

废旧轮胎热裂解炭黑在全钢子午线轮胎中的应用研究

张晨¹, 张进生¹, 王洋¹, 薛霖¹, 刘立杰¹, 陈晓燕²

(1. 青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400; 2. 双星集团有限责任公司, 山东 青岛 266400)

摘要:研究热裂解炭黑在全钢子午线轮胎中的应用。结果表明:在胎面胶和胎侧胶中使用热裂解炭黑分别部分替代炭黑N234和N330时,胶料的加工安全性、硫化特性、物理性能和工艺性能均可满足正常生产要求,成品轮胎性能满足使用要求,同时可降低生产成本,并促进废旧轮胎回收利用。

关键词:热裂解炭黑;全钢子午线轮胎;胎面胶;胎侧胶;硫化特性;物理性能;成品性能;成本

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)03-0156-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.03.0156



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着我国汽车工业的快速发展,轮胎工业也进入了一个快速增长期,我国已成为世界轮胎生产和消费大国。在轮胎大量生产的同时也产生了大量的废旧轮胎,它们作为固体废弃物堆积在一起,严重污染环境,因此废旧轮胎的回收再利用是一个亟待解决的问题^[1-4]。

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^[5],即在无氧和氮气气氛下将废旧轮胎高温裂解成裂解油、裂解气和裂解炭黑等。裂解炭黑作为废旧轮胎裂解的循环利用产物之一,如果能得到良好的使用,不仅能提高废旧轮胎裂解产业的利润,还能大幅度降低橡胶制品的成本^[6-10]。

近年来国家出台多个政策指导和规范废旧轮胎的回收再利用,我公司积极在全钢子午线轮胎胎面和胎侧等配方中使用热裂解炭黑并开展应用研究工作,探讨其代替传统商业炭黑用于轮胎生产降低材料成本的可行性,以促进废旧轮胎的回收再利用。

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902605)

作者简介:张晨(1988—),女,山东青岛人,青岛双星轮胎工业有限公司工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎配方开发与研究

E-mail:499462764@qq.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR20,马来西亚产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油锦州石化公司产品;炭黑N234和N330、白炭黑,山东联科科技股份有限公司产品;热裂解炭黑,双星集团有限责任公司产品。

1.2 配方

胎面胶基本配方:NR 80,BR 20,炭黑N234 43,白炭黑 15,其他 19.1。

胎侧胶基本配方:NR 45,BR 55,炭黑N330 50,环保油 8,其他 15.8。

试验配方使用热裂解炭黑部分替代炭黑N234或N330。胎面胶和胎侧胶试验配方分别如表1和2所示。

表1 胎面胶配方

份

组 分	基本配方	试验配方编号		
		1 [#]	2 [#]	3 [#]
NR	80	80	80	80
BR	20	20	20	20
炭黑N234	43	33	36	39
热裂解炭黑	0	10	10	10
白炭黑	15	15	15	15
其他	19.1	19.1	19.1	19.1
合计	177.1	177.1	180.1	183.1

表2 胎侧胶配方					份
组 分	基本配方	试验配方编号			
		A	B	C	
NR	45	45	45	45	
BR	55	55	55	55	
炭黑N330	50	40	43	46	
热裂解炭黑	0	10	10	10	
环保油	8	8	8	8	
其他	15.8	15.8	15.8	15.8	
合计	173.8	173.8	176.8	179.8	

1.3 主要设备和仪器

1.5L BB-1600IM型密炼机,日本株式会社神戸制钢所产品;GK400N型密炼机,德国克虏伯公司产品;GK270N型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;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-D500×500×2型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;PREMIER MV型门尼粘度仪和PREMIER MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WAH17A型邵氏A型硬度计,美国Wallace仪器有限公司产品;Digi test II型高低温回弹试验机,德国博锐仪器有限公司产品;GT-70120D型DIN磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,初始温度为60℃,转子转速为90 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→炭黑等填料→部分小料→恒温混胶→排胶。二段混炼在密炼机中进行,混炼工艺为:一段母炼胶→剩余小料→恒温混胶→排胶,在开炼机上薄通,下片。

大配合采用两段混炼工艺,一段混炼使用GK400N型密炼机,二段混炼使用GK270N型密炼机。混炼工艺同正常生产工艺。

终炼胶停放8 h后,在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为151℃×30 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 热裂解炭黑理化分析

热裂解炭黑的理化分析结果如表3所示。
从表3可以看出,热裂解炭黑的理化分析结

果符合标准。从微观结构上分析,其粒径大小接近炭黑N234,但其结构度较低,同炭黑N326较接近。

表3 热裂解炭黑的理化分析结果		
项 目	测试结果	标准值
外观	黑色粉粒	黑色粉粒
吸碘值/(g·kg ⁻¹)	119	≥80
DBP吸收值/[mL·(100 g) ⁻¹]	80	≥60
125℃加热减量/%	0.6	≤2.0
825℃灰分含量/%	16.7	≤18.0
45 μm筛余物含量×10 ⁶ /%	515	≤1 000
平均粒子破碎强度/cN	49	≤60
细粉含量/%	1	≤10
拉伸强度 ¹⁾ /MPa	-4.1	≥-6.5
300%定伸应力 ¹⁾ /MPa	-8.2	-7.5±1.5

注:1) 胶料硫化条件为145℃×30 min,结果为与参比炭黑胶料的差值。

2.2 小配合试验

2.2.1 胎面胶

胎面胶的硫化特性和物理性能分别如表4和5所示。

从表4可以看出:与基本配方胶料相比,1[#]试验配方胶料的门尼焦烧时间有所延长;随着炭黑N234用量的增大,试验配方胶料门尼焦烧时间逐渐缩短并短于基本配方胶料;试验配方胶料的 t_{90} 有缩短现象,但整体变化不大;添加热裂解炭黑后胶料的硫化速率增大,即硫化速度加快,分析原因主要是由于热裂解炭黑中含有硫元素等活性成分。

从表5可以看出,从基本配方到1[#],2[#],3[#]试验配方,胶料的邵尔A型硬度、定伸应力、拉伸强度和

表4 小配合试验胎面胶的硫化特性				
项 目	基本配方	试验配方编号		
		1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	14.28	14.80	13.69	12.94
F_1 /(dN·m)	2.29	2.19	2.64	3.13
F_{max} /(dN·m)	16.07	15.68	15.86	16.47
t_{s1} /min	3.50	3.66	3.76	3.69
t_{s2} /min	4.68	4.88	4.80	4.72
t_{10} /min	4.08	4.37	4.43	4.45
t_{30} /min	5.76	6.11	6.03	5.97
t_{40} /min	6.32	6.61	6.52	6.46
t_{50} /min	6.94	7.15	7.06	7.00
t_{60} /min	7.68	7.81	7.71	7.66
t_{90} /min	12.73	12.55	12.59	12.56
硫化速率指数/%	11.56	12.22	12.25	12.33

表5 小配合试验胎面胶的物理性能

项 目	基本配方	试验配方编号		
		1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.142	1.144	1.150	1.152
邵尔A型硬度/度	70	68	69	68
25%定伸应力/MPa	1.30	1.21	1.26	1.28
50%定伸应力/MPa	1.88	1.77	1.86	1.89
100%定伸应力/MPa	3.40	3.33	3.46	3.60
300%定伸应力/MPa	14.62	14.14	14.49	14.89
拉伸强度/MPa	24.24	22.41	23.70	23.90
拉断伸长率/%	475	501	469	486
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	99	100	99	105
DIN磨耗指数	338	278	285	300
阿克隆磨耗量/cm ³	0.082 8	0.129 2	0.117 9	0.109 0
回弹值/%	47	49	47	46

耐磨性能都呈现先下降后升高趋势,撕裂强度变化不大,拉断伸长率和回弹值在热裂解炭黑等量替代炭黑N234时最高(1[#]试验配方)。

当用10份热裂解炭黑等量替代炭黑N234时,胶料的邵尔A型硬度、拉伸强度和耐磨性能等损失较大;当用10份热裂解炭黑代替4份炭黑N234时,胶料可基本保持基本配方胶料的物理性能,分析其主要原因是热裂解炭黑的粒径等微观结构导致其补强性能不足,需要增加用量来弥补其补强性能。

2.2.2 胎侧胶

胎侧胶的硫化特性和物理性能分别如表6和7所示。

从表6可以看出,与基本配方胶料相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间变化不大,硫化速率增大,说明硫化速度有所加快,整体变化不大。

从表7可以看出,与基本配方胶料相比,试验

表7 小配合试验胎侧胶的物理性能

项 目	基本配方	试验配方编号		
		A	B	C
密度/(Mg·m ⁻³)	1.094	1.092	1.096	1.110
邵尔A型硬度/度	55	54	57	57
25%定伸应力/MPa	0.82	0.77	0.8	0.96
50%定伸应力/MPa	1.13	1.08	1.14	1.25
100%定伸应力/MPa	1.88	1.77	1.83	2.04
300%定伸应力/MPa	8.72	7.24	8.79	8.99
拉伸强度/MPa	19.98	16.24	17.00	19.07
拉断伸长率/%	568	561	554	544
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	38	59	62
30万次屈挠	无裂口	无裂口	无裂口	无裂口
回弹值/%	54	56	55	53

配方A胶料的邵尔A型硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均降低,但随着炭黑N330用量的增大,试验配方B和C胶料性能又开始回升;试验配方胶料拉断伸长率都有所降低但变化不大;30万次屈挠均无裂口,与基本配方胶料相当。

当热裂解炭黑等量替代炭黑N330时,胶料的邵尔A型硬度、拉伸强度和定伸应力等性能损失较大;当10份热裂解炭黑代替4份炭黑N330时,胶料的拉伸强度下降最小,其他性能也可满足要求,说明热裂解炭黑的补强性能不及炭黑N330,需要增加用量来填补不足。

2.3 大配合试验

2.3.1 胎面胶

胎面胶大配合试验使用3[#]试验配方与基本配方做对比试验。大配合试验胎面胶的硫化特性和物理性能分别如表8和9所示。

从表8可以看出,与基本配方胶料相比,3[#]试验配方胶料的门尼焦烧时间和 t_{s2} 均缩短,硫化速度略

表6 小配合试验胎侧胶的硫化特性

项 目	基本配方	试验配方编号		
		A	B	C
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	34.26	35.43	35.34	35.99
F_L /(dN·m)	2.02	1.97	2.04	2.34
F_{max} /(dN·m)	13.58	13.53	13.89	14.50
t_{s1} /min	7.00	7.23	7.28	7.56
t_{s2} /min	8.17	8.71	8.79	8.84
t_{10} /min	7.31	7.64	7.70	7.88
t_{30} /min	9.04	9.62	9.74	9.86
t_{40} /min	9.68	10.23	10.37	10.46
t_{50} /min	10.39	10.78	10.91	11.00
t_{60} /min	11.26	11.73	11.72	11.8
t_{90} /min	17.17	17.10	17.28	17.30
硫化速率指数/%	10.14	10.57	10.44	10.62

表8 大配合试验胎面胶的硫化特性

项 目	基本配方	3 [#] 试验配方
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	31.43	27.87
F_L /(dN·m)	2.38	2.51
F_{max} /(dN·m)	16.28	16.46
t_{s1} /min	3.56	3.30
t_{s2} /min	4.72	4.39
t_{10} /min	4.44	4.00
t_{30} /min	5.81	5.16
t_{40} /min	7.43	6.76
t_{50} /min	8.04	7.42
t_{60} /min	8.74	8.22
t_{90} /min	13.74	12.92
硫化速率指数/%	10.75	11.21

表9 大配合试验胎面胶的物理性能		
项 目	基本配方	3 [#] 试验配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.140	1.150
邵尔A型硬度/度	69	70
25%定伸应力/MPa	1.29	1.19
50%定伸应力/MPa	1.62	1.67
100%定伸应力/MPa	2.68	3.04
300%定伸应力/MPa	12.65	12.75
拉伸强度/MPa	24.44	23.03
拉断伸长率/%	517	504
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	108	97
阿克隆磨耗量/cm ³	0.123 8	0.139 7
DIN磨耗指数	206	186
回弹值/%	48	48
100℃×48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	70	71
25%定伸应力/MPa	1.46	1.65
50%定伸应力/MPa	2.16	2.48
100%定伸应力/MPa	4.09	4.81
300%定伸应力/MPa	16.56	15.71
拉伸强度/MPa	21.44	20.25
拉断伸长率/%	386	388
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	45
阿克隆磨耗量/cm ³	0.282 2	0.353 4
DIN磨耗指数	141	110
回弹值/%	43	40

快,与小配合试验数据有很好的相关性。

由表9可见,相比于基本配方胶料,3[#]试验配方胶料的密度、老化前后的邵尔A型硬度和定伸应力基本均增大,老化前后的拉伸强度、撕裂强度、回弹值和耐磨性能略有下降,说明热裂解炭黑比常规炭黑补强性能略差,与小配合试验数据一致。

2.3.2 胎侧胶

胎侧胶大配合试验使用试验配方C与基本配方做对比试验。大配合试验胎侧胶的硫化特性和物理性能分别如表10和11所示。

从表10可以看出,与基本配方胶料相比,试验配方C胶料的门尼焦烧时间和 t_{s2} 均缩短,硫化速度比基本配方胶料略快。

从表11可以看出,与基本配方胶料相比,试验配方C胶料的密度、老化前后的邵尔A型硬度和定伸应力均增大,老化前后的拉伸强度和回弹值略微下降,老化前30万次屈挠均无裂口,老化后的耐屈挠性能均下降。

2.4 工艺性能

试验轮胎在生产过程中工艺性能正常,各工序无不良问题出现。

表10 大配合试验胎侧胶的硫化特性		
项 目	基本配方	试验配方C
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	44.54	37.47
F_L /(dN·m)	2.23	2.40
F_{max} /(dN·m)	13.54	14.50
t_{s1} /min	9.07	7.60
t_{s2} /min	10.78	8.98
t_{10} /min	7.16	6.32
t_{30} /min	9.46	7.98
t_{40} /min	11.86	9.67
t_{50} /min	12.54	10.49
t_{60} /min	13.25	11.16
t_{90} /min	14.08	11.97
硫化速率指数/%	14	18

表11 大配合试验胎侧胶的物理性能		
项 目	基本配方	试验配方C
密度/(Mg·m ⁻³)	1.094	1.112
邵尔A型硬度/度	57	59
25%定伸应力/MPa	0.86	0.96
50%定伸应力/MPa	1.18	1.35
100%定伸应力/MPa	1.90	2.31
300%定伸应力/MPa	8.12	9.38
拉伸强度/MPa	18.51	17.46
拉断伸长率/%	548	519
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	62
30万次屈挠	无裂口	无裂口
回弹值/%	51	48
100℃×48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	63	66
25%定伸应力/MPa	1.23	1.39
50%定伸应力/MPa	1.81	2.08
100%定伸应力/MPa	3.27	3.87
300%定伸应力/MPa	12.36	12.92
拉伸强度/MPa	14.28	13.00
拉断伸长率/%	348	302
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	32
30万次屈挠	5万至30万次1级裂口	1级裂口
回弹值/%	54	52

2.5 成品性能

为验证热裂解炭黑在轮胎中的实际使用性能,选择8.25R16 16PR轮胎进行成品试制,并进行成品轮胎室内性能和装车道路测试,结果分别如表12和13所示。

从表12可以看出:耐久性测试中试验轮胎和正常轮胎跑至144 h均未出现裂口;高速性能测试中试验轮胎累计行驶时间略长,说明热裂解炭黑在轮胎中实际使用性能尚可,可满足室内检测标准。

为评价轮胎实际室外使用情况,路试评价车

表12 成品轮胎室内性能测试结果

项 目	累计行驶时间/h	试验结束时的轮胎状况
耐久性能		
正常轮胎	144.67	无破坏
试验轮胎	144.67	无破坏
高速性能		
正常轮胎	25.30	胎冠花纹沟裂口
试验轮胎	25.98	胎冠花纹沟裂口

表13 成品轮胎装车路试结果

方 案	磨耗量/mm	行驶里程/km	单位磨耗量行驶里程/ (km·mm ⁻¹)
正常轮胎	1.84	67 601	36 739.67
试验轮胎	1.99	67 601	33 970.35

辆主要运输水果(标准载荷),每月运输里程为1万km,其中80%为高速路况,20%为普通铺装路面,装车6个月后进行测试。从表13可以看出,与正常轮胎相比,试验轮胎耐磨性能下降约7.5%,胎侧均无龟裂和裂口的出现。按单位磨耗量行驶里程计算,试验轮胎可使用2年9个月。

2.6 成本分析

与基本配方相比,使用热裂解炭黑的胎面胶3[#]试验配方每千克胶料可降低成本0.15元;使用热裂解炭黑的胎侧胶试验配方C每千克胶料可降低成本0.20元。以年产150万条8.25R16轮胎计算,1年可降低生产成本191.6万元。

3 结语

在全钢载重子午线轮胎胎面胶和胎侧胶配

方中使用热裂解炭黑代替部分正常使用炭黑,胶料的加工安全性、硫化特性、物理性能和工艺性能均可满足正常生产要求,成品轮胎的耐久性能、高速性能和耐磨性能满足使用要求而且具有价格优势,有较高的可行性;同时为处理黑色垃圾做出了贡献,促进了废旧轮胎的回收利用。

参考文献:

[1] 朱宝忠,程功,汪玉,等. 中国废旧轮胎回收利用现状综述[J]. 广州化工,2014,42(9):11-12.

[2] 邱敬贤,何曦,戴欣,等. 废旧轮胎处理技术的研究进展[J]. 中国环保产业,2020(12):18-22.

[3] 林景奋,戴熠,黄晓武,等. 废旧轮胎处理及资源化现状研究[J]. 工业安全与环保,2019,45(9):84-87.

[4] 黄菊文,李光明,贺文智,等. 废旧轮胎热解资源化技术进展[J]. 化工进展,2010,29(11):2159-2164.

[5] 张伟,李国栋,黄娟. 绿色炭黑在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):123-127.

[6] 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(1):41-43.

[7] 轩召民,崔兆民,王峰. 废旧轮胎热解炭黑应用研究[J]. 山东化工,2020,49(20):96-97,99.

[8] 周作艳. 废旧轮胎热解炭黑的改性及应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2017.

[9] 刘浩. 废旧轮胎热解炭黑的深加工与再利用[D]. 青岛:青岛科技大学,2020.

[10] 刘华侨,潘弋人,王晓明,等. 炭黑品种及用量对胎侧胶耐屈挠性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(8):581-586.

收稿日期:2021-09-02

Application of Waste Tire Pyrolysis Carbon Black in All-steel Radial Tire

ZHANG Chen¹,ZHANG Jinsheng¹,WANG Yang¹,XUE Lin¹,LIU Lijie¹,CHEN Xiaoyan²

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

Abstract: The application of pyrolysis carbon black in all-steel radial tire was studied. The results showed that when pyrolysis carbon black was used to partially replace carbon black N234 and N330 in the tread compound and sidewall compound respectively, the processing safety, vulcanization characteristics, physical properties and processing properties of the compound could meet the requirements of normal production, and the performance of the finished tires could meet the requirements of use, meanwhile, the production cost was reduced and the recycling of waste tires could be promoted.

Key words: pyrolysis carbon black; all-steel radial tire; tread compound; sidewall compound; vulcanization characteristic; physical property; finished tire performance; cost