

稻壳灰白炭黑在轮胎胎面胶中的应用

张海盟, 焦文秀, 赵光芳, 韩玉瑶

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要: 研究稻壳灰白炭黑在轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶配方中, 以可再生原料稻壳灰白炭黑等量替代高分散性白炭黑, 硫化胶的拉断伸长率和拉伸强度提高; 成品轮胎的抗湿滑性能改善, 滚动阻力降低; 同时可降低轮胎生产成本。

关键词: 稻壳灰白炭黑; 胎面胶; 抗湿滑性能; 滚动阻力

中图分类号: U463.341; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2019)11-0674-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.11.0674



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑是橡胶工业的重要补强填充剂, 在橡胶常用补强剂中, 其补强性能仅次于炭黑^[1]。近几年来, 随着环保意识的增强, “绿色轮胎”开始出现, 白炭黑因其能在减小胶料滞后损失、降低轮胎滚动阻力的同时不降低抗湿滑性能而受到广泛关注。此外, 欧洲提高石油税收和欧盟标签法的制订使得白炭黑的开发应用研究空前活跃。从目前看, 白炭黑所具有的独特优势仍将使其保持较快的发展速度^[2]。

稻壳灰白炭黑是一种新工艺白炭黑, 主要原材料稻壳灰是由稻壳燃烧制得。我国是世界最大的水稻种植国, 稻壳产量占全球稻壳产量的1/3以上, 稻壳灰白炭黑生产原料环保、易得^[3]。使用稻壳灰白炭黑既节能、又环保, 其作为一种可再生资源正日益受到轮胎行业的广泛关注。本工作研究稻壳灰白炭黑替代高分散性白炭黑在轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号2564S(苯乙烯质量分数为0.25、乙烯基质量分数为0.63, 充37.5份TDAE油), 中石油独山子石化有限公司产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 燕山石化有限公司产品; 乳

聚丁苯橡胶(ESBR), 牌号1502, 齐鲁石化有限公司产品; 高分散性白炭黑7000Gr, 赢创工业集团产品; 稻壳灰白炭黑和环保芳烃油RAE(牌号P70), 法国道达尔公司产品; 抗湿滑树脂TL100, 德国吕特格公司产品; 硅烷偶联剂TESPT, 山东文兴科技有限公司产品; 氧化锌, 潍坊龙达锌业有限公司产品; 促进剂CZ, 山东圣奥化工股份有限公司产品; 防老剂4020, 荣成化工总厂有限公司产品。

1.2 配方

生产配方: 生胶(包括SSBR2564S, 1502和BR9000) 100, 炭黑N375 10, 高分散性白炭黑 60, 硅烷偶联剂 6, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 1, 防老剂4020 2, 防老剂RD 1.5, 防护蜡 1, 硫黄和促进剂 5.75, 其他 8.6。

试验配方中采用稻壳灰白炭黑等量替代高分散性白炭黑, 其他组分和用量与生产配方相同。

1.3 主要设备和仪器

XK-150型开炼机, 大连中泰橡胶机械有限公司产品; 1.5 L密炼机, 德国KRUPP公司产品; GK255N型和GK400N型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; XLB-Q 400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; GT-7080-52型门尼粘度计, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪、MDR2000型硫化仪和DMA-TV型橡胶粘弹性分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; Instron3367Q8137型拉力试验机, 美国英斯特朗公司产品。

作者简介: 张海盟(1983—), 女, 陕西咸阳人, 三角轮胎股份有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎原材料和配方研发工作。

E-mail: zhanghaimeng@triangle.com.cn

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在1.5 L密炼机中进行。混炼工艺:生胶→炭黑和小料→排胶(140~145 ℃),混炼时间为310 s。

一段混炼胶放置2 h后同样在1.5 L型密炼机进行终炼胶混炼。混炼工艺:一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶(95 ℃),混炼时间为120 s。

1.4.2 大配合试验

胶料采用三段混炼。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺:生胶、小料→炭黑→环保油→排胶(140~145 ℃);二段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为47 r·min⁻¹,混炼工艺:一段混炼胶→排胶(140~145 ℃);三段混炼在GK255N型密炼机中进行,转子转速为25 r·min⁻¹,混炼工艺:二段混炼胶→硫黄和促进剂→防焦剂→排胶(95~105 ℃)。

1.5 性能测试

- (1) 硫化特性。采用无转子硫化仪进行测试,试验温度为150 ℃,时间为60 min。
- (2) 物理性能。邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度测试方法》进行测试;拉伸性能和撕裂强度采用万能材料试验机分别按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》进行测试。
- (3) 耐热空气老化性能。采用老化试验箱按GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,试验条件为100 ℃×48 h。
- (4) 应力扫描。采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶和硫化胶进行应变扫描。
- (5) 动态力学性能分析(DMA)。DMA试样硫化条件为150 ℃×15 min;测试条件:应变0.25%,频率 10 Hz,温度 30~80 ℃,升温速率3 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

稻壳灰白炭黑理化分析结果如表1所示。

表1 稻壳灰白炭黑理化分析结果

项 目	稻壳灰白炭黑	高分散性白炭黑	测试指标	测试方法
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末	目测
二氧化硅质量分数×10 ²	94.6	92	≥90.00	HG/T 3062
加热减量/%	5.7	6.5	4.2~7.2	HG/T 3065
pH值	7.2	7.0	6.0~7.5	HG/T 3067
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	156	168	150~185	HG/T 3073

从表1可以看出,两种白炭黑的理化性能均满足标准要求,但稻壳灰白炭黑的BET比表面积较小、加热减量较低、二氧化硅含量较高,说明稻壳灰白炭黑的纯度比高分散性白炭黑高。

2.2 小配合试验

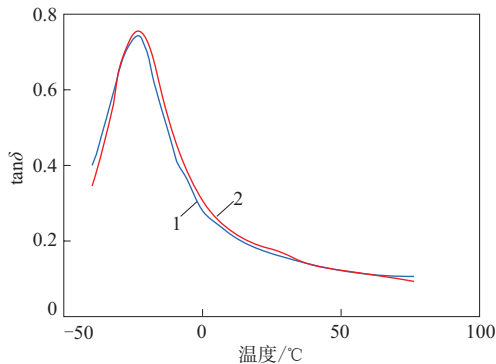
胶料小配合试验结果如表2所示。

表2 小配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	50	51
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	24.58	25.52
硫化仪数据(150 ℃)		
F_L /(dN·m)	9.99	10.23
F_{max} /(dN·m)	45.02	44.61
t_{s1} /min	3.90	3.89
t_{s2} /min	4.96	4.89
t_{10} /min	5.84	5.67
t_{50} /min	8.10	7.76
t_{90} /min	14.56	13.93
硫化胶性能(150 ℃×18 min)		
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	3.0	2.8
300%定伸应力/MPa	12.5	12.2
拉伸强度/MPa	17.1	15.8
拉断伸长率/%	398	378
拉断永久变形/%	16	16
回弹值/%	38	38
DIN磨耗量/cm ³	1.149	1.149
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	71	72
100%定伸应力/MPa	4.8	4.5
拉伸强度/MPa	16.1	15.3
拉断伸长率/%	298	291

从表2可以看出:试验配方胶料门尼粘度、门尼焦烧时间、 t_{10} 和 t_{90} 与生产配方胶料相当;试验配方硫化胶的拉断伸长率和拉伸强度较生产配方硫化胶优,其他性能相当;两配方胶料的耐老化性能相当。

硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图1所示,动态力学性能如表3所示。



1—生产配方;2—试验配方。
图1 硫化胶tanδ-温度曲线

表3 硫化胶动态力学性能

项 目	试验配方	生产配方
0 ℃		
tanδ	0.291 5	0.281 8
tanδ指数	103	100
60 ℃		
tanδ	0.109 1	0.115 7
tanδ指数	94	100

0 ℃左右的tanδ值表征轮胎的抗湿滑性能,其值越高表明轮胎抗湿滑性能越好;60 ℃左右的tanδ值表征轮胎的滚动阻力,其值越低表征轮胎滚动阻力越低。

从图1和表3可以看出,试验配方硫化胶在0 ℃时的tanδ值比生产配方硫化胶提高了3%,60 ℃时的tanδ值比生产配方硫化胶降低了6%,说明试验配方胎面胶的抗湿滑性能优,滚动阻力低。

2.3 大配合试验

胶料大配合试验结果如表4所示。

从表4可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果趋势一致。试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率提高,其他物理性能相近。动态性能方面,试验配方硫化胶的0 ℃时的tanδ指数比生产配方硫化胶提高4%,60 ℃时的tanδ指数下降5%,与小配合试验数据一致。

2.4 成品性能

成品轮胎的滚动阻力根据GB/T 29040—2012《汽车轮胎滚动阻力测试方法》进行测试,试验条件为温度 25 ℃,滚动半径 2 m,充气压力 230 kPa,负荷 336 kg,试验结果如表5所示。

由表5可见,试验轮胎的滚动阻力系数稍低于

表4 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	39	37
门尼焦烧时间 t_5 (125 ℃)/min	27.77	28.40
硫化仪数据(150 ℃)		
F_1 /(dN·m)	1.03	1.41
F_{max} /(dN·m)	13.48	13.60
t_{10} /min	6.73	7.04
t_{90} /min	25.19	23.33
硫化胶性能(150 ℃×15 min)		
邵尔A型硬度/度	66	65
100%定伸应力/MPa	2.2	2.3
300%定伸应力/MPa	11.1	11.5
拉伸强度/MPa	16.6	15.9
拉断伸长率/%	459	387
回弹值/%	39	37
DIN磨耗量/cm ³	0.140	0.136
动态性能		
0 ℃		
tanδ	0.597	0.573
tanδ指数	104	100
60 ℃		
tanδ	0.059	0.062
tanδ指数	95	100

表5 成品轮胎滚动阻力测试结果

项 目	试验配方	生产配方
滚动阻力/N	43.25	43.85
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	8.76	8.88

生产轮胎。

3 结论

- (1) 稻壳灰白炭黑的纯度比高分散性白炭黑高。
- (2) 采用稻壳灰白炭黑等量替代高分散性白炭黑,硫化胶的拉断伸长率和拉伸强度提高,成品轮胎的抗湿滑性能改善,滚动阻力降低。

可再生稻壳灰白炭黑作为一种绿色节能材料,可替代高分散性白炭黑在轮胎胎面配方中应用,既节约能源、绿色环保,又可提高企业的经济效益和社会效益,具有重要意义。

参考文献:

[1] 苏巨桥,赵中国,廖霞,等.白炭黑填充丁苯橡胶复合体系的粘弹和加工性能研究[J].橡胶工业,2018,65(2):132-136.
[2] 丁开宇.稻壳灰制备白炭黑的研究[D].无锡:江南大学,2008.
[3] 佚名.稻壳灰二氧化硅可用于轮胎生产[J].特种橡胶制品,2016,37(2):26.

Application of Rice Hull Ash Silica in Tread Compound of Tire

ZHANG Haimeng, JIAO Wenxiu, ZHAO Guangfang, HAN Yuyao

(Triangle Tyre Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The rice hull ash silica was produced by using renewable material and its application in the tread compound of tire was investigated. The results showed that, the elongation at break and tensile strength of the vulcanizate increased when the highly dispersible silica was replaced equivalently by rice hull ash silica in the formula of tread compound. It was found that the wet skid resistance of the finished tire was improved with rice hull ash silica, the rolling resistance was reduced, and meanwhile the cost of tire was decreased.

Key words: rice hull ash silica; tread compound; wet skid resistance; rolling resistance

大力神新推出CUV/SUV轮胎聚焦 冬季轮胎市场

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年9月11日报道:

随着CUV和SUV市场的持续增长,大力神轮胎和橡胶公司开发出Avalanche XUV轮胎(见图1),这是一款完全致力于美国街头最流行车型的冬季轮胎。



图1 Avalanche XUV轮胎

大力神称Avalanche XUV轮胎在美国制造,是在上一代Avalanche X-Treme轮胎的基础上制造成功的。该款轮胎的特征是采用了雪地抓着(Snow Grip)技术,一系列先进的综合功能共同作用使轮胎在恶劣的驾驶条件下具备更好地应对寒冷天气能力。在相对上一代轮胎的内部测试中,255/55R18 Avalanche XUV轮胎在雪地上的制动距离缩短了1.2 m(4英尺),在冰面上的制动距离缩短了2.4 m(8英尺)。

该款轮胎具有以下特点。

(1) 专有的冬季胎面花纹具有抓雪沟槽(Snow Grabber Grooves),有助于抓、固雪,赋予轮胎雪地牵引能力。

(2) 量身定做的细小全深刀槽花纹有助于延长胎面寿命,提供更灵敏的驾驶体验,使驾驶员在冬季行驶时更安心。

(3) 增大了接触面积,在结冰的道路上具有更大的抓着力。

(4) 镶钉提供了额外冰牵引性能。

自主品牌高级总监Steven Liu说:“2018年,CUV销量首次超过乘用车,成为最受欢迎的轻型车类型。在2014年大力神就已经看到了CUV和SUV市场的发展趋势,推出了优质全天候SUV/CUV/LT产品——Hercules Terra Trac Cross-V。随着CUV不断重塑汽车市场格局,替换胎市场面临的挑战是跟上时代的步伐。我们正面迎接了这一挑战,并制造了Avalanche XUV冬季轮胎,在天气转冷时能专门优化SUV和CUV的性能。”

Avalanche XUV轮胎有三峰山雪花标志,目前上市规格为245/60R18, 255/55R18XL, 235/55R19XL, 245/55R19, 255/50R19XL, 245/50R20, 255/50R20XL和265/50R20。

该款轮胎以大力神的性能承诺为后盾,包括道路危险保险、45 d的“相信我们的驾驶”满意度试驾以及工艺和材料保险。

(赵敏摘译 吴秀兰校)