

# 改性大豆油在全季轮胎胎面胶中的应用

黄大业, 陈立, 陆晓祺, 戴恺晨, 王丹灵  
(中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 研究改性大豆油(MSO)在全季轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与环保芳烃油(TDAE)相比,MSO在延缓胶料焦烧的同时可以提高硫化效率;使用MSO的胶料的 $F_L$ 、 $F_{max}$ 和门尼粘度均有所降低,说明MSO对胶料和填料的润滑增塑效果优于TDAE,其胶料的焦烧安全性好;MSO可以改善白炭黑的分散性,降低胶料的Payne效应;使用MSO胶料的成品轮胎低温性能更佳,湿地抓着性能略有下降,滚动阻力相当。

**关键词:** 大豆油;改性;全季轮胎;胎面胶;增塑剂;工艺性能;耐迁出性能;成品性能

**中图分类号:** U463.341<sup>+</sup>.4;TQ330.38<sup>+</sup>4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2022)02-0094-05

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.02.0094



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

在轮胎胶料中应用的增塑剂通常是相对分子质量较低的一类化合物,以石蜡基油、环烷基油和芳香基油为主<sup>[1]</sup>。其中传统的芳烃油(DAE)与橡胶相容性较好,可赋予轮胎良好的性能,在轮胎生产中的应用最为广泛<sup>[2-3]</sup>。但随着欧盟推出REACH法规<sup>[4]</sup>,各轮胎企业开始高度关注环保型橡胶油的研究与应用。目前,在轮胎行业中应用较多的环保油主要包括环保芳烃油(TDAE)、残余芳烃抽提物(RAE)、环烷油(NAP)、浅度溶剂抽提油(MES)以及其他类型的调和油<sup>[5]</sup>。TDAE,RAE和NAP等环保油虽然可以满足目前的环保法规要求,但由于石油基环保油主要来源于石油化工原料,而石油资源属于不可再生资源,因此开发环保可再生的植物基增塑剂已经成为流行趋势。

大豆油及其衍生物以良好的环保性和资源可再生性在新材料领域和能源领域占有重要的地位<sup>[6-7]</sup>,轮胎及橡胶行业科研人员已经开始对大豆油增塑剂进行研究<sup>[8-10]</sup>。大豆油及其衍生物作为增塑剂具有无毒、环保、耐油、耐抽出、稳定性好和挥发度低等特点,但大豆油中含有的双键结构会影响胶料性能。

本工作主要研究北京化工大学自主开发改性

方法合成的改性大豆油(MSO)在全季轮胎胎面胶中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

MSO,北京化工大学产品。溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号HPR350,日本JSR株式会社产品;牌号NS612,日本瑞翁株式会社产品。乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1723,中华化学工业有限公司产品。镍系丁二烯橡胶(BR),牌号9000,中国石油大庆石化分公司产品。白炭黑1165MP,索尔维公司产品。炭黑N234,卡博特(中国)投资有限公司产品。TDAE,宁波汉圣化工有限公司产品。硅烷偶联剂HP1589,江西宏柏新材料股份有限公司产品。

### 1.2 配方

1<sup>#</sup>配方:SSBR HPR350 40,SSBR NS612 15,ESBR1723 41.25,BR9000 15,白炭黑 55,TDAE 20,其他 41。

2<sup>#</sup>配方以MSO等量替代TDAE,其余组分和用量同1<sup>#</sup>配方。

### 1.3 主要设备和仪器

GK320E/GK550串联型密炼机,德国Harburg Fredenberger公司产品;F370切线形密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;M200E型门尼粘度仪,北京友深电子仪器有限公司产品;Auto MFR100<sup>+</sup>型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有

**作者简介:** 黄大业(1988—),男,黑龙江望奎县人,中策橡胶集团股份有限公司工程师,硕士,主要从事半钢子午线轮胎配方开发与原材料应用等研究。

**E-mail:** 357198729@qq.com

限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪,日本UESHIMA公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;VHX-7000H-X627型数码显微系统,日本基恩士公司产品;滚动阻力试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

胶料混炼先在GK320E/GK550串联型密炼机中进行,填充因数为0.68,混炼过程中在147℃恒温120 s,加硫黄和促进剂在F370切线形密炼机中进行,之后胶料经开炼机出片,在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×15 min。

#### 1.5 性能测试

(1) 动态力学性能。采用DMA仪进行测试,测试条件为:应变 7%±0.25%,温度 -50~80℃,升温速率 2℃·min<sup>-1</sup>,频率 20 Hz。

(2) Payne效应。使用RPA测试,测试条件为:温度 60℃,频率 30 Hz,应变 0.28%~42%。

(3) 增塑剂迁出测试。将待测硫化胶片放置在两片标准样中(见图1),加固定负载,在湿度为50%±10%、温度为(23±2)℃的实验室条件下停放30 d,测试停放前后胶片质量变化。

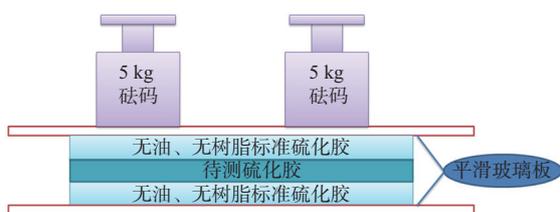


图1 增塑剂迁出测试示意

(4) 外观测试。硫化胶片在湿度为50%±10%、温度为(23±2)℃的实验室条件下停放30 d后,通过数码显微系统进行900倍率的二维及三维扫描。

(5) 其他性能。胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间、硫化仪数据、硬度、拉伸性能和撕裂强度以及成品轮胎各项性能均按相应国家或企业标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加工性能

胶料的加工性能见表1。

表1 胶料的加工性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	52	48
门尼焦烧时间 $t_5$ (127℃)/min	19.33	20.58
硫化仪数据(160℃)		
$F_L$ /(dN·m)	1.29	1.23
$F_{max}$ /(dN·m)	10.79	9.23
$t_{10}$ /min	3.00	3.13
$t_{90}$ /min	8.48	8.00

由表1可以看出:相较于TDAE,MSO在延缓胶料焦烧的同时可以提高硫化效率;使用MSO的胶料的 $F_L$ 、 $F_{max}$ 和门尼粘度均有所降低,说明MSO对胶料和填料的润滑增塑效果优于TDAE。

### 2.2 物理性能

胶料的物理性能测试结果见表2。

表2 胶料的物理性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.146	1.144
邵尔A型硬度/度	59	57
100%定伸应力/MPa	1.65	1.43
300%定伸应力/MPa	7.47	6.62
拉伸强度/MPa	18.24	17.82
拉断伸长率/%	563	660
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	44	56
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	65	63
100%定伸应力/MPa	2.47	1.93
300%定伸应力/MPa	12.20	11.57
拉伸强度/MPa	17.57	16.98
拉断伸长率/%	448	549
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	43	47

由表2可以看出:MSO对胶料的抗撕裂性能有利,MSO胶料的定伸应力和拉伸强度稍低,推测原因为改性并未完全除去大豆油的双键,MSO消耗了部分硫黄而降低了交联程度,导致胶料的定伸应力和拉伸强度下降;MSO替代TDAE可使胶料的硬度降低,拉断伸长率提高,再次说明MSO的增塑作用优于TDAE。

### 2.3 Payne效应及动态力学性能

通常以Payne效应表征填料的分散性,弹性模量( $G'$ )越小,代表填料的分散性越好;以损耗因子( $\tan\delta$ )表征胶料的动态力学性能,0℃时的 $\tan\delta$ 越大,代表湿地抓着性能越佳,60℃时的 $\tan\delta$ 越小,则生热越低。胶料的RPA和DMA测试结果分别如图2和3及表3所示。

由图2可见,2<sup>#</sup>配方胶料的 $G'$ 更小,说明相较

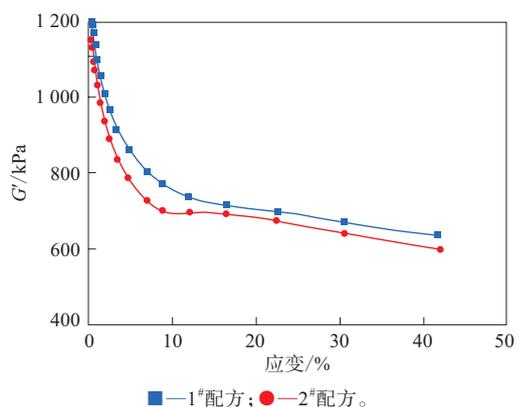


图2 RPA测试结果

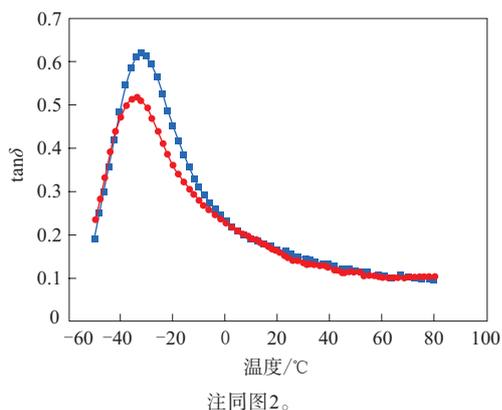


图3 DMA测试结果

表3  $\tan \delta$ 测试结果

$\tan \delta$	1#配方	2#配方
0 °C	0.229	0.232
60 °C	0.106	0.103

于TDAE,MSO可以改善白炭黑的分散性,降低胶料的Payne效应。

由图3和表3可见,MSO与TDAE胶料的湿地抓着性能和滚动阻力性能相当,MSO胶料具有更

低的玻璃化温度。

#### 2.4 增塑剂迁出及外观测试

1#和2#配方胶料中的增塑剂迁出质量分别为0.172 4和0.158 9 g,可见与TDAE胶料相比,MSO胶料的耐迁出性能更佳。

两种胶料的数码显微系统扫描结果如图4—8所示。

由图4可以看出,与TDAE胶料相比,MSO胶料表面更加平滑,表面迁出物更均匀。

由图5—8可以看出,与TDAE胶料相比,MSO胶料表面迁出物厚度更小,表面粗糙度更低。外观测试再次印证了MSO胶料的耐迁出性能更佳。



(a) 1#配方



(b) 2#配方

图4 数码显微系统二维扫描结果

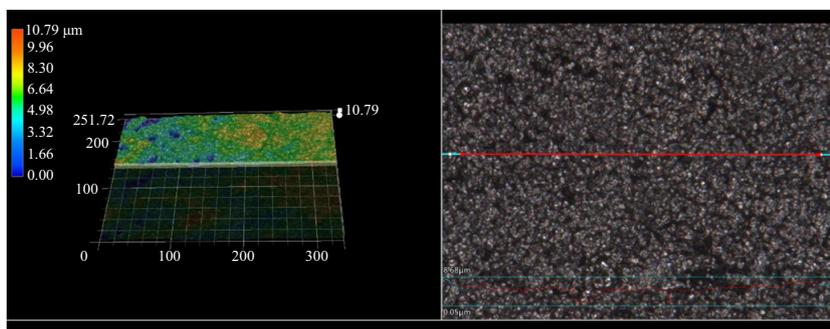


图5 1#配方胶料数码显微系统三维扫描结果

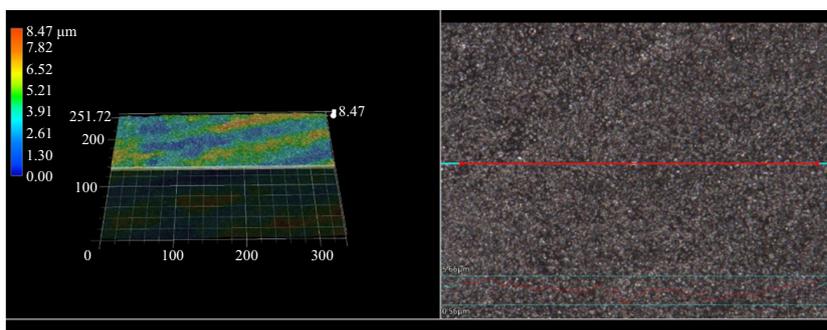
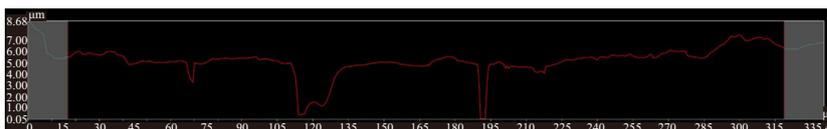
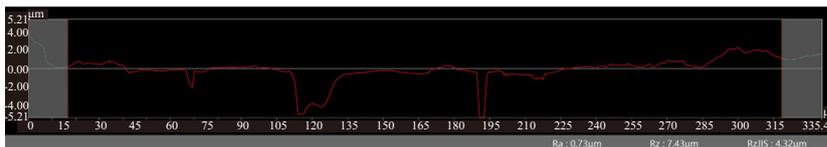


图6 2<sup>#</sup>配方胶料数码显微系统三维扫描结果

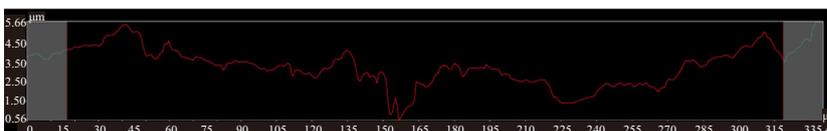


(a) 横截面喷出物厚度

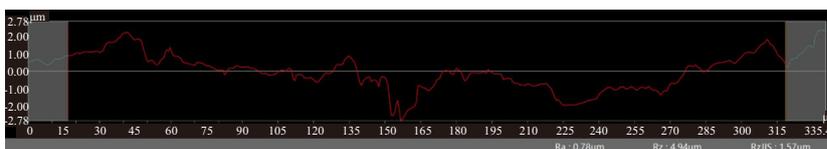


(b) 粗糙度

图7 1<sup>#</sup>配方胶料数码显微系统扫描横截面喷出物厚度和粗糙度曲线



(a) 横截面喷出物厚度



(b) 粗糙度

图8 2<sup>#</sup>配方胶料数码显微系统扫描横截面喷出物厚度和粗糙度曲线

### 2.5 成品轮胎性能

成品轮胎性能测试结果见表4。

由表4可以看出,与TDAE轮胎相比,MSO轮胎的滚动阻力相当,同时冰、雪路面的制动距离更短,湿地制动距离略有延长。

### 3 结论

(1)MSO虽然经过了改性,但并未完全消除大豆油中的双键,会使胶料的定伸应力和拉伸强度下降。

表4 成品轮胎性能测试结果

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方
滚动阻力系数 <sup>1)</sup> /(N·kN <sup>-1</sup> )	8.00	8.00
湿地制动距离 <sup>2)</sup> /m	30.40	30.60
冰路面制动距离 <sup>3)</sup> /m	28.70	28.20
雪路面制动距离 <sup>3)</sup> /m	10.20	9.60

注:1) 测试轮胎质量为8.3 kg;2) 速度从80 km·h<sup>-1</sup>降至20 km·h<sup>-1</sup>;3) 速度从30 km·h<sup>-1</sup>降至5 km·h<sup>-1</sup>。

(2)MSO的增塑效果优于TDAE,同时在白炭黑分散性、胶料焦烧安全性和生产效率方面均优于TDAE。

(3)与TDAE胶料相比,MSO胶料的拉断伸长率、耐低温性能和耐迁出性能等提升,滚动阻力性能相当。

(4)以胶料中MSO替代TDAE生产的成品轮胎耐低温性能更佳,湿地抓着性能略有下降,冰雪路面的制动性能提高,滚动阻力相当。

#### 参考文献:

- [1] 冯涛,于恩强,秦锴,等.环保型橡胶增塑剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].橡胶科技,2016,14(10):39-42.
- [2] 韩流,雍占福.液体聚丁二烯替代芳烃油在全钢载重子午线轮胎胎圈护胶中的应用研究[J].橡胶工业,2021,68(10):751-755.
- [3] RICARDO R M, FEDERICO G B, FEMANDO D L et al. Electric memory effects in styrene-butadiene rubber, containing electric inclusions of highly aromatic oil[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2018,8(3):18500182-18500189.

- [4] 梁诚. 欧盟REACH法案及对我国橡胶化学品的影响[J]. 橡胶科技市场,2007,5(11):1-4.
- [5] 宋丽媛,张剑平,王日国,等. 环保芳烃油填充改性反式-1,4-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶的研究[J]. 高分子通报,2018(4):44-52.
- [6] 陈赛艳,陈蕴智. 大豆油及其衍生物的新用途[J]. 大豆科技,2009(1):40-42.
- [7] LU J, WBOL R P. Additive toughening effects on new bio-based thermosetting resins from plantoils[J]. Composites Science and Technology, 2008,68(3-4):1025-1033.
- [8] SANDSTROM P H. Method of processing rubber compositions containing soya fatty acids, sunflower fatty acids and mixtures thereof[P]. USA:USP 6 448 318 B1,2002-09-10.
- [9] 刘德开. 植物油基环保增塑剂的合成及性能研究[D]. 无锡:江南大学,2021.
- [10] 胡善军,丁继业,吴欣欣. 改性植物油在冬季轮胎胎面胶配方中的应用[J]. 轮胎工业,2017,37(6):351-355.

收稿日期:2021-12-01

## Application of Modified Soybean Oil in Tread Compound of All-season Tire

HUANG Daye, CHEN Li, LU Xiaoqi, DAI Kaichen, WANG Danling

(Zhongee Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The application of modified soybean oil (MSO) in all-season tire tread compound was studied. The results showed that, compared with environmentally friendly aromatic oil (TDAE), MSO could delay the scorching of the compound while increasing the vulcanization efficiency. The  $F_L$ ,  $F_{max}$  and Mooney viscosity of the compound using MSO were all reduced, indicating that the lubricating and plasticizing effect of MSO was better than that of TDAE. MSO could improve the dispersion of silica and reduce the Payne effect of the compound. The low-temperature performance of the finished tire with the tread compound using MSO was better, the wet grip performance slightly decreased, and the rolling resistance was equivalent.

**Key words:** soybean oil; modify; all-season tire; tread compound; plasticizer; processing property; migration resistance; finished tire performance

### 一种废旧轮胎再生利用环保处理设备

由张掖市宏金雁再生能源科技发展有限责任公司申请的专利(公布号 CN 113214859A, 公布日期 2021-08-06)“一种废旧轮胎再生利用环保处理设备”,公开了一种废旧轮胎再生利用环保处理设备,该设备釜体上方安装有驱动装置,驱动装置包括安装壳,安装壳底端固定连接有底板,正上方安装有电动机;3个转杆外壁的三个搅拌杆交叉且均匀分布,大大提高搅拌范围,从而提高搅拌效

率,使裂解更加充分;净化箱使废气中的刺激性气味以及杂质大大降低,有利于环境保护和工作人员的身体健康。该设备解决了现有的废旧轮胎再生利用环保处理设备对锁模机零件固定后不便于调节零件角度,不便于进行维修工作,降低维修效率,不能对零件很好地固定夹持,导致维修加工时容易错位,影响维修工作正常进行,且固定工序繁杂,费时费力的问题。

(本刊编辑部 马晓)