

废轮胎裂解炭黑的超细粉碎和表面改性及在 NR 中的应用

肖国良¹, 彭小芹¹, 盖国胜²

(1. 重庆大学 材料学院, 重庆 400045; 2. 清华大学 材料系, 北京 100084)

摘要:探讨超细粉碎和表面改性工艺对废轮胎裂解炭黑性能的影响及裂解炭黑在 NR 胶料中的应用。结果表明, 裂解炭黑超细粉碎时, FZD 型单转子超细气流分级机的最佳转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 这时用袋收尘方式收集的超细裂解炭黑的中位粒径为 $4.37 \mu\text{m}$; 用硬脂酸表面改性后裂解炭黑的流动性和分散性提高, 原料裂解炭黑和超细裂解炭黑改性用硬脂酸最佳质量分数分别为 0.01 和 0.02; 表面改性超细裂解炭黑对 NR 的补强性达到半补强炭黑的水平。

关键词:裂解炭黑; 超细粉碎; 表面改性; NR; 废轮胎

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ332.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)02-0078-05

目前, 较先进的废轮胎处理方法是高温裂解^[1]。采用这种方法, 1 t 废轮胎可生产约 0.4 t 裂解炭黑和约 0.4 t 混合油及其它产物^[2]。由于裂解装置问题, 生产的裂解炭黑粒径较大、表面活性较低且含有质量分数约 0.25 的杂质(主要为氧化锌、三氧化二铁、三氧化二铬、硫化物和聚合物等)。这种裂解炭黑的补强性虽不如传统炭黑, 但却具有以下优点。①透气性低。由于粒径分布宽, 它可以填充胶料中的各种空隙。②耐化学介质及耐热性能较好。由于表面稳定、比表面积较小, 它与油、燃料和燃料添加剂等很少甚至不产生化学反应。③在胶料中的用量较大^[3]。目前, 废轮胎裂解炭黑的最大生产商是加拿大肯卡伯公司, 其产品已投入实际应用。我国对废轮胎裂解炭黑的应用研究还不多。本工作探讨了废轮胎裂解炭黑的超细粉碎和表面改性工艺条件及在 NR 中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

废轮胎裂解炭黑(原料裂解炭黑), 过 500 目筛, 粒径分布见表 1; 硬脂酸, 分析纯, 北京市李遂化工厂产品; NR, 3[#] 烟胶片, 广州橡胶六厂提供。

作者简介:肖国良(1978-), 男, 辽宁义县人, 重庆大学材料学院在读硕士研究生, 从事废橡胶裂解炭黑的应用研究。

表 1 原料裂解炭黑的粒径分布

粒径/ μm	累计频率/%	粒径/ μm	累计频率/%
0.33	10	39.14	90
10.75	50	41.81	97

注: 用 BT-301 型离心沉降式颗粒分布测定仪(丹东市百特测试设备服务中心产品)测定。

1.2 裂解炭黑的超细粉碎及表面改性

裂解炭黑的超细粉碎在 2MZ-400 型双筒体振动磨(容积为 400 L, 上筒体的粉碎介质为钢球, 下筒体的粉碎介质为刚玉球, 浙江省温州矿山机械厂产品)中进行, 粉碎后的裂解炭黑用 FZD 型单转子超细气流分级机(清华大学材料系粉体技术开发部产品)分级。硬脂酸对裂解炭黑的表面改性在 SHR-10 型高速混合机(张家港市轻工机械有限公司产品)中进行, 混合温度为 $80 \sim 90^\circ\text{C}$, 时间约 10 min。

1.3 NR 胶料配方和硫化条件

NR 胶料配方为: NR 100, 硬脂酸 3, 氧化锌 5, 炭黑 50, 硫黄 2.5, 促进剂 DM 0.6; 硫化条件为 $142^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$ 。

1.4 性能测试

(1)裂解炭黑的粒径和比表面积。称取微量裂解炭黑, 加入无水乙醇, 在超声波分散器上分散约 10 min, 用 BT-301 型离心沉降式颗粒分布测定仪测定粒径并计算比表面积。

(2)裂解炭黑的分散度和流动性。称取裂解

炭黑约 200 g,用粉体特性测试仪(清华大学材料系粉体技术开发部产品)测试分散度和流动性参数。

(3)裂解炭黑和硫化胶形态用 KYKY-1000 型扫描电镜(中国科学院科学仪器厂产品)观察,裂解炭黑的红外光谱用 FTIR Spectrum GX 型红外光谱仪(美国 NICOLET 公司产品)测试。

(4)硫化胶性能按相应国家标准测定。

2 结果与讨论

2.1 超细粉碎及分级机转速对裂解炭黑粒径的影响

裂解炭黑粉碎时,在机械力的作用下,除发生粒径变小、比表面积增大等物理性质变化外,还发生化学性质变化^[4]。分级机转速对超细裂解炭黑粒径的影响如图 1 所示(中位粒径系累计频率为 50%的粒径),原料裂解炭黑和超细裂解炭黑的扫描电镜照片如图 2 所示。

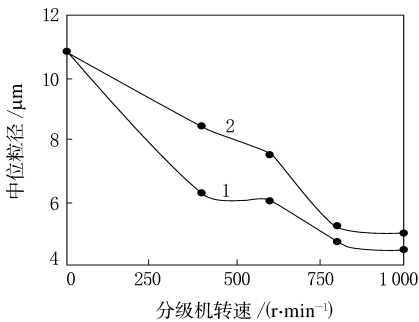
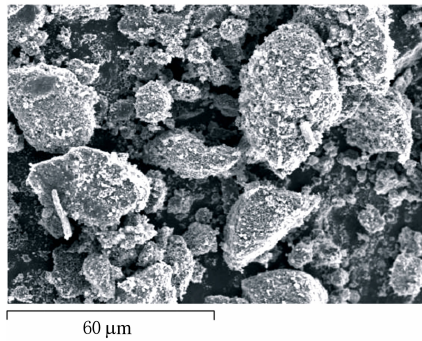


图 1 分级机转速对超细裂解炭黑粒径的影响

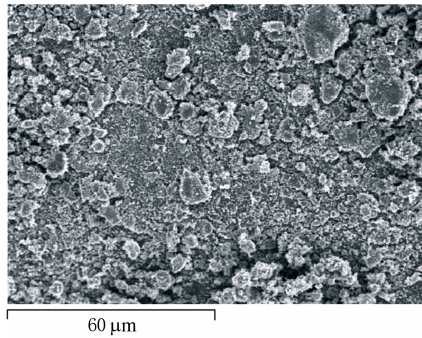
1—袋收尘出口处收集;2—旋风出口处收集。

从图 1 可以看出,随着分级机转速提高,超细裂解炭黑的粒径逐渐减小,转速达到 800 $r \cdot \min^{-1}$ 后,超细裂解炭黑的粒径趋于稳定,这时用收尘方式收集的超细裂解炭黑的中位粒径为 4.37 μm 。

从图 2 可以看出,与原料裂解炭黑相比,超细裂解炭黑的粒径显著减小,炭黑聚集体之间的粘附更加紧密。这表明,经过超细粉碎后裂解炭黑的物理吸附作用和表面活性大大增强,有利于提高橡胶的物理性能^[5]。但大量炭黑粒子粘附聚集在一起,影响炭黑在橡胶中的分散状态,对产品的性能,尤其是力学强度影响甚大。



(a)原料裂解炭黑



(b)超细裂解炭黑(中位粒径为 4.37 μm)

图 2 裂解炭黑的扫描电镜照片

2.2 裂解炭黑表面改性对其分散性和流动性的影响

为阻止或减少超细裂解炭黑因粒径小而产生的团聚现象,提高超细裂解炭黑的分散性,需对超细裂解炭黑进行表面改性。表面改性剂硬脂酸用量对裂解炭黑分散度的影响如图 3 所示,表面改性对裂解炭黑流动性的影响见表 2。从图 3 可以看出,随着硬脂酸质量分数增大,裂解炭黑的分散度增大,超细裂解炭黑与原料裂解炭黑的分散度差异减小;原料裂解炭黑的分散度在硬脂酸质量

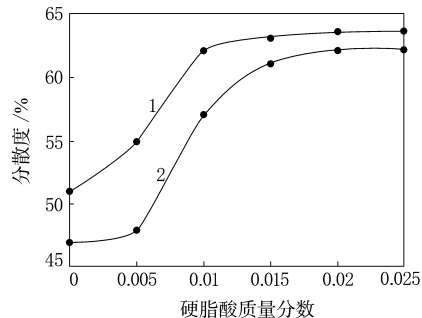


图 3 硬脂酸用量对裂解炭黑分散度的影响

1—原料裂解炭黑;2—超细裂解炭黑(中位粒径为 4.37 μm)。

表 2 表面改性对裂解炭黑流动性的影响

参 数	超细裂解炭黑	表面改性超细裂解炭黑
安息角/(°)	48	33
压缩度/%	37.60	27.46
抹刀角/(°)	61	58
均齐度	7	7
流动性指数/(°)	52	70
流动性	不好	良好

注:超细裂解炭黑的中位粒径为 4.37 μm。

分数达到 0.01,而超细裂解炭黑的分散度在硬脂酸质量分数达到 0.02 后趋于稳定,这是因为与原料裂解炭黑相比,超细裂解炭黑的比表面积大,因而使其表面完全包覆的硬脂酸用量大。

从表 2 可以看出,表面改性超细裂解炭黑的流动性较未改性超细裂解炭黑显著提高,原因是表面包覆硬脂酸分子膜后炭黑粒子间的作用力减小。

2.3 裂解炭黑的红外光谱分析

为了进一步评价表面改性效果,对改性和未改性裂解炭黑进行了红外光谱分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,与原料裂解炭黑相比,表面改性超细裂解炭黑在波数为 1 448 和 1 637 cm⁻¹ 处分别出现了硬脂酸的亚甲基和羟基的伸

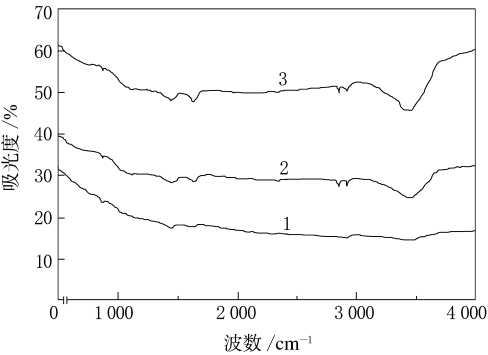


图 4 裂解炭黑的红外光谱

1—原料裂解炭黑,2—质量分数为 0.01 的硬脂酸改性的超细裂解炭黑,3—质量分数为 0.02 的硬脂酸改性的超细裂解炭黑;超细裂解炭黑的中位粒径为 4.37 μm。

缩振动峰,在波数为 2 861 和 2 919 cm⁻¹ 处分别出现了硬脂酸的甲基和亚甲基的碳氢键伸缩振动峰。由此可以说明,改性超细裂解炭黑的表面包覆了硬脂酸。

2.4 裂解炭黑在 NR 胶料中的应用

2.4.1 不同裂解炭黑的 NR 硫化胶物理性能
不同裂解炭黑的 NR 硫化胶物理性能见表 3。从表 3 可以看出,裂解炭黑对 NR 的补强作用大小顺序为:表面改性超细裂解炭黑、超细裂解炭

表 3 不同裂解炭黑的 NR 硫化胶性能

性 能	原料裂解炭黑	改性裂解炭黑	超细裂解炭黑	表面改性超细裂解炭黑	半补强炭黑
拉伸强度/MPa	12.8	13.5	19.9	23.2	21.5
拉断伸长率/%	530	530	660	640	561
拉断永久变形/%	16	16	20	20	14
邵尔 A 型硬度/度	59	58	54	53	52

注:同表 2。

黑、改性裂解炭黑、原料裂解炭黑,其中表面改性超细裂解炭黑的补强性达到半补强炭黑的水平。

2.4.2 超细粉碎裂解炭黑分级机转速对 NR 硫化胶拉伸强度的影响

超细裂解炭黑分级机转速对 NR 硫化胶拉伸强度的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着分级机转速提高,硫化胶的拉伸强度增大,分级机转速达到 800 r·min⁻¹ 后,硫化胶的拉伸强度趋于稳定,这与前面的试验结果吻合。其原因在于,随着分级机转速提高,超细裂解炭黑的粒径减小,比表面积增大,超细裂解炭黑对 NR 的补强性提高,但粒径减小到一定程度后,裂解炭黑粉体的表

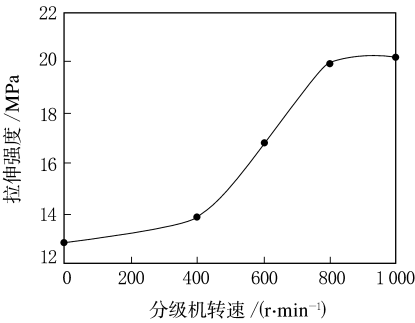
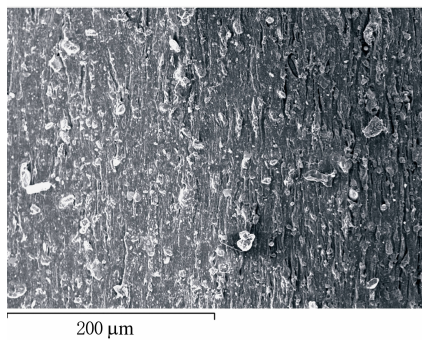


图 5 超细粉碎裂解炭黑分级机转速对 NR 硫化胶拉伸强度的影响

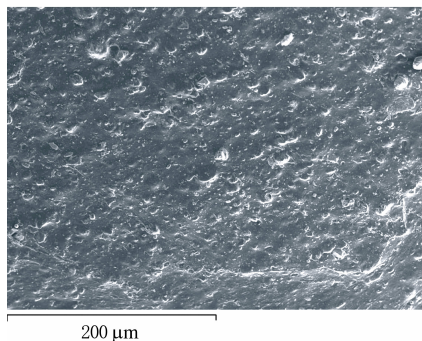
面能急剧增大,粉体又会聚结成团,因而炭黑粒径和比表面积趋于稳定。

2.4.3 裂解炭黑表面改性对 NR 硫化胶物理性能的影响

硬脂酸属于阴离子表面活性剂,其分子结构与聚合物分子相近且含端羧基,因而与聚合物的相容性较好并可与炭黑表面产生物理和化学吸附^[6],故用硬脂酸改性裂解炭黑可以改善裂解炭黑与橡胶的亲合性,提高裂解炭黑的分散性。表面改性和未改性超细裂解炭黑的 NR 硫化胶切口断面如图 6 所示。从图 6 可以看出,未改性超细裂解炭黑硫化胶切口断面粗糙,很多炭黑粒子由于刀片的摩擦力作用而与橡胶基体发生剥离,说明炭黑与橡胶基体的结合不是很好;改性超细裂解炭黑硫化胶的裂解炭黑粒子均匀分布于橡胶基体中,形成海-岛结构,不存在刀片撕裂的游离裂解炭黑粒子。此外,由于硬脂酸本身具有润滑作用,可以使炭黑-橡胶复合体系的内摩擦力减小,改善胶料的流动性能。用于裂解炭黑表面改性的硬脂酸用量对 NR 硫化胶拉伸强度的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着硬脂酸质量分数增



(a) 超细裂解炭黑



(b) 表面改性超细裂解炭黑(硬脂酸质量分数为 0.02)

图 6 表面改性和未改性超细裂解炭黑的 NR 硫化胶断面扫描电镜照片

注同表 2。

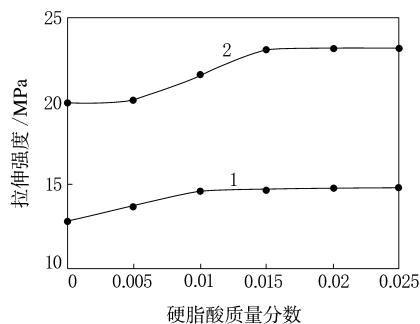


图 7 裂解炭黑改性剂硬脂酸用量对 NR 硫化胶拉伸强度的影响

1—原料裂解炭黑;2—超细裂解炭黑(中位粒径为 $4.37 \mu\text{m}$)。

大,硫化胶的拉伸强度提高;原料裂解炭黑和超细粉碎裂解炭黑在改性剂硬脂酸质量分数分别为 0.01 和 0.02 时,硫化胶的拉伸强度趋于稳定,这与前面的试验结果吻合。

3 结论

(1) 废轮胎裂解炭黑超细粉碎时,FZD 单转子超细气流分级机的最佳转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,这时用袋收尘方式收集的超细裂解炭黑的中位粒径为 $4.37 \mu\text{m}$ 。

(2) 用硬脂酸表面改性后裂解炭黑的流动性和分散性提高,原料裂解炭黑和超细裂解炭黑改性用硬脂酸最佳质量分数分别为 0.01 和 0.02。

(3) 裂解炭黑对 NR 补强作用的大小顺序为:表面改性超细裂解炭黑、超细裂解炭黑、改性裂解炭黑、原料裂解炭黑,其中表面改性超细裂解炭黑的补强性已达到半补强炭黑的水平,这说明废轮胎裂解炭黑具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 杨嘉漠,周四平. 废旧轮胎的催化裂解[J]. 化工进展,2000(1):71-75.
- [2] 董根全,崔洪. 废轮胎热解过程及产物的研究[J]. 石油化工,1999,28(11):32-35.
- [3] 李美霞. 热裂解法炭黑值得推广应用[J]. 中国橡胶,1996,12(2):14-16.
- [4] 盖国胜. 超细粉碎分级技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000. 19-35.
- [5] 朱玉俊. 弹性体的力学改性[M]. 北京:北京科学技术出版社,1991. 31-35.
- [6] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:中国建材工业出版社,1995. 3-12.

收稿日期:2003-08-02

Superfine grinding and surface modification of carbon black from pyrolyzed waste tire and its application in NR compound

XIAO Guo-liang¹, PENG Xiao-qin¹, GE Guo-sheng²

(1. Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The influence of the superfine grinding and surface modification on the properties of the carbon black from pyrolyzed waste tire and its application in NR compound were investigated. The results showed that the optimal rotating speed of FZD single rotor grinding machine was 800 rpm during superfine grinding of pyrolyzed carbon black, at which the superfine pyrolyzed carbon black with the medium particle size of $4.37\ \mu\text{m}$ was obtained; the flowability and dispersity of carbon black improved by the surface modification with stearic acid, and the optimal levels of modifying stearic acid for raw pyrolyzed carbon black and superfine pyrolyzed carbon black were 1% and 2% respectively; and the reinforcing effect of surface-modified superfine pyrolyzed carbon black on NR was similar to that of semi-reinforcing furnace black.

Keywords: pyrolyzed carbon black; superfine grinding; surface modification; NR; waste tire

全国橡标委胶鞋分委会年会在厦门召开

中图分类号: TQ336.7 文献标识码: D

全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会胶鞋分技术委员会(以下简称分委会)第三届第一次会议于2003年12月2~6日在厦门召开。出席会议的有来自全国胶鞋生产企业和检验检疫部门的委员和代表36人。

上海回力鞋业有限公司总工程师马庆华代表分委会秘书处汇报了分委会2003年的工作。2003年分委会安排组织了《布面童胶鞋》标准的修订和《鞋类静态防滑性能试验方法》标准的制订工作。目前两项标准都已拿出了“征求意见稿”,并在此次会议上供大家讨论、审查。

根据国家标准化管理委员会(以下简称国标委)的要求,分委会在2003年第1季度进行了换届,申报资料通过全国橡标委报给了国标委。国标委已批准了第三届分委会的组成,在这次会议上正式完成了换届工作,同时,国标委已同意分委会秘书处的挂靠单位由上海市胶鞋研究所变更为上海回力鞋业有限公司。

分委会计划在2004年第3季度以前完成《布面童胶鞋》和《鞋类静摩擦试验方法》两项行业标

准的“送审稿”,在第4季度以前完成“报批稿”。同时争取完成《工矿靴》、《专业运动鞋》以及《鞋类——外底检测方法——耐磨性》等3项标准的立项,并在第4季度前完成“送审稿”。

全国橡胶工业信息总站胶鞋分站沈但理汇报了分站2003年的工作及2004年的工作打算,并做了“我国胶鞋行业概况和今后发展探索”的专题报告。报告指出,我国是胶鞋生产和出口大国,但出口产品中高档产品比例极小,大部分是廉价的低档次产品,不但经济效益差,而且面临欧美反倾销的压力。提高产品档次,加大产品技术含量,增加产品附加值是我国胶鞋工业获得良性发展的唯一出路。为此,我们必须按照国际和欧美发达国家的标准制、修订胶鞋行业标准,提高标准要求,使标准化工作为行业的整体健康发展做出贡献。

会议期间,与会代表对《布面童胶鞋》和《鞋类静态防滑性能试验方法》两项标准的征求意见稿进行了认真讨论。大家踊跃发言,争论激烈,对征求意见稿提出了大量修改意见,同意起草单位按代表们的意见修改后送审。会议达到了预期目的,获得了圆满成功。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)