

裂解炭黑在叉轮胎胎面胶中的应用

马立成¹, 韩理理¹, 魏玉山¹, 冷 帅¹, 孟德赢¹, 肖清晨¹, 唐效武², 薛 霖²

(1. 青岛伊克斯达科技有限公司, 山东 青岛 266400; 2. 青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究裂解炭黑(CBp)在叉轮胎胎面胶中的应用。结果表明: 在胎面胶中以CBp等量替代炭黑N550, 胶料的门尼粘度减小, 使用20份CBp的胶料门尼焦烧时间相当, 硫化胶的定伸应力和拉伸强度减小, 拉伸伸长率和撕裂强度增大, 炭黑分散性下降; 改性CBp硫化胶的耐磨性能优于CBp硫化胶。使用CBp等量替代炭黑N550可显著降低生产成本。

关键词: 废旧轮胎; 裂解炭黑; 叉轮胎; 胎面胶; 耐磨性能; 物理性能; 生产成本

中图分类号: TQ330.38⁺1; U463.341⁺.5

文章编号: 1006-8171(2021)01-0022-04

文献标志码: A

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0022



近年来,我国每年产生的废旧轮胎数量正以8%~10%的速度急剧增大,2020年我国废旧轮胎产生量将达到2 000万t^[1]。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”,将带来严重的环境和社会问题^[2-4]。

在废旧轮胎热裂解过程中,固相馏分和液相馏分最多,固相馏分占轮胎质量的30%~40%^[5],即为裂解炭黑(CBp),其来源是轮胎生产过程中的炭黑和添加了锌、钙、硅等无机元素的混合物以及在轮胎裂解过程中生成的碳质沉积物(二次反应的结果)。这种组成成分使CBp不同于炭黑,限制了CBp在商业市场中的应用。原料和裂解加工条件等工艺程序的差异可能会导致出现不同等级的CBp^[6]。根据E. L. K. Mui等^[7]的研究,CBp最直接的用途之一是生产活性炭。另一方面,尽管CBp的燃烧速度慢,但也可以用作固体燃料。此外,还进行了一些脱矿处理以去除无机物和碳质沉积物,从而得到具有类似炭黑性质的CBp^[8-9]。

传统炭黑是通过烃类化合物的部分氧化而形成,因此生产过程中产生了大量的二氧化碳和多环芳烃(PAHs),它们的排放不仅影响环境,而且

影响人体健康^[10]。每生产1 kg炭黑,二氧化碳的排放量约为5.7 kg^[11]。在全球变暖的过程中,人们已经认识到排放到环境中的每吨炭黑产生的含碳悬浮物相当于330~2 240 kg二氧化碳。同样,国际癌症研究机构将PAHs定义为致癌物质,因此人们产生了通过裂解从废旧轮胎中回收炭黑的想法,并希望将CBp用于橡胶制品及其他碳质材料的生产。尽管CBp与炭黑的差异很大,但以CBp部分替代炭黑在橡胶配方中应用仍有很大的潜力^[12-15]。

本工作主要研究CBp替代传统炭黑N550在叉轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SMR20, 马来西亚产品; CBp, 青岛伊克斯达科技有限公司产品; 炭黑N550, 欧励隆工程炭公司产品; 炭黑N330, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 硫黄, 青岛城阳双埠硫黄厂产品; 促进剂TBBS, 科迈化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

BB-L1600IM型密炼机, 日本神户制钢株式会社产品; FL-6175-AL型开炼机, 东莞宝轮有限公司产品; 平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; MV2000E型门尼粘度仪、MDR2000型硫化

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902604)

作者简介: 马立成(1987—), 男, 山东潍坊人, 青岛伊克斯达科技有限公司工程师, 学士, 主要从事全钢子午线轮胎配方设计和废旧轮胎裂解产物的应用研究工作。

E-mail: 773061529@qq.com

表1 试验配方						份
组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
NR	100	100	100	100	100	
炭黑N330	30	30	30	30	30	
炭黑N550	30	20	15	10	15	
CBp	0	10	15	20	0	
改性CBp	0	0	0	0	15	
硫黄	2.5	2.75	2.75	2.75	2.75	
促进剂TBBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
其他	11	11	11	11	11	

注:改性CBp是添加一定量的表面活性剂和偶联剂机械研磨混合而成。

仪和炭黑分散仪,美国阿尔法科技有限公司产品;电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;自动比重计,瑞士赛多利斯公司产品;邵氏A型硬度计,英国华莱士公司产品;阿克隆磨耗试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺在密炼机中进行混炼。一段混炼工艺为:生胶和小料→混炼25 s→炭黑→混炼60 s→排胶(160 ℃);二段混炼工艺为:一段混炼胶→混炼20 s→硫黄和促进剂→混炼40 s→排胶(110 ℃)。胶料在开炼机上下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃×15 min。

1.5 性能测试

各项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的理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出,CBp的各项理化性能均符合指标要求。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出:随着CBp用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐减小,2[#]—4[#]配方胶料的门尼焦烧时间先延长后缩短,5[#]配方胶料的门尼焦烧时间明显缩短;与3[#]配方胶料相比,5[#]配方胶料的门尼焦烧时间缩短, F_{max} 增大;3[#]配方胶料的硫化特性(t_{90} 除外)与1[#]配方胶料接近。

表2 CBp的理化分析结果			
项 目	实测值	炭黑N550标准	CBp行业标准
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	93.7	43±5	≥90
DBP吸收值×10 ⁵ / (m ³ ·kg ⁻¹)	78.6	121±7	≥60
压缩DBP吸收值×10 ⁵ / (m ³ ·kg ⁻¹)	72.3	85±5	
加热减量(125 ℃)/%	1.5	≤1.5	≤2.0
灰分质量分数×10 ²	16.2	≤0.7	
300%定伸应力 ¹⁾ /MPa	-7.0	-0.5±1.5	-6.0±1.5

注:1)硫化条件为145 ℃×30 min,数据是与参比炭黑标准值(16.6 MPa)的差值。

项 目	表3 胶料的硫化特性				
	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	69	68	66	65	63
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	15.0	14.1	16.2	15.3	10.5
硫化仪数据(151 ℃)					
F_L /(dN·m)	2.48	3.40	2.39	2.31	2.11
F_{max} /(dN·m)	18.02	16.02	18.01	16.22	18.17
t_{10} /min	3.19	3.24	3.31	3.23	3.54
t_{90} /min	6.61	9.93	11.42	11.37	9.36
t_{s1} /min	2.73	2.98	2.76	2.83	2.62
t_{s2} /min	3.46	3.70	3.60	3.67	3.27

2.3 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[#]配方胶料相比,2[#]—4[#]配方胶料的密度增大,说明CBp的密度偏大,定伸应力和拉伸强度减小;随着CBp用量的增大,胶料的炭黑分散度逐渐减小,拉断伸长率和撕裂强度增大;与1[#]配方胶料相比,2[#]—5[#]配方胶料的阿克隆磨耗量增大。国家标准要求叉车轮胎胎面胶的阿克隆磨耗量不大于0.4 cm³,除4[#]配方胶料外,其他配方胶料的阿克隆磨耗量均满足国家标准要求。改性CBp胶料的耐磨性能相比未改性CBp胶料有一定提高,说明对CBp进行改性还是可行的。

总体来看,老化后各配方胶料的性能变化率差异不大,说明CBp对胶料的耐老化性能影响不大。

2.4 炭黑分散性

1[#]和3[#]配方胶料的SEM照片如图1和2所示。从图1可以看出,炭黑N550在胶料中分散均

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.144	1.145	1.156	1.154	1.139
邵尔A型硬度/度	65	61	61	62	63
100%定伸应力/MPa	3.97	3.51	3.53	3.36	3.67
300%定伸应力/MPa	16.84	15.63	15.08	14.29	15.38
拉伸强度/MPa	23.51	22.21	22.60	21.15	23.42
拉断伸长率/%	420	433	437	449	441
拉断永久变形/%	20	20	20	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	60	71	75	64
回弹值/%	58	60	58	55	59
阿克隆磨耗量/cm ³	0.25	0.39	0.36	0.49	0.34
炭黑分散度(X值)	8.5	6.9	6.8	6.1	7.1
100℃×48h老化后					
邵尔A型硬度/度	68	69	67	66	68
100%定伸应力/MPa	5.46	5.68	5.14	4.84	5.26
100%定伸应力变化率/%	+38	+62	+46	+44	+43
拉伸强度/MPa	15.76	15.50	13.93	14.16	15.46
拉伸强度变化率/%	-33	-30	-38	-33	-34
拉断伸长率/%	239	262	222	245	245
拉断伸长率变化率/%	-43	-39	-49	-45	-44
拉断永久变形/%	8	8	8	8	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	27	26	25	27	31

匀,基本无团聚现象。从图2(a)可以看出,3[#]配方胶料表面有很多凸起和白点;从图2(b)可以看出,这些凸起和白点都是未分散的炭黑颗粒,可见CBp在胶料中的团聚现象严重,这也是导致CBp补强性能不足的原因。

2.5 成本分析

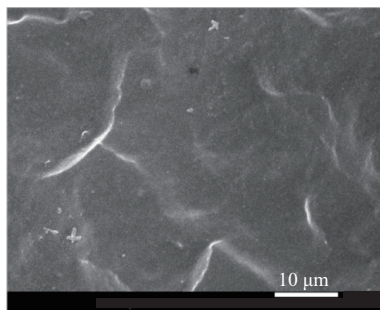
CBp按照炭黑N550市面价格的60%计算,以CBp替代炭黑N550后,混炼胶质量成本可节约0.2元·kg⁻¹,1条叉车轮胎胎面胶质量按30 kg计算,单条轮胎可节省成本6元,年产10万条的叉车轮胎厂,可节约成本60万元,经济效益明显。

3 结论

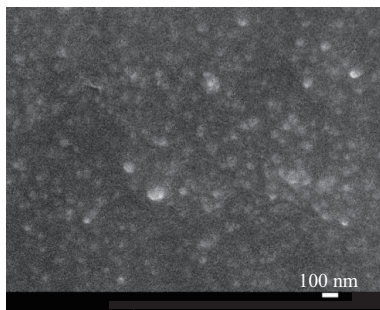
在叉车轮胎胎面胶中用CBp等量替代炭黑N550,胶料的门尼粘度减小,使用20份CBp的胶料门尼焦烧时间相当,硫化胶的定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率和撕裂强度增大,炭黑分散性下降;改性CBp硫化胶的耐磨性能优于CBp硫化胶。使用CBp等量替代炭黑N550可显著降低生产成本。

参考文献:

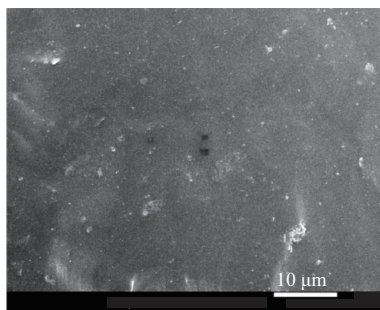
- [1] 冯涛. 废旧轮胎综合利用 软控股份接连落子[J]. 橡胶工业, 2017, 64(9):565.



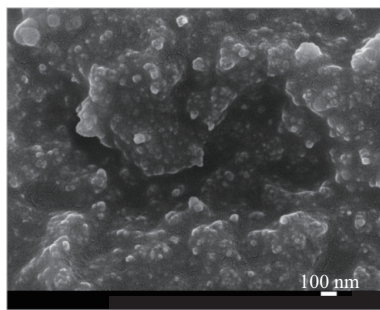
(a) 放大2 000倍



(b) 放大5万倍

图1 1[#]配方胶料的SEM照片

(a) 放大2 000倍



(b) 放大5万倍

图2 3[#]配方胶料的SEM照片

- [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] Martínez J D,Murillo R,García T. Production of Carbon Black from the Waste Tires Pyrolysis[J]. Bol Grupo Español Carbón, 2013, 42(12):10-14.
- [6] Norris C J,Hale M,Bennett M. Pyrolytic Carbon:Factors Controlling in-Rubber Performance[J]. Plastics Rubber and Composites,2014,43(8):245-256.
- [7] Mui E L K,Ko D C K,McKay G. Production of Active Carbons from Waste Tyres a Review[J]. Carbon,2004,42(14):2789-2805.
- [8] Zhou J, Yu T, Wu S, et al. Inverse Gas Chromatography Investigation of Rubber Reinforcement by Modified Pyrolytic Carbon Black from Scrap Tires[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2010,49(4):1691-1696.
- [9] Zhou J, Wu S, Yu T, et al. Modified Pyrolytic Carbon Black from Scrap Tires and Its Reinforcement Performance in Natural Rubber[J]. IEEE Computer Society,2011,79(8):472-475.
- [10] Locati G, Fantuzzi A, Consonni G, et al. Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Carbon Black Particles on Pro-inflammatory Cytokine Secretion: Impact of PAH Coating onto Particles[J]. Journal of Immunotoxicology,2008,5(3):337-345.
- [11] Rodat S, Abanades S, Flamant G. Co-production of Hydrogen and Carbon Black from Solar Thermal Methane Splitting in a Tubular Reactor Prototype[J]. Solar Energy,2010,85(4):645-652.
- [12] Cardona N,Campuzano F,Betancur M, et al. Possibilities of Carbon Black Recovery from Waste Tyre Pyrolysis to be Used as Additive in Rubber Goods—a Review[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering,2018,5(3):437.
- [13] 王静,黄义钢,王越,等. 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[J]. 轮胎工业,2019,39(1):30-33.
- [14] 王永军,陈春花,辛振祥. 改性热解炭黑的结构表征及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(5):64-69.
- [15] 王建功,黄义钢,王静,等. 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(4):214-217.

收稿日期:2020-07-23

Application of Pyrolysis Carbon Black in Tread Compound of Forklift Tire

MA Licheng¹, HAN Lili¹, WEI Yushan¹, LENG Shuai¹, MENG Deying¹, XIAO Qingchen¹, TANG Xiaowu², XUE Lin²

(1. Qingdao Ecostar Technology Co., Ltd, Qingdao 266400, China; 2. Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The application of pyrolysis carbon black (CBp) in the tread compound of forklift tire was studied. The results showed that, when carbon black N550 was equivalently replaced by CBp in the tread compound, the Mooney viscosity of the compound decreased, the Mooney scorch time of the compound was similar as the dosage of CBp was 20 phr, the tensile modulus and tensile strength of the vulcanizate decreased, the elongation at break and tear strength increased, and the dispersion of carbon black decreased. The wear resistance of the vulcanizate with modified CBp was better than that of the compound with unmodified CBp. The production cost could be significantly reduced when carbon black N550 was equivalently replaced by CBp.

Key words: waste tire; pyrolysis carbon black; forklift tire; tread compound; wear resistance; physical property; production cost

一种用于防爆轮胎气密层的胶料及其制备方法

由四川远星橡胶有限责任公司申请的专利(公布号 CN 111732792A, 公布日期 2020-10-02)“一种用于防爆轮胎气密层的胶料及其制备方法”,公开了一种用于防爆轮胎气密层的胶料,配方为溴化异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶 60~100,聚异戊二烯橡胶 0~40,炭黑N660

10~50,白炭黑 0~45,软化剂 3~5,氧化锌 2~5,硬脂酸 1~3,树脂 2~5,均匀剂 1~2,烷基酚二硫化物 0~1,交联剂 0.5~1,促进剂 1.5~2;采用两段混炼工艺。所得胶料炭黑分散度等级高,可稳定控制在7.5以上;透气系数较小;疲劳性能达到140万次无裂纹。成品轮胎静置气压监测每月变化小于2.5%。

(本刊编辑部 马 晓)