

新型纳米再生炭黑EN660在商用车轮胎中的应用

薛彬彬¹, 于道光², 陈建军¹, 付传红^{2,3}, 杨振国^{2,3}

(1. 山东华盛橡胶有限公司, 山东 广饶 257300; 2. 广饶县计量测试检定所, 山东 广饶 257300; 3. 国家轮胎及橡胶制品质量监督检验中心 广饶橡胶轮胎分中心, 山东 广饶 257300)

摘要: 研究新型纳米再生炭黑EN660(简称再生炭黑EN660)在商用车轮胎气密层胶中的应用。结果表明:再生炭黑EN660的理化性能符合企业标准要求;在气密层胶中以再生炭黑EN660等量部分替代炭黑N660,胶料的硫化特性、加工性能以及硫化胶的物理性能和气密性变化不大,胶料的生产工艺性能良好,成品轮胎的耐久性能满足国家标准要求,同时可降低生产成本。

关键词: 纳米再生炭黑;商用车轮胎;气密层胶;物理性能;气密性;工艺性能;成本

中图分类号: TQ330.38⁺1;U463.341⁺.3

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2023)05-0283-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.05.0283



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

自20世纪80年代开始,汽车工业作为我国的基础支柱产业,获得了飞速发展,而轮胎行业作为汽车工业的主要构成部分也得到了空前的发展。随着轮胎产量的不断增大,废旧轮胎的数量也逐年增加。我国每年产生的废旧轮胎的数量约为3.3亿条,并以8%~10%的速度增长。废旧轮胎作为固体废弃物堆积在一起,严重污染生态环境和影响人体健康,因此废旧轮胎的处理问题已成为轮胎行业公认的难题^[1-5]。

废旧轮胎是一种再生资源,主要包括橡胶、炭黑、各种助剂以及骨架材料等组分。新型纳米再生炭黑EN660(以下简称再生炭黑EN660)是通过废旧轮胎进行回收,经过电火燃烧、高温处理、烘干后检选、磁力除铁,再由风选制粉,通过加入化工原料改性等工艺得到,具有低成本、中补强、低生热、易分散、加工性能好、产品质量可靠且性能稳定的特点^[6-9]。

本工作主要研究采用再生炭黑EN660替代炭黑N660在商用车轮胎气密层胶^[10]中的应用。

基金项目: 山东省重点研发计划/重大科技创新工程项目(2020CXGC010312)

作者简介: 薛彬彬(1986—),男,山东滨州人,山东华盛橡胶有限公司工程师,学士,主要从事橡胶轮胎配方设计和材料研究工作。

E-mail: 544528985@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SVR20,越南产品;乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化公司产品;丁基再生胶,江苏金浦顺橡塑科技有限公司产品;炭黑N660,国内某公司产品;再生炭黑EN660,河南伊克斯达再生资源有限公司产品。

1.2 试验配方

气密层胶配方如表1所示。

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
NR	40	40	40
ESBR	30	30	30
丁基再生胶	77	77	77
炭黑N660	45	40	30
再生炭黑EN660	0	10	15
环保芳烃油	10	10	10
其他 ¹⁾	9.9	9.9	9.9

注:1)包括活性剂、防老剂、均匀剂、硫磺和促进剂。1[#]配方为生产配方。

1.3 主要设备和仪器

160型橡塑两用开炼机,广东湛江机械制造集团公司产品;实验室用1.5 L密炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK400型和GK255型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;

XL-500×500×2型电加热式平板硫化机,青岛光越橡胶机械制造有限公司产品;LD5-2B型低速离心机,北京雷勃尔离心机公司产品;Micromeritics 2390A型炭黑多点静态氮吸附测试仪,美国麦克公司产品;LX-A型邵尔A硬度计,温州山度仪器有限公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度试验机和OZ-0530-AC型耐臭氧试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;EKT-2002MG型炭黑分散分析仪,晔中科技有限公司产品;GX-YLN-1212型轮胎高速耐久试验机,青岛高校测控技术有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在1.5 L密炼机中进行,转子转速为 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砷压力为25 MPa,混炼工艺为:加入生胶、炭黑、再生炭黑、环保芳烃油、小料→混炼均匀后排胶($130 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$);二段混炼在开炼机上进行,辊温在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,混炼工艺为:一段混炼胶热炼均匀后加入硫黄和促进剂→混炼均匀后薄通下片。

1.4.2 大配合试验

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砷压力为12 MPa,混炼工艺为:加入生胶、炭黑、再生炭黑、小料→混炼均匀后加入环保芳烃油→混炼均匀后排胶[(170 ± 5) $^\circ\text{C}$];二段混炼在GK255型密炼机中进行,转子转速为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,压砷压力为10 MPa,混炼工艺为:加入一段混炼胶、硫黄和促进剂→混炼均匀后排胶[(105 ± 5) $^\circ\text{C}$]。各段混炼胶按现场工艺标准进行停放待用。

1.5 性能测试

胶料性能及轮胎性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

再生炭黑EN660的理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出,再生炭黑EN660的理化性能符合企业标准要求。

表2 再生炭黑EN660的理化分析结果

项 目	实测值	指标 ¹⁾
外观	黑色颗粒	黑色颗粒
加热减量($105 \text{ }^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$)/%	0.45	≤ 2.00
DBP吸油值/ $10^5 / (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	78	70~86
吸碘值/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	118	100~120
灰分质量分数/%	18	≤ 20
氮吸附值/ $10^{-3} / (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	72	55~79
300%定伸应力/MPa	9.4	≥ 8.0
拉伸强度/MPa	21.0	≥ 18.0
拉断伸长率/%	460	≥ 420

注:1)企业标准HS-YF-S110-MD191-1。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)125 $^\circ\text{C}$]	33	33	34
门尼焦烧时间 t_5 (125 $^\circ\text{C}$)/min	34.1	33.4	33.0
硫化仪数据(151 $^\circ\text{C}$)			
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.28	1.30	1.39
$F_{\text{max}} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.77	3.91	4.02
$F_{\text{max}} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	2.49	2.61	2.63
t_{10} / min	3.89	3.85	4.03
t_{90} / min	23.68	23.80	23.80
$t_{90} - t_{10} / \text{min}$	19.79	19.95	19.77

从表3可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性相当。说明在相同条件下采用再生炭黑EN660部分替代炭黑N660,胶料的交联密度和硫化速度相当,且对胶料的加工性能无不利影响。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,2[#]配方硫化胶的物理性能变化不大,耐热老化性能提高;3[#]配方硫化胶的定伸应力略有增大,拉断伸长率减小,其他性能相差不大。

2.2.3 RPA

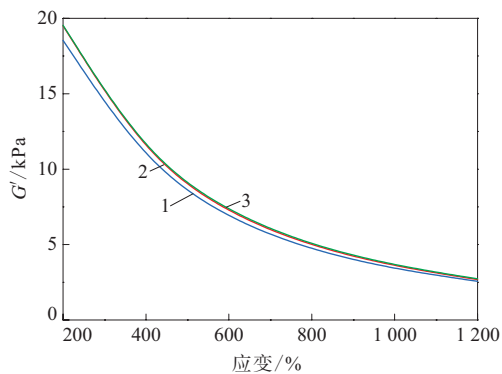
胶料的应变扫描曲线如图1和2所示, G' 为弹性模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图1和2可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的 G' 和 $\tan\delta$ 相当。说明在相同条件下采用再生炭黑EN660部分替代炭黑N660对胶料的加工性能无不利影响。

表4 硫化胶的物理性能

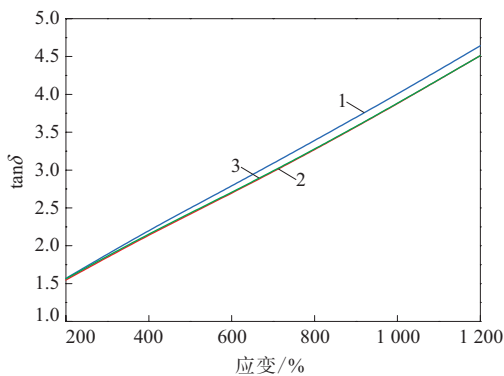
项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.151	1.148	1.153
炭黑分散等级	7.2	7.1	7.0
邵尔A型硬度/度	58	57	58
100%定伸应力/MPa	1.3	1.3	1.4
300%定伸应力/MPa	3.0	3.2	3.3
拉伸强度/MPa	7.1	7.1	7.0
拉断伸长率/%	786	740	728
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	34	34
回弹值/%	10.1	9.5	9.5
48 h动态臭氧裂口等级	2c	2c	2c
100 °C×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	59	59	59
100%定伸应力/MPa	1.6	1.7	1.7
300%定伸应力/MPa	3.7	3.9	4.2
拉伸强度/MPa	7.1	7.2	6.9
拉断伸长率/%	684	685	670
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	36	37

注:硫化条件为151 °C×30 min。



1—1[#]配方;2—2[#]配方;3—3[#]配方。

图1 胶料的G'-应变关系曲线



注同图1。

图2 胶料的tan δ-应变关系曲线

2.2.4 气密性

胶料的气密性试验结果如表5所示。

表5 胶料的气密性试验结果

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
透气量/[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	131.75	132.21	133.07
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	3.439	3.468	3.506

从表5可以看出,与1[#]配方胶料相比,2[#]和3[#]配方胶料的透气量和透气系数接近,说明在相同条件下采用再生炭黑EN660部分替代炭黑N660,胶料的气密性变化不大。

2.3 大配合试验

由于再生炭黑EN660价格低廉,在保证原配方胶料综合性能不变的情况下通过比对小配合试验数据,确定采用再生炭黑EN660等量部分替代炭黑N660的3[#]配方进行大配合试验,试验结果如表6所示。

从表6可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果相当。

表6 大配合试验结果

项 目	配方编号	
	1 [#]	3 [#]
门尼粘度[ML(1+4)125 °C]	33	34
门尼焦烧时间t ₅ (125 °C)/min	27.5	28.3
硫化仪数据(151 °C)		
F _L /(dN·m)	1.71	1.79
F _{max} /(dN·m)	6.76	6.78
F _{max} -F _L /(dN·m)	5.05	4.99
t ₁₀ /min	2.87	3.01
t ₉₀ /min	17.52	17.35
t ₉₀ -t ₁₀ /min	14.65	14.34
硫化胶性能(151 °C×40 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1.171	1.167
邵尔A型硬度/度	53	54
100%定伸应力/MPa	1.3	1.4
300%定伸应力/MPa	3.5	3.6
拉伸强度/MPa	7.3	7.0
拉断伸长率/%	634	628
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	30
回弹值/%	27.1	27.1
炭黑分散等级	8	8
透气量/[cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	127.31	130.08
透气系数×10 ¹⁴ /[cm ² ·(Pa·s) ⁻¹]	3.557	3.701
48 h动态臭氧裂口等级	3b	3a
100 °C×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	56	56
100%定伸应力/MPa	1.9	2.0
300%定伸应力/MPa	4.5	4.5
拉伸强度/MPa	6.1	5.9
拉断伸长率/%	485	475
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	29

2.4 工艺及成品性能

为进一步验证再生炭黑EN660胶料的质量及轮胎生产工艺性能,采用3[#]配方胶料进行内补压延、成型、硫化等后工序试制成品轮胎。3[#]配方胶料在轮胎制造过程中生产正常,半成品部件表面光滑平整、尺寸稳定,无气泡、起鼓、破边、接头粘性不良等现象,符合轮胎制造工艺标准要求。

成品轮胎的室内耐久性试验按照国家标准进行,试验轮胎行驶47 h未损坏,满足国家标准要求(≥ 47 h)。

2.5 成本分析

在商用车轮胎气密层胶中采用再生炭黑EN660等量部分替代炭黑N660,按照目前市场材料价格,气密层胶成本可减少 $0.5 \text{元} \cdot \text{kg}^{-1}$,以公司年产300万条轮胎计算,每年至少节省450万元。

3 结论

在商用车轮胎气密层胶中采用再生炭黑EN660等量部分替代炭黑N660,胶料的硫化特性、加工性能以及硫化胶的物理性能和气密性变化不大,胶料的工艺性能良好,符合轮胎制造工艺标准

要求,成品轮胎的耐久性能满足国家标准要求,同时可降低生产成本。

参考文献:

- [1] 巩雨注,王小萍,贾德民. 废旧轮胎粉碎技术及其应用进展[J]. 橡胶工业,2021,68(1):66-72.
- [2] 唐帆,路丽珠,黎广,等. 浅析废旧轮胎高值化综合利用新模式[J]. 轮胎工业,2020,40(2):71-76.
- [3] 庾晋,白杉. 废旧轮胎回收利用现状和利用途径[J]. 橡塑技术与装备,2003(9):11-18.
- [4] 任志伟,孔安,高全胜. 我国废旧轮胎的回收利用现状及前景展望[J]. 中国资源综合利用,2009,27(6):12-14.
- [5] 梁守智,钟延堃,张丹秋. 橡胶工业手册(修订版) 第四分册 轮胎[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [6] 孟德营,陈晓燕,王贝贝,等. 不同废旧轮胎裂解炭黑的性能研究[J]. 橡胶科技,2021,19(12):591-594.
- [7] 宫亭亭. 炭黑的基本性质对NR的补强性研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.
- [8] 马立成,陈晓燕,王贝贝,等. 废旧轮胎裂解炭黑在斜交胎内胎的应用研究[J]. 橡塑技术与装备,2021,47(15):5-8.
- [9] 田春燕,邱磊,张静. 球磨处理炭黑对PMMA复合材料性能的影响[J]. 塑料科技,2021,49(5):20-23.
- [10] 张庆斌,谭博文,陆国龙,等. 高岭土在轮胎气密层中对气密性影响[J]. 非金属矿,2019,42(5):104-106.

收稿日期:2022-12-04

Application of New Regenerated Nano Carbon Black EN660 in Commercial Vehicle Tire

XUE Binbin¹, YU Daoguang², CHEN Jianjun¹, FU Chuanhong^{2,3}, YANG Zhenguo^{2,3}

(1. Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd, Guangrao 257300, China; 2. Guangrao Metrological Testing and Verification Institute, Guangrao 257300, China; 3. National Tire and Rubber Products Quality Supervision and Inspection Center, Guangrao 257300, China)

Abstract: The application of a new regenerated nano carbon black EN660 (referred to as the recycled carbon black EN660) in the inner liner compound of commercial vehicle tires was studied. The results showed that the physical and chemical properties of the recycled carbon black EN660 met the requirements of enterprise standards. As the recycled carbon black EN660 was used to replace part of the carbon black N660 in the inner liner compound in the same amount, the vulcanization characteristics and processibility of the compound, the physical properties and air tightness of the vulcanizate changed little. Moreover, the production process properties of the compound were good. The durability of the finished tire met the requirements of the national standard and the production cost could also be reduced.

Key words: regenerated nano carbon black; commercial vehicle tire; inner liner compound; physical property; air tightness; process property; cost