

炭黑N660/裂解炭黑并用在轮胎气密层胶中的应用研究

孔 美, 刘志鹏, 李培军

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究炭黑N660/裂解炭黑并用对溴化丁基橡胶(BIIR)气密层胶性能的影响。结果表明:裂解炭黑粒径大于炭黑N660;随着裂解炭黑用量的增大,胶料的门尼粘度提高, t_{10} 和 t_{90} 总体延长,加工安全性能较好,硫化速度较慢;与纯炭黑N660胶料相比,添加裂解炭黑的胶料物理性能总体降低,炭黑N660/裂解炭黑并用比为40/20的胶料综合物理性能较好,成本降低;炭黑N660/裂解炭黑并用胶料的耐热氧化性能和气密性较好。

关键词:裂解炭黑;炭黑N660;溴化丁基橡胶;气密层;轮胎;耐热氧化性能;气密性

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ333.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)04-0282-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.04.0282



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

全世界每年约有15亿条轮胎报废,2018年我国废旧轮胎产生量约3.8亿条,质量超过1 400万t^[1-2]。废旧轮胎如果不及及时处理,很容易滋生细菌和传播疾病,影响人们的生活和健康。不仅如此,存放废旧轮胎需要占用大量土地,污染周围环境,甚至引发火灾。目前,废旧轮胎的处理方式主要有掩埋、燃烧、原形改制、翻新、高温热解处理、制备再生橡胶和胶粉等^[3-4]。

裂解炭黑是废旧轮胎裂解的主要固相产物,裂解炭黑的有效利用对废旧轮胎的回收处理意义重大。就轮胎生产而言,轮胎胶料中每添加10份裂解炭黑,成本可降低约0.22元·kg^[5-7],若裂解炭黑能成功应用到轮胎中,将产生较大的经济效益^[8-10]。目前对裂解炭黑的研究大多停留在裂解炭黑性质的研究上,而关于裂解炭黑对轮胎和橡胶制品性能影响的报道还不多。

本工作将炭黑N660和裂解炭黑并用,研究裂解炭黑用量对溴化丁基橡胶(BIIR)胶料性能的影响,探讨裂解炭黑在轮胎气密层胶中应用的可行性。

基金项目:国家重点研发计划“固废资源化”重点专项(2018YFC1902600)

作者简介:孔美(1994—),女,山东济宁人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料先进成型加工技术。

E-mail:1161745112@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

BIIR, 牌号2030, 德国朗盛公司产品;炭黑N660, 天津卡博特化工有限公司产品;裂解炭黑, 伊克斯达(青岛)控股有限公司产品。

1.2 配方

采用的载重轮胎气密层胶配方:BIIR 100, 炭黑N660/裂解炭黑(变并用比) 60, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 石蜡油 7, 硫黄 0.5, 促进剂DM 1.3。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品;DL-b175BL型开炼机, 宝轮精密检测仪器有限公司产品;JEM-2100型透射电子显微镜(TEM), 日本电子仪器公司产品;VERTEX-70型红外光谱仪, 德国布鲁克公司产品;TG209型热重(TG)分析仪, 德国耐驰公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度计, 美国阿尔法科技有限公司产品;XLB-D 500×500型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-7016-AR型气压自动切片机和GT-GS-MB型橡胶硬度计, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Z005型电子拉力试验机, 德国Zwick Roell公司产品;HD-10型橡胶厚度计, 江苏明珠试验机械有限

公司产品;RLH-225型热空气老化箱,无锡苏南实验设备有限公司产品;VAC-V2型压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行。密炼室初始温度为70℃,转子转速为70 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶(30 s)→压压砣(1.5 min)→氧化锌、硬脂酸和1/2炭黑(20 s)→压压砣(2.8 min)→石蜡油和剩余1/2炭黑(20 s)→压压砣(5 min)→提压砣→清扫(20 s)→压压砣(7 min)→排胶。

二段混炼在开炼机上进行。开炼机辊筒温度低于40℃,辊筒转速为20 r·min⁻¹,待一段混炼胶冷却至室温后进行开炼,混炼工艺为:辊距调为0.4 mm→一段混炼胶→包辊→硫黄和促进剂→左右割刀各3次→辊距调为0.2 mm→打三角包5次→下片(2 mm)→胶料停放24 h以上。

终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×(t₉₀+5 min)。

1.5 性能测试

(1) 裂解炭黑TEM分析。采用粉末法制备试样,即将裂解炭黑悬浮液滴于覆有支持膜的铜网上,待液体挥发后用TEM进行观察。

(2) 裂解炭黑红外光谱分析。用红外光谱仪测试裂解炭黑的红外光谱。

(3) 裂解炭黑TG分析。试验温度范围为25~800℃,升温速率为10℃·min⁻¹,氮气气氛,氮气流速为20 mL·min⁻¹。

(4) 胶料性能。门尼粘度按照GB/T 1232.1—2016进行测试;硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试;邵尔A型硬度按照GB 531.1—2008进行测试;拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;气密性按照GB/T 1038—2000进行测试;热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试。

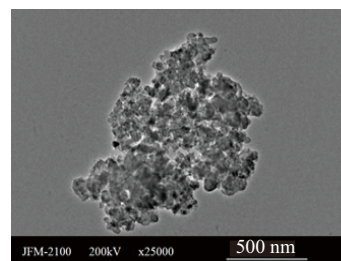
2 结果与讨论

2.1 裂解炭黑结构

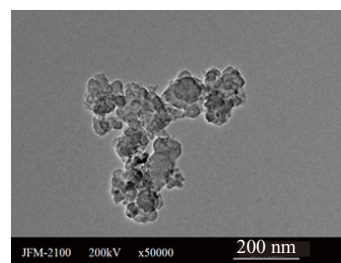
2.1.1 TEM分析

不同放大倍数下裂解炭黑的TEM照片见图1。

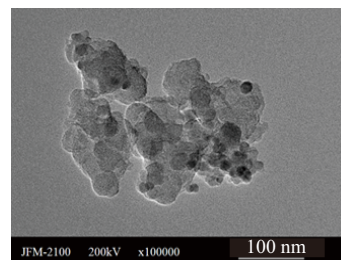
从图1可以看出,裂解炭黑聚集体的粒径在



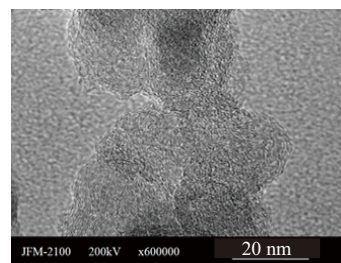
(a) 放大2.5万倍



(b) 放大5万倍



(c) 放大10万倍



(d) 放大60万倍

图1 不同放大倍数下裂解炭黑的TEM照片

几百纳米至几微米之间,炭黑N660聚集体的粒径为49~60 nm,可见裂解炭黑的粒径远大于炭黑N660。裂解炭黑基本粒子的直径在20 nm左右,其相互之间熔接在一起,从高放大倍数照片可以清晰看出晶区的有序排列。以上因素使裂解炭黑的比表面积比炭黑N660小,从而决定了裂解炭黑在胶料中的性能。

2.1.2 红外光谱分析

裂解炭黑的红外光谱如图2所示。

由图2可知,波数2 919和2 848 cm⁻¹处为残存

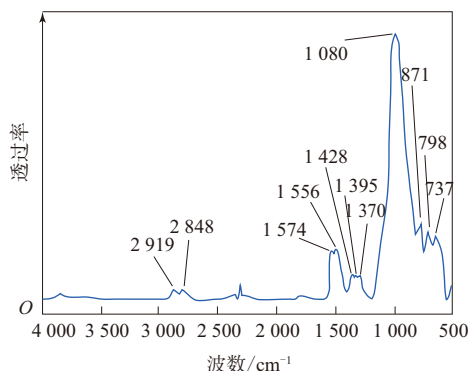


图2 裂解炭黑的红外光谱

烃类吸收峰,波数 $1\,574$ 和 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 处为炭黑吸收峰,波数 $1\,556$ 和 $1\,395\text{ cm}^{-1}$ 处为羧酸盐吸收峰,波数 $1\,428$ 和 871 cm^{-1} 处为碳酸钙吸收峰,波数 $1\,080$ 和 798 cm^{-1} 处为二氧化硅吸收峰,波数 737 cm^{-1} 处为氧化铝吸收峰。由此可见,裂解炭黑的残存烃类吸收峰的强度很低,说明裂解炭黑中烃类分子在高温下裂解比较彻底,但裂解炭黑中仍存在羧酸盐、碳酸钙和二氧化硅等灰分,尤其是二氧化硅的吸收峰强度较高,这些灰分有可能影响胶料的补强性能。

2.1.3 TG分析

裂解炭黑的TG和微分TG(DTG)曲线如图3所示。

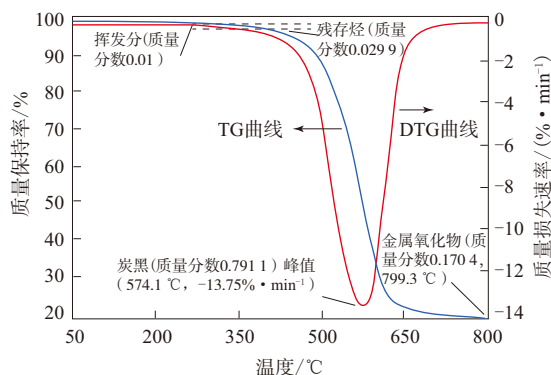


图3 裂解炭黑的TG和DTG曲线

图3中DTG曲线表明,裂解炭黑在 $574.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时热速率为 $-13.75\%\cdot\text{min}^{-1}$;TG曲线表明,裂解炭黑中有质量分数为 0.01 的挥发分和质量分数为 $0.029\,9$ 的残存烃,炭黑质量分数为 $0.791\,1$, $799.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时残留金属氧化物质量分数为 $0.170\,4$,可以看出裂解炭黑的灰分含量远大于普通炭黑。这是由于裂解炭黑是废旧轮胎在天然气的环境中在隔绝空

气的条件下加热到 $1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解生成的,轮胎胶料中存在一些不能转化的成分,比如钢丝等,使得裂解炭黑的灰分较多,而普通炭黑是天然气在空气不足的条件经不完全燃烧或受热分解而得的产物,灰分较少。

2.2 胶料性能

2.2.1 混炼胶

BIIR混炼胶性能见表1。

表1 BIIR混炼胶性能

项 目	炭黑N660/裂解炭黑并用比				
	60/0	50/10	40/20	30/30	0/60
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	56	58	60	62	64
硫化仪数据(160 °C)					
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.64	1.57	1.64	1.76	2.41
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.75	6.55	6.43	6.69	7.36
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	5.11	4.98	4.79	4.93	4.95
t_{10}/min	2.16	2.77	3.01	3.43	3.01
t_{90}/min	8.83	12.06	18.42	20.73	23.27

从表1可以看出:与不添加裂解炭黑的胶料相比,添加裂解炭黑的胶料 $F_{\max}-F_L$ 均较小,裂解炭黑用量变化对其影响不大;在4种炭黑N660/裂解炭黑并用胶料中,随着裂解炭黑用量的增大,胶料的门尼粘度和 F_L 增大, t_{10} 和 t_{90} 总体延长,加工安全性能更好,硫化速度明显变慢。

2.2.2 硫化胶

BIIR硫化胶性能见表2。

从表2可以看出:与不添加裂解炭黑的胶料相比,添加裂解炭黑的胶料邵尔A型硬度、100%定伸应力和300%定伸应力均降低;当裂解炭黑用量小于20份时,拉伸强度变化不大,在10 MPa左右,但当裂解炭黑用量大于30份后,拉伸强度明显降低;随着裂解炭黑用量的增大,胶料的撕裂强度降低;纯裂解炭黑胶料的100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较纯炭黑N660胶料大幅降低,纯裂解炭黑的补强效果明显弱于炭黑N660。总的来看,与纯炭黑N660胶料相比,纯裂解炭黑胶料的物理性能较差,无法直接应用于工业生产,而炭黑N660/裂解炭黑并用的胶料则有较好的物理性能。炭黑N660/裂解炭黑并用比为40/20的BIIR硫化胶综合物理性能较好,且成本降低。

从表2还可以看出,与不添加裂解炭黑的胶料

表2 BIIR硫化胶性能

项 目	炭黑N660/裂解炭黑并用比				
	60/0	50/10	40/20	30/30	0/60
邵尔A型硬度/度	55	44	45	44	39
100%定伸应力/MPa	1.32	1.05	1.17	1.17	0.84
300%定伸应力/MPa	5.60	4.64	5.05	4.50	2.70
拉伸强度/MPa	10.7	10.6	10.0	9.1	5.4
拉伸伸长率/%	604	615	561	585	631
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	38	36	30	23
透气系数×10 ¹⁵ /(cm ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	6.735	6.619	6.597	6.286	6.870
100℃×72 h热氧老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+2	+3	+3	+2	+2
100%定伸应力变化率/%	+56.06	+22.86	+5.13	+0.85	+2.38
300%定伸应力变化率/%	+35.18	+15.52	-0.79	+0.44	+4.07
拉伸强度变化率/%	-0.93	-9.43	-6.00	-7.69	0
拉伸伸长率变化率/%	-16.06	-5.37	+3.03	-4.10	+0.63
撕裂强度变化率/%	+9.23	+0.80	-3.37	0	-4.37

相比,添加裂解炭黑的胶料,特别是添加20份以上裂解炭黑的胶料,老化后的各项物理性能变化率总体明显较低。说明裂解炭黑有利于提高BIIR硫化胶的耐热氧老化性能。

从表2还可以看出,与不添加裂解炭黑的胶料相比,除纯裂解炭黑胶料外,炭黑N660/裂解炭黑并用胶料的透气系数较小,说明炭黑N660/裂解炭黑并用可以提高BIIR硫化胶气密性。气密层是保证轮胎与轮辋间良好气密性的关键部件,透气系数越大说明胶料的气密性越差,透气系数是衡量裂解炭黑能否取代炭黑N660用于气密层胶料的关键指标。

3 结论

(1)TEM分析表明,裂解炭黑的聚集体粒径在几百纳米至几微米之间(基本粒子直径约为20 nm),远大于炭黑N660;红外光谱分析表明,裂解炭黑在波数1 574和1 370 cm⁻¹处有炭黑的特征吸收峰;TG分析表明,裂解炭黑中炭黑的质量分数为0.791 1。

(2)与纯炭黑N660胶料相比,添加裂解炭黑的胶料 $F_{\max}-F_L$ 较小;在4种炭黑N660/裂解炭黑并用胶料中,随着裂解炭黑用量增大,胶料的门尼粘度和 F_L 增大, t_{10} 和 t_{90} 明显延长,加工安全性能更好,硫化速度明显变慢。

(3)与纯炭黑N660胶料相比,添加裂解炭黑的胶料物理性能总体降低,其中纯裂解炭黑胶料的物理性能最差;炭黑N660/裂解炭黑并用比为

40/20的胶料综合物理性能较好,成本降低。

(4)与纯炭黑N660胶料相比,添加裂解炭黑的胶料,特别是添加20份以上裂解炭黑的胶料耐热氧老化性能较好。

(5)与纯炭黑N660胶料相比,除纯裂解炭黑胶料外,炭黑N660/裂解炭黑并用胶料的气密性较好。

参考文献:

[1] 周作艳,夏琳,王军晓,等. 废轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 中国轮胎资源综合利用,2018(11):40-42.

[2] 2018年废旧轮胎数量或将达到3.798亿条[J]. 橡塑技术与装备,2018,44(5):59-60.

[3] 张学花. 轮胎业快速发展引发废旧轮胎处理方法的思考[J]. 河南科技,2013(1):49.

[4] 杜爱华,苏长艳,陈红. 废轮胎裂解炭黑的基本性质及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,2008,31(6):446-449.

[5] 王建功,黄义钢,王静. 石墨烯/废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(3):153-156.

[6] 齐生凯,张艳玲,曹翠玲,等. 裂解温度对天然橡胶硫化胶中回收炭黑比表面积的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(4):448-450.

[7] 李光超. 裂解炭黑/天然胶乳复合材料的湿法制备机理及实验研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.

[8] 陈新中,蔡强. 废旧轮胎裂解炭黑在橡胶中应用研究[J]. 中国橡胶,2019,35(1):41-43.

[9] 邢济尧,周垂鹏,肖焕清,等. 废旧轮胎热裂解的裂解油与炭黑分离装置及其分离方法[P]. 中国:CN 110152360A,2019-08-23.

[10] 杨嘉漠,周四平. 废旧橡胶轮胎的催化裂解[J]. 化工进展,2000,19(1):71-72,78.

Application of Carbon Black N660/Pyrolysis Carbon Black Blend in Tire Inner Liner

KONG Mei, LIU Zhipeng, LI Peijun

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of carbon black N660/pyrolysis carbon black blend on the properties of brominated butyl rubber (BIIR) inner liner compound was studied. The results showed that the particle size of pyrolysis carbon black was larger than that of carbon black N660. With the amount of pyrolysis carbon black increasing, the Mooney viscosity of the compound increased, t_{10} and t_{90} were generally prolonged, the processing safety performance was better, and the curing speed was slower. Compared with the compound filled with only carbon black N660, the physical properties of the compound with the addition of pyrolysis carbon black were generally reduced. The comprehensive physical performance of the compound with carbon black N660/pyrolysis carbon black with 40/20 blend ratio was good, and the performance to cost ratio was better. The compound filled with carbon black N660/pyrolysis carbon black had better thermal oxidative aging resistance and air tightness.

Key words: pyrolysis carbon black; carbon black N660; BIIR; inner liner; tire; thermal oxidative aging resistance; air tightness

橡胶产销两弱 价格普跌 在新冠肺炎疫情的影响下,橡胶市场因终端需求骤减、叠加物流不畅等因素,导致库存高企、开工率走低、价格普跌。业内人士普遍认为,后期来看,随着疫情逐渐缓解,下游轮胎企业复工复产,叠加物流逐步畅通,原料及产品运输恢复正常,前期累积库存将逐渐消化,利好市场回暖。但短期来看,橡胶市场仍将保持弱势。

(1) 库存高企,价格下跌。

受疫情影响,下游终端企业延期复工导致需求与往年相比锐减,橡胶行业库存累积,市场疲弱。

天然橡胶(NR)方面,2020年春节前后现货持续疲弱,行情清淡。青岛NR总库存量已超60万t,处于高库存水平。

合成橡胶方面,库存高企,生产企业纷纷降负荷生产,行业开工率一路走低。目前丁苯橡胶和顺丁橡胶社会库存量分别为0.51万和0.75万t,环比均上升。2020年2月国内丁基橡胶生产企业开工率约为45%,目前企业库存量为1.2万t左右,环比上升。

(2) 需求延迟,物流不畅。

物流限制及下游企业延迟复工等给橡胶市场带来冲击。

作为橡胶重要下游的轮胎企业,2020年春节后复工时间比往年平均推后10天左右。虽然部分

轮胎企业实现了复工复产,但绝大多数企业的开工率仅维持在10%~30%。

出口方面,因开工时间推迟和运输受限、成本上升等影响,部分在国外建厂的国内轮胎企业多选择将订单迁移至国外生产,导致轮胎出口量也同比下降。

与此同时,物流运输完全恢复还存在一定困难,短期橡胶企业库存压力仍难缓解。

(3) 后市有望触底反弹。

业内分析人士认为,短期来看,基于下游恢复缓慢,橡胶市场仍将保持弱势。不过,待疫情过后,下游刚需释放,橡胶市场行情会逐步转好。

NR方面,每年的2—4月为国外主产区的停割期,全球步入一年中的产胶淡季。当前,泰国地区因干旱、节日因素提前停割,我国的海南地区因落叶而推后开割,供应整体处于偏紧状态,对市场形成一定的利好支撑。从后市来看,由于防疫形势的复杂性,短期市场维持弱势,待终端轮胎企业全面复产后,需求形势好转,物流运输恢复,NR市场将大概率触底反弹。

合成橡胶方面,目前处于累库状态,企业和经销商的资金压力较大,多选择降价促销,市场价格下行。终端复工需求回暖后,将逐渐消化前期累积的库存,合成橡胶市场有望回暖。

(摘自《中国化工报》,2019-02-25)