

稻壳灰白炭黑性能及其在轿车轮胎胎面胶中的应用

冯 鸣,花曙太,朱舒东,王召栋,张丽丽,刘自光

(山东玲珑轮胎股份有限公司,山东 招远 265400)

摘要:简述稻壳灰白炭黑生产的环保优势,研究稻壳灰白炭黑性能及其在轿车轮胎胎面胶中的应用,并与高分散性白炭黑、易分散性白炭黑和普通白炭黑进行对比。结果表明:稻壳灰白炭黑纯度高,比表面积小,其他理化性能与高分散性白炭黑差异不大,造粒程度高;稻壳灰白炭黑的宏观形貌、微观形貌与高分散性白炭黑一致,激光粒径分布与高分散性白炭黑相近,分散性明显优于易分散性白炭黑和普通白炭黑;稻壳灰白炭黑胶料在混炼过程中的升温速率、混炼时间和门尼粘度均与高分散性白炭黑胶料接近,加工性能优于易分散性白炭黑和普通白炭黑胶料;稻壳灰白炭黑胶料的硫化特性和物理性能与高分散性白炭黑胶料基本相当;稻壳灰白炭黑胶料的动态力学性能与高分散性白炭黑、易分散性白炭黑和普通白炭黑胶料无明显差异;稻壳灰白炭黑胶料的耐屈挠性能较好,与高分散性白炭黑胶料相近。

关键词:稻壳灰白炭黑;高分散性白炭黑;分散性;激光粒径分布;物理性能;轿车轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ330.38⁺3;U463.341⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)10-23-07

近年来,绿色轮胎全球化趋势越来越明显。而绿色轮胎的概念不仅包括轮胎本身的节能环保,还应当包括轮胎清洁生产,即轮胎生产全过程践行绿色制造的理念。轮胎绿色制造的背后,其各种原材料的绿色生产工艺应运而生。

白炭黑作为一种高比表面积、高结构、高活性的补强填充材料,在高性能轿车轮胎胎面胶中用量较大,可以赋予轮胎较低的滚动阻力,较好的抗湿滑性能、抗冰滑性能和耐磨性能,使轮胎达到节能减排的目的。而白炭黑作为轮胎行业中用量较大的原材料,其生产过程的绿色化应当受到关注。

1 稻壳灰白炭黑与传统白炭黑的生产工艺对比

白炭黑生产使用酸碱中和沉淀法生产工艺见图1,反应式如下:

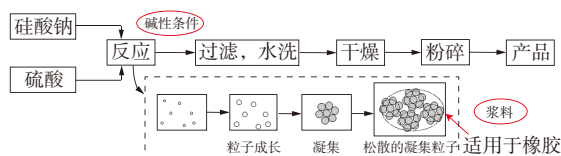


图1 白炭黑生产工艺示意

作者简介:冯鸣(1989—),女,山东泰安人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶原材料应用研究和配方设计工作。

1.1 传统白炭黑

传统白炭黑生产直接使用硅酸钠和硫酸等化工原料。其中,固体硅酸钠生产需要对石英砂与纯碱的混合物进行1 400 ℃窑炉烧制,反应过程对设备要求较高,生产过程中需消耗大量无机酸碱以及热能和电能,能耗较大。

1.2 稻壳灰白炭黑

稻壳灰白炭黑是一种新工艺白炭黑,近年来受到关注。稻壳灰白炭黑的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^[1],稻壳灰白炭黑生产原料环保、易得。

稻壳灰白炭黑生产同样遵循酸碱中和沉淀原理。稻壳灰白炭黑生产工艺过程见图2^[2]。将稻壳灰置于碱液中浸泡,同时蒸汽加热,在100 ℃下反应得到硅酸钠。此过程反应条件较温和,不需高温窑制,能耗相对较小,生产成本相对降低。白炭黑生产过程中还可联产活性炭、硅酸钾等,使本会被丢弃的大量稻壳得到充分利用,产生可观的经济效益。燃烧稻壳生产稻壳灰时产生的能量也可以作为其他生产过程的热源。稻壳灰白炭黑的开发及应用对充分利用资源、提高经济效益、保护环境具有重要意义。

国外稻壳灰白炭黑产量稳定,成本低廉,已有

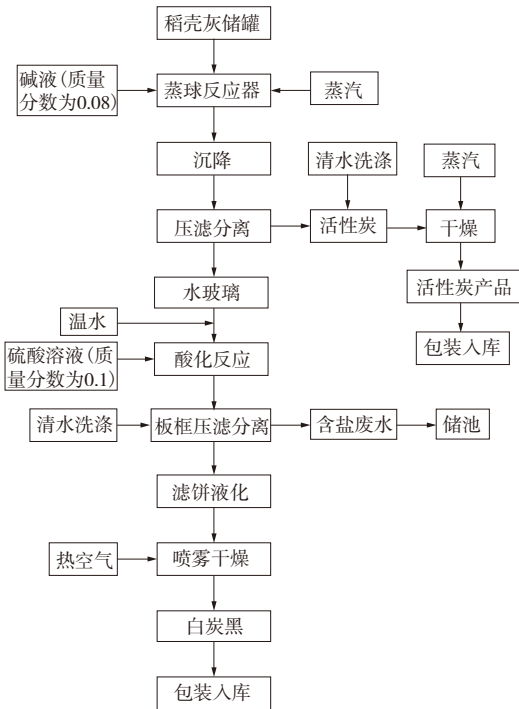


图2 稻壳灰白炭黑的生产工艺过程

轮胎生产企业将其用于绿色节能轮胎生产^[3]。本工作将稻壳灰白炭黑应用于轿车轮胎胎面胶中,研究胶料的加工性能和物理性能,探求稻壳灰白炭黑用于工业规模化生产的可行性。

2 实验

2.1 主要原材料

白炭黑A,B,C,D,其中白炭黑A为高分散性白炭黑,白炭黑B为稻壳灰白炭黑,白炭黑C为易分散性白炭黑,白炭黑D为普通白炭黑。

2.2 配方

采用天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)胎面胶评价稻壳灰白炭黑应用性能,试验配方见表1。

2.3 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机,德国克虏伯公司产品; $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 开炼机,烟台橡胶机械有限公司产品;EVO MA15型扫面电子显微镜(SEM),德国Carl Zeiss公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;D-RPA3000橡胶加工分析仪,德国MonTech公司产品;P-200-2PCD型平板硫化

表1 试验配方

组 分	配方编号			
	A	B	C	D
NR	40	40	40	40
SSBR	60	60	60	60
白炭黑A	70	0	0	0
白炭黑B	0	70	0	0
白炭黑C	0	0	70	0
白炭黑D	0	0	0	70
偶联剂Si75	5.6	5.6	5.6	5.6

注:配方中其他组分和用量为氧化锌 3,硬脂酸 2,环保芳烃油 6,防老剂 6,硫化体系 5。

机,中国台湾磐石油压工业股份有限公司产品;DKD-K-16801型自动硬度计,德国Bareiss公司产品;CMT-4503型电子拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;5109型弹性试验仪,德国Zwick公司产品;WPL-100屈挠试验机,江都市真威试验机械有限公司产品;EPLEXOR500N型动态粘弹谱分析仪,德国GABO公司产品。

2.4 混炼工艺

小配合试验胶料混炼分3段进行。一段和二段混炼在密炼机中进行,密炼机转子转速为 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。一段混炼工艺为:加生胶,40 s后加白炭黑和偶联剂Si75,升温至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,排胶。二段混炼工艺为:一段混炼胶混炼40 s后加小料和油,升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,排胶。终炼在开炼机上进行,在二段混炼胶中加硫黄和促进剂,混炼均匀,下片。

2.5 性能测试

胶料性能均按照相应国家标准进行测试。

3 结果与讨论

3.1 白炭黑基本性能

3.1.1 理化性能

4种白炭黑的理化性能见表2。

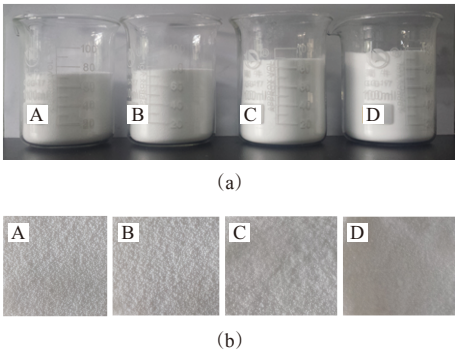
表2 4种白炭黑的理化性能

项 目	白炭黑				指标
	A	B	C	D	
BET比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	166.6	158.0	161.0	167.2	155~170
pH值	7.0	6.6	6.4	6.3	5.5~7.5
二氧化硅质量分数 $\times 10^2$	92.9	94.0	92.8	92.8	≥ 90
加热减量($105\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$)/%	6.0	5.7	6.5	6.1	5.0~8.0
水溶物质量分数 $\times 10^2$	1.4	0.4	1.0	1.9	≤ 2.0
灼烧减量/%	4.7	4.3	4.7	4.5	≤ 7.0

从表2可以看出,4种白炭黑的理化性能在同一水平,其中,白炭黑B的BET比表面积最小,二氧化硅含量最高,水溶物含量和灼烧减量最低,说明稻壳灰白炭黑的纯度较高。

3.1.2 宏观形貌

分别称取20 g白炭黑A,B,C,D置于100 mL烧杯中,观察其堆积高度及颗粒宏观形貌(见图3)。



A,B,C,D分别为白炭黑A,B,C,D。

图3 4种白炭黑的宏观形貌

从图3(a)可以看出,白炭黑A的堆积高度(<80 mL)与白炭黑B的堆积高度(≈80 mL)相差不多,白炭黑C的堆积高度(≈90 mL)略大,白炭黑D的堆积高度(>100 mL)最大,说明稻壳灰白炭黑的颗粒蓬松度比高分散性白炭黑稍高,但差异不大。白炭黑D为粉末样品,由于其蓬松度高,在炼胶过程极易飞扬,不利于混炼吃料。

从图3(b)可以看出:白炭黑A和B颗粒较均匀,白炭黑A颗粒稍大;白炭黑C中有大小不一的颗粒和粉末掺杂;白炭黑D基本为粉末状,无造粒感。稻壳灰白炭黑与高分散性白炭黑的宏观形貌基本一致,无明显差异。

3.1.3 微观形貌

通过SEM观察白炭黑的微观形貌,进一步考察白炭黑造粒状态。4种白炭黑的SEM照片见图4。

从图4可以看出:白炭黑A和B颗粒基本为球形,直径为200~400 μm;白炭黑B造粒更均匀;白炭黑C颗粒大小不一;白炭黑D颗粒较小,球形颗粒少,颗粒形状不规则。

3.1.4 激光粒径分布

4种白炭黑的激光粒径分布测试结果见表3。 D_{10} , D_{50} , D_{90} 分别代表累计粒径分布达到10%,50%,90%的粒径; $R(\leq 5 \mu\text{m})$ 表示粒径小于5 μm

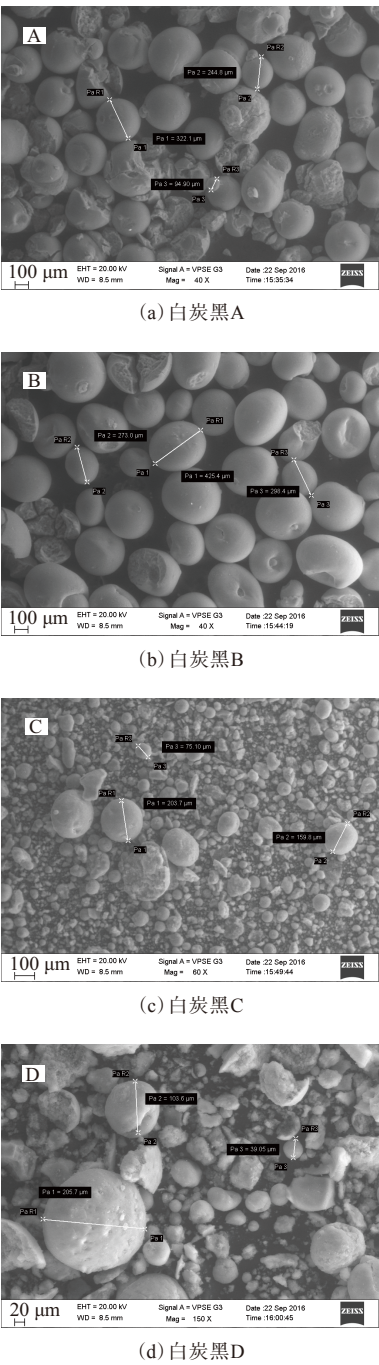


图4 4种白炭黑的SEM照片

表3 4种白炭黑的激光粒径分布

项 目	白炭黑			
	A	B	C	D
$D_{10}/\mu\text{m}$	0.8	1.0	1.6	3.9
$D_{50}/\mu\text{m}$	2.3	2.5	4.3	9.5
$D_{90}/\mu\text{m}$	4.6	4.8	8.9	20.1
$R(\leq 5 \mu\text{m})$	0.961	0.947	0.620	0.188
$R(> 18 \mu\text{m})$	0	0	0.03	0.15

的颗粒的体积分数, $R(>18\ \mu\text{m})$ 表示粒径大于 $18\ \mu\text{m}$ 的颗粒的体积分数。

从表3可以看出:白炭黑A和B的激光粒径分布差异不大,95%左右的粒子直径小于 $5\ \mu\text{m}$,表明稻壳灰白炭黑在胶料中能够均匀分布、起补强效果的颗粒体积分数与高分散性白炭黑基本一致,稻壳灰白炭黑在橡胶中易分散,可以达到与高分散性白炭黑相同等级的分散程度;白炭黑C和D颗粒的粒径较大,白炭黑D的 D_{50} 高达 $9.5\ \mu\text{m}$,说明普通白炭黑在胶料中较难分散;白炭黑C和D的 $R(\leq 5\ \mu\text{m})$ 较小,且白炭黑D的 $R(\leq 5\ \mu\text{m})$ 不到0.20, $R(>18\ \mu\text{m})$ 大于0.10,可以推断易分散白炭黑和普通白炭黑在胶料中的分散性较差,普通白炭黑的分散性最差。

3.2 混炼胶性能

3.2.1 混炼工艺

4种白炭黑胶料的混炼工艺性能见表4。

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
一段混炼胶升温到 $160\ ^\circ\text{C}$ 的时间/s	170	165	190	240
一段混炼胶排胶量/g	1 607	1 605	1 579	1 586
二段混炼胶升温到 $150\ ^\circ\text{C}$ 的时间/s	205	210	210	165

从表4可以看出:白炭黑A和B胶料在一段混炼过程中升温到 $160\ ^\circ\text{C}$ 所需时间基本一致,说明稻壳灰白炭黑与高分散性白炭黑的吃料时间和升温时间相差不大,一段混炼效率无差异;白炭黑C胶料升温到 $160\ ^\circ\text{C}$ 所需时间稍长,白炭黑D胶料升温到 $160\ ^\circ\text{C}$ 所需时间最长。观察压压砣过程,因白炭黑C和D较为松散,其混炼压压砣困难,压砣压实过程较长,造成吃料困难、升温时间和混炼时间较长,影响生产效率。

4种白炭黑胶料一段混炼所用原料总质量相同,均为 $1\ 612\ \text{g}$ 。白炭黑A和B胶料一段混炼排胶量基本相同,均大于 $1\ 600\ \text{g}$,损失率小于1%,说明稻壳灰白炭黑和高分散性白炭黑不会造成粉尘过度飞扬。白炭黑C和D胶料的一段混炼排胶量损失率较大,这是因为白炭黑C和D密度较小,粉料蓬松易飞扬,造成物料损失。

白炭黑A、B和C胶料在二段混炼过程中升温至 $150\ ^\circ\text{C}$ 所需时间基本相当,而白炭黑D胶料升温较快,混炼时间短,会影响填料在胶料中的分散性及混炼胶均匀程度。

3.2.2 外观

4种白炭黑一段混炼胶均存在不同程度的白点,说明白炭黑均未能在一阶段混炼时在橡胶中完全分散。二段混炼后,胶料“麻面”现象加重,这可能是硅烷化反应产生的气体未完全排除造成的。白炭黑A和B胶料的麻面现象更严重,说明白炭黑A和B与橡胶的作用更强,硅烷化反应程度更大。白炭黑C和D胶料表面相对光滑,其中白炭黑C胶料稍有麻面,而白炭黑D胶料外观与炭黑胶料外观相似,说明白炭黑D在胶料中未充分分散。

3.2.3 门尼粘度

4种白炭黑胶料的门尼粘度见表5。

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
一段混炼胶门尼粘度				
[MS(1+4) $100\ ^\circ\text{C}$]	62.6	61.6	54.7	53.3
二段混炼胶门尼粘度				
[MS(1+4) $100\ ^\circ\text{C}$]	44.0	41.5	42.5	44.4
一段与二段混炼胶门尼粘度				
[MS(1+4) $100\ ^\circ\text{C}$]之差	18.6	20.1	12.2	8.9
终炼胶门尼粘度				
[ML(1+4) $100\ ^\circ\text{C}$]	46.3	46.4	54.1	57.9

从表5可以看出:4种白炭黑不同阶段混炼胶的门尼粘度存在显著差异;白炭黑A和B一段混炼胶的混炼时间基本相同,门尼粘度也基本一致;白炭黑C和D胶料的一段混炼时间分别比白炭黑A胶料的一段混炼时间长20 s和70 s,门尼粘度均较低;4种白炭黑二段混炼胶的门尼粘度基本一致,但二段混炼胶与一段混炼胶的门尼粘度差值差异明显,白炭黑A和B二段混炼后门尼粘度降低值均为19左右,说明稻壳灰白炭黑胶料与高分散性白炭黑胶料在二段混炼后的混炼程度基本一致;白炭黑C和D胶料二段混炼后的门尼粘度降低幅度较小,其中白炭黑D胶料的门尼粘度降低值仅为9,这与白炭黑D二段混炼时间短有关,但白炭黑C胶料的二段混炼时间与白炭黑A和B胶料相差不大,同样门尼粘度降幅较小,说明易分散白炭黑和普通

白炭黑在高用量下在胶料中的分散存在问题。

4种白炭黑终炼胶的门尼粘度从小到大的顺序为A和B,C,D。由于终炼胶的门尼粘度反映了填料在胶料中的最终分散效果,胶料的门尼粘度高,填料在胶料中的分散性较差,因此可以推断出4种白炭黑在胶料中的分散程度从高到低依次为A和B,C,D。稻壳灰白炭黑在橡胶中的分散性与高

分散性白炭黑相当。

3.2.4 Payne效应

Payne效应表征白炭黑在胶料中的分散程度。4种白炭黑胶料加热前后的弹性模量(G')-应变(ε)曲线见图5,最大弹性模量与最小弹性模量差($\Delta G'$)见表6。

从图5和表6可以看出:4种白炭黑胶料加热前

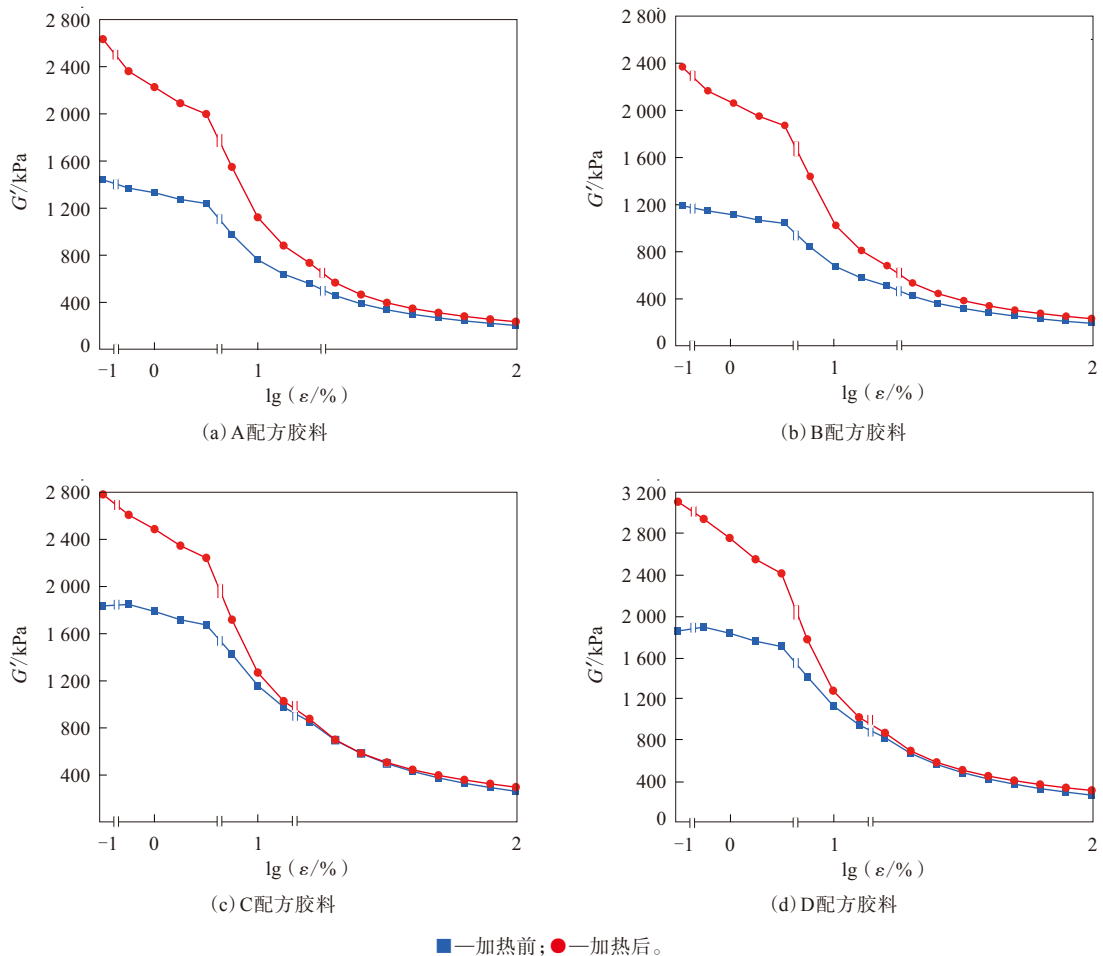


图5 4种白炭黑混炼胶的 G' - ε 曲线

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
加热前	1 237.2	998.7	1 566.7	1 589.6
加热后	2 396.1	2 134.3	2 475.0	2 793.5

的 $\Delta G'$ 从大到小依次为D,C,A,B;加热后白炭黑团聚使Payne效应增强, $\Delta G'$ 增大,排序与加热前一致;白炭黑A和B胶料加热前后的 $\Delta G'$ 均较小,Payne效应较弱,说明高分散性白炭黑和稻壳灰白

炭黑在胶料中的分散性更好,这与激光粒径分布和门尼粘度分析结果基本一致;加热后白炭黑C和D胶料的Payne效应增幅更大。

3.2.5 硫化特性

4种白炭黑混炼胶的硫化特性见表7。

从表7可以看出:4种白炭黑混炼胶的 F_L 从小到大依次为A和B,C,D, F_L 变化趋势与门尼粘度一致;白炭黑B,C,D混炼胶的 t_{10} , t_{30} , t_{60} 均比白炭黑A长,但白炭黑B胶料与白炭黑A胶料更接近。

表7 4种白炭黑混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	21.08	20.53	22.85	25.37
硫化仪数据 (151 °C)				
F_L /(dN·m)	1.76	1.76	2.25	2.56
F_{max} /(dN·m)	14.11	13.22	13.9	14.15
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	12.35	11.46	11.65	11.59
t_{10} /min	3.82	3.97	4.38	4.85
t_{25} /min	4.58	4.67	5.12	5.67
t_{30} /min	4.73	4.73	5.27	5.83
t_{60} /min	5.92	5.93	6.42	7.00
t_{90} /min	11.52	10.52	11.23	11.80
$t_{90} - t_{10}$ /min	7.68	6.92	6.85	6.95

3.3 硫化胶性能

3.3.1 物理性能

4种白炭黑硫化胶的物理性能见表8。

表8 4种白炭黑硫化胶的物理性能

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
硫化胶性能 (151 °C × 30 min)				
邵尔A型硬度/度	57	59	59	57
100%定伸应力/MPa	1.52	1.54	1.78	1.82
300%定伸应力/MPa	6.93	6.92	7.30	7.81
拉伸强度/MPa	15.62	14.90	15.33	14.94
拉伸伸长率/%	540	527	533	508
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	77	90	61	92
回弹值/%	65.2	65.2	63.5	65.5
100 °C × 48 h 老化后				
邵尔A型硬度/度	61	62	63	62
100%定伸应力/MPa	1.95	2.01	2.30	2.30
300%定伸应力/MPa	9.23	9.20	9.60	9.36
拉伸强度/MPa	15.58	15.57	14.27	13.86
拉伸伸长率/%	457	455	422	419
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43	46	39	39

从表8可以看出:4种白炭黑胶料的硬度、老化前的拉伸强度、拉伸伸长率、回弹值差别不大,差异均小于6%;100%定伸定力和300%定伸应力差异明显,白炭黑A和B胶料的定伸应力明显低于白炭黑C和D胶料,表明分散性差的白炭黑具有更高的模量;白炭黑B和D胶料的撕裂强度较高;白炭黑C和D胶料老化后的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度明显降低,白炭黑A和B胶料老化后的物理性能下降率小于白炭黑C和D胶料。

总体来看,在4种白炭黑胶料中,稻壳灰白炭黑胶料的物理性能与高分散性白炭黑胶料的物理性能差异最小,4种白炭黑胶料的物理性能差异辨

识度小于胶料的门尼粘度、Payne效应及白炭黑激光粒径分布差异。

3.3.2 动态力学性能

4种白炭黑硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)见表9。

表9 4种白炭黑硫化胶的 $\tan\delta$

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
0 °C时的 $\tan\delta$	0.60	0.61	0.61	0.62
25 °C时的 $\tan\delta$	0.23	0.22	0.24	0.24
60 °C时的 $\tan\delta$	0.13	0.13	0.13	0.12

从表9可以看出,4种白炭黑胶料在不同温度下的 $\tan\delta$ 差异不大,说明在本研究的白炭黑用量下,白炭黑品种对胶料的动态力学性能的影响不显著。

3.3.3 耐屈挠性能

耐屈挠性能可反映胶料的应力集中情况,从而较为直观地反映填料在胶料中的分散性差异。

4种白炭黑硫化胶的耐屈挠性能见图6。

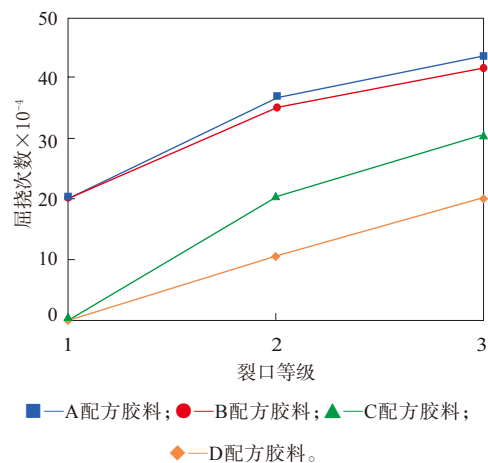


图6 4种白炭黑硫化胶的耐屈挠性能

从图6可以看出:白炭黑A和B胶料的耐屈挠性能相近;白炭黑C和D胶料的耐屈挠性能明显较差,其中白炭黑C胶料的耐屈挠性能优于白炭黑D胶料。说明稻壳灰白炭黑在胶料中的分散程度与高分散性白炭黑接近,优于易分散性白炭黑和普通白炭黑。

4 结论

稻壳灰白炭黑作为一种绿色节能原材料,可以充分利用天然资源,以提高经济和社会效益,对

保护环境具有重要意义。

(1)与高分散性白炭黑相比,稻壳灰白炭黑的纯度高,比表面积小,其他理化性能无差异。

(2)稻壳灰白炭黑的宏观形貌、微观形貌与高分散性白炭黑一致,造粒程度高,激光粒径分布与高分散性白炭黑相近,与易分散性白炭黑和普通白炭黑相比,其 D_{90} 较小, $R(\leq 5\mu\text{m})$ 较大。

(3)稻壳灰白炭黑胶料在混炼过程中的升温速率、混炼时间、门尼粘度均与高分散性白炭黑胶料接近,加工性能优于易分散性白炭黑和普通白炭黑胶料。

(4)稻壳灰白炭黑胶料的硫化特性和物理性能与高分散性白炭黑胶料基本相当。

(5)稻壳灰白炭黑胶料的动态力学性能与高分散性白炭黑、易分散性白炭黑和普通白炭黑胶料无明显差异。

(6)稻壳灰白炭黑胶料的耐屈挠性能较好,与高分散性白炭黑胶料相近。

参考文献:

- [1] 丁开宇. 稻壳灰制备白炭黑的研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
- [2] 高速,徐宏恩. 利用稻壳灰生产白炭黑的主要环境问题及防治对策[J]. 环境科学与管理,2012,37(12):105-108.
- [3] 稻壳灰二氧化硅可用于轮胎生产[J]. 特种橡胶制品,2016,37(2):26-26.

收稿日期:2017-03-16

Properties of Silica from Rice Husk Ash and Its Application in Tread Compound of PCR Tire

FENG Ming, HUA Shutai, ZHU Shudong, WANG Zhaodong, ZHANG Lili, LIU Ziguang

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: In this paper, the environmental advantages of rice husk ash silica production was briefly presented, the performance of rice husk ash silica and its application in the tread compound of the PCR tire were studied and compared with highly dispersible silica, easily dispersible silica and regular silica. It was found that the rice husk ash silica possessed a high purity, low specific surface area and high degree of granulation. It showed similar physical and chemical properties as highly dispersible silica, and they had the same macroscopic morphology and microstructure, and similar laser diffraction particle size distribution. The dispersion of rice husk ash silica was better than that of easily dispersible silica and regular silica. The temperature increase rate, mixing time and Mooney viscosity of rice husk ash silica filled compound were close to those of highly dispersible silica filled compound, and the processing properties were better than those of easily dispersible silica or regular silica filled compound. The vulcanization properties and physical properties of rice husk ash silica filled compound were also similar to those of highly dispersible silica filled compound. The dynamic mechanical properties of rice husk ash silica filled compound were not significantly different from those of highly dispersible silica, dispersible silica and regular silica filled compounds. The flex resistance of the rice husk ash silica filled compound was good as that of highly dispersible silica filled compound, and was similar as that of highly dispersible silica filled compound.

Key words: rice husk ash silica; highly dispersible silica; dispersion; laser diffraction particle size distribution; physical properties; PCR tire; tread compound

欢迎参加“华工佛塑杯”第8届全国橡胶制品技术研讨会
(2017年11月8—11日 广州)