

生物基白炭黑和生物基油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用

樊斌斌,刘豫皖,吕国正,岳艳妮,葛永亮

(风神轮胎股份有限公司,河南 焦作 454003)

摘要:研究生物基白炭黑和生物基油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:使用生物基油等量代替环烷油,胶料的硫化速度略加快,300%定伸应力降低,耐切割、耐低温和耐迁移性能提高,生热略增大,耐磨性能基本相当;在同样采用生物基油的情况下,使用生物基白炭黑等量代替沉淀法白炭黑,胶料的硫化特性、生热、耐磨和耐切割性能相当,但耐疲劳性能明显降低。

关键词:生物基白炭黑;生物基油;全钢载重子午线轮胎;胎面胶

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺3/⁺4

文章编号:2095-5448(2024)01-0020-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2024.01.0020



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在“双碳”政策背景下,在轮胎中使用可循环、可再生的材料成为国家和轮胎行业的重点发展目标^[1-2]。目前,工业发展中矿砂硅的过渡消耗造成了极大的硅资源短缺,而从稻谷中提取的可再生植物硅可以代替不可再生的矿砂硅,不仅解决了稻谷加工废弃物污染环境的问题,而且还为工业发展提供了可再生的硅资源。生物基白炭黑来源于稻壳灰,属于绿色可再生材料。同时,为响应绿色、环保、可持续发展的要求,用绿色可再生材料代替石油系材料也越发重要,在轮胎中用生物基油代替石油系的增塑油,已被越来越多的轮胎企业所重视^[3-6]。

本工作主要研究生物基白炭黑和生物基油在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有

限公司产品;沉淀法白炭黑,青州联科白炭黑有限公司产品;生物基白炭黑,益海粮油工业有限公司产品;硅烷偶联剂,江西宏柏新材料股份有限公司产品;环烷油,郑州市中龙橡胶增塑剂厂产品;生物基油,沧州兴达化工有限责任公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。其中,与1[#]配方相比,2[#]配方使用生物基油等量代替环烷油,其他组分相同,3[#]配方使用生物基油和生物基白炭黑分别等量代替环烷油和沉淀法白炭黑,其他组分相同。

表1 试验配方

组 分	配方编号			份
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
NR/BR	100	100	100	
沉淀法白炭黑	10	10	0	
生物基白炭黑	0	0	10	
硅烷偶联剂	3	3	3	
环烷油	2	0	0	
生物基油	0	2	2	
其他	55	55	55	

1.3 主要设备和仪器

BR1.6 L型密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械厂有限公司产

作者简介:樊斌斌(1988—),男,河南焦作人,风神轮胎股份有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail:fanbinbin@sinochem.com

品;HCM型平板硫化机,凯统工业股份有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-AI-7000M-GD型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MZ-4061型阿克隆磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;LAT-100型抗湿滑磨耗试验机,荷兰VMI公司产品;Ultimate型全自动压缩生热试验机,德国都利公司产品;RCC-I型橡胶耐切割试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品;DSC1型差示扫描量热仪,梅特勒托利多科技(中国)有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。

一段混炼在密炼机中进行,密炼工艺为:生胶、加压(1 min,80 r·min⁻¹)→提压砑→白炭黑、炭黑、小料→加压(1.5 min,80 r·min⁻¹)→提压砑,加压(1.5 min,80 r·min⁻¹)→排胶。

二段混炼在开炼机上进行,在一段混炼胶中加充油硫黄、促进剂(前后辊速比为1.14:1,辊筒温度为50℃,辊距为2 mm),左右捣胶4次,下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

生物基白炭黑和生物基油的理化性能分别如表2和3所示。

从表2和3可以看出:与沉淀法白炭黑相比,生物基白炭黑的氮吸附表面积较小;环烷油主要成分为饱和环烷烃,还有少量不饱和环烷烃,生物

表2 生物基白炭黑的理化性能

项 目	生物基白炭黑	沉淀法白炭黑
灼烧减量(800℃×2 h)/%	4.0	4.5
加热减量(100℃×1 h)/%	6.0	4.9
纯度/%	94	93
pH值	6.6	6.4
氮吸附表面积/(m ² ·g ⁻¹)	141	170
水溶性盐质量分数/%	0.6	1.4

表3 生物基油的理化性能

项 目	生物基油	环烷油
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	7.64	23.1
闪点/℃	318	222
水分质量分数/%	0	0
碘值/[g·(100 g) ⁻¹]	121.6	

基油的不饱和程度高,碘值高。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

表4 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硫化仪数据(151℃×60 min)			
F_L /(dN·m)	2.96	3.19	3.25
F_{max} /(dN·m)	17.98	18.01	17.96
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	15.02	14.82	14.71
硫化结束时的转矩/(dN·m)	17.80	17.80	17.71
t_{S2} /min	6.92	6.69	6.56
t_{30} /min	6.36	6.10	5.99
t_{60} /min	8.71	8.39	8.23
t_{90} /min	12.32	11.87	11.74
t_{100} /min	29.86	29.08	29.42
F_L 时的损耗因子(tanδ)	0.066	0.068	0.070
F_{max} 时的tanδ	0.557	0.549	0.545
抗硫化返原率 ¹⁾ /%	99.0	98.8	98.6

注:1)硫化结束时的转矩/ $F_{max} \times 100\%$ 。

从表4可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的硫化速度加快,这是因为其使用的生物基油中含有大量不饱和键,对硫化有一定的促进作用;3[#]配方与2[#]配方胶料的硫化特性差异不大。

2.2.2 拉伸性能

小配合试验胶料的拉伸性能见表5。

从表5可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的300%定伸应力降低,这与生物基油中的不饱和键消耗部分硫黄有关;与1[#]和2[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料疲劳后的拉伸强度和拉断伸长率降幅较大,这可能与生物基白炭黑的粒径和表面羟基含量有关^[7],其他性能差异不大。

2.2.3 生热性能

小配合试验胶料的生热性能见表6,tanδ-温度曲线见图1。

从表6和图1可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]

表5 小配合试验胶料的拉伸性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	68	69	69
100%定伸应力/MPa	2.9	2.9	2.9
300%定伸应力/MPa	14.1	13.2	13.2
拉伸强度/MPa	24.2	24.4	24.1
拉断伸长率/%	497	514	510
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	112	113	105
100℃×48 h老化后			
100%定伸应力/MPa	3.6	3.5	3.6
300%定伸应力/MPa	15.2	14.3	14.8
拉伸强度/MPa	20.7	19.7	19.5
拉断伸长率/%	401	408	395
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	89	86	83
10万次疲劳后			
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.1
300%定伸应力/MPa	14.6	14.5	15.0
拉伸强度/MPa	24.5	24.5	19.7
拉断伸长率/%	475	477	380

注:硫化条件为151℃×60 min。

表6 小配合试验胶料的生热性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
压缩生热性能 ¹⁾			
温升/℃	41.3	42.3	42.2
永久变形/%	3.1	3.3	3.3
60℃时的动态力学性能 ²⁾			
弹性模量/MPa	16.855	16.968	17.026
tanδ	0.132	0.135	0.136

注:1)试验条件为:冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 55℃;2)试验条件为:频率 10 Hz,温度范围 0~80℃,升温速率 3℃·min⁻¹,动应变 0.25%。

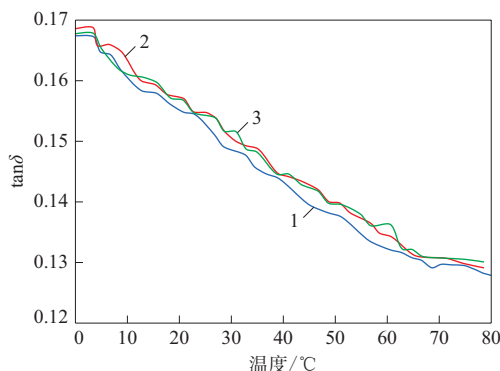
配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#]。

图1 小配合试验胶料的tanδ-温度曲线

配方胶料的生热略增大;与2[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的生热性能基本无差异。

2.2.4 耐磨性能

小配合试验胶料的耐磨性能如表7所示。

表7 小配合试验胶料的耐磨性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.135	1.138	1.138
阿克隆磨耗量 ¹⁾ /cm ³			
老化前	0.09	0.11	0.10
100℃×48 h老化后	0.42	0.43	0.40
LAT100磨耗量 ²⁾ /cm ³			
老化前	5.00	4.99	5.05

注:1)试验条件为:胶轮负荷 26.7 N,转速 33 r·min⁻¹,角度 25°;2)采用GB/T 40797—2021规定的测试条件。

从表7可以看出,3种配方胶料的耐磨性能差异不大。

2.2.5 耐切割性能

试验条件为:轮速 720 r·min⁻¹,打击速度 120次·min⁻¹,时间 20 min。

1[#]—3[#]配方胶料的切割减量依次为1.354, 1.265, 1.206 g。由此可知:与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的耐切割性能略有提高;与2[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的耐切割性能差异不大,因此,生物基白炭黑与沉淀法白炭黑对胶料的耐切割性能影响差异不大。

2.2.6 耐低温性能和耐迁移性能

小配合试验胶料的耐低温性能和耐迁移性能如表8所示。

表8 小配合试验胶料的耐低温和耐迁移性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
玻璃化转变温度(T_g) ¹⁾ /℃			
T_{g1}	-100.441	-101.782	-102.051
T_{g2}	-61.005	-61.555	-61.804
溶剂抽出质量损失率 ²⁾ /%	7.0	6.6	6.7

注:1)测试条件为:温度范围 -140~35℃,升温速率 10℃·min⁻¹,氮气流速 40.0 mL·min⁻¹;2)测试采用ETA溶剂(乙醇:甲苯质量比为70:30),在100℃温度下循环抽提10 h。

从表8可以看出:与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的 T_g 降低,耐低温性能提高,这与生物基油本身的化学结构有关;2[#]和3[#]配方胶料的耐溶剂抽出性能即耐迁移性能略优于1[#]配方胶料,这与含酯基的极性增塑剂不易被溶剂抽出有关^[6]。

2.2.7 交联密度

小配合试验胶料的交联密度如图2所示。

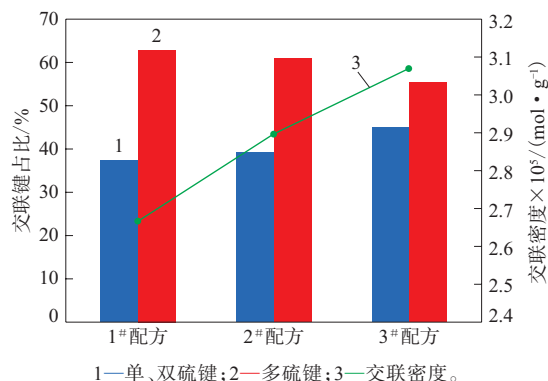


图2 小配合试验胶料的交联密度

从图2可以看出:与1#配方胶料相比,2#配方胶料的多硫键占比略有降低,3#配方胶料的多硫键占比明显降低,从而造成3#配方胶料的耐疲劳性能明显下降,这与表5结果一致。

3 结论

(1)使用生物基油等量代替环烷油后,胶料的硫化速度略加快,300%定伸应力降低,耐切割、耐

低温和耐迁移性能提高,生热略增大、耐磨性能基本相当。

(2)在同样采用生物基油的情况下,使用生物基白炭黑等量代替沉淀法白炭黑,胶料的硫化特性、生热、耐磨和耐切割性能相当,但耐疲劳性能明显降低,故应用生物基白炭黑时需注意优化配方,以弥补其性能短板。

参考文献:

- [1] 尹凤福,庄虔晓,徐衍辉,等.废旧橡胶裂解物料运动和传热的模拟研究[J].橡胶工业,2020,67(11):854-860.
- [2] 孙岳红,雷国安,路丽珠,等.废旧橡胶循环利用技术进展[J].橡胶科技,2020,18(2):77-80.
- [3] 黄大业,陈立,陆晓祺,等.改性大豆油在全季轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2022,42(2):94-98.
- [4] 张秀彬,杜爱华.环氧大豆油用量对溴化丁基橡胶气密层胶料性能的影响[J].特种橡胶制品,2020,41(1):28-30.
- [5] 顾培霜,刘华侨,吴忠成,等.葵花籽油在半钢子午线轮胎胎面中的应用[J].轮胎工业,2017,37(12):739-741.
- [6] 张颖,吴碟,杨菁菁,等.环氧化山桐子油的制备及其对双酚A型环氧树脂增韧改性研究[J].塑料科技,2023,51(6):65-69.
- [7] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,2014.

收稿日期:2023-09-02

Application of Bio-based Silica and Bio-based Oil in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

FAN Binbin, LIU Yuwan, LYU Guozheng, YUE Yanni, GE Yongliang

(Aeolus Tyre Co., Ltd, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The application of bio-based silica and bio-based oil in the tread compound of all-steel truck and bus radial tires was studied. The results showed that using an equal amount of bio-based oil instead of naphthenic oil, the vulcanization rate of the compound was slightly accelerated, the stress at 300% elongation was reduced, the cutting resistance, low temperature resistance and migration resistance were improved, the heat build-up of the vulcanizate slightly increased, and the wear resistance was similar. In the same case of using bio-based oil, when using bio-based silica instead of precipitated silica in equal amounts, the vulcanization characteristics, heat build-up, wear resistance and cutting resistance of the compound were equivalent, but the fatigue resistance was significantly reduced.

Key words: bio-based silica; bio-based oil; all-steel truck and bus radial tire; tread compound

欢迎关注微信公众号“橡胶工业传媒”
免费在线阅读最新6期电子刊