

废旧轮胎热裂解炭黑在全钢载重子午线轮胎内衬层胶中的应用

王 静,黄义钢,王 越,王建功,李志鹏

(青岛双星轮胎工业有限公司,山东 青岛 266400)

摘要:研究改性裂解炭黑在全钢载重子午线轮胎内衬层胶中的应用。结果表明:在内衬层胶中采用改性裂解炭黑等量替代部分炭黑N660,胶料的门尼焦烧时间和硫化特性相近;硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,耐屈挠疲劳性能和气密性能相当;成品轮胎的高速和耐久性能符合企业标准要求,同时可降低胶料成本。

关键词:裂解炭黑;全钢载重子午线轮胎;内衬层胶;气密性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;U463.341⁺.3/.6

文章编号:1006-8171(2019)01-0028-04

文献标志码:A

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2019.01.0028

近年来,随着全球汽车工业的高速发展,各国汽车拥有量与日俱增,随之而来的是汽车废旧轮胎越积越多,严重危害人类赖以生存的环境,破坏生态平衡。为缓解环境压力、降低污染,废旧轮胎回收利用迫在眉睫。目前,对废旧轮胎回收循环利用最有效、最环保的方法就是采用热裂解技术处理废旧轮胎^[1]。为落实国家倡导的“绿色发展”新理念,2017年我公司自主研发了废旧轮胎热裂解技术,初步实现了废旧轮胎循环利用的“零排放、零残留、零污染、全利用”目标。热裂解废旧轮胎经过粉碎、除杂、高温热裂解去除裂解产生的油气,再经过浮选去除钢丝等杂质即可得到高碳素物质,称为裂解炭黑^[2]。裂解炭黑经过改性处理后可重新作为原材料应用到轮胎中,从而实现废旧轮胎资源循环利用^[3]。

本工作研究酸处理后的改性裂解炭黑在全钢载重子午线轮胎内衬层胶中的应用,以期降低胶料成本,同时实现资源循环利用,减少环境污染,为橡胶行业绿色经济发展做出贡献。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),20[#]标准胶,马来西亚产品;

作者简介:王静(1989—),女,山东济宁人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,博士,从事轮胎新材料应用与胶料配方开发研究。

E-mail:wangjingyijy@doublestar.com.cn

氯化丁基橡胶(CIIR),牌号1068,埃克森美孚化工有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化股份有限公司产品;炭黑N660,卡博特(中国)投资有限公司产品;改性裂解炭黑,双星伊克斯达科技有限公司产品;轻质碳酸钙,浙江天石纳米科技股份有限公司产品;环保填充油,牌号NAP10,中国石油辽河石化公司产品;氧化锌(ZnO-80),莱茵化学(青岛)有限公司产品;促进剂DZ,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 配方

生产配方:NR 30,CIIR 40,SBR 30,炭黑N660 60,轻质碳酸钙 30,氧化锌 5,环保填充油 7,普通硫黄 1.5,促进剂DZ 1.2,其他 14.5。

试验配方:用30份改性裂解炭黑等量替代部分炭黑N660,其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175-AL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;BB-1600IM型密炼机,日本神钢株式会社产品;XM270型和XM370型密炼机,大连第二橡塑机械有限公司产品;INSTRON 5965型电子万能材料试验机,美国Instron公司产品;XLB-D型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MDR型橡胶硫化仪和PREMIER MV型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GT-7011-DHD型屈挠试验机,高铁检测仪器(东

莞)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

小配合试验胶料分两段混炼,一段混炼在BB-1600IM型密炼机中进行,转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶和小料→压压砣混炼 20 s →提压砣,加炭黑→压压砣→提压砣($120\text{ }^{\circ}\text{C}$),加油料→压压砣→提压砣($130\text{ }^{\circ}\text{C}$)→压压砣混炼至 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶;二段混炼在开炼机上加硫黄和促进剂。

大配合试验胶料分两段混炼,一段混炼在XM370型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:生胶、小料和炭黑→压压砣→提压砣($120\text{ }^{\circ}\text{C}$),加油料→压压砣→提压砣($130\text{ }^{\circ}\text{C}$)→压压砣混炼至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶;二段混炼在XM270型密炼机中进行,转子转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣 30 s →提压砣→压压砣 40 s →提压砣→压压砣混炼至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 排胶。

试样在平板硫化机上硫化。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

改性裂解炭黑的理化分析结果如表1所示。

表1 改性裂解炭黑的理化分析结果			
项 目	实测值	炭黑N660标准	测试方法
吸碘值/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	63	36 ± 5	GB/T 3780.1
DBP吸收值 $\times 10^5$ /($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$)			
压缩前	88	90 ± 5	GB/T 3780.2
压缩后	78	74 ± 5	GB/T 3780.4
加热减量($125\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%	0.8	≤ 1.5	GB/T 3780.8
灰分质量分数	0.058	≤ 0.007	GB/T 3780.10
pH值	6.9		

从表1可以看出:改性裂解炭黑的吸碘值明显超过炭黑N660标准,说明与炭黑N660相比,改性裂解炭黑的粒径小、比表面积大;改性裂解炭黑压缩前后的DBP吸收值均符合炭黑N660标准,说明改性裂解炭黑的一次结构度和二次结构度均与炭黑N660相近;改性裂解炭黑的灰分含量明显大于炭黑N660标准,这与裂解炭黑的生产方式有关。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表2所示。

表2 小配合试验结果						
项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间 t_5						
($127\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	42.83			42.39		
硫化仪数据($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)						
F_1 /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	2.05			1.68		
F_{max} /($\text{dN}\cdot\text{m}$)	9.39			9.62		
t_{s1} /min	5.26			5.22		
t_{s2} /min	7.49			7.45		
t_{10} /min	4.71			4.54		
t_{90} /min	18.03			17.92		
硫化时间($160\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	20	30	40	20	30	40
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.286			1.286		
邵尔A型硬度/度	59	61	60	60	62	59
100%定伸应力/MPa	1.74	1.82	1.79	1.65	1.63	1.64
300%定伸应力/MPa	4.83	4.93	4.95	4.43	4.34	4.35
拉伸强度/MPa	10.38	9.98	10.19	9.74	9.46	9.75
拉断伸长率/%	646	612	619	639	642	656
拉断永久变形/%	36	34	32	34	32	30
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	28			27		
回弹值/%	25			25		
透气量 $\times 10^3$ /[$\text{cm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})^{-1}$]	1.495			2.412		
裂口等级(屈挠疲劳30万次)	未裂			未裂		
100 $^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 老化后						
邵尔A型硬度/度	65			65		
100%定伸应力/MPa	3.19			2.52		
300%定伸应力/MPa	7.30			6.36		
拉伸强度/MPa	8.91			8.44		
拉断伸长率/%	399			429		
拉断永久变形/%	20			20		
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	23			23		
透气量 $\times 10^3$ /[$\text{cm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa})^{-1}$]	1.362			1.497		
裂口等级(屈挠疲劳30万次)	未裂			未裂		

从表2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间和硫化特性相近;硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略高,其他性能相当。对于内衬层胶的关键性能,试验配方胶料的耐屈挠疲劳性能与生产配方胶料相同,气密性能也与生产配方胶料处于同一数量级水平。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表3所示。

从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表3 大配合试验结果

项 目	试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	46.75			46.26		
硫化仪数据(160 ℃)						
F_L /(dN·m)	9.15			9.42		
F_{max} /(dN·m)	1.32			1.37		
t_{s1} /min	4.51			4.48		
t_{s2} /min	6.37			6.24		
t_{10} /min	4.25			4.22		
t_{90} /min	15.39			15.36		
硫化时间(160 ℃)/min	20	30	40	20	30	40
密度/(Mg·m ⁻³)	1.284			1.285		
邵尔A型硬度/度	59	61	60	60	61	61
100%定伸应力/MPa	2.1	2.3	2.2	1.9	2.0	2.1
300%定伸应力/MPa	6.2	6.6	6.8	5.8	5.9	6.2
拉伸强度/MPa	11.9	12.1	12.2	11.1	10.9	10.6
拉断伸长率/%	622	608	604	623	646	615
拉断永久变形/%	32	32	30	28	30	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		27			26	
回弹值/%		23			23	
透气量×10 ⁴ / [cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	5.084			5.266		
裂口等级(屈挠 疲劳30万次)	未裂			未裂		
100 ℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	64			65		
100%定伸应力/MPa	3.12			2.66		
300%定伸应力/MPa	8.5			7.8		
拉伸强度/MPa	9.8			8.9		
拉断伸长率/%	389			344		
拉断永久变形/%	20			16		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25			23		
透气量×10 ⁴ / [cm ³ ·(m ² ·d·Pa) ⁻¹]	7.009			7.191		
裂口等级(屈挠 疲劳30万次)	未裂			未裂		

2.4 成品性能

采用试验配方胶料试制12.00R20 18PR DSR168全钢载重子午线轮胎,抽取其中两条轮胎进行高速和耐久性试验,结果如表4所示。

从表4可以看出,试验轮胎的高速和耐久性能

表4 试验轮胎室内性能测试结果

项 目	实测值	企业标准
高速性能		
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	110	≥100
试验结束时轮胎损坏形式	肩空(上模)	
耐久性能		
累计行驶时间/h	80.43	≥77
试验结束时轮胎损坏形式	肩空(上模)	

均符合企业标准要求。

2.5 经济效益分析

按现行原材料价格计算,与生产配方相比,试验配方可降低胶料成本0.40元·kg⁻¹,每百万条全钢载重子午线轮胎可节约成本120万元左右,经济效益明显;同时,采用试验配方可以大量消化废旧轮胎热裂解产生的裂解炭黑,有效解决了“黑色污染”问题,具有显著的社会效益。

3 结论

(1)与炭黑N660相比,改性裂解炭黑的粒径小、比表面积大、结构度相近、灰分含量大、补强性能相当。

(2)在内衬层胶中采用改性裂解炭黑等量替代部分炭黑N660,胶料的门尼焦烧时间和硫化特性相近,硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略高,耐屈挠疲劳性能和气密性能相当,成品轮胎的高速和耐久性能均符合企业标准要求,同时可降低胶料成本。

参考文献:

[1] 朱宝忠,程功,汪玉,等. 中国废轮胎回收利用现状综述[J]. 广州化工,2014,42(9):11-12.
[2] 彭小芹,肖国良. 废轮胎裂解炭黑的深加工及应用[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(4):142-145.
[3] 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]. 橡胶工业,2018,65(1):56-59.

收稿日期:2018-07-23

Application of Pyrolytic Carbon Black from Waste Tires in Inner Liner Compound of Truck and Bus Radial Tire

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

Abstract: The application of modified pyrolytic carbon black in the inner liner compound of truck and

bus radial tire was investigated. The results showed that, by using modified pyrolytic carbon black to replace part of carbon black N660 by equal weight in the inner liner compound, the Mooney scorch time and curing characteristics of the compound were kept unchanged. The modulus, tensile strength and tear strength of the vulcanizate increased, and the flexural fatigue resistance and air tightness were comparable. The high speed performance and endurance of the finished tire met the requirements of the enterprise standard, and the compound cost was reduced.

Key words: pyrolytic carbon black; truck and bus radial tire; inner liner compound; air tightness

BKT推出多功能农用工业轮胎

中图分类号:TQ336.1;F27 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年8月7日报道:

Balkrishna工业有限公司(BKT)推出了新的伸缩臂叉装车轮胎,以满足行业对承载能力、安全以及抵抗机械应力和切割的要求。图1示出了BKT推出的用来满足特殊用户需求的农用工业轮胎系列产品。



图1 BKT的农用工业轮胎

Multimax MP 527轮胎是为工业应用中的伸缩臂叉装车开发的,是一种多功能子午线轮胎,提供最佳的牵引性能和稳定性,特别是在升起阶段,这受益于高抓着力性的胎面设计和坚固的胎侧。该款高耐久性轮胎有以下规格:340/80R18, 360/70R18, 340/80R20, 400/70R20, 400/70R24, 400/80R24, 440/80R24, 460/70R24, 500/70R24, 480/80R26和440/80R28。

多功能性是BKT新型RT 747农用工业轮胎的显著特点。受益于特大的花纹块,轮胎确保最大的稳定性和抓着力。它是一种多用途轮胎,现上市规格为460/70R24和500/70R24。

BKT公司的Multimax MP 522轮胎适用于任何提供稳定性和高承载能力的农业-工业应用。加强的胎圈以及钢丝束束层确保最佳牵引和抗切

割性能——挖掘和装载作业的基本要求。该款轮胎规格包括280/80R18, 340/80R18, 340/80R20, 380/75R20, 400/70R20, 400/70R24, 400/80R24, 400/80R24, 460/70R24, 500/70R24, 540/70R24, 480/80R26和440/80R28。

Con Star轮胎是另一款为农用工业装卸设备设计的轮胎,其具有径向和横向稳定性——升起操作的基本要求。该轮胎具有宽花纹块,增大了与地面的接触面积,使轮胎能够承受重载。胎面由特殊胶料制成,可以减少切割和其他损害的风险,并延长轮胎的寿命。Con Star轮胎有以下规格:340/80-18, 340/80-20, 380/75-20, 400/70-20, 400/70-24, 400/80-24, 440/70-24, 460/70-24, 500/70-24, 480/80-26和440/80-28。

新的TR 461轮胎适用于市政和维修应用以及装载作业。这款轮胎具有坚固的胎侧,即使在非常坚硬的路面上也能提高抗切割和抗崩花掉块能力。TR 461轮胎有以下规格:125/80-18, 16.9-24, 19.5L-24, 21L-24和16.9-28。

BKT表示,出色的牵引力加上顶级的自清洁能力使Grip Star轮胎适用于所有季节,尤其适用于泥泞地面。Grip Star轮胎规格为155/80-24。

AS 504轮胎是为运输和土壤耕作作业而开发的,除了增大抓着力之外,还提供自清洁性能。AS 504轮胎规格包括:5/80-12, 7.00-12, 11.0/65-12, 5.00-15, 7.5L-15, 10.0/75-15.3, 11.5/80-15.3, 27 X 10-15.3, 4.00-16, 6.00-16, 7.50-16, 9.0/70-16, 270/75-16, 15.0/55-17, 19.0/45-17, 420/55-17, 7.50-18, 10.5/80-18, 12.5/80-18, 7.50-20, 16.0/70-20, 400/70-20, 15.5/80-24, 16.5/85-24和400/80-24。

(赵 敏摘译 吴秀兰校)