

废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用

王建功,黄义钢,王 静,王 越,张 静,李志鹏

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究废旧轮胎裂解炭黑(CBp)在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:随着CBp用量的增大,胶料的交联密度增大,焦烧时间缩短,硫化速度加快;硫化胶的硬度和定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度减小,耐磨性能下降,储能模量和损耗模量增大,0℃时的损耗因子($\tan\delta$)先增大后减小,60℃时的 $\tan\delta$ 呈增大趋势;胶料的成本降低。

关键词:废旧轮胎;裂解炭黑;半钢子午线轮胎;胎面胶;耐磨性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38;U463.341⁺.4/.6

文章编号:1006-8171(2019)04-0214-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.04.0214

进入21世纪以来,随着汽车产业和公路运输业的蓬勃发展,由此产生的废旧轮胎积存量巨大且逐年增长^[1]。而废旧轮胎具有较强的抗生物、耐热和抗机械性能,难以自然降解,长时间存放于自然界会造成严重污染,被称为“黑色污染”,带来严重的环境和社会问题^[2-4]。为此,技术人员开发出许多废旧轮胎的处理方法,其中热裂解法是相当有效且环保的一种手段。废旧轮胎裂解炭黑(简称CBp)是在高温缺氧条件下热解废旧轮胎后的黑色固体残渣,主要是添加在轮胎橡胶中的各种型号炭黑及少量其他杂质^[5]。目前CBp的生产过程、改性方式以及在橡胶产品中的应用已成为领域热点,具有重要的经济和社会意义^[6]。

本工作主要研究CBp在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用,以期CBp实现在轮胎中的循环再利用提供试验依据。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁股份有限公司产品;牌号1723,普利司通(惠州)合成橡胶有限公司产品。溶聚丁苯橡胶(SSBR),牌号

2564S,中国石油天然气股份有限公司产品。炭黑N375,卡博特(中国)投资有限公司产品。CBp,双星伊克斯达科技有限公司产品。高分散性白炭黑,牌号1165MP,无锡确成硅化学有限公司产品。硅烷偶联剂TESPT,威海和谐硅业有限公司产品。环保芳烃油(TDAE),宁波汉圣化工有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR1502 25.6, SBR1723 57.1, SSBR 45.2, 炭黑N375 38, 高分散性白炭黑 45, 硅烷偶联剂TESPT 7.5, TDAE 11, 其他 15, CBp 变量。

1.3 主要设备和仪器

1.5 L BB-1600IM型密炼机,日本株式会社神户制钢所产品;BL-6175-AL型高低温开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D 500×500×2型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;WAH17A型邵尔A型硬度计,英国Wallace仪器有限公司产品;Digitest II型高低温回弹试验机,德国博锐仪器有限公司产品;GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;EPLEXOR 500N型动态热机械分析(DMA)仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

作者简介:王建功(1991—),男,山东德州人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,硕士,主要从事子午线轮胎配方的研究。

E-mail:jiangongwang2015@163.com

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺:一段混炼在密炼机(温度为60℃,转速为90 r·min⁻¹)中进行,加料顺序为:生胶塑炼→小料→填料→操作油→排胶(145℃);移至开炼机上包辊,左右割刀1次,加入硫黄和促进剂,待吃料完全后,左右割刀3次,减小辊距,打三角包5次,调大辊距,胶料包辊,表面光滑无气泡后下片。

混炼胶停放8 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为161℃/10 MPa×15 min。

1.5 性能测试

动力学性能测试条件:采用温度扫描模式,频率 10 Hz,预拉伸 7%,动态应变 0.25%,温度范围 -40~80℃,升温速率 2℃·min⁻¹。

其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

CBp与炭黑N660的理化性质对比见表1。

表1 CBp与炭黑N660的理化性质对比

项 目	CBp	炭黑N660
外观	黑色粉末状	黑色粒状
低温氮吸附比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	76.0	37.0±6.0
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	66.0	36.0±5.0
吸收值×10 ⁵ /(m ³ ·kg ⁻¹)		
DBP	73	90±5
CDBP	71	74±5
加热减量(125℃)/%	1.6	≤1.5
灰分质量分数	0.155 4	≤0.007
pH值	8.52	7.30
硫质量分数	0.027 3	
二氧化硅质量分数	0.069 4	

从表1可以看出:炭黑N660呈黑色粒状,而CBp呈黑色粉末状,这是由CBp的研磨制造工艺决定的;CBp的灰分含量远大于炭黑N660,这是因为炭黑N660是由煤焦油经过不完全燃烧而制得,杂质较少,而CBp是由废旧轮胎热裂解而得,轮胎配方中添加的氧化锌、白炭黑、碳酸钙等都作为杂质而留存下来,比如检测到的二氧化硅质量分数为0.069 4,其来源即是白炭黑,而硫则是以硫化锌的形式存在于CBp中。对于CBp,这些已不仅仅是杂质,而且成为了其组成部分。去除这些成分较为

困难,且费时、费力,去除后也基本不会改变CBp中炭黑粒子表面的化学性质。

由于受到这些热裂解残余物和灰分的干扰,且易受炭黑表面化学性质的影响,常用的吸碘值法不太适用于测试CBp的比表面积,可以采用低温氮吸附法进行测试。从表1可以看出:与炭黑N660相比,两种方法测试的CBp比表面积均较大,孔隙率更高;CBp的DBP和CDBP吸收值略小,说明其结构度略低,属于低结构炭黑范围(一般小于80×10⁻⁵ m³·kg⁻¹);CBp的加热减量略高,pH值也较大,呈碱性。

2.2 硫化特性

CBp用量对胶料硫化特性的影响见表2,其中CRI为硫化速度指数。

表2 CBp用量对胶料硫化特性的影响

项 目	CBp用量/份				
	0	5	10	15	20
F_L /(dN·m)	1.73	1.86	1.89	2.09	2.34
F_{max} /(dN·m)	15.46	15.65	15.73	17.41	18.01
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	13.73	13.79	13.84	15.32	15.67
t_{s1} /min	3.09	3.06	2.98	2.71	2.63
t_{10} /min	3.53	3.47	3.40	3.19	3.11
t_{90} /min	14.61	13.11	13.04	12.58	12.40
CRI/min^{-1}	8.68	9.95	9.94	10.13	10.24

从表2可以看出:随着CBp用量的增大,胶料的 F_L 、 F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 均逐渐增大,说明其交联密度呈增大趋势;焦烧时间和 t_{90} 缩短,表明硫化起步时间提前,硫化速度加快;CRI也显示胶料的硫化速度加快。分析认为,CBp中残存了原轮胎胶料配方中的氧化锌等配合剂,对硫化过程起到促进作用。

2.3 物理性能

CBp用量对硫化胶物理性能的影响见表3。

从表3可以看出,随着CBp用量的增大,硫化胶的硬度、100%和300%定伸应力均逐渐增大,拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值呈减小趋势。分析认为,CBp表面的活性位置被热裂解无机物质及碳沉积物所覆盖,并与其发生反应而失去表面活性,虽然CBp的氮吸附比表面积大于炭黑N660,且结构度与炭黑N660也很接近,但因其表面化学惰性,故补强作用较低,补强因子明显减小也说明了此点。总体来看,CBp的加入对硫化胶的物理性能产生不良影响。

表3 CBp用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	CBp用量/份				
	0	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	66	67	69	72	73
100%定伸应力/MPa	1.88	1.94	2.03	2.81	3.31
300%定伸应力/MPa	8.65	8.73	9.25	11.73	12.96
拉伸强度/MPa	18.1	17.7	17.7	16.7	16.5
拉断伸长率/%	536	532	521	427	388
拉断永久变形/%	28	26	24	22	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	32	31	28	27
回弹值/%	25.9	25.2	24.5	24.0	22.7
补强因子 ¹⁾	9.62	9.12	8.47	5.87	5.04

注:1)补强因子=拉伸强度/100%定伸应力。

2.4 耐磨性能

CBp用量对硫化胶耐磨性能的影响见图1。

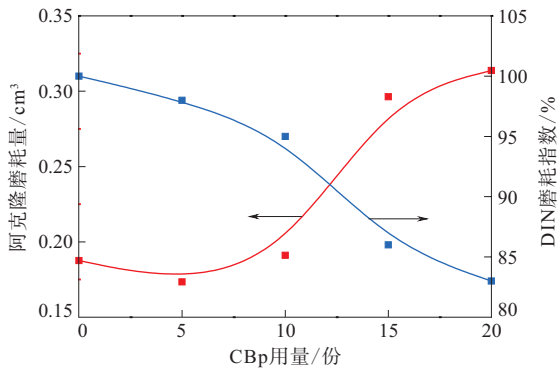


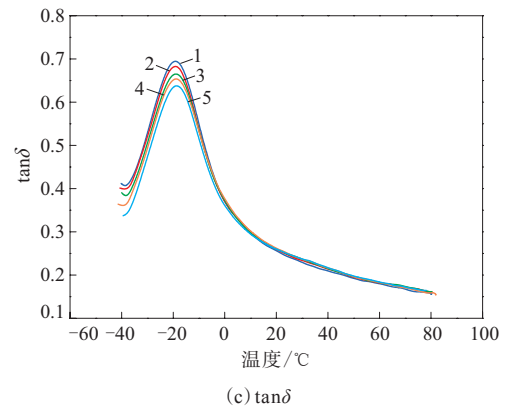
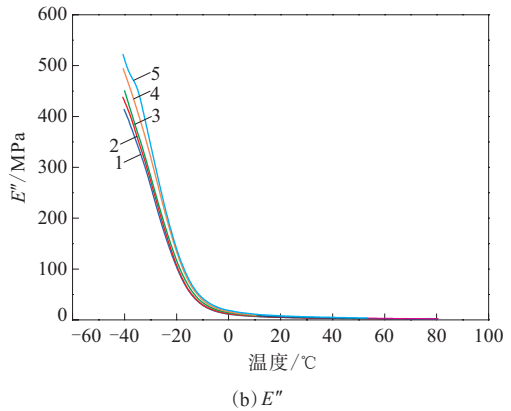
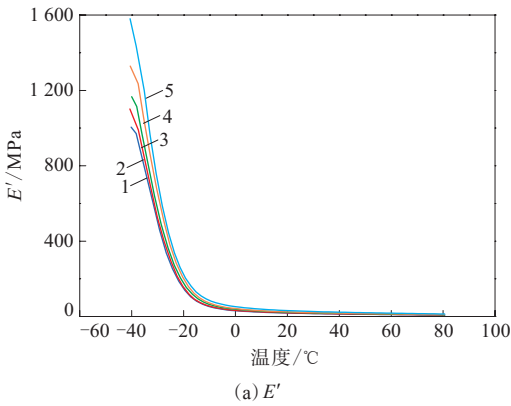
图1 CBp用量对硫化胶耐磨性能的影响

从图1可以看出,随着CBp用量的增大,硫化胶的阿克隆磨耗量呈增大趋势,DIN磨耗指数呈线性减小,表明加入CBp的硫化胶耐磨性能下降。对于通用ASTM炭黑,炭黑的粒径越小,比表面积越大,则硫化胶的耐磨性能越好。虽然CBp的比表面积大于炭黑N660,也具有一定的结构度,但由于其表面化学惰性,反应活性点较少,填料粒子之间以及CBp与橡胶大分子链之间的相互作用较弱,形成的填料-填料网络以及CBp与橡胶分子链间的物理和化学交联网络均较弱,在粗糙界面摩擦时,比较容易断开而受到破坏,因此胶料发生剥离脱落,耐磨性能下降。

2.5 动态力学性能

不同用量CBp填充硫化胶的DMA曲线和损耗因子($\tan\delta$)分别如图2和表4所示,其中 E' 为储能模量, E'' 为损耗模量, $\tan\delta_{\max}$ 为损耗因子峰值。

从图2和表4可以看出,随着CBp用量的增大,硫化胶的 E' 和 E'' 均呈增大趋势,玻璃化温度(T_g)略向高温方向移动, $\tan\delta_{\max}$ 逐渐减小。分析认为,



CBp用量/份:1—0;2—5;3—10;4—15;5—20。

图2 不同用量CBp填充硫化胶的DMA曲线

表4 CBp用量对胶料tanδ的影响

项 目	CBp用量/份				
	0	5	10	15	20
$\tan\delta_{\max}$	0.695	0.682	0.665	0.653	0.637
$\tan\delta$					
0℃	0.370	0.370	0.373	0.377	0.361
60℃	0.180	0.182	0.183	0.183	0.184

随着CBp用量的增大,胶料中炭黑交联网络增大, E' 增大,且CBp的加入增大了填料-橡胶分子链与

填料-填料之间的内摩擦作用力,使得 E'' 增大。另外,填料网络在玻璃化转变区限制了“解冻”分子键的运动,导致 $\tan\delta_{\max}$ 有所减小,且 T_g 略向高温方向移动。随着CBp用量的增大,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 先增大后减小,在CBp用量为15份时达到最大值,说明胎面胶的抗湿滑性能最好;60℃时的 $\tan\delta$ 呈增大趋势,在CBp用量为20份时达到最大值,滚动阻力最大。与未添加CBp的硫化胶相比,添加CBp硫化胶的滚动阻力增大。同时,高温区的 $\tan\delta$ 增大也表明轮胎的动态生热有所增大,对其使用寿命会产生不良影响。

2.6 经济效益分析

在半钢子午线轮胎胎面胶中加入CBp,每加入5份CBp,混炼胶成本下降 $0.11\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右。以205/55R16半钢子午线轮胎为例,每条轮胎成本下降 $0.39\text{元}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,能够产生较大的经济效益。

3 结论

(1)与炭黑N660相比,CBp的灰分含量较大,比表面积较大,DBP和CDBP吸收值较小,属于低结构炭黑范围,pH值较大,呈碱性。

(2)加入CBp胶料的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 均逐渐增大,交联密度增大,CBp中残存的氧化锌等成分会加速硫化过程。

(3)加入CBp硫化胶的硬度和定伸应力增大,

拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值减小,耐磨性能下降。

(4)随着CBp用量的增大,硫化胶的 E' 和 E'' 均增大, $\tan\delta_{\max}$ 减小,0℃时的 $\tan\delta$ 先增大后减小,当CBp用量为15份时达到最大值,60℃时的 $\tan\delta$ 呈增大趋势。

(5)CBp在半钢子午线轮胎胎面胶中能够实现循环再利用,降低胶料成本,具有一定的经济效益,但其对胶料原有性能产生劣化作用,即CBp的补强性能尚有待提高。

参考文献:

- [1] 汤薇,杨林江. 微波脱硫裂解废旧轮胎橡胶粉复合改性沥青[J]. 新型建筑材料,2017(6):119-121.
- [2] 程贤甦,陈友明. 可循环再利用橡胶制品的制备研究[J]. 橡胶工业,2018,65(8):952-956.
- [3] Zhou J, Wang J D, Ren X H, et al. Surface Modification of Pyrolytic Carbon Black from Waste Tires and Its Use as Pigment for Offset Printing Ink[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(5):654-659.
- [4] 吴晓羽,李硕,王仕峰. 废旧轮胎热裂解技术的研究进展[J]. 特种橡胶制品,2015,36(6):71-75.
- [5] Zhou J, Yang Y R, Ren X H, et al. Investigation of Reinforcement of the Modified Carbon Black from Wasted Tires by Nuclear Magnetic Resonance[J]. Journal of Zhejiang University: Science A, 2006, 7(8):1440-1446.
- [6] 朱永康. 热解炭黑——橡胶工业的新机遇[J]. 世界橡胶工业, 2015,42(6):5-15.

收稿日期:2018-12-16

Application of Pyrolytic Carbon Black from Waste Tires in Tread Compound of Steel-belted Radial Tire

WANG Jiangong, HUANG Yigang, WANG Jing, WANG Yue, ZHANG Jing, LI Zhipeng
(Qingdao Doublestar Tire Industrial Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of pyrolytic carbon black (CBp) from waste tires in the tread compound of steel-belted radial tire was investigated. The results showed that, as the addition level of CBp increased, the crosslinking density of the compound increased, the scorch time was shortened, and the curing speed increased. The hardness and modulus of the vulcanizate increased, the tensile strength, tear strength and wear resistance decreased, the storage modulus and loss modulus increased, the loss factor ($\tan\delta$) at 0℃ increased at first and then decreased, and the $\tan\delta$ at 60℃ tended to increase. The cost of the compound was reduced.

Key words: waste tire; pyrolytic carbon black; steel-belted radial tire; tread compound; wear resistance; dynamic mechanical property