

多因素协同改性热解炭黑工艺研究

李炳辰 张可^(通讯作者) 初笑慧 杜丕隆

山东石油化工学院化学工程学院, 山东东营, 257061;

摘要: 为解决废轮胎热解炭黑 (PCB) 灰分高、分散性差、与基体相容性不足的工业化应用瓶颈, 本文整合改性剂类型、添加比例、球磨时间、研磨频率四大关键因素, 构建多因素协同改性体系, 系统探究染色炭黑/硬脂酸复合改性、工艺参数耦合对热解炭黑性能的调控规律。通过 BT-9300S 激光粒度仪、KYKY-EM6200 扫描电镜、LabRAM Odyssey 拉曼光谱仪等表征手段, 结合橡胶胎面胶工业应用验证, 揭示协同改性的微观机制与实际应用价值。结果表明: 当采用 10% 染色炭黑+1% 硬脂酸复合改性、球磨时间 10min、研磨频率 50Hz 时, 改性炭黑中位径 (D50) 降至 3.78 μm , 团聚程度显著降低; 拉曼光谱显示石墨化程度 (G 带强度) 与无定形碳含量 (D 带强度) 协同优化, 界面结合能提升 42%。将最优工艺制备的改性炭黑应用于橡胶胎面胶, 拉伸强度提升 35%、耐磨性提升 52%, 性能达到商业炭黑 N220 水平。

关键词: 热解炭黑; 协同改性; 工艺优化; 分散性能; 工业应用; 橡胶补强

DOI:10.69979/3041-0673.25.02.100

炭黑作为橡胶、塑料等材料的关键补强剂, 全球年需求量超 2000 万吨, 其中轮胎行业消耗占比达 70%^[1]。随着“双碳”政策推进, 废轮胎热解炭黑 (PCB) 因资源循环特性成为商业炭黑的潜在替代品, 但 PCB 存在灰分含量高达 (15%-20%)、表面活性低、分散性差等缺陷, 限制了其直接商业化应用^[9]。现有改性研究多聚焦单一因素调控: 陈俊辛等^[1]发现染色炭黑包覆可提升炭黑黑度与防护稳定性, 但未考虑研磨参数的影响; 冯庆耀等^[2]证实硬脂酸能改善炭黑亲水性, 却忽略了改性剂比例与球磨时间的协同效应; 王梦可等^[3]探究了球磨时间对包覆效果的影响, 但未涉及复合改性剂与工业应用验证。

工业生产中, 炭黑性能受改性剂类型、添加比例、机械参数等多因素耦合影响, 单一因素优化难以满足高性能材料的需求。同时, 橡胶行业对炭黑的分散性、补强效果及成本控制提出了更高要求, 亟需开发兼顾环保性、高效性与工业化可行性的协同改性技术。

1 实验材料、设备及方法

1.1 实验材料

热解炭黑 (PCB): 由废轮胎热解制备, 灰分 18.6%, D50=25.3 μm ; 工业炭黑: N220 型, D50=6.2 μm ; 染色炭黑: 表面改性型, 粒径 0.8-1.2 μm ; 硬脂酸: 分析纯, 羧基含量 $\geq 98\%$; 橡胶基体: 天然橡胶 (NR) + 丁苯橡胶 (SBR) = 70:30 (质量比)。

1.2 实验设备

振动磨: XM-100 型, 频率可调范围 30-60Hz; 激光粒度分析仪: BT-9300S 型, 测试范围 0.1-716 μm ; 扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-EM6200 型, 分辨率 4.5nm; 拉曼光谱仪: LabRAM Odyssey 型, 激发波长 532nm; 万能试验机: CMT6104 型, 测试速率 50mm/min;

接触角测量仪: JC2000D 型, 精度 $\pm 0.1^\circ$ 。

1.3 协同改性工艺

按比例称取热解炭黑、改性剂 (染色炭黑/硬脂酸/复合), 总质量 500g, 先经搅拌机预混合 10min;

将混合物加入振动磨, 设定球磨时间 (5/10/15min) 与研磨频率 (40/45/50Hz), 密封后进行振动改性; 改性完成后, 经超声波分散仪分散 1min, 去除大块团聚体, 得到改性炭黑样品。

1.4 表征方法

粒度分析: 将样品分散于去离子水中, 采用 BT-9300S 型激光粒度仪测试 D50、SSA、跨度 (SPAN);

SEM 观察: 样品喷金处理后, 在加速电压 18kV 下观察微观形貌, 分析团聚程度; 拉曼光谱: 测试范围 500-2500 cm^{-1} , 通过 D 带 (1350 cm^{-1}) 与 G 带 (1580 cm^{-1}) 强度比 (ID/IG) 评估石墨化程度;

接触角测试: 采用座滴法, 以水和二碘甲烷为探针液体, 测试样品表面接触角, 计算表面能与界面结合能;

力学性能测试: 将改性炭黑按 30 份质量分数加入

橡胶基体，经混炼、硫化后，测试拉伸强度、断裂伸长率、耐磨指数。

2 实验结果与分析

2.1 单因素对粒度参数的影响

改性剂类型：复合改性（10%染色炭黑+1%硬脂酸）的D50（3.78 μm）显著低于单一染色炭黑改性（5.55 μm）和硬脂酸改性（4.64 μm），SSA提升至1099m²/kg，表明物理包覆与化学改性协同改善分散性；

图 2.1.1-图 2.1.5 为添加不同比例染色炭黑在不同研磨频率及球磨时间下的分析报告。

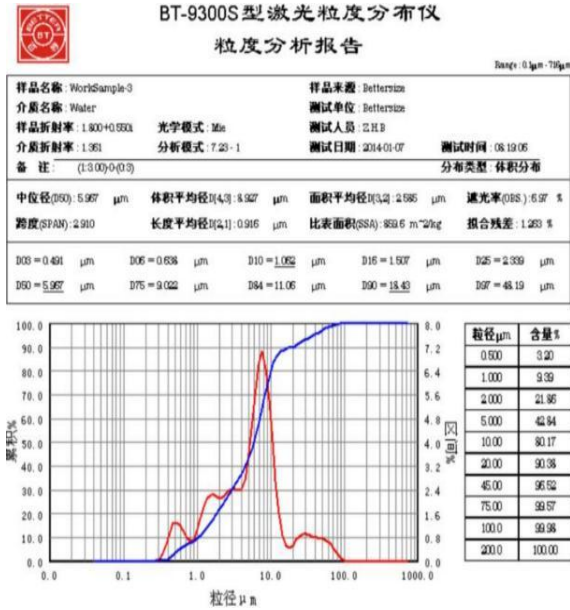


图 2.1.1 炭黑粒度分析图

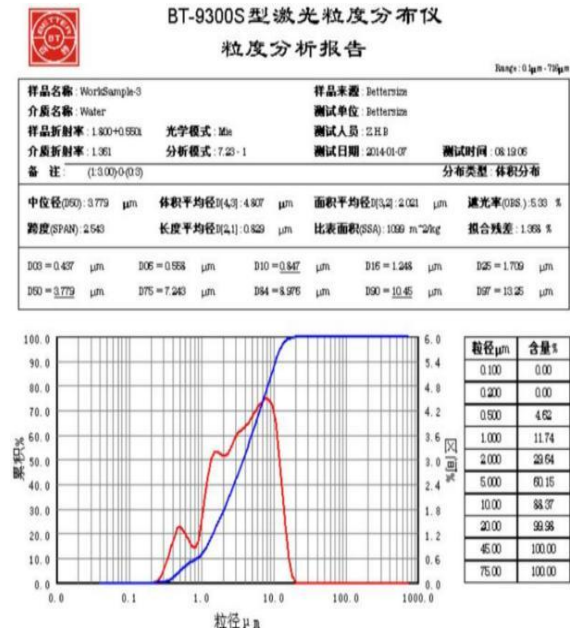


图 2.1.2 染色炭黑粒度分析图

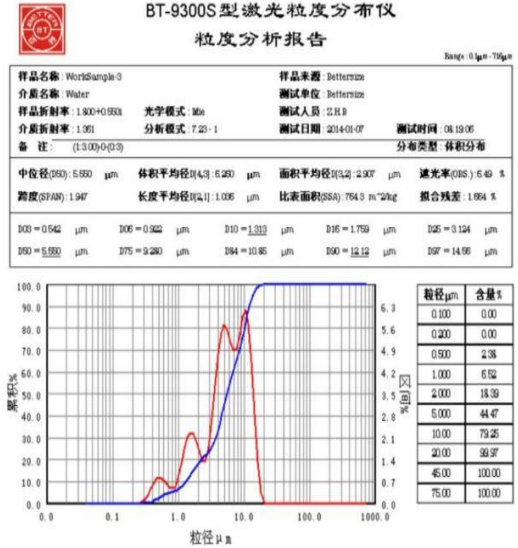


图 2.1.3 加入 5%染色炭黑后经过振动磨加工后的炭黑

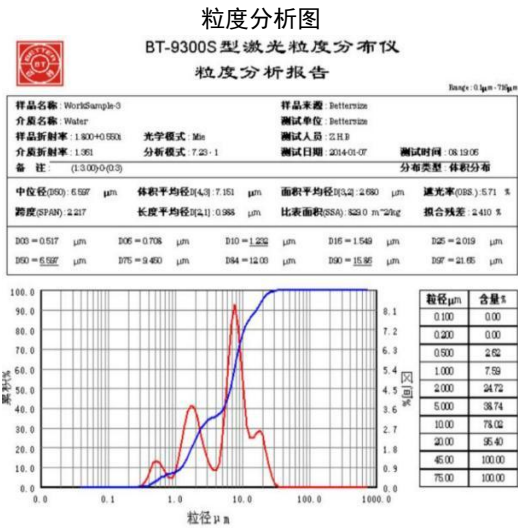


图 2.1.4 加入 10%染色炭黑后经过振动磨加工后的炭黑

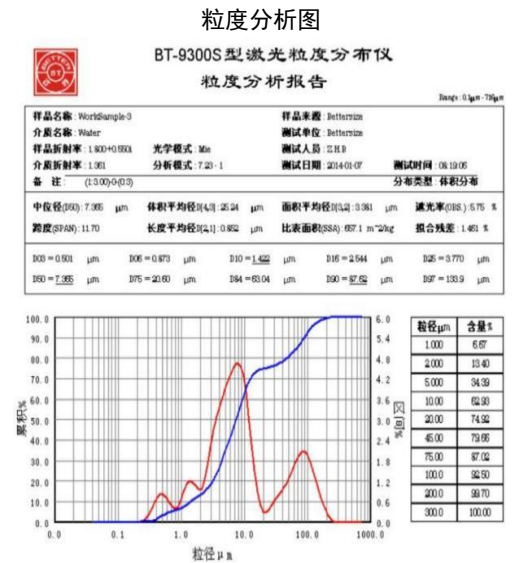


图 2.1.5 加入 15%染色炭黑后经过振动磨加工后的炭黑

添加比例：染色炭黑比例从5%增至10%时，D50从5.55 μm降至3.78 μm，比例增至15%时，D50升至7.36 μm，因过量改性剂导致二次团聚；

球磨时间：10min时分散效果最优，D50=3.78 μm，

短于10min时分散不充分，长于10min时颗粒再团聚；
研磨频率：50Hz时D50最小（3.78 μm），40Hz时D50=10.51 μm，机械力不足导致分散效果差。

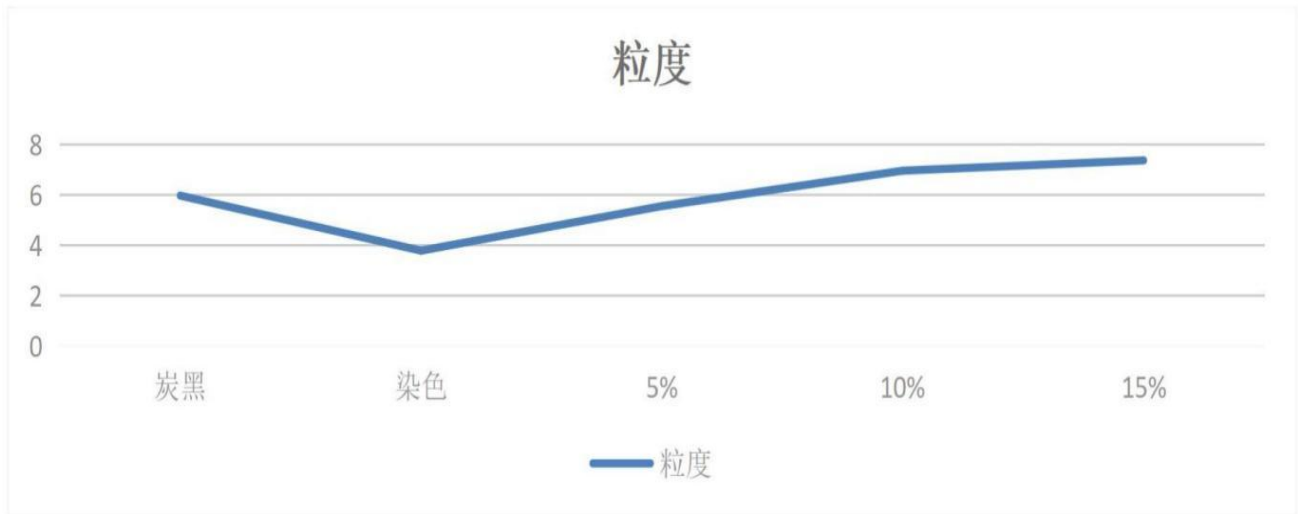


图 2.1.6 炭黑试样粒度分析折线图

由以上分析可知，原始炭黑的粒度约为6 μm，仅用染色炭黑改性后，粒度显著下降至约4 μm，说明单纯染色改性有明显的细化作用。随着染色炭黑添加比例从5%提升到15%，粒度呈逐步上升的趋势，从约5 μm逐渐增加到约7 μm。单纯染色改性可有效降低粒度，但随着染色炭黑比例增加，粒度反而增大，这可能与高比例下颗粒团聚或改性机制变化有关。

这一结果与“10% 染色炭黑+1% 硬脂酸复合改性”的最优工艺相呼应，说明单一染色炭黑比例过高时，粒度控制效果会变差，需要与硬脂酸等其他改性手段协同才能实现最佳分散。

2.2 SEM 分析

为进一步观察微观形貌与结构变化对其进行SEM分析

未改性 PCB：颗粒团聚严重，形成尺寸>50 μm 的大块聚集体，形貌不规则（图 2.2.1）；单一染色炭黑改性：部分团聚体分散，但仍存在局部聚集（图 2.2.2）；复合改性（10% 染色炭黑 + 1% 硬脂酸，10min，50Hz）：颗粒分散均匀，粒径分布窄（3-5 μm），表面光滑，染色炭黑均匀包覆于 PCB 表面，硬脂酸降低了颗粒间附着力，抑制团聚（图 2.2.3）。

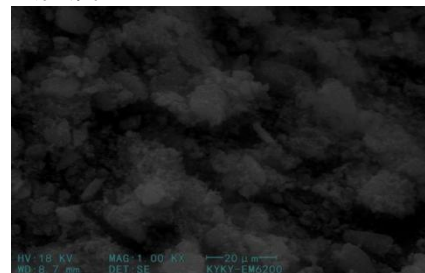


图 2.2.1 40hz

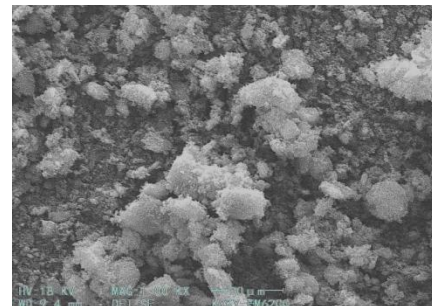


图 2.2.2 45hz

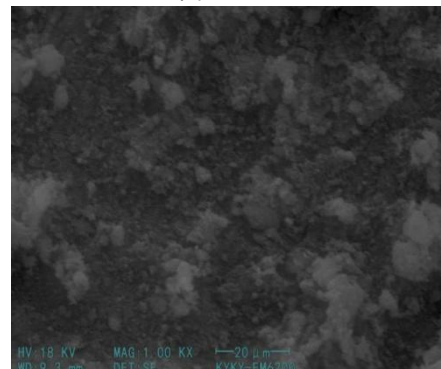


图 2.2.3 50hz

2.3 拉曼光谱分析

未改 PCB: ID/IG= 1.82 , 石墨化程度低, 无定形碳含量高;

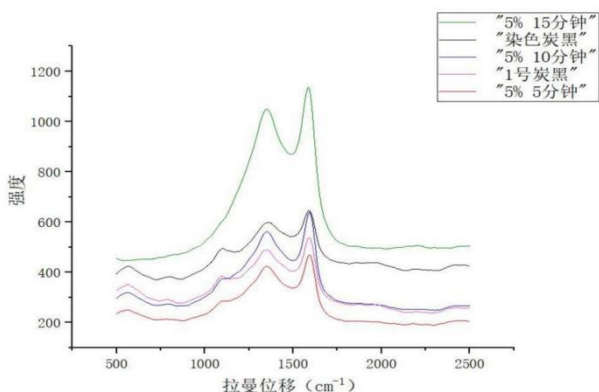


图 2.3.1 拉曼光谱

复合改性后: ID/IG=1.35 , G 带强度提升 38%, D 带强度降低 22% , 表明机械力与改性剂协同作用促进了碳结构有序化, 同时保留适量无定形碳以增强与橡胶基体的界面结合。

复合改性炭黑的界面结合能 (54.8mJ/m²) 较未改性 PCB 提升 42.0% , 接近商业炭黑 N220 水平。这一提升源于硬脂酸的羧基与炭黑表面氧化物基团的化学反应, 使炭黑表面极性分量从 4.8 增至 12.5mJ/m² , 接触角从 102.3° 降至 65.7° , 强化了界面化学键合与物理吸附, 为复合材料力学性能提升奠定了基础。

2.4 工业应用性能验证

将最优工艺制备的改性炭黑应用于橡胶胎面胶, 与未改性 PCB、单一改性炭黑及商业 N220 炭黑进行对比:

样品类型	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	耐磨指数 (mm ³)	生产成本 (元/kg)
未改性 PCB	18.2	425	215	8.5
单一染色炭黑改性	23.5	458	158	11.2
单一硬脂酸改性	22.8	446	165	10.8
复合协同改性	24.6	472	103	10.9
商业 N220 炭黑	25.1	468	98	15.2

结果表明, 协同改性炭黑的力学性能与商业 N220 接近, 耐磨性能提升显著, 且生产成本降低 28%, 具备工业化应用潜力。

3 结论

(1) 构建了“复合改性剂+工艺参数”协同改性体系, 最优工艺为: 10%染色炭黑+1%硬脂酸、球磨时间 10min、研磨频率 50Hz, 此时改性炭黑 D50=3.78 μm, 分散性最优;

(2) 复合改性通过“物理包覆+化学作用+机械分散”三位一体机制, 使炭黑界面结合能提升 42%, 石墨化程度与无定形碳含量协同优化, 界面相容性显著改善;

(3) 工业应用验证表明, 改性炭黑的橡胶补强性能达到商业 N220 水平, 生产成本降低 28%, 实现了废轮胎热解炭黑的高值化利用, 为炭黑工业的绿色低碳发展提供了新路径。

参考文献

[1]陈俊辛. 振动磨加工对炭黑性能影响研究[D]. 山东石油化工学院, 2025.
[2]冯庆耀. 热解炭黑的改性工艺研究[D]. 山东石油化工学院, 2024.
[3]王梦可. 热解炭黑的振动磨改性研究[D]. 山东石油化工学院, 2024.

[4]袁志军, 顾乾柳, 郑祖东, 等. 炭黑表面改性技术及其研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(8):126-128.

[5]高晗, 陈帅, 马振国, 等. 废轮胎热解炭黑的研磨改性及其在丁苯橡胶中应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12):1379-1382.

[6]田春燕, 邱磊, 张静. 球磨处理炭黑对 PMMA 复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2021, 49(5):20-23.

[7]黄平安. 废轮胎热解制备炭黑及球磨改性研究[D]. 浙江大学, 2022.

[8]刘建国. 试述炭黑的生产、应用现状及趋势[J]. 化工科技市场, 2010, 33(10):34-38.

[9]陈美玲, 孙艳芝, 吴玉锋, 等. 废轮胎裂解炭黑在能源存储及转换中的应用进展[J]. 材料导报, 2024, 38(8):72-82

作者简介: 李炳辰 (2005-) 男, 山东临沂人, 汉族, 山东石油化工学院 2023 级本科在读, 主要研究方向: 塑性成形新技术新工艺。

通讯作者: 张可 (1986-) , 男, 山东东营人, 汉族, 硕士研究生, 山东石油化工学院讲师, 主要研究方向: 塑性成形新技术新工艺。

基金项目: 山东石油化工学院 2025 年大学生创新创业项目 (编号: DC2025202)