

热解炭黑的研磨和偶联改性及其对丁苯橡胶的补强作用研究

孙阿彬, 刘勳聪, 王 琦, 夏 琳*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院/橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用研磨和偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)对热解炭黑(CBp)进行改性处理,研究研磨改性CBp和VTEO改性CBp补强对丁苯橡胶(SBR)胶料性能的影响。结果表明:随着研磨时间的延长,CBp粒径减小,与橡胶大分子链的相互作用增强,研磨改性CBp补强SBR胶料的门尼粘度和 $F_{\max}-F_L$ 增大,硫化胶的物理性能提高;VTEO改性使CBp补强SBR胶料的 t_{10} 延长,加工安全性提高,当采用1份VTEO改性50份CBp时,硫化胶的拉伸强度提高1.6 MPa。

关键词:热解炭黑;丁苯橡胶;研磨;硅烷偶联剂;改性;补强作用

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ333.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)12-0924-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0924



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着轮胎用量不断增长,产生了越来越多的废旧轮胎^[1-3]。为了减少黑色污染,开展了废旧轮胎的回收再利用工作,其中有效的处理和再利用方法之一是对废旧轮胎进行高温热解处理,得到可再利用的热解炭黑(CBp)^[4-11]。CBp可以作为填料用于橡胶制品的生产,因此CBp的改性及应用研究受到了越来越多的关注。

J. Zhou等^[12]研究了CBp的改性及应用,首先采用硝酸溶液去除CBp表面的惰性物质,然后利用钛酸酯类偶联剂对其进行改性,并研究了改性CBp的应用。Y. R. Yang等^[13-14]对CBp表面进行了分析与表征。H. Darmstadt等^[15]研究了高温热解条件对CBp表面化学性质的影响。J. Zhou等^[16]研究了填充CBp以及改性CBp的硫化胶网络的横向弛豫和链动力学性能,发现偶联剂改性增强了改性CBp与相邻橡胶分子链之间的相互作用,提高了改性CBp填充硫化胶的化学交联密度。

由于CBp的粒径和灰分含量较大,本工作采用研磨和硅烷偶联剂对其改性,以提高CBp的活性,

并研究改性CBp对丁苯橡胶(SBR)的补强作用。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石化齐鲁石化分公司产品;CBp和炭黑N774, 苏州宝化炭黑有限公司产品;乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。

1.2 配方

研磨改性CBp试验配方如表1所示,其中,YCBp1和YCBp10分别为研磨1和10 h制得的改性CBp。VTEO改性CBp试验配方如表2所示。

表1 研磨改性CBp试验配方 份

组 分	配方A	配方B	配方C	配方D
CBp	50	0	0	0
YCBp1	0	50	0	0
YCBp10	0	0	50	0
炭黑N774	0	0	0	50

注:配方其他组分及其用量为SBR 100,硬脂酸 1,氧化锌 5,防老剂4010NA 1.5,硫黄 2.5,促进剂CBS 1。

表2 VTEO改性CBp试验配方 份

组 分	配方E	配方F	配方G	配方H	配方I
CBp	50	50	50	50	50
VTEO	0	1	2	3	4

注:同表1。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51303092);山东省自然科学基金资助项目(ZR2019MEM016);山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY020223)

作者简介:孙阿彬(1979—),女,山东烟台人,青岛科技大学实验师,硕士,主要从事高分子材料加工技术及性能研究。

*通信联系人(xialin@qust.edu.cn)

1.3 主要设备和仪器

XQM-4L型立式实验小型行星磨,长沙天创粉末技术有限公司产品;SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂有限公司产品;XLB-D400×400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM)和JEOL-6700能量色散谱仪(EDS),日本电子株式会社产品;MASTERSIZER 3000型激光粒度分析仪,英国马尔文公司产品;GT-7080-S2型门尼粘度计、GT-M2000-A型硫化仪和SI-3000型万能拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 CBp研磨

采用小型行星磨,通过干磨的方式,在室温下对CBp分别研磨1和10 h,制得研磨改性CBp。

1.4.2 胶料混炼和硫化

研磨改性CBp试验配方胶料的混炼工艺与VTEO改性CBp试验配方胶料的混炼工艺基本相同。胶料在开炼机上混炼(辊温为70℃),加入生胶、小料、CBp或改性CBp或炭黑N774、硫黄和促进剂后打三角包、薄通,总混炼时间为10 min,将辊距调至2 mm,打卷并下片。

胶料在平板硫化机上硫化,研磨改性CBp或炭黑N774和VTEO改性CBp胶料试样的硫化温度分别为150和160℃,硫化时间均为 t_{90} 。

1.5 性能测试

采用SEM分析CBp的粒径,采用EDS谱分析CBp的成分。胶料的门尼粘度按照GB/T 1232.1—2016测试,硫化特性按照GB/T 16584—1996测试;硫化胶的邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008测试,拉伸强度按照GB/T 528—2009测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008测试。

2 结果与讨论

2.1 CBp的粒径和成分分析

图1为CBp的SEM照片。

由图1可以看出,CBp的颗粒大小不均,粒径分布较宽,这是因为CBp是由废旧轮胎裂解得到的产物,是废旧轮胎胶料中不同类型炭黑如炭黑N220

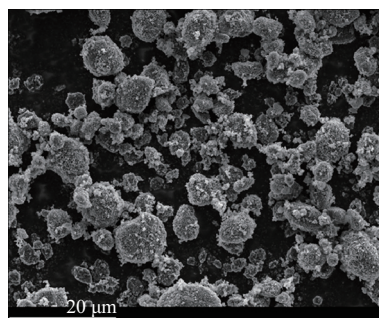


图1 CBp的SEM照片

和N330等的叠加,CBp可能是原先硫化胶中的炭黑,也可能是在高温热解过程中炭黑颗粒或炭黑与其他配合剂的烧结物,因此CBp的粒径较大。

图2为CBp的EDS谱。

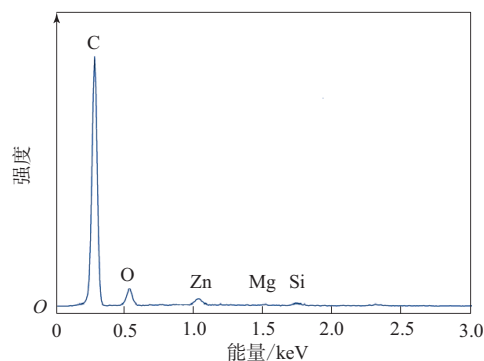


图2 CBp的EDS谱

由图2可知,CBp含有碳、氧、锌、硅和镁等元素,其中,CBp灰分中最主要的成分为锌元素,锌元素主要来源于胶料中的氧化锌,硅元素主要来源于胶料中的白炭黑,白炭黑是绿色轮胎胶料常用的补强填料之一。

2.2 研磨改性CBp对SBR的补强作用

2.2.1 研磨改性对CBp粒径的影响

CBp、研磨改性CBp和炭黑N774的粒径分布对比见图3。

从图3可以看出:炭黑N774的粒径最小,粒径分布范围为200~800 nm;CBp的粒径分布在800 nm到10 μm之间,其中,粒径为1 μm的颗粒最多;YCBp1和YCBp10的主峰向粒径减小方向移动,YCBp1的粒径分布在700 nm到1.5 μm之间,YCBp10的粒径分布在400 nm到1.5 μm之间。由此可知,研磨可有效减小CBp的粒径,研磨时间越长,CBp粒径越小,但是研磨对CBp的改性效果有限,研磨很难使CBp的粒径达到普通炭黑的粒径水平。

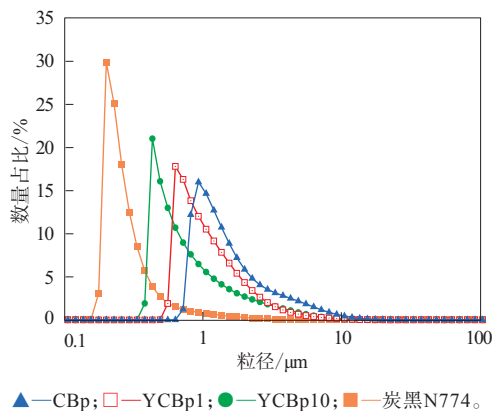


图3 不同炭黑的粒径分布对比

2.2.2 研磨改性CBp补强SBR胶料的性能

2.2.2.1 门尼粘度和硫化特性

CBp、研磨改性CBp和炭黑N774补强SBR胶料的门尼粘度和硫化特性参数对比见表3。

表3 CBp、研磨改性CBp和炭黑N774补强SBR胶料的门尼粘度和硫化特性参数对比

项 目	CBp	YCBp1	YCBp10	炭黑N774
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	47	48	49	51
硫化仪数据(150 °C)				
F_L /(dN·m)	2.7	3.0	2.8	2.9
F_{max} /(dN·m)	40.8	42.1	43.6	42.3
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	38.1	39.1	40.8	39.4
t_{10} /min	3.0	3.1	3.3	4.2
t_{90} /min	13.5	13.7	14.0	15.1

从表3可以看出, CBp, YCBp1, YCBp10胶料的 t_{10} 和 t_{90} 差异并不大, CBp, YCBp1, YCBp10胶料的 t_{10} 和 t_{90} 比炭黑N774胶料短, 即加工安全性降低, 硫化速度快。与CBp胶料相比, YCBp1和YCBp10胶料的门尼粘度增大, 说明研磨改性CBp的粒径减小, 导致炭黑与橡胶的作用增强。但是YCBp1和YCBp10胶料的门尼粘度仍比炭黑N774胶料的门尼粘度小。 $F_{max}-F_L$ 表征交联程度, 其与炭黑粒径、炭黑活性及炭黑与橡胶之间的作用紧密相关。CBp研磨时间越长, 其粒径越小, 胶料的 $F_{max}-F_L$ 也越大。

2.2.2.2 物理性能

CBp、研磨改性CBp和炭黑N774补强SBR硫化胶的物理性能对比见表4。

从表4可以看出, 与CBp硫化胶相比, YCBp1和YCBp10硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度

表4 CBp、研磨改性CBp和炭黑N774补强SBR硫化胶的物理性能对比

项 目	CBp	YCBp1	YCBp10	炭黑N774
邵尔A型硬度/度	63	63	64	65
300%定伸应力/MPa	7.9	8.7	9.7	13.5
拉伸强度/MPa	18.2	18.8	20.1	17.4
拉伸伸长率/%	551	544	526	380
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	48	49	48

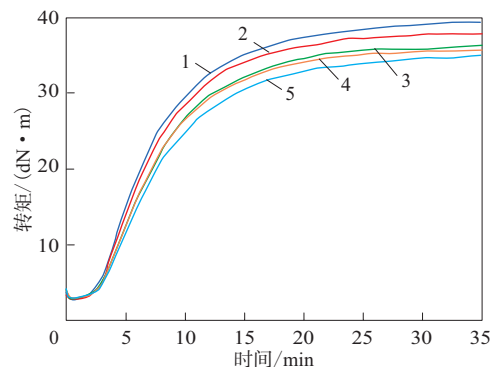
增大, 拉伸伸长率减小, 撕裂强度相当。虽然YCBp10硫化胶的300%定伸应力达到9.7 MPa, 但仍低于炭黑N774硫化胶的300%定伸应力。由此可见, 经研磨改性后CBp的补强作用提高, 这与CBp粒径、比表面积、活性的变化密切相关。

2.3 VTEO改性CBp补强SBR胶料的性能

2.3.1 门尼粘度和硫化特性

VTEO用量对CBp补强SBR胶料的门尼粘度和硫化特性的影响见图4和表5。

从图4和表5可以看出: 随着VTEO用量的增大, 胶料的 t_{10} 逐渐延长, 加工安全性提高; t_{90} 变化不明显, 说明VTEO改性CBp对胶料的硫化速率没有明显影响; F_L 呈增大趋势, F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 呈减小



VTEO用量/份: 1—0; 2—1; 3—2; 4—3; 5—4。

图4 VTEO改性CBp补强SBR胶料的硫化曲线(160 °C)

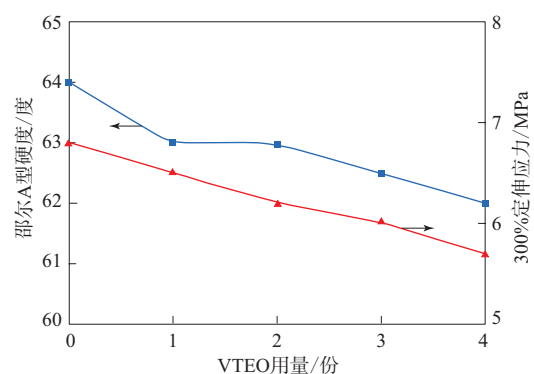
表5 VTEO用量对CBp补强SBR胶料门尼粘度和硫化特性参数的影响

项 目	VTEO用量/份				
	0	1	2	3	4
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	44	43	42	40	39
硫化仪数据(160 °C)					
F_L /(dN·m)	2.5	2.7	2.7	2.8	3.0
F_{max} /(dN·m)	39.5	37.8	36.1	35.6	34.7
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	37.0	35.1	33.4	32.8	31.7
t_{10} /min	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
t_{90} /min	16.5	15.5	16.0	15.7	16.8

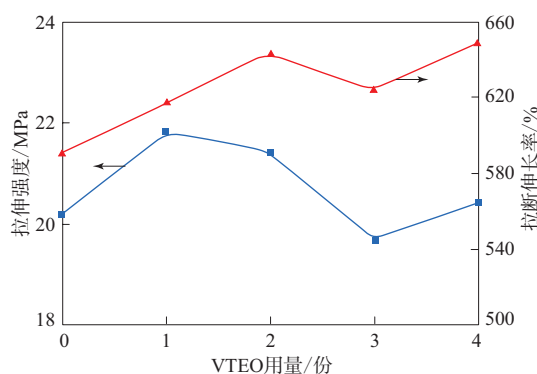
趋势,交联程度降低,这说明VTEO改性CBp对胶料的硫化交联没有改善作用。这是因为CBp表面活性低,活性基团数量较少,当VTEO用量过大时,CBp无法与过量的VTEO发生接枝反应,VTEO由于是小分子反而起到了类似增塑剂的作用,从而使SBR胶料的交联程度降低。

2.3.2 物理性能

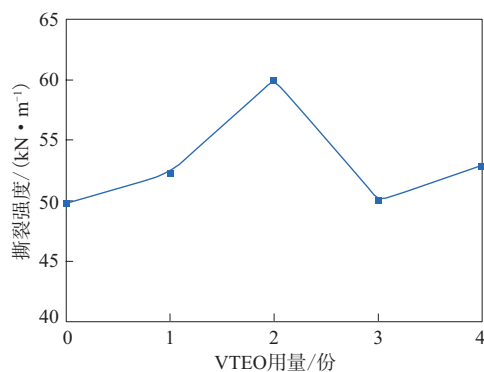
VTEO用量对CBp补强SBR硫化胶物理性能的影响如图5所示。



(a) 邵尔A型硬度和300%定伸应力



(b) 拉伸强度和拉断伸长率



(c) 撕裂强度

图5 VTEO用量对CBp补强SBR硫化胶物理性能的影响

从图5可以看出,随着VTEO用量的增大,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度的变化趋势大致相同,均呈现先增大后减小再增大的趋势。其原因是:一方面,VTEO用量较小时,VTEO可以与CBp表面的羟基等活性基团发生反应,从而提高CBp与橡胶大分子的相互作用;另一方面,VTEO的乙烯基团含有碳-碳双键,可以与硫黄共同作用于橡胶大分子链,形成三维网络,促进交联。然而当VTEO的用量达到3份时,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度明显降低,说明VTEO不仅起到促进交联的作用,VTEO过量添加还会起到增塑、润滑的作用。随着VTEO用量继续增大,VTEO中的碳-碳双键会起到部分交联功效,从而使硫化胶的拉伸强度和撕裂强度有小幅度的反弹。

3 结论

(1) 研磨可有效减小CBp的粒径,有助于其在橡胶中更好地分散,且研磨时间越长,研磨改性CBp对SBR的补强作用越好,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度提高。但是研磨对CBp的改性效果有限,研磨改性CBp的补强作用与炭黑N774相比仍有差距。

(2) VTEO改性CBp对其补强的SBR胶料来说是把双刃剑。一定用量的VTEO可以有效改性CBp,改性CBp可以提高硫化胶的拉伸强度和撕裂强度,但是当VTEO用量过大时,过量的VTEO起增塑作用,反而降低了硫化胶的拉伸强度和撕裂强度。

参考文献:

- [1] Roy C, Unsworth J. Pilot Plant Demonstration of Used Tyres Vacuum Pyrolysis[J]. Pyrolysis and Gasification, 1989 (1): 180-189.
- [2] Maniatis K, Buekens A, Bridgwater A V. Pyrolysis and Gasification[M]. London: Elsevier Applied Science, 1989.
- [3] Ogilvie S M. Opportunities and Barriers to Scrap Tyre Recycling[M]. London: AEA Technology Inc., Recycling Advisory Unit, 1995.
- [4] Steer P J, Tashiro C H M, Mcilveen W D, et al. PCDD and PCDF in Air, Soil, Vegetation and Oily Runoff from a Tire Fire[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1995, 82 (3-4): 659-674.
- [5] 李丰超, 薛永兵, 苏深, 等. 废轮胎热解行为的研究进展[J]. 橡胶工业, 2014, 61 (9): 569-575.
- [6] Lampman R, Hanson S, Novak R. Seasonal Abundance and Distribution of Mosquitoes at a Rural Waste Tire Site in Illinois[J].

- Journal of the American Mosquito Control Association, 1997, 13 (2) : 193-200.
- [7] Roy C, Labrecque B, De Caumia B. Recycling of Scrap Tires to Oil and Carbon Black by Vacuum Pyrolysis[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1990, 4 (3) : 203-213.
- [8] Kaminsky W, Sinn H. Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tyres Using a Fluidised Bed Process[J]. ACS Symposium Series, 1980, 130 (9) : 423.
- [9] Kawakami S, Inoue K, Tanaka H, et al. Pyrolysis Process for Scrap Tyres[J]. ACS Symposium Series, 1980, 130 (9) : 557.
- [10] Williams P T, Besler S, Taylor D T, et al. The Pyrolysis of Automotive Tyre Waste[J]. Journal of the Institute of Energy, 1995, 68 (474) : 11-21.
- [11] Roy C, Chaala A, Darmstadt H. The Vacuum Pyrolysis of Used Tires: End-uses for Oil and Carbon Black Products[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, 51 (1-2) : 201-221.
- [12] 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.
- [13] Yang Y R, Lyu J, Chen B C. Surface Analysis and Characterization of Carbon Black from Pyrolysis of Used Tires[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22 (5) : 637-640.
- [14] Zhou J. Intensification of Adsorption Process by Using the Pyrolytic Char from Waste Tires to Remove Chromium (VI) from Wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16 (6) : 1016-1019.
- [15] Darmstadt H, Roy C, Kaliaguine S. ESCA Characterization of Commercial Carbon Blacks and of Carbon Blacks from Vacuum Pyrolysis of Used Tires[J]. Carbon, 1994, 32 (8) : 1399-1406.
- [16] Zhou J, Yang Y R, Ren X H, et al. Investigation of Reinforcement of the Modified Carbon Black from Wasted Tires by Nuclear Magnetic Resonance[J]. Journal of Zhejiang University, Science A, 2006, 7 (8) : 1440-1446.

收稿日期: 2020-07-31

Grinding and Coupling Modification of Pyrolysis Carbon Black and Its Reinforcing Effect on SBR

SUN Abin, LIU Xuncong, WANG Qi, XIA Lin

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

Abstract: Pyrolysis carbon black (CBp) was modified by grinding and coupling agent vinyl triethoxysilane (VTEO), and the effects of grinding modified CBp and VTEO modified CBp on the properties of butadiene styrene rubber (SBR) compound were studied. The results showed that, with the extension of grinding time, the particle size of CBp decreased, and the interaction between CBp and rubber macromolecular chain was enhanced. The Mooney viscosity and $F_{\max} - F_L$ of the grinding modified CBp reinforced SBR compound increased, and the physical properties of the vulcanizates were improved. The t_{10} of VTEO modified CBp reinforced SBR compound was prolonged, which indicated the processing safety was improved. When 1 phr of VTEO was used to modify 50 phr of CBp, the tensile strength of the vulcanizate increased by 1.6 MPa.

Key words: pyrolysis carbon black; SBR; grinding; silane coupling agent; modification; reinforcing effect

一种风力发电用氯磺化聚乙烯橡胶护套料及其制备方法 由安徽龙庵电缆集团有限公司申请的专利(公布号 CN 111499981A, 公布日期 2020-08-07)“一种风力发电用氯磺化聚乙烯橡胶护套料及其制备方法”, 涉及的电缆护套料配方为: 氯磺化聚乙烯橡胶 135~145, 氯丁橡胶 10~15, 丁基橡胶 5~8, 炭黑 100~120, 纳米高岭土 4~6, 硅藻土 6~7, 氧化锌 1~2, 氧化镁 2~3, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 5~10,

C₅石油树脂 5~10, 凡士林 3~6, 十溴二苯乙烷 5~10, 偏苯三酸三辛酯 2~5, 三烯丙基异三聚氰酸酯 2~3, 磷酸三苯酯 10~15, 防老剂TPPD 1~2, 防老剂NBC 1~2, 防老剂ODA 1~2, 过氧化二异丙苯 1~2, 硫黄 1~2, 促进剂DPTT 1~2, 促进剂TETD 1~2, 促进剂ZDTP 1~2。该电缆护套料韧性好, 拉伸强度高, 抗风化、防虫、耐热、耐磨和耐久性能良好。

(本刊编辑部 赵敏)