

稻壳源白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

李雯, 张小冬, 任衍峰

(赛轮集团股份有限公司, 山东 青岛 266555)

摘要: 研究稻壳源白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶(试验配方)中的应用, 并与传统石英砂源高分散性白炭黑填充胎面胶(正常配方)进行对比。结果表明: 稻壳源白炭黑能够在半钢子午线轮胎胎面胶中等量替代石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP; 试验配方硫化胶能够达到正常配方硫化胶相同水平的物理性能、动态粘弹性能和磨耗性能; 试验轮胎的耐久性能、高速性能、抗湿滑性能、滚动阻力符合设计要求。

关键词: 白炭黑; 稻壳; 半钢子午线轮胎; 胎面胶

中图分类号: TQ330.38⁺3; U463.341⁺.6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2019)10-0602-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2019.10.0602

绿色轮胎发展至今不仅仅是一个环保概念产品, 它更深层次地要求轮胎整个生命周期都是绿色的。随着技术的不断推进和社会的发展, 绿色轮胎与绿色制造不断联系起来, 人们眼中的绿色轮胎已不仅是“白炭黑轮胎”, 而是将轮胎的全生产过程绿色化作为战略目标, 包括绿色材料、绿色产品、绿色工艺、绿色服务以及资源综合利用等。绿色轮胎离不开绿色新材料的支撑。目前, 从大自然中寻找可再生的替代原材料已经成为轮胎行业的研发趋势。原因在于: 一方面, 工程师们从植物提取物中可以找到提高产品性能的办法; 另一方面, 随着燃油价格的不断上涨和人们环保意识的提高, 轮胎行业比拼的不仅是产品性能, 赢得消费者好感的一个重要指标是产品的低碳、环保性。寻求和发展创新、绿色、环保、高效的新型材料, 可在“绿色革命”的浪潮中抢占先机和一席之地^[1-2]。

自1992年米其林公司率先制造出全部采用白炭黑的“绿色轮胎”以来, 白炭黑被越来越广泛地应用于汽车轮胎, 尤其是胎面胶, 能够显著降低轮胎滚动阻力, 提升燃油经济性, 同时保持较好的抗冰滑性能和抗湿滑性能, 改善轮胎安全性。目前白炭黑已经发展到了第3代产品, 即高分散性白炭黑。但不论是第几代产品, 其硅源是从矿石资源

获得的硅酸盐, 但近年来高品位矿砂越来越少, 低品位硅砂杂质含量多, 提纯困难, 且生产水玻璃使用高温(1 300~1 500 ℃)高压反应装置, 能耗大, 成本高。使用可持续性、可再生新硅源白炭黑生产绿色轮胎已经成为轮胎企业的重要研究课题。本工作主要研究稻壳源白炭黑的特性及其在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 稻壳源白炭黑概述

1.1 利用稻壳生产白炭黑的可能性及必要性

我国是稻米生产和消费大国, 现阶段我国稻谷年产量约为1.9亿t, 约占全国粮食总产量的40%和世界稻谷总产量的30%左右。稻壳作为稻谷加工后的主要副产品之一, 占稻谷质量的20%左右。我国稻壳生成量居世界首位, 但大多作为初级燃料利用, 综合利用率不足10%; 许多地方把稻壳作为废弃物, 这不但是对资源的极大浪费, 也在经济上造成巨大损失。同时稻壳体积大、流动性差, 堆积密度小, 如在室内存放, 会占据很大库房空间; 若堆积在室外, 很容易被风扬起而四处飘落, 污染环境, 且当稻壳含湿量过大或被雨水淋湿后, 在稻壳堆内会发热, 甚至产生自燃, 而如果被雨水浸泡时间过长, 会腐烂发酵, 故不宜在室外堆放^[3]。另外, 稻壳不便长途运输, 一般应就近利用。燃烧后的稻壳目前大都没有处理, 对环境造成很大的污染, 稻壳综合利用一直是人们希望解决的课题。

作者简介: 李雯(1988—), 女, 山东曹县人, 赛轮集团股份有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎胎面材料应用研究及配方开发工作。

E-mail: wen.li@sailuntire.com

对稻壳成分分析结果表明,稻壳中含有无定形水合二氧化硅,其他成分主要是碳氢化合物。稻壳经完全燃烧后,其所含碳元素将以二氧化碳形式释放,其灰分的化学组成及含量(质量分数)为:二氧化硅 0.900~0.955,氧化钙和氧化镁 0.005~0.020,三氧化二铁 0.000 5~0.002,氧化钾 0.01~0.03,氧化铝 0.000 1~0.004,其中以二氧化硅为主,其他矿物杂质很少,是生产精细化工产品白炭黑的理想原料。

针对这一情况,本着充分利用资源、增加农副产品附加值、提高经济效益、保护环境的目的,对稻壳进行深度加工和综合利用。稻壳的利用将成为获取二氧化硅的新途径,同时有助于减少垃圾填埋场的稻壳污染。利用稻壳源白炭黑生产汽车轮胎可以从原材料和制造流程上让轮胎更加环保,不仅可以提高轮胎绿色环保性,有利于环境保护,也能让消费者从中获益。

1.2 稻壳源白炭黑生产工艺

稻壳源白炭黑是以稻壳、谷壳灰为原料,经碱浸后得水玻璃,水玻璃与酸反应得沉淀物,经过滤、水洗、干燥得白炭黑,生产工艺流程如图1所示。

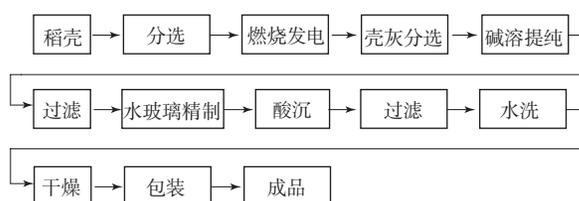


图1 稻壳源白炭黑生产工艺流程

2 实验

2.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号为2557S,中国石油独山子石化公司产品;钕系顺丁橡胶(NdBR),牌号CB22,阿朗新科公司产品;石英砂源高分散性白炭黑(牌号HD 175MP)和稻壳源白炭黑,国内厂家产品;硅烷偶联剂Si69,赢创岚星(日照)化工有限公司产品;间接法氧化锌,潍坊龙达锌业有限公司产品;硬脂酸,牌号SA-1801,丰益油脂科技(连云港)有限公司产品。

2.2 配方

2.2.1 小配合试验

正常配方:充油SSBR 137.5,氧化锌 3,硬

脂酸 2,石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP 80,硅烷偶联剂Si69 12.8,其他 5.1。

试验配方:以80份稻壳源白炭黑等量替代石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP,其余组分和用量同正常配方。

2.2.2 大配合试验

正常配方:NdBR 25,SSBR 107,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP 90,硅烷偶联剂Si69 15,其他 22.5。

试验配方:以80份稻壳源白炭黑等量替代石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP,其余组分和用量同生产配方。

2.3 主要设备和仪器

XSM-1.5型智能实验密炼机、XK-160型开炼机和XLB 500-30型平板硫化机,青岛科高橡塑机械科技装备有限公司产品;GK320E型和GK590T型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MDR2000型流变仪和MV2000型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;HPE型硬度计,德国Bareiss公司产品;5965型电子拉力机,美国Instron公司产品;热老化箱,无锡科莱姆公司产品;GT-2042RDH型冲击弹性测试仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;VR-7130型全自动粘弹性分析测试仪,日本上岛公司产品;GX-YLSN-1114型轮胎高速耐久性试验机,青岛高校测控技术有限公司产品;TS1109型轮胎滚动阻力试验机,德国TestingServiceGmbH公司产品。

2.4 混炼工艺

2.4.1 小配合试验

小配合试验采用3段混炼工艺混炼。一段和二段混炼在XSM-1.5型密炼机中进行,转子转速分别为75和60 $r \cdot \min^{-1}$ 。一段混炼工艺:橡胶投入,混炼30 s→加1/2白炭黑和部分小料,混炼90 s→加1/4白炭黑,混炼90 s→清扫,145 $^{\circ}\text{C}$ 混炼90 s→排胶。二段混炼工艺:一段混炼胶投入,混炼30 s→加1/4白炭黑和剩余小料,混炼60 s→清扫,混炼60 s→提压砣,145 $^{\circ}\text{C}$ 混炼90 s→排胶。终炼在开炼机上进行,加硫化体系混炼,辊温为(50±5) $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.2 大配合试验

大配合试验采用串联式混炼工艺混炼:橡胶投入上层GK320E型密炼机混炼20 s(转子转速

为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ → 加入80%白炭黑、硅烷偶联剂和剩余小料,混炼30 s(转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 加20%白炭黑和部分小料,混炼50 s(转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 提压砣清扫,混炼至温度 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ (转子转速为 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 压压砣,混炼至温度 $152 \text{ }^\circ\text{C}$ 后恒温混炼60 s(转子转速为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) → 开卸料门排胶至下层GK590T型密炼机中,在温度为 $152 \text{ }^\circ\text{C}$ 、转子转速为 $38 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温混炼200 s,开卸料门排胶 → 胶料经挤出机挤出,排至开炼机均化280 s后,加入硫化体系 → 辊距从4.5 mm逐渐调整为3.0 mm,继续混炼500 s → 下片,冷却。

2.5 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

3 结果与讨论

3.1 白炭黑特性

白炭黑特性如表1所示。

表1 白炭黑特性

项 目	稻壳源白炭黑	石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP
加热减量 ¹⁾ /%	6.0	5.5
灼烧减量 ²⁾ /%	5.3	5.4
pH值	6.7	6.8
氮吸附比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	178	177
CTAB吸附比表面积 $\times 10^{-3}$ /($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	170	160

注:1) $105 \text{ }^\circ\text{C} \times 1.5 \text{ h}$; 2) $1000 \text{ }^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

3.2 小配合试验

3.2.1 门尼粘度和硫化特性

表2示出了小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性。由表2可知,与石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP胶料相比,稻壳源白炭黑胶料的门尼焦

表2 小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试验配方	正常配方
门尼粘度[ML(1+4)125 $^\circ\text{C}$]	82	76
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^\circ\text{C}$)/min	31.93	34.60
硫化仪数据(160 $^\circ\text{C}$)		
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	4.02	3.78
F_{max} /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	22.80	23.08
t_{10} /min	3.13	2.75
t_{30} /min	5.22	5.05
t_{90} /min	17.74	16.28
$t_{90} - t_{10}$ /min	14.61	13.53

烧时间缩短,门尼粘度上升,硫化速率减小。

3.2.2 物理性能

表3示出了小配合试验硫化胶物理性能。从表3可以看出,与石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP相比,稻壳源白炭黑对胶料的补强效果较好,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高,硬度略有上升。

表3 小配合试验硫化胶物理性能

项 目	试验配方	正常配方
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	3.02	2.93
200%定伸应力/MPa	8.83	7.95
300%定伸应力/MPa	15.38	14.15
拉伸强度/MPa	15.90	15.67
拉断伸长率/%	300	325
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	36	30
回弹值/%	19	19
DIN磨耗量/ cm^3	0.209 9	0.207 9
100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	69	67
拉伸强度/MPa	15.67	15.66
拉断伸长率/%	244	235
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	23	27

注:硫化条件为 $168 \text{ }^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 。

3.3 大配合试验

3.3.1 门尼粘度和硫化特性

表4示出了大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性。从表4可以看出,与石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP胶料相比,稻壳源白炭黑胶料的门尼焦烧时间缩短,门尼粘度略有上升,硫化速率减小,与小配合试验结果基本吻合。

表4 大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试验配方	正常配方
门尼粘度[ML(1+4)125 $^\circ\text{C}$]	69	66
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^\circ\text{C}$)/min	31.93	34.60
硫化仪数据(160 $^\circ\text{C}$)		
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	2.78	2.62
F_{max} /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	24.73	22.92
t_{10} /min	1.77	1.97
t_{30} /min	12.29	8.96
t_{90} /min	16.73	13.41
$t_{90} - t_{10}$ /min	14.96	11.44

3.3.2 物理性能

表5示出了大配合试验硫化胶的物理性能。从表5可以看出,与石英砂源高分散性白炭黑

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	正常配方
邵尔A型硬度/度	72	71
100%定伸应力/MPa	4.1	3.8
200%定伸应力/MPa	10.7	9.9
300%定伸应力/MPa	17.6	16.2
拉伸强度/MPa	18.7	17.8
拉断伸长率/%	326	330
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	34
回弹值/%	26	27
DIN磨耗量/cm ³	0.174	0.166
100℃×48h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	78	76
拉伸强度/MPa	16.7	15.8
拉断伸长率/%	301	279
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	34

注:同表3。

HD 175MP相比,稻壳源白炭黑对胶料的补强效果较好,硫化胶的定伸应力和拉伸强度提高,邵尔A型硬度略有增大,与小配合试验结果基本吻合。

3.3.3 动态粘弹性能

表6示出了大配合试验硫化胶(硫化条件为168℃×10min)的损耗因子(tanδ)。从表6可以看出,稻壳源白炭黑硫化胶的0和60℃时的tanδ与石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP硫化胶相当,表明其抗湿滑性能和滚动阻力相当。

表6 大配合试验硫化胶的tanδ

tanδ	试验配方	正常配方
0℃	0.68	0.67
60℃	0.21	0.20

注:剪切模式,温度 -20~80℃,应变 7%,频率 10 Hz,升温速率 2℃·min⁻¹。

3.4 成品性能

采用稻壳源白炭黑填充的胎面胶试制轮胎(规格为195/60R14 86H)并进行成品性能试验,同时与正常生产轮胎进行对比,结果如表7所示。从表7可以看出,采用稻壳源白炭黑填充胎面胶生产的试验轮胎耐久性能、高速性能、滚动阻力和抗湿滑性能与正常轮胎相当,与实验室条件下动态粘弹性能测试结果相符,均达到了公司设计要求。

3.5 路试结果

路试轮胎装胎方案如图2所示。

表8示出了试验轮胎和正常轮胎的磨耗里程指数。从表8可以看出,稻壳源白炭黑填充胎面胶

表7 成品轮胎性能测试结果

项 目	试验轮胎	正常轮胎
耐久性能		
累计行驶时间/h	48	48
试验结束时轮胎状态	未破坏	未破坏
是否通过企业标准	是	是
高速试验		
累计行驶时间/h	2.02	1.88
试验结束时轮胎状态	胎肩崩花	胎肩崩花
是否通过企业标准	是	是
滚动阻力系数/(N·kN ⁻¹)	10.70	10.64
是否通过	是	是
湿滑测试		
实车湿滑因数	1.40	1.41
抗湿滑等级	B	B
是否通过	是	是

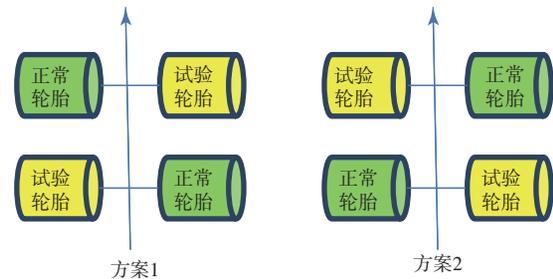


图2 路试轮胎的装胎方案

表8 试验轮胎和正常轮胎的磨耗里程指数

项 目	试验轮胎	正常轮胎
左前轮轮胎	97.5	100
右前轮轮胎	100.3	100
左后轮轮胎	107.6	100
右后轮轮胎	117.3	100

轮胎能够达到与石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP填充胎面胶轮胎相当的磨耗里程。

4 结论

(1) 与石英砂源高分散性白炭黑HD 175MP相比,稻壳源白炭黑具有较好的补强性能。

(2) 稻壳源白炭黑填充胎面胶生产的轮胎耐久性能、高速性能、滚动阻力和抗湿滑性能与正常轮胎相当,均达到了公司设计要求。

(3) 稻壳源白炭黑填充胎面胶生产的轮胎实际磨耗里程与正常轮胎相当,能够满足轮胎磨耗里程要求。

参考文献:

- [1] 林广义,井源,王祥,等. 石墨烯对天然橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(2):157-160.
- [2] 何燕,高江姗,徐瑾,等. 多壁碳纳米管对全钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(1):74-77.
- [3] 甘露. 稻壳制备白炭黑及纳米白炭黑的研究[J]. 南昌:南昌大学,2007.

收稿日期:2019-05-12

Application of Silica from Rice Husk Ash in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

LI Wen, ZHANG Xiaodong, REN Yanfeng

(Sailun Group Co., Ltd, Qingdao 266555, China)

Abstract: The application of silica from rice husk ash in the tread compound of steel-belted radial tire (test formula) was experimentally investigated and compared with the commonly formulated compound filled with traditional highly dispersible silica (normal formula) made from quartz sand source. The results showed that, when the rice husk-derived silica was applied to replace highly dispersible silica HD 175MP from quartz sand source in the tread compound of steel-belted radial tire, the physical properties, dynamic viscoelastic properties and abrasive properties of the compound reached the same level as those of the normally formulated compound, and the durability, high-speed performance, wet-skid resistance and rolling resistance of the test tire were in accordance with the design requirements.

Key words: silica; rice husk; steel-belted radial tire; tread compound

Carlstar的ITP品牌新增Terra Hook轮胎

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年7月22日报道:

Carlstar集团公司发布了ITP品牌的Terra Hook高性能全地形轮胎(见图1),适用于多用途全地形和并排(S×S)车辆。这款8层级的轮胎共有9个规格,均在美国制造。

该公司动力运动产品经理Todd Hinson说:“我

们很高兴能够推出一款全面规格产品,这是ITP迄今为止提供的最通用的‘全地形’产品之一。这9个主要规格允许在各种动力车辆上使用,包括大多数S×S和多用途全地形车辆应用领域。”

ITP销售总监Rhett Turpin说:“Terra Hook轮胎有9个规格,适用于各种车辆。我们对这款子午线轮胎的性能非常有信心,因此立即发布所有9个规格轮胎,从而使更多的车手有机会体验Terra Hook轮胎所提供的一切性能。”

Terra Hook轮胎采用非定向胎面设计,具有交替的肩部元素和多角度花纹块。Carlstar公司称,Terra Hook轮胎的非定向胎面设计提供了在任何方向的抓地力,增强了前进和后退运动能力,给越野爱好者提供了最高的牵引力以及在岩石和其他道路条件下的子午线轮胎性能。Terra Hook轮胎的轮辋直径为660.4~812.8 mm(26~32英寸)。

ITP品牌产品在田纳西州克林顿和杰克逊开发,在全球超过25个国家经销。

(赵敏摘译 吴秀兰校)



图1 Terra Hook高性能全地形轮胎