

# 废旧轮胎裂解炭黑在载重轮胎胎侧胶中的应用

马立成, 韩理理, 王贝贝, 徐勇, 吴广荣, 魏玉山, 冷帅, 滕晶晶

(青岛伊克斯达科技有限公司, 山东 青岛 266400)

**摘要:** 研究废旧轮胎裂解炭黑(CBp)及其化学改性品在载重轮胎胎侧胶中的应用。结果表明:在载重轮胎胎侧胶中用10份CBp等量替代炭黑N375,胶料的硬度、拉伸强度和耐屈挠性能等降低,撕裂强度和弹性提高;用10份改性CBp等量替代炭黑N375,胶料的物理性能和耐屈挠性能比添加CBp的胶料改善,综合性能与生产配方胶料基本一致。采用改性CBp的试验轮胎的高速性能和耐久性能均满足企业标准要求,同时可降低生产成本。

**关键词:** 废旧轮胎;裂解炭黑;化学改性;载重轮胎;胎侧胶;生产成本

**中图分类号:** U463.341<sup>+</sup>.3;TQ330.38<sup>+</sup>1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2020)11-0666-04

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.11.0666



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

当前,废旧轮胎造成的黑色污染已成为全球性环保难题<sup>[1]</sup>,2020年我国废旧轮胎的产生量将达2 000万t<sup>[2]</sup>。废旧轮胎作为一种再生资源,其综合利用对缓解我国橡胶资源和石化资源匮乏具有重要的战略意义<sup>[3-4]</sup>。热裂解技术被公认为有效的废旧轮胎处理方式,既可以对废旧轮胎进行充分利用,又有利于保护环境<sup>[5-6]</sup>。D. Hans等研究了在常压和真空条件下裂解炭黑与市售炭黑的区别。有研究人员采用重油为反应介质,在氮气中于340~380℃下热解废橡胶,得到了脱硫的低聚物和炭黑<sup>[7]</sup>,低聚物含裂解油和裂解气等资源,实现了资源循环利用<sup>[8]</sup>。

废旧轮胎裂解炭黑(CBp)是废旧轮胎裂解回收的关键产物,主要成分为碳,来源于废旧轮胎中存在的炭黑、白炭黑和其他金属氧化物<sup>[9-11]</sup>,灰分质量分数为0.10~0.15。CBp的结构和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)法比表面积接近炭黑N375,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值接近炭黑N660。但目前普遍缺乏CBp高值化应用技术,导致其品质差,大多被用作高硫粉煤或低端填料,难以达到

用于轮胎生产的要求。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<sup>[9]</sup>。

本工作采用两种改性方法对CBp进行化学改性,研究CBp及改性CBp在载重轮胎胎侧胶中的应用,探讨CBp替代传统商业炭黑用于轮胎生产以降低生产成本的可行性。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化齐鲁石化公司产品;CBp,青岛伊克斯达科技有限公司产品。

### 1.2 配方

生产配方:NR 45,BR 55,炭黑N375 48,微晶蜡 2,硫黄 1.7,促进剂CZ 0.8,其他 21。

试验配方:用10份CBp或改性CBp等量替代炭黑N375,其他同生产配方。

### 1.3 主要设备和仪器

BB-L1600IM型密炼机,日本神户制钢株式会社产品;FL-6175-AL型开炼机,东莞宝轮有限公司产品;XM270型和XM370型密炼机,大连第二橡塑机械有限公司产品;平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;MDR2000型硫化仪和

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2018YFC1902604)

**作者简介:** 马立成(1987—),男,山东潍坊人,青岛伊克斯达科技有限公司工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎配方设计和废旧轮胎裂解产物的应用研究工作。

**E-mail:** 773061529@qq.com

MV2000E型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;电子万能材料试验机,美国英斯特朗公司产品;自动比重计,瑞士赛多利斯公司产品。

## 1.4 试样制备

### 1.4.1 CBp的化学改性

改性方法1:在CBp中添加脂肪酸(质量为CBp质量的2%)和金属氧化物(质量为CBp质量的1%),通过机械研磨方式混合均匀制得改性CBp1。

改性方法2:在CBp中添加脂肪酸(质量为CBp质量的2%)和树脂(质量为CBp质量的1%),通过机械研磨方式混合均匀制得改性CBp2。

### 1.4.2 混炼工艺

小配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段和二段混炼均在BB-L1600IM型密炼机中进行。一段混炼工艺为:生胶和小料→混炼25 s→炭黑→混炼60 s→排胶(160 °C)。二段混炼工艺为:一段混炼胶→混炼20 s→硫黄和促进剂→混炼40 s→排胶(110 °C)。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在XM370型密炼机中进行,混炼工艺为:生胶、小料和炭黑→压压砣40 s→提压砣→压压砣30 s→混炼均匀后排胶(160 °C);二段混炼在XM270型密炼机中进行,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂→压压砣30 s→提压砣→压压砣40 s→混炼均匀后排胶(110 °C)。

### 1.4.3 硫化

胶料采用平板硫化机硫化,硫化条件为151 °C×30 min。

## 1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小配合试验

#### 2.1.1 硫化特性

小配合试验胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性见表1。

从表1可以看出:与生产配方胶料相比,添加CBp的试验配方胶料的门尼焦烧时间和 $t_{90}$ 均延长,

表1 小配合试验胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性(151 °C)

项 目	试验配方			生产配方
	CBp	改性CBp1	改性CBp2	
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	45	44	42	45
门尼焦烧时间 $t_5$ (127 °C)/min	29.81	25.98	26.27	26.62
$F_L$ /(dN·m)	1.86	1.72	1.75	1.94
$F_{max}$ /(dN·m)	13.47	13.63	14.06	14.10
$t_{s1}$ /min	6.31	5.73	5.00	5.79
$t_{s2}$ /min	6.96	5.35	5.70	6.44
$t_{10}$ /min	6.47	5.91	5.23	6.00
$t_{90}$ /min	12.32	11.71	11.68	11.82

说明CBp有延迟胶料焦烧、减慢硫化速率的作用, $F_L$ 和 $F_{max}$ 降低,说明胶料的交联密度减小;添加改性CBp1和CBp2的试验配方胶料的门尼焦烧时间、 $t_{90}$ 、 $F_L$ 和 $F_{max}$ 均比较接近,CBp经化学改性后表面活性提高,胶料的硫化速率加快。

#### 2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表2。

从表2可以看出:与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的密度变化不大;添加CBp的试验配方硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和耐屈挠性能降低,撕裂强度和弹性提高,说明CBp的补强性能弱于炭黑N375,属软质炭黑范畴,炭黑分散度降低,说明CBp在橡胶中的分散性变差。

从表2还可以看出:与添加CBp的试验配方硫化胶相比,添加改性CBp1和CBp2的试验配方硫化胶的定伸应力、拉伸强度和耐屈挠性能均提高,撕裂强度降低,弹性基本一致,炭黑分散度提高,综合性能与生产配方硫化胶基本一致;老化后性能变化趋势与老化前基本一致。

## 2.2 大配合试验

### 2.2.1 硫化特性

大配合试验胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性见表3。

从表3可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,添加改性CBp1和CBp2的试验配方胶料的门尼焦烧时间和 $t_{90}$ 等与生产配方胶料比较接近。

### 2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表4。

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方
	CBp	改性CBp1	改性CBp2	
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.096	1.095	1.096	1.097
邵尔A型硬度/度	54	54	54	56
100%定伸应力/MPa	1.50	1.61	1.58	1.70
300%定伸应力/MPa	5.61	6.59	6.89	6.74
拉伸强度/MPa	17.46	18.57	18.97	19.31
拉断伸长率/%	647	636	637	624
拉断永久变形/%	24	24	28	24
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	59	56	57	56
回弹值/%	54	54	54	52
屈挠裂口等级 <sup>1)</sup>	1级	未裂	未裂	未裂
炭黑分散度	5.6	7.0	6.5	7.7
100℃×72h老化后				
邵尔A型硬度/度	60	61	60	64
100%定伸应力/MPa	1.50	1.61	1.58	1.70
300%定伸应力/MPa	9.73	11.37	10.72	12.24
拉伸强度/MPa	11.26	13.16	13.38	13.95
拉伸强度变化率/%	-36	-29	-27	-28
拉断伸长率/%	334	367	392	339
拉断伸长率变化率/%	-48	-42	-38	-46
拉断永久变形/%	8	8	8	8
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	29	31	30	34
屈挠裂口等级 <sup>1)</sup>	1级	未裂	未裂	未裂

注:1)按照GB/T 13934—2006测试,屈挠疲劳30万次。

表3 大配合试验胶料的门尼粘度、门尼  
焦烧时间和硫化特性(151℃)

项 目	试验配方			生产配方
	CBp	改性CBp1	改性CBp2	
门尼粘度[ML(1+ 4)100℃]	46	46	43	48
门尼焦烧时间 $t_5$ (127℃)/min	27.18	24.90	24.76	25.61
$F_L$ /(dN·m)	1.99	1.82	1.84	2.04
$F_{max}$ /(dN·m)	13.87	13.77	14.48	14.24
$t_{s1}$ /min	6.50	5.79	5.10	5.85
$t_{s2}$ /min	7.03	5.46	5.87	6.50
$t_{10}$ /min	6.66	5.97	5.39	6.00
$t_{90}$ /min	12.69	11.83	11.41	11.94

从表4可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致,添加改性CBp1和CBp2的试验配方硫化胶的综合性能与生产配方硫化胶基本一致,改性CBp1和CBp2可以等量替代10份炭黑N375用于载重轮胎胎侧胶中。

### 2.3 成品轮胎性能

采用改性CBp2试验配方胶料试制11.00R20 18PR DSR758全钢载重子午线轮胎,抽取2条轮胎按照企业标准进行高速性能和耐久性试验。试验

表4 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产配方
	CBp	改性CBp1	改性CBp2	
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.096	1.096	1.093	1.096
邵尔A型硬度/度	54	55	54	56
100%定伸应力/MPa	1.58	1.69	1.66	1.79
300%定伸应力/MPa	5.89	6.39	6.58	7.08
拉伸强度/MPa	18.33	19.50	19.69	20.28
拉断伸长率/%	615	611	624	612
拉断永久变形/%	24	24	28	24
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	62	59	60	59
回弹值/%	57	57	56	54
屈挠裂口等级 <sup>1)</sup>	未裂	未裂	未裂	未裂
炭黑分散度	5.3	6.4	6.1	6.9
100℃×72h老化后				
邵尔A型硬度/度	61	61	60	63
拉伸强度/MPa	12.05	13.95	14.05	14.23
拉伸强度变化率/%	-34	-28	-27	-30
拉断伸长率/%	351	385	412	356
拉断伸长率变化率/%	-43	-37	-34	-42
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	63	64	63	67
屈挠裂口等级 <sup>1)</sup>	未裂	未裂	未裂	未裂

注:同表2。

结果见表5。

从表5可以看出,试验轮胎的高速性能和耐久性均满足企业标准要求。

表5 成品轮胎的高速性能和耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	企业标准
高速性能		
最高行驶速度/(km·h <sup>-1</sup> )	107.5	≥100
试验结束时轮胎状况	肩空(上模)	
耐久性能		
累计行驶时间/h	91.3	≥77
试验结束时轮胎状况	肩空(上模)	

### 2.4 经济效益

按现行原材料价格计算,CBp价格为炭黑N375价格的70%。用10份改性CBp2等量替代炭黑N375后,试验配方胶料成本比生产配方胶料降低了0.13元·kg<sup>-1</sup>,按1条载重轮胎胎侧胶质量为7 kg计算,每百万条载重轮胎可节约成本近100万元,经济效益明显。

### 3 结论

在载重轮胎胎侧胶中,用10份CBp等量替代10份炭黑N375后,胶料的物理性能及CBp在胶料中的分散度变差,说明CBp的分散性和补强性能低于炭黑N375;用10份改性CBp1和CBp2等量替

代炭黑N375,胶料的物理性能和耐屈挠性能比添加CBp的胶料改善,综合性能与生产配方胶料基本一致。采用改性CBp2的试验轮胎的高速性能和耐久性能满足企业标准要求。CBp经改性处理后,可替代一定比例的炭黑N375用于载重轮胎胎侧胶中,可降低生产成本。

#### 参考文献:

- [1] 胡国华,张一帆,张立群. 废橡胶裂解研究进展[J]. 高分子通报, 2017, 224(12): 4-16.
- [2] 冯涛. 废旧轮胎综合利用 软控股份接连落子[J]. 橡胶工业, 2017, 64(9): 565.
- [3] 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.
- [4] 王静,黄义钢,王越,等. 废旧轮胎热裂解炭黑在全钢载重子午线轮胎内衬层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(1): 30-33.
- [5] Lee J M, Lee J S, Kim J R, et al. Pyrolysis of Waste Tyres with Partial Oxidation in a Fluidized-bed Reactor[J]. Energy, 1995, 20(6): 969-976.
- [6] 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.
- [7] 彭小芹,肖国良. 废轮胎裂解炭黑和深加工与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 142-145.
- [8] 郭豪. 废轮胎裂解回收的产业现状与技术创新[J]. 再生资源与循环经济, 2013(8): 22-26.
- [9] 刘宗良. 废轮胎热解炭黑的深加工与综合利用[J]. 再生资源与循环经济, 2017(10): 28-31.
- [10] 周作艳,夏琳,王军晓,等. 废轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 56-59.
- [11] 王永军,陈春花,辛振祥. 改性热解炭黑的结构表征及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 64-69.

收稿日期: 2020-06-29

## Application of Pyrolysis Carbon Black from Waste Tire in Sidewall Compound of Truck and Bus Tire

MA Licheng, HAN Lili, WANG Beibei, XU Yong, WU Guangrong, WEI Yushan, LENG Shuai, TENG Jingjing  
(Qingdao Ecostar Technology Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

**Abstract:** The application of pyrolysis carbon black from waste tires (CBp) and its chemically modified products in the sidewall compound of truck and bus tire were studied. The results showed that, using 10 phr of CBp in the sidewall compound to replace carbon black N375 in the same amount, the hardness, tensile strength and flexing resistance of the compound were reduced, and the tear strength and resilience were improved. When CBp was modified, the physical properties and flexing resistance of the compound were better than those of the compound with unmodified CBp, and the comprehensive properties were basically the same as those of the production formula compound. The high speed performance and durability of the test tires with modified CBp met the requirements of enterprise standards, and the production cost was reduced.

**Key words:** waste tire; pyrolysis carbon black; chemical modification; truck and bus tire; sidewall compound; production cost

### 一种全钢子午线轮胎胎体胶料及其制备方法

由山东玲珑轮胎股份有限公司申请的专利(公布号 CN 111499932A, 公布日期 2020-08-07)“一种全钢子午线轮胎胎体胶料及其制备方法”,公开了一种全钢子午线轮胎胎体胶料。胎体胶料配方为天然橡胶 100,通用炭黑 50~70,

钢丝粘合剂 1~10。本发明将具有更好的耐热老化性能和抽出力保持性能的新型增粘树脂A250引入到全钢轮胎胎体胶料配方中,可以在保证半部件性能的同时适当提升轮胎性能,并改善工厂环境、降低危害性,还可以降低生产成本,提高了轮胎的市场竞争力。

(本刊编辑部 马 晓)