配方混炼胶的$\Delta G'$如表4所示。

从表4可以看出:与1#配方胶料相比,2#和4#配方胶料的$\Delta G'$减小,且随着TNK用量的增大,胶料的$\Delta G'$减小更明显,这也对应了物理性能的测试结果;3#和5#配方胶料的$\Delta G'$相当,表明橡胶体系的填料网络基本没有变化。

表4　不同配方混炼胶的$\Delta G'$　　kPa

项　目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
$G'_{0.28\%}$	269	256	271	244	270
$G'_{1\,000\%}$	5.1	4.5	4.0	4.0	3.9
$\Delta G'$	263.9	251.5	267.0	240.0	266.1

气密层胶的尺寸稳定性影响轮胎生产工艺的稳定性以及胶料的性能,胶料的收缩率越小,尺寸稳定性越好。混炼胶的尺寸稳定性与挤出特性呈正相关,通常使用毛细管流变仪测试,但此方法较为繁琐,且操作困难。李建[10]基于混炼工艺的试验数据,建立了剪切流变特性(RPA)与挤出流变特性(毛细管)之间的关系,即$\eta_a=k\gamma+b$,其中η_a为剪切粘度,γ为挤出速率。混炼胶的填料网络化程度越低,损耗因子(tanδ)越大,门尼粘度、挤出压力降和挤出胀大比越小,尺寸稳定性越好。不同配方混炼胶的tanδ-应变关系曲线如图5所示。



注同图3。

图5　不同配方混炼胶的tanδ-应变关系曲线

从图5可以看出,与1#配方胶料相比,2#—5#配方胶料的尺寸稳定性提高,且TNK胶料的尺寸稳定性优于产品A胶料,这也与配方胶料的含胶率减小有关。

3　结论

在轿车子午线轮胎气密层胶中直接加入5份TNK或采用20份TNK替代10份炭黑N660,胶料的加工性能和焦烧安全性略有改善,硫化速度减慢;硫化胶的物理性能相当,气密性和耐屈挠性能提高,填料分散性改善,胶料的尺寸稳定性更优。与市面竞品A相比,TNK的性能优势更为突出。

参考文献：

[1] 王婷，黄祥洪，陈宏，等. 丁基再生橡胶的制备及其在轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业，2021，41(8)：491-495.

[2] 谢遂志，刘登祥，周鸣峦. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京：化学工业出版社，1989.

[3] 孙志勇，马卫东，张鲲，等. 氯化丁基橡胶阻尼材料动态力学性能的影响因素研究[J]. 世界橡胶工业，2009，36(1)：18-20.

[4] 马舒文. 溴化丁基橡胶在胎面胶中的应用[J]. 世界橡胶工业，2004，31(4)：3-10.

[5] 王江乐，梁玉蓉，任绒艇，等. 有机粘土/丁基橡胶纳米复合材料的结构与性能[J]. 橡胶工业，2021，68(12)：912-916.

[6] 王世伟，尹兴昌，姚翔. 强威粉TNK在轮胎气密层胶中的应用[J]. 轮胎工业，2015，35(10)：618-621.

[7] 林浩，赵冬梅，程安仁，等. 纳米强威粉在轮胎气密层中的应用[C]. “确成杯”全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集. 北京：中国化工学会，全国橡胶工业信息中心，2011：250-253.

[8] ETIKA K C，LIU L，HESS L A，et al. The influence of synergistic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites[J]. Carbon，2009，47(13)：3128-3136.

[9] MERABIA S，SOTTA P，LONG D R，et al. A microscopic model for the reinforcement and the nonlinear behavior of filled elastomers and thermoplastic elastomers (Payne and Mullins effects)[J]. Macromolecules，2008，41(21)：8252-8266.

[10] 李建. 天然橡胶混炼工艺及其流变和挤出行为的相关性[D]. 青岛：青岛科技大学，2018.

收稿日期：2022-10-21

Application of StronWi Powder TNK in Inner Liner Compound of Passenger Car Radial Tire

YAO Xiang，*WANG Yingying*，*LI Hai*，*CHANG Xianzeng*

(Jiangsu CheeShine Performance Materials Co.，Ltd，Huai'an 223100，China)

Abstract：The application of nano clay StronWi powder TNK (referred to as TNK) in the inner liner compound of passenger car radial tire was studied. The results showed that by adding 5 phr TNK directly or using 20 phr TNK to replace 10 phr carbon black N660 in the inner liner compound，the processability and scorch safety of the compound were slightly improved，the curing speed was reduced，the physical properties of the vulcanizate were equivalent，the air tightness and flexural resistance were improved，the filler dispersion was improved and dimensional stability of the compound was better. The comprehensive property of TNK was better than that of competitive products in the market.

Key words：StronWi powder TNK；BIIR；passenger car radial tire；inner liner；air tightness；flexural resistance；filler dispersion

森麒麟推进全球化布局

日前，青岛森麒麟轮胎股份有限公司(简称森麒麟)发布公告，拟定增募资不超过40亿元。其中34.93亿元将用于西班牙年产1 200万条高性能轿车和轻型载重子午线轮胎项目，5.07亿元用于补充流动资金。

同时，森麒麟发布拟以自筹资金2.97亿美元在摩洛哥投资建设年产600万条高性能轿车和轻型载重子午线轮胎项目的公告。该项目建设地点位于摩洛哥丹吉尔市，建设周期18个月，投产第1年产量为360万条，第2年即具备600万条产能。项目建成后，正常运营年预计可实现营业收入2.1亿美元，利润总额5 188万美元，总投资收益率17.48%。

森麒麟表示，近年来公司总体上处于产品供不应求状态，产能不足已成为制约其进一步发展的重要因素。由于欧美市场是其核心市场，而本次投资所在地摩洛哥是非洲唯一与美国签署自由贸易协定的国家，轮胎产品出口美国享受零关税。同时摩洛哥政治、经济环境稳定，外贸政策良好，投资成本较低。

(摘自《中国化工报》，2023-01-09)