

废轮胎热解炭黑的研磨改性及其在丁苯橡胶中应用

高 晗, 陈 帅, 马振国, 夏 琳*
(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:采用研磨法改性废轮胎热解炭黑(CBp),并将其应用于丁苯橡胶(SBR)中,并与未研磨CBp和炭黑N774进行对比。结果表明:研磨可有效减小CBp粒径,有助其在橡胶中较好地分散,且研磨时间越长,CBp的粒径越小,胶料的门尼粘度和 $F_{\max}-F_L$ 值越大;添加研磨CBp的硫化胶硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,物理性能较好。

关键词:废轮胎;热解炭黑;丁苯橡胶;研磨;分散性;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-04

废轮胎热解炭黑(CBp)是由废轮胎经过高温贫氧裂解后得到的一种成分较复杂的填料^[1-4],其主要成分包括炭黑N220、炭黑N330、炭黑N660、白炭黑及其他无机填料^[5]。CBp的粒径分布不均匀、含大粒子、灰分含量高、表面活性差,因此未经处理的CBp很难直接代替普通商用炭黑用于橡塑制品中,只能用作低等工业填料。

为扩展CBp的用途,提升CBp的使用价值,众多学者研究了CBp与商用炭黑或白炭黑等填料并用后应用于橡塑制品中,或针对不同制品性能要求适量使用CBp,或对其进行改性以达到商业半补强炭黑的性能,发挥CBp的最大使用价值^[6-7]。J. Zhou等^[8]用硝酸清除CBp的灰分,再利用钛酸酯偶联剂对CBp进行改性处理,发现CBp与橡胶基体的界面结合性改善,硫化胶的拉伸强度增大。王永军^[9]采用偶联剂(Si69、钛酸酯等)对CBp进行改性并将其应用于NR中。刘英俊^[10]发现不同工艺生产的CBp表面裂解油的含量不同,采用甲苯对其进行脱油处理,发现经处理后的粒子比表面积大幅增大,聚集体之间的空隙变大,原生粒子的轮廓更清晰。

本工作采用研磨法改性CBp,将其应用于丁苯橡胶(SBR)中,并与未研磨CBp和炭黑N774进行

对比,旨在寻求更好的CBp改性方法,扩展其工业化应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1502,中国石化齐鲁石化股份有限公司产品;CBp,苏州宝化炭黑有限公司产品。

1.2 试验配方

CBp在NBR中应用的试验配方如表1所示。

组 分	表1 试验配方 份			
	配方编号			
	A	B	C	D
研磨10 h的CBp	0	0	0	50
研磨1 h的CBp	0	0	50	0
未研磨CBp	0	50	0	0
炭黑N774	50	0	0	0

注:其他组分和用量分别为SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010NA 1.5,硫黄 2.5,促进剂CZ 1。

1.3 主要设备和仪器

XQM-4L型立式实验小型行星球磨机,长沙天创粉末技术有限公司产品;SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;PS-10AD型超声分散仪,深圳洁康科技有限公司产品;MASTERSIZER 3000型激光粒度分析仪,英国马尔文公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度仪、GT-M2000-A型硫化仪、SI-3000型万能拉力试验机 and GT-505-CBD炭黑分散仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51303092)

作者简介:高晗(1993—),男,山东烟台人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事功能性复合材料的制备与应用开发工作。

*通信联系人(xialin@qust.edu.cn)

1.4 试样制备

1.4.1 研磨改性CBp

采用小型行星球磨机对CBp进行干磨处理,室温下分别制备研磨1和10 h的CBp。

1.4.2 硫化胶

室温下,SBR在两辊开炼机上包辊后加入小料,吃料完全后加入CBp或炭黑N774,吃料完全后加入硫黄和促进剂,分散均匀后打卷、下片,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1) 粒径分布。取10 mgCBp或炭黑N774分散于20 mL乙醇溶液中,超声波震荡分散30 min,使其完全分散开,然后放入激光粒度分析仪的测试烧杯中,一边继续超声分散,防其聚集,一边测其粒径分布。

(2) 门尼粘度。按照GB/T 1232.1—2016进行测试。

(3) 硫化特性。按照GB/T 16584—1996进行测试。

(4) 硬度。采用邵氏A型硬度测试仪按照GB/T 531.1—2008进行测试,测试温度为室温。

(5) 拉伸性能。采用万能拉力试验机按照GB/T 528—2009进行测试,采用哑铃形试样(工作部分宽度为4 mm,长度为20 mm),拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,测试温度为室温。

(6) 撕裂强度。采用万能拉力试验机按照GB/T 529—2008进行测试,采用直角形试样,拉伸速率为 $200\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,测试温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布

不同类型炭黑粒径分布如图1所示。

从图1可以看出:炭黑N774的粒径分布最窄,粒径范围(200~800 nm)最小,集中分布在200~400 nm之间;未研磨CBp的粒径分布在0.8~10 μm 之间;研磨后的CBp粒径分布主峰左移,粒径变小,且研磨时间越长,粒径越小,研磨1 h的CBp粒径主要分布在0.6~1.5 μm 之间,研磨10 h的CBp粒径主要分布在0.4~1.5 μm 之间。由此可断定,研磨可有效减小CBp的粒径,但球磨机研磨能力有限,仍不能使CBp达到炭黑N774的粒径

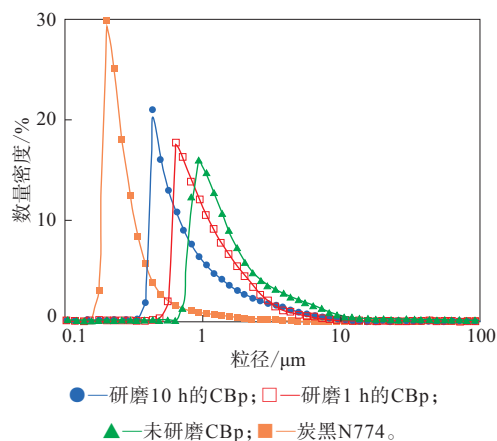


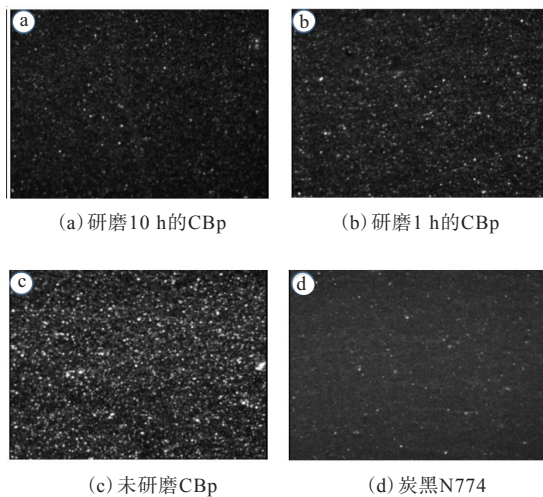
图1 不同类型炭黑粒径分布

水平。

2.2 炭黑分散度

不同类型炭黑在SBR中的分散情况如图2所示。橡胶断面上炭黑聚集体反射光源发出的光线呈现白团块,一般粒径超过5 nm的炭黑粒子会被显示出来,依据白色团块的大小、密集程度表征炭黑的分散度,炭黑分散度的具体参数见表2。

从图2和表2可以看出:炭黑N774在SBR中的分散效果最好,粒子分散率最大,达88.59%,最大粒径和平均粒径均最小,X和Y向的分级值最大;未研磨CBp的分散效果最差,分散率最小,最大粒径和平均粒径最大,X和Y向分级值最小,这可能是废轮胎热解过程中原始炭黑粒子聚集造成的;研磨10 h的CBp粒子分散率比研磨1 h的CBp大,最大粒



放大100倍。

图2 不同类型炭黑在SBR中的分散情况

表2 不同类型炭黑在SBR中的分散度参数

项 目	炭黑类型			
	研磨10 h的 CBp	研磨1 h的 CBp	未研磨 CBp	炭黑N774
粒子分散率/%	87.18	86.40	85.53	88.59
最大粒径/ μm	7.084	7.484	8.981	6.514
平均粒径/ μm	2.026	2.218	2.160	2.010
X向分级值	4.29	2.32	1.25	7.22
Y向分级值	8.09	6.32	5.25	9.93

径和平均粒径小,X和Y向分级值大,这说明研磨有效减小了CBp的粒径,改善了其在SBR橡胶中的分散性。

2.3 门尼粘度和硫化特性

添加不同类型炭黑的混炼胶门尼粘度和硫化特性如表3所示。

表3 添加不同类型炭黑的混炼胶门尼粘度和硫化特性

项 目	炭黑类型			
	研磨10 h的 CBp	研磨1 h的 CBp	未研磨 CBp	炭黑N774
门尼粘度[ML(1+ 4)100℃]	49	48	47	51
硫化仪数据(160℃)				
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	43.7	42.1	40.7	42.2
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.9	3.0	2.6	2.8
$F_{\text{max}}-F_L/$ $(\text{dN}\cdot\text{m})$	40.8	39.1	38.1	39.4
t_{10}/min	3.3	3.1	3.0	4.2
t_{90}/min	14.0	13.6	13.5	15.2

从表3可以看出:与添加未研磨CBp的胶料相比,添加研磨CBp的胶料门尼粘度增大,这可能是由于研磨CBp的粒径减小,表面能迅速增大,化学活性提高,从而使其与橡胶的作用力增强; $F_{\text{max}}-F_L$ 值增大,表明硫化胶的交联程度增大,这也可能与研磨CBp粒径减小、活性增强有关,从而使其更容易吸附橡胶分子链。研磨时间越长,CBp的粒径越小,表面活性越高,胶料的门尼粘度越大, $F_{\text{max}}-F_L$ 值越大。添加研磨CBp的胶料 t_{10} 和 t_{90} 与添加未研磨CBp的胶料差别不大,这是因为研磨CBp的成分并无明显改变;添加未研磨CBp的胶料硫化速率比添加炭黑N774的胶料大。

2.4 物理性能

添加不同类型炭黑的硫化胶物理性能如表4所示。

从表4可以看出:与添加未研磨CBp的硫化胶相比,添加研磨CBp的硫化胶硬度、300%定伸应

表4 添加不同类型炭黑的硫化胶物理性能

项 目	炭黑类型			
	研磨10 h的 CBp	研磨1 h的 CBp	未研磨 CBp	炭黑N774
邵尔A型硬度/度	64	63	63	65
300%定伸应力/MPa	9.6	8.3	7.9	13.4
拉伸强度/MPa	20.1	18.7	18.2	17.3
拉伸伸长率/%	526	544	551	380
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	49	48	48	48

力、拉伸强度和撕裂强度增大,物理性能较好;CBp研磨时间对硫化胶物理性能的影响明显,CBp研磨时间越长,硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度越大;添加研磨CBp的硫化胶300%定伸应力虽不及添加炭黑N774的硫化胶,但与添加未研磨CBp的硫化胶相比,仍有明显增大。分析认为,硫化胶的各项性能的提高与研磨CBp粒径减小、比表面积增大、活性增强密切相关。

3 结论

(1) 研磨可有效减小CBp的粒径,有助其在橡胶基体中较好地分散,且研磨时间越长,CBp粒子粒径越小,表面活性越强,胶料的门尼粘度和 $F_{\text{max}}-F_L$ 值越大。

(2) 添加研磨CBp的硫化胶硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,物理性能较好。

参考文献:

[1] Gotshall W, Querry F. Methods to Recycle Scrap Rubber Advance[J]. Chem. Eng. News, 1977, 55(25): 5-6.

[2] Benallal B, Roy C, Pakdel H, et. al. Characterization of Pyrolytic Light Naphtha from Vacuum Pyrolysis of Used Tyres co MParison with Petroleum Naphtha[J]. Fuel, 1995, 74(11): 1589-1594.

[3] 白清荣. 废轮胎热解炭黑走出国门[J]. 橡胶工业, 2014, 61(11): 655.

[4] 董根全, 崔洪, 杨建丽. 废轮胎热解过程及产物的研究[J]. 石油化工, 1999, 28(11): 756-760.

[5] 朱永康. 热解炭黑-橡胶工业的新机遇[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42(6): 6-15.

[6] 肖国良, 彭小芹, 盖国胜. 废轮胎裂解炭黑的超细粉碎和表面改性及在NR中的应用[J]. 橡胶工业, 2004, 51(2): 78-82.

[7] 杜爱华, 苏长艳, 陈红, 等. 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.

[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.

[10] 刘英俊. 废轮胎裂解炭黑深加工及应用研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.

[9] 王永军. 废旧工程轮胎热解炭黑的复合改性及其在力车胎中的应用[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.

收稿日期:2018-08-16

Grinding Modification of Waste Tire Pyrolysis Carbon Black and Its Application in SBR

GAO Han, CHEN Shuai, MA Zhenguo, XIA Lin

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

Abstract: The waste tire pyrolysis carbon black (CBp) was modified by grinding method, and it was applied to styrene butadiene rubber (SBR) and compared with ungrinding CBp and carbon black N774. The results showed that, the grinding could effectively reduce the particle size of CBp and help it to disperse well in rubber, and the grinding time was longer, the particle size of CBp was smaller, the Mooney viscosity and $F_{\max} - F_L$ of compound was bigger. The hardness, modulus at 300%, tensile strength and tear strength of vulcanizate with adding CBp increased, and the physical properties were better.

Key words: waste tire; pyrolysis carbon black; SBR; grinding; dispersibility; vulcanization characteristics; physical property