

原材料·配方

改性裂解炭黑在乘用车轮胎侧胶中的应用研究

耿一飞, 刘治澳, 赵庆镇, 李培军*

(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:对裂解炭黑(CBp)进行改性,并研究改性CBp在乘用车轮胎侧胶中的应用。结果表明:在胎侧胶中,以CBp等量替代50%的炭黑N375后,胶料的物理性能明显降低;以物理改性(气流粉碎)CBp等量替代50%的炭黑N375,胎侧胶的物理性能有所降低;以化学改性(改性剂为马来酸酐-乙二醇-双环戊二烯共聚物)CBp等量替代50%的炭黑N375,胎侧胶的物理性能变化不大,滚动阻力降低;在胎侧胶中可以用化学改性CBp替代一定比例的炭黑N375,在降低胶料成本的同时有利于环保。

关键词:裂解炭黑;改性;胎侧胶;乘用车轮胎;物理性能;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ336.1⁺1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)10-0759-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0759



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前全世界每年产生的废旧轮胎超过15亿条,2020年我国产生的废旧轮胎超过2 000万t。废旧轮胎造成的黑色污染已经严重影响了全球环境^[1-5]。当前大部分废旧轮胎的处理方式还是掩埋、燃烧、土法炼油等,产生大量硫化氢和多环芳烃;还有部分废旧轮胎通过原形改制、翻新、制备再生胶和胶粉等利用,但利用率较低,经济效益不高^[6-9]。使用热裂解技术处理废旧轮胎,既可以充分利用资源,又可以保护环境,适应社会发展的新形势。

废旧轮胎裂解是指在惰性气氛下,通过燃料气间接加热进行的不完全热分解过程,产生气体、液体、固体3种产物,将固体产物中的钢丝分离出来后得到裂解炭黑(CBp)^[7-9]。废旧轮胎裂解具有处理量大、效率高、产物便于调控等优点,受到国内外广泛关注。但由于CBp的粒径大、表面活性和结构度低,导致其补强效果不佳,难以满足轮胎生产要求。因此,提高CBp的品质,实现其高值化综合利用是废旧轮胎“闭环”综合利用的关键^[10]。

本工作采用物理和化学方法对CBp进行改性,并探讨改性CBp替代部分炭黑N375在乘用车轮胎侧胶中应用的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SVR CV60,越南产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油独山子石化公司产品;炭黑N375,天津卡博特化工有限公司产品;CBp,伊克斯达(青岛)控股有限公司产品;改性剂(马来酸酐-乙二醇-双环戊二烯共聚物),自制。

1.2 配方

原配方:NR 50,BR 50,炭黑N375 59,芳烃油V500 12,氧化锌/硬脂酸/微晶蜡 5.3,防老剂4020/RD 4.6,硫黄/促进剂TBBS/防焦剂CTP 2.4。

试验配方:用CBp或改性CBp等量替代50%的炭黑N375,其他同原配方。

基金项目:国家重点研发计划“固废资源化”重点专项项目(2108YFC1902600)

作者简介:耿一飞(1994—),男,山东青岛人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的合成、结构与性能的研究。

***通信联系人**(li@qust.edu.cn)

引用本文:耿一飞,刘治澳,赵庆镇,等.改性裂解炭黑在乘用车轮胎侧胶中的应用研究[J].橡胶工业,2022,69(10):759-763.

Citation:GENG Yifei,LIU Zhiao,ZHAO Qingzhen,et al. Study on application of modified pyrolysis carbon black in sidewall compound of passenger car tire[J]. China Rubber Industry,2022,69(10):759-763.

1.3 主要设备和仪器

FQ型气流粉碎分级机,山东丰力重工有限公司产品;XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;DL-b175BL型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;马尔文激光粒度仪,英国马尔文公司产品;INCA PentaFETX3型元素能谱(EDS)仪,英国牛津仪器公司产品;MV2000型门尼粘度计、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XLB-D 500×500型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;GT-7016-AR型气压自动切片机、GT-GS-MB型橡胶硬度计和GT-7011-DHD橡胶高低温屈挠疲劳试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Z005型电子拉力试验机,德国Zwick Roell公司产品;HD-10型橡胶厚度计和MZ-4065型橡胶回弹试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;DMTS EPLEXOR 500N型动态力学性能频谱仪,德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 CBp改性

(1)物理改性。将CBp在气流粉碎分级机中粉碎,频率为40 Hz,制得物理改性CBp(记为CBp-40 Hz)。

(2)化学改性。在CBp或CBp-40 Hz中加入改性剂(质量为CBp质量的2%),混合均匀后制得化学改性CBp(分别记为CBp-2和CBp-40 Hz-2)。

1.4.2 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为70℃,转子转速为70 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→20 s→压压砣→1.5 min→炭黑N375、氧化锌、硬脂酸、防护蜡、防老剂→20 s→压压砣→2.8 min→芳烃油和CBp(或改性CBp)→20 s→压压砣→5 min→提压砣→清扫→20 s→压压砣→7 min→排胶,胶料冷却至室温。

二段混炼在开炼机上进行,辊温低于40℃,辊速为18 r·min⁻¹,混炼工艺为:辊距调为0.4 mm→一段混炼胶→硫黄和促进剂→左右割刀各3次→辊距调为0.2 mm→打三角包5次→排气下片,胶料停放24 h以上。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为161

℃×(*t*₉₀+5 min)。

1.5 测试分析

(1)炭黑的粒径分布。分别称取0.1 g的CBp和CBp-40 Hz,加入10 mL无水乙醇中,超声处理30 min,使用激光粒度仪测试炭黑粒径分布。

(2)EDS分析。将CBp粘附在导电胶上,进行喷金处理后,通过EDS分析CBp表面元素组成。

(3)门尼粘度和硫化特性。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。

(4)物理性能。邵尔A型硬度按照GB 531.1—2008测试,拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试,回弹值按照GB/T 1681—2009测试,耐屈挠疲劳性能按照GB/T 13934—2006测试(屈挠30万次)。

(5)动态力学性能。采用RPA2000橡胶加工分析仪进行应变扫描,温度为60℃,频率为10 Hz,应变范围为0.1%~100%。采用动态力学性能频谱仪进行温度扫描,频率为10 Hz,升温速率为3℃·min⁻¹,温度范围为-100~100℃,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 CBp的粒径分析

CBp和CBp-40 Hz的粒径分布如图1所示,*D*(90)、*D*(50)和*D*(10)分别为累计粒度分布90%、50%和10%对应的粒径。

由图1可知:CBp的*D*(50)为9.61 μm,*D*(90)为26.60 μm,通过气流粉碎分级后得到的CBp-40 Hz的*D*(50)为5.06 μm,*D*(90)为14.5 μm;CBp-40 Hz的分散系数与CBp接近,但粒径平均值减小,粒径分布变窄,粒径分布趋于均匀化,说明气流粉碎对减小CBp粒径以及粒径分布有一定作用,但CBp粒径未达到纳米级。

2.2 CBp的EDS分析

CBp的EDS分析结果如表1所示。

从表1可以看出,CBp中的碳元素含量为87.73%,而氧元素含量为7.65%,同时还含有硅、锌、硫等其他元素。分析认为,CBp是废旧轮胎在隔绝空气的条件下加热到500℃裂解产生的,胶料

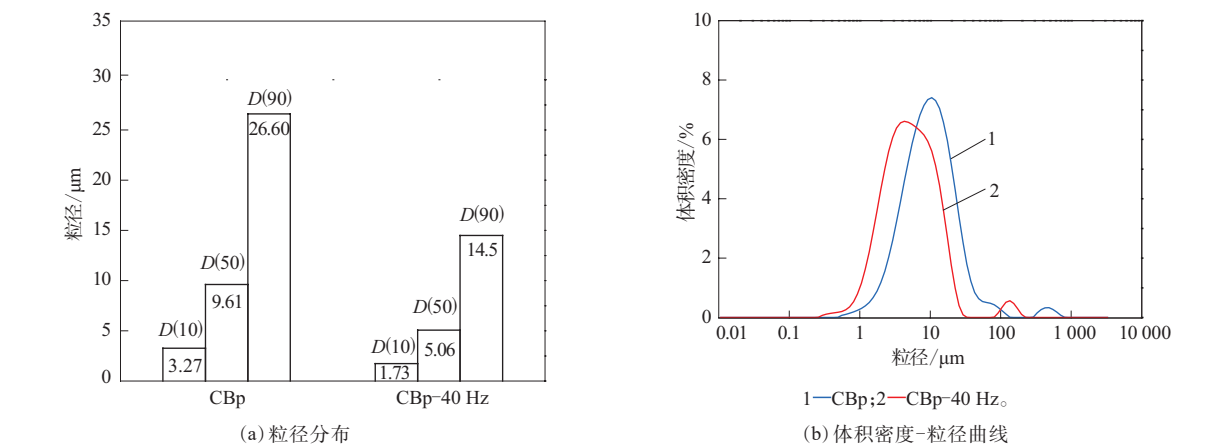


图1 CBp和CBp-40 Hz的粒径分布
Fig.1 Particle size distributions of CBp and CBp-40 Hz

表1 CBp的EDS分析结果
Tab.1 EDS analysis results of CBp

项 目	碳元素	氧元素	硅元素	锌元素	硫元素	钙元素	铁元素	铝元素	氯元素
含量/%	87.73	7.65	1.47	1.50	1.08	0.20	0.14	0.13	0.08
原子比例/%	92.38	6.05	0.66	0.29	0.43	0.06	0.03	0.06	0.03

中存在白炭黑、氧化锌等不能裂解的成分,这些成分可能会影响CBp的补强性能,氧元素的存在也为CBp的化学改性提供了可能。

2.3 门尼粘度和硫化特性

表2示出了CBp和改性CBp对胎侧胶门尼粘度和硫化特性的影响。

从表2可以看出:与原配方胶料相比,CBp等量替代50%炭黑N375后,胶料的门尼粘度降低, F_L , F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 均减小,表明胶料的模量降低,交联密度减小, t_{s1} 和 t_{90} 变化不大;采用CBp-40 Hz的胶

料的门尼粘度和硫化特性与采用CBp的胶料相差不大,表明CBp的物理改性效果不明显;采用CBp-2和CBp-40 Hz-2的胶料的 F_L , F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 比采用CBp和CBp-40 Hz的胶料大,表明其模量提高,交联密度增大,同时 t_{90} 延长,硫化速度变慢。

2.4 物理性能

表3示出了CBp和改性CBp对胎侧胶物理性能的影响。

从表3可以看出:与原配方胶料相比,CBp等量替代50%的炭黑N375的胶料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均降低;采用CBp-40 Hz的胶料的

表2 CBp和改性CBp对胎侧胶门尼粘度和硫化特性的影响
Tab.2 Effects of CBp and modified CBp on Mooney viscosities and vulcanization characteristics of sidewall compounds

项 目	炭黑 N375	CBp	CBp-2	CBp-40 Hz	CBp-40 Hz-2
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	41	36	37	36	37
硫化仪数据 (161 ℃)					
$F_L/(dN \cdot m)$	1.46	1.20	1.22	1.18	1.20
$F_{max}/(dN \cdot m)$	8.56	7.65	8.81	7.73	8.56
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	7.10	6.45	7.59	6.55	7.36
t_{s1}/min	3.36	3.46	3.54	3.49	3.42
t_{90}/min	7.36	7.21	7.61	7.21	7.61

表3 CBp和改性CBp对胎侧胶物理性能的影响
Tab.3 Effects of CBp and modified CBp on physical properties of sidewall compounds

项 目	炭黑 N375	CBp	CBp-2	CBp-40 Hz	CBp-40 Hz-2
邵尔A型硬度/度	48	46	49	46	49
100%定伸应力/MPa	0.84	0.74	0.93	0.78	0.87
300%定伸应力/MPa	3.28	2.67	3.48	2.85	3.27
拉伸强度/MPa	14.8	10.7	12.7	10.7	12.0
拉断伸长率/%	811	766	748	747	753
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	79	62	71	64	68
回弹值/%	43	43	48	46	46
屈挠裂口等级 (30万次)	未裂	1级	未裂	未裂	未裂

物理性能与采用CBp的胶料差别很小;采用CBp-2的胶料的拉伸强度比采用CBp的胶料提高了19%,定伸应力提高了30%;采用CBp-40 Hz-2的胶料的定伸应力和拉伸强度比采用CBp-40 Hz的胶料明显提高,硬度和撕裂强度也有所提高。可见,经气流粉碎将CBp粒径减小不能改善其补强性能。由于CBp含有氧元素,化学改性剂马来酸酐-乙二醇-环戊二烯共聚物中的酸酐和羟基与CBp表面的含氧基团发生相互作用,而其中双键可以参与橡胶大分子的交联反应,从而提高了化学改性CBp与橡胶大分子的相互作用,因此采用化学改性CBp的胶料的定伸应力和拉伸强度明显提高。

从表3还可以看出,30万次屈挠疲劳后,除采用CBp的胶料出现1级裂口外,其他配方胶料均未裂,这表明物理改性对CBp的补强性能影响不大,但CBp粒径减小改善了胶料的耐屈挠疲劳性能。

2.5 动态力学性能

图2示出了CBp和改性CBp对胎侧胶剪切储能模量(G')-应变(ε)曲线的影响。

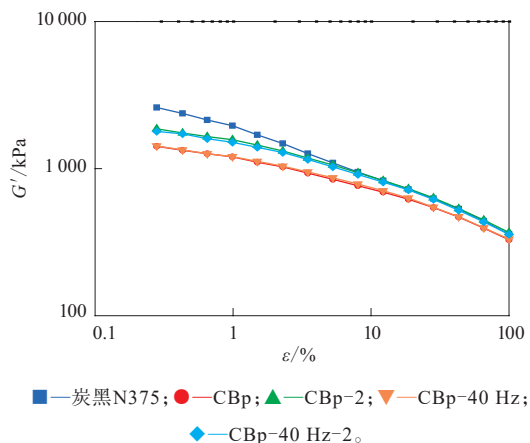


图2 CBp和改性CBp对胎侧胶 G' - ε 曲线的影响
Fig. 2 Effects of CBp and modified CBp on G' - ε curves of sidewall compounds

胶料的 G' 随着 ε 的增大而呈现出的典型非线性降低现象称为Payne效应^[10],Payne效应主要受橡胶基体中填料网络的影响。G. G. A. BÖHM等^[11]用 $\Delta G'$ ($\Delta G' = G'_{\max} - G'_{\min}$) 表征填料聚集程度, $\Delta G'$ 越大,填料聚集程度越高,Payne效应越强; $\Delta G'$ 越小,填料聚集程度越低,Payne效应越弱。从图2可以看出,原配方胶料的 $\Delta G'$ 最大,Payne效应最强,表明其填料聚集程度最高,填料网络化结构最强,在低应变下 G' 最高,补强性能最好;采用

CBp和CBp-40 Hz的胶料的 $\Delta G'$ 较小,Payne效应较弱,表明其填料聚集程度较低;采用CBp-2和CBp-40 Hz-2的胶料的 $\Delta G'$ 比采用CBp和CBp-40 Hz的胶料明显增大。分析认为:炭黑N375粒径最小,一般为纳米级,最难分散,导致其聚集程度最高;CBp和CBp-40 Hz为微米级,在低应变下 G' 较低,填料网络化结构较低;化学改性CBp与橡胶大分子作用增强,其胶料的Payne效应较强。

图3示出了CBp和改性CBp对胎侧胶损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线的影响。

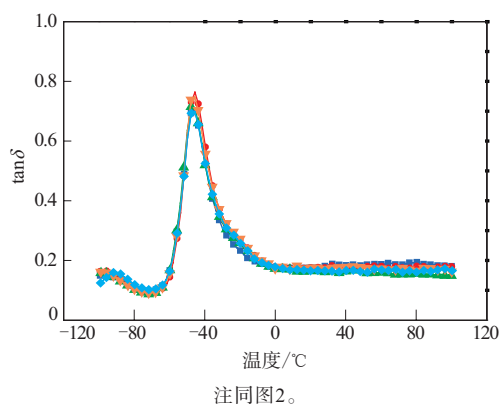


图3 CBp和改性CBp对胎侧胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响
Fig. 3 Effects of CBp and modified CBp on $\tan\delta$ -temperature curves of sidewall compounds

从图3可以看出,采用CBp和改性CBp的胶料的玻璃化温度均在-50 °C左右, $\tan\delta$ 的峰值从大到小依次为采用CBp、CBp-40 Hz、CBp-2、CBp-40 Hz-2、炭黑N375的胶料,表明CBp、CBp-40 Hz、CBp-2、CBp-40 Hz-2、炭黑N375的补强性能依次提高,这也与胶料的物理性能和加工性能相对应。另外,采用CBp及改性CBp的胶料在60 °C下的 $\tan\delta$ 小于原配方胶料,这有利于降低轮胎的滚动阻力。

3 结论

(1) 在乘用车胎侧胶中,以CBp等量替代50%的炭黑N375后,胶料的交联密度减小,物理性能降低,表明CBp补强性能较差,不能直接用于胎侧胶配方。

(2) CBp粒径为微米级,其D(50)为9.61 μm,经过气流粉碎后,CBp-40 Hz的D(50)减小至5.06 μm。

(3) 与采用CBp的胶料相比,采用物理改性CBp-40 Hz的胶料的物理性能提升不明显,即气流

粉碎CBp不能明显提高其补强性能,其也未能达到理想的纳米级尺寸。

(4) 化学改性CBp-2和CBp-40 Hz-2的表面活性提高,与采用CBp的胶料相比,采用化学改性CBp-2和CBp-40 Hz-2的胶料的定伸应力和拉伸强度明显提高,撕裂强度有所提高,滚动阻力降低,即CBp-2和CBp-40 Hz-2的补强性能提高,在乘用车轮胎侧胶中可替代一定比例的炭黑N375,在降低胶料成本的同时有利于环保。

参考文献:

- [1] 蒋智慧,刘洋,宋永猛,等. 废旧轮胎热解及热解产物研究展望[J]. 化工进展,2021,40(1):515-525.
- JIANG Z H, LIU Y, SONG Y M, et al. Review of pyrolysis for waste tires and research prospects of pyrolysis products[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1): 515-525.
- [2] LAI S M, CHU Y L, CHIU Y T, et al. Effect of pyrolysis carbon black from waste tires on the properties of styrene-butadiene rubber compounds[J]. Polymers & Polymer Composites, 2021, 29(2): 78-86.
- [3] 马立成,韩理理,王贝贝,等. 废旧轮胎裂解炭黑在载重轮胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(11):666-669.
- MA L C, HAN L L, WANG B B, et al. Application of pyrolysis carbon black from waste tire in sidewall compound of truck and bus tire[J]. Tire Industry, 2020, 40(11): 666-669.
- [4] 李明凯. 废弃轮胎制备热解炭对醋糟厌氧产甲烷性能的提升效果研究[D]. 太原:太原理工大学,2021.
- [5] 谢明宪,张瑞永. 废轮胎热裂解处理及其产品应用[J]. 中国轮胎资源综合利用,2015(7):44-48.
- XIE M X, ZHANG R Y. Waste tire pyrolysis treatment and its product application[J]. China Tire Resources Recycling, 2015(7): 44-48.
- [6] 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.
- QIU J X, HE X, DAI X, et al. Research progress on waste tire treatment technologies[J]. China Environmental Protection Industry, 2020(12): 18-22.
- [7] 郭豪,梁鹏,郭庆民. 废轮胎热解回收的产业现状与技术创新[J]. 再生资源与循环经济,2013,6(8):22-26.
- GUO H, LIANG P, GUO Q M. Industry status and innovative technology of waste tire pyrolysis and recovery[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2013, 6(8): 22-26.
- [8] LIU Q, LI H, LI J. Basic properties of pyrolysis carbon black of waste tyres and application of pyrolysis carbon black in transition layer rubber of all steel radial tire[J]. Research and Application of Materials Science, 2020, 2(1): 39-42.
- [9] 徐世传,齐琳. 增粘型裂解炭黑在全钢载重子午线轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(8):451-454.
- XU S C, QI L. Application of tackifying pyrolysis carbon black in compound of truck and bus radial tire[J]. Rubber Science and Technology, 2020, 18(8): 451-454.
- [10] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(9): 55-57.
- [11] BÖHM G G A, NGUYEN M N. Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. I. Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(7): 1041-1050.

收稿日期:2022-05-26

Study on Application of Modified Pyrolysis Carbon Black in Sidewall Compound of Passenger Car Tire

GENG Yifei, LIU Zhiao, ZHAO Qingzhen, LI Peijun

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

Abstract: Pyrolysis carbon black (CBp) was modified, and the application of modified CBp in passenger tire sidewall compound was studied (replacing 50% carbon black N375 with the same amount of CBp). The results showed that when the CBp was unmodified CBp, the physical properties of the sidewall compound decreased significantly. When the CBp was physically modified (air flow crushing), the physical properties of the sidewall compound were still reduced. However, when the CBp was chemically modified by using maleic anhydride-ethylene glycol-dicyclopentadiene copolymer, the physical properties of the sidewall compound showed little change, and the rolling resistance decreased. Chemically modified CBp could be used to replace a certain proportion of carbon black N375 in the sidewall compound, which was beneficial to environmental protection while reducing compound cost.

Key words: pyrolysis carbon black; modification; sidewall compound; passenger tire; physical property; rolling resistance