

# 不同种类炭黑在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用研究

李再琴,李安庆,丁 祥,刘前进

(有道轮胎有限公司,山东 淄博 256401)

**摘要:**研究4种炭黑(V9HX1,N110,N115和N134)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:炭黑V9HX1填充胶料生热低,耐磨、补强、分散性好,但抗撕裂性能较差;炭黑N134填充胶料生热中等、耐磨性能好,具有一定的抗撕裂性能,但分散性和加工性能较差;炭黑N110填充胶料生热中等,抗撕裂性能优异,分散性好,但耐磨性能略差;炭黑N115填充胶料具有优良的抗撕裂性能,分散性好,但生热高,耐磨性能略差;4种炭黑对胎面胶性能的影响有所差异,建议根据产品使用环境要求选择合适的高结构度、大比面积炭黑品种。

**关键词:**炭黑;比表面积;结构;全钢载重子午线轮胎;胎面胶;滚动阻力

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>1;TQ336.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-5448(2023)02-0069-05

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2023.02.0069



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

炭黑是轮胎工业中不可或缺的补强剂。炭黑的一次结构就是炭黑的聚集体,是炭黑的基本结构单元,这种聚集体是准石墨晶体,由粒子构成,粒子与粒子之间存在相互作用的化学结合。炭黑的种类很多,而各种炭黑的聚集体的大小和形态是不同的,实际上即使同一种炭黑的聚集体的大小及形态也不完全相同。炭黑的聚集体与聚集体之间存在一定的范德华力,所以粒子与粒子可以相互凝结。炭黑表面具有较多的有机基团。炭黑填充橡胶时,橡胶与炭黑之间会发生物理和化学作用,其决定了炭黑对橡胶的补强程度。橡胶和炭黑的结构特点共同确定了橡胶与炭黑间的相互作用大小,也决定了两者之间的相容性,从而会影响胶料的加工性能以及炭黑对橡胶的补强。

炭黑对橡胶的补强过程复杂,对炭黑补强机理的研究持续进行,但是至今还没有一种理论能得到广泛认可。炭黑补强机理主要有5种:一

是Mullins和Tobin提出的容积效应;二是弱键强键学说;三是炭黑粒子与橡胶分子链有限伸长理论;四是壳层模型理论;五是橡胶大分子链滑动学说<sup>[1-4]</sup>。

本工作研究不同种类炭黑在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用,以期为不同路况用轮胎配方设计中补强体系的选择提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,牌号STR20,泰国泰华橡胶有限责任公司产品;炭黑V9HX1,N110,N115和N134,卡博特(中国)投资有限公司产品;硬脂酸,丰益油脂科技有限公司产品;氧化锌,扬州市兴发锌业有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

小型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;disper GRADER+型炭黑分散仪、MDR2000型硫化仪、MV2000型门尼粘度仪和RPA2000橡胶加

**作者简介:**李再琴(1988—),男,四川达州人,有道轮胎有限公司工程师,学士,主要从事全钢载重子午线轮胎配方设计工作。

**E-mail:**929317533@qq.com

工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3365型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;邵氏A型硬度计,江都市腾达试验仪器厂产品;GT-7017-NM型热空气老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;C型炭黑吸油计,德国布拉本德公司产品。

### 1.3 配方

NR 100,炭黑(变品种) 49,硬脂酸 2.5,氧化锌 3.5,其他 6。

### 1.4 试样制备

炭黑在称量前,应在烘箱预热处理,处理温度为105℃(上下浮动5℃),处理时间为2 h,使用容器的深度应小于10 mm,加热后的炭黑置于密闭容器内以便于防潮。

NR胶料混炼分3段进行。一段混炼密炼机转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:生胶(40 s)→3/4炭黑、氧化锌、硬脂酸和防老剂等(50 s)→1/4炭黑(40 s)→提压砣、清扫→压压砣→排胶(162℃),停放8 h;二段混炼工艺为:密炼机转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,一段混炼胶(50 s)→提压砣、清扫→压压砣(50 s)→提压砣→压压砣→排胶(155℃),停放8 h以上;三段混炼工艺为:将二段混炼胶在开炼机上薄通4次,然后调整辊距到2.5 mm,加硫黄、促进剂TBBS,割刀、打卷各3次,以保证混炼均匀,然后调整辊距至0.5 mm,薄通8次,调整辊距下片。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{℃}\times 30\text{ min}$ 。

### 1.5 测试分析

采用门尼粘度仪测试混炼胶门尼粘度[ML(1+4)125℃]和门尼焦烧时间 $t_5$ (125℃)。

采用无转子硫化仪测定混炼胶的硫化特性,测试温度为150℃。

RPA分析应变扫描条件为:温度 60℃,频率

10 Hz,应变 0.7%~56%。温度扫描条件为:频率 10 Hz,应变 7%,温度 40~120℃。

其他各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭黑的理化性能

4种炭黑的理化性能见表1。

炭黑的吸碘值表征其比表面积和粒径,吸碘值大,则比表面积大、粒径小。由表1可以看出,炭黑N115的吸碘值最大,炭黑V9HX1的吸碘值最小,表明炭黑N115的比表面积最大,炭黑V9HX1的比表面积最小。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值与炭黑的结构成正比,表征炭黑一次聚集体结构和二次聚集体结构的总和,而压缩样DBP吸油值可近似表征炭黑的一次聚集体结构。炭黑N110和N115的DBP吸油值和压缩样DBP吸油值一致,表明2种炭黑的结构相近,炭黑V9HX1的DBP吸油值大、结构度高;炭黑V9HX1与炭黑N134的一次聚集体结构相近。加热减量和灰分质量分数反映出不同种类炭黑的吸附水均在合理范围内。4种炭黑的比表面积差异较大,结构度有一定的差异,这会影响对橡胶的补强性能。

### 2.2 硫化特性

4种炭黑填充混炼胶的硫化特性见表2。

由表2可以看出:炭黑N134填充胶料的门尼粘度最大,加工性能最差;炭黑N110填充胶料的门尼粘度最小,加工性能最好。这是由于4种炭黑结构度和表面活性的差异导致了胶料加工性能的差异, $F_{\max}-F_L$ 可以表征硫化胶的交联密度。炭黑V9HX1填充胶料的交联密度最大,其余3种炭黑填充胶料相当,说明炭黑的结构度越高,聚集体的链枝越发达,包容胶越多,硫化胶的交联密度越大<sup>[5]</sup>。

表1 4种炭黑的理化性能

| 项 目                                                      | 炭黑V9HX1 |             | 炭黑N110 |             | 炭黑N115 |             | 炭黑N134 |             | 测试方法              |
|----------------------------------------------------------|---------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|-------------------|
|                                                          | 实测值     | 指标          | 实测值    | 指标          | 实测值    | 指标          | 实测值    | 指标          |                   |
| 吸碘值/( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )                    | 115     | $115\pm 7$  | 149    | $145\pm 8$  | 161    | $160\pm 8$  | 145    | $142\pm 8$  | GB/T 3780.1—2006  |
| DBP吸油值/ $\times 10^5/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$    | 134     | $130\pm 7$  | 111    | $113\pm 6$  | 111    | $113\pm 6$  | 128    | $127\pm 7$  | GB/T 3780.2—2017  |
| 压缩样DBP吸油值/ $\times 10^5/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$ | 102     | 104~114     | 95     | 91~103      | 95     | 91~103      | 100    | 97~109      | GB/T 3780.4—2017  |
| 加热减量( $125\text{℃}\times 1\text{ h}$ )/%                 | 0.70    | $\leq 1.50$ | 0.99   | $\leq 1.50$ | 1.46   | $\leq 1.50$ | 0.83   | $\leq 1.50$ | GB/T 3780.8—2008  |
| 灰分质量分数/%                                                 | 0.51    | $\leq 0.70$ | 0.3    | $\leq 0.70$ | 0.3    | $\leq 0.70$ | 0.48   | $\leq 0.70$ | GB/T 3780.10—2017 |

表2 混炼胶的硫化特性

| 项 目                        | 炭黑    |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                            | V9HX1 | N110  | N115  | N134  |
| 门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]        | 67    | 62    | 65    | 71    |
| 门尼焦烧时间 $t_5$ (125 ℃)/min   | 19.54 | 21.47 | 21.82 | 22.10 |
| 硫化仪数据                      |       |       |       |       |
| $F_L/(dN \cdot m)$         | 2.74  | 3.08  | 3.20  | 3.30  |
| $F_{max}/(dN \cdot m)$     | 19.06 | 17.81 | 17.98 | 18.20 |
| $F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$ | 16.32 | 14.73 | 14.78 | 14.90 |
| $t_{s2}/min$               | 4.35  | 5.22  | 5.40  | 5.40  |
| $t_{10}/min$               | 4.04  | 4.85  | 5.01  | 5.00  |
| $t_{25}/min$               | 5.20  | 5.87  | 6.10  | 6.10  |
| $t_{90}/min$               | 11.41 | 10.67 | 11.23 | 11.40 |

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能见表3。

表3 硫化胶的物理性能

| 项 目                        | 炭黑    |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                            | V9HX1 | N110  | N115  | N134  |
| 密度/( $Mg \cdot m^{-3}$ )   | 1.107 | 1.110 | 1.111 | 1.109 |
| 邵尔A型硬度/度                   | 68    | 66    | 67    | 68    |
| 100%定伸应力/MPa               | 3.33  | 3.00  | 2.80  | 3.20  |
| 200%定伸应力/MPa               | 9.04  | 8.18  | 7.50  | 8.50  |
| 300%定伸应力/MPa               | 16.16 | 14.65 | 13.81 | 16.20 |
| 拉伸强度/MPa                   | 27.13 | 28.00 | 28.66 | 28.50 |
| 拉伸伸长率/%                    | 475   | 520   | 542   | 478   |
| 撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ ) | 57    | 104   | 103   | 97    |
| 阿克隆磨耗量/ $cm^3$             | 0.101 | 0.135 | 0.129 | 0.106 |
| 炭黑分散度X值                    | 7.1   | 7.1   | 7.0   | 6.0   |
| 回弹值/%                      | 53    | 53    | 51    | 49    |
| 100 ℃×48 h热空气老化后           |       |       |       |       |
| 邵尔A型硬度/度                   | 72    | 70    | 69    | 73    |
| 100%定伸应力/MPa               | 4.24  | 3.93  | 3.50  | 4.10  |
| 200%定伸应力/MPa               | 10.83 | 10.27 | 9.19  | 10.60 |
| 300%定伸应力/MPa               | 17.96 | 16.85 | 15.70 | 18.00 |
| 拉伸强度/MPa                   | 21.20 | 24.00 | 23.32 | 21.80 |
| 拉伸伸长率/%                    | 354   | 427   | 440   | 361   |
| 撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ ) | 50    | 45    | 51    | 59    |

注：硫化条件为150 ℃×30 min。

从表3可以看出：炭黑V9HX1与N134填充硫化胶的硬度相当，炭黑N110与N115填充硫化胶的硬度相当；炭黑V9HX1和N134填充硫化胶的300%定伸应力较大，炭黑N115对应的300%定伸应力最小；炭黑V9HX1填充硫化胶的拉断伸长率最小，炭黑N115填充硫化胶的拉断伸长率最大；炭黑N110和N115填充硫化胶的抗撕裂性能较好，老化前炭黑V9HX1填充硫化胶的撕裂强度最小；炭黑N134分散性最差，炭黑V9HX1和N110具有较好的分散性。

炭黑V9HX1填充硫化胶具有较高的定伸应力，这是由于高结构度炭黑会形成吸留橡胶复合

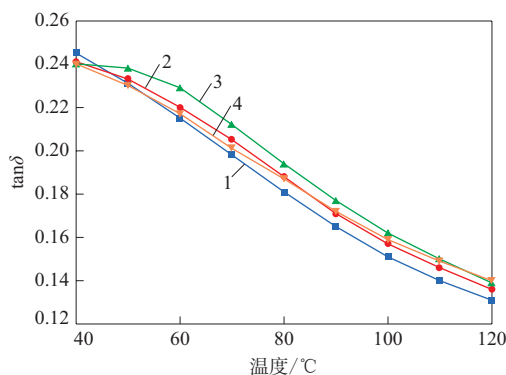
体，相对减小了橡胶体积，因此填充高结构度炭黑，橡胶弹性的损失较大，但可以提高硫化胶的定伸应力<sup>[6]</sup>；高结构度炭黑V9HX1补强NR，硫化胶的化学交联占优势，起主导作用，对拉伸强度和300%定伸应力的贡献较大，对撕裂强度的贡献较小<sup>[7]</sup>；高结构度炭黑填充硫化胶的耐磨性能优于大比表面积炭黑填充硫化胶；高结构度、较小比表面积炭黑V9HX1可以在相同混炼条件下获得更好的分散性，炭黑作为分散相，聚集体之间距离增大，空隙增多，炭黑之间包容和吸留的橡胶分子链增加，导致补强性能出现变化。而大比表面积炭黑N115、炭黑N110可使硫化胶具有较高的拉断伸长率和撕裂强度以及较好的耐老化性能。随着炭黑粒径的减小，葡萄串状或长链状的炭黑聚集体中间的空隙增大，混炼过程中炭黑与NR的接触面积增大，更多的NR进入炭黑聚集体空隙形成结合胶，在一定程度上降低橡胶分子链的运动性<sup>[8]</sup>，炭黑补强NR时，结合胶中炭黑与NR间的化学作用占优势，结合胶的总量、化学和物理的键合部分均增加。

当橡胶受到外力作用产生变形时，炭黑网络起到传递与吸收外力的作用。随着炭黑粒径的减小及结构度的提高，炭黑比表面积增大，炭黑表面活性点增多，炭黑三维空间聚集体排列松散，形态复杂，内部空隙大。在混炼或硫化过程中，较小比表面积、高结构度的炭黑V9HX1、炭黑N134与橡胶间的化学结合和物理吸附作用更强，能够吸附较多橡胶大分子链，产生更多结合胶，形成强度更高的交联网络，硫化胶的拉伸强度提高<sup>[9-13]</sup>。

2.4 动态力学性能

用RPA仪对硫化胶进行温度和应变扫描，4种炭黑填充硫化胶损耗因子( $\tan\delta$ )与温度关系曲线如图1所示。通常采用60 ℃时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的滚动阻力，60 ℃时的 $\tan\delta$ 越小，硫化胶的滞后损失越小，轮胎滚动阻力越低。

从图1可以看出：炭黑V9HX1填充硫化胶具有最低的滚动阻力，节油效果最佳；炭黑N115填充硫化胶的滚动阻力最大，生热最高。高结构度炭黑与橡胶基体的结合增多，在外力的作用下，橡胶材料变形较小，橡胶分子链与分子链之间、炭黑填料与填料之间、橡胶分子链与炭黑填料之间发生的滑动较小，橡胶分子链和填料粒子相对位置比

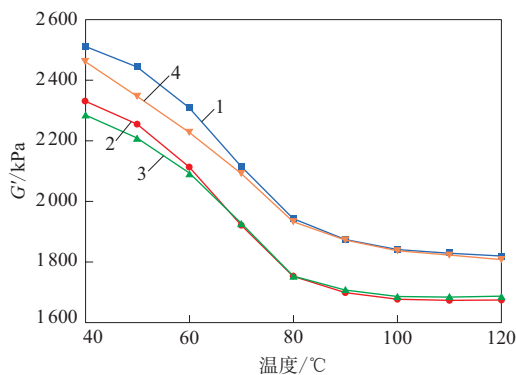


填充炭黑:1—V9HX1;2—N110;3—N115;4—N134。

图1 4种炭黑填充硫化胶的 $\tan\delta$ -温度关系曲线

较固定,内摩擦力较小,因此生热较低。大比表面积炭黑N115因表面高微孔的吸附,结合橡胶时更容易缠绕橡胶,橡胶分子间摩擦产生的热量较多,滞后损失大。

弹性模量( $G'$ )是工程材料重要的性能参数。从宏观角度来说, $G'$ 是衡量材料抵抗弹性变形能力大小的尺度,从微观角度来说,其是原子、离子或分子之间键合强度的反映。4种炭黑填充硫化胶的 $G'$ -温度关系曲线如图2所示。



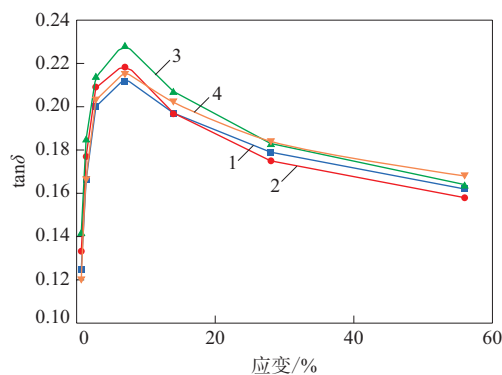
注同图1。

图2 4种炭黑填充硫化胶的 $G'$ -温度关系曲线

从图2可以看出:随着温度升高,炭黑V9HX1和N134填充硫化胶的 $G'$ 变化趋势相近、 $G'$ 较大;炭黑N110和N115填充硫化胶的 $G'$ 变化趋势相近、 $G'$ 较小。这是因为炭黑V9HX1和N134具有相似高结构度及较小比表面积,而炭黑N110和N115具有相似的相对低结构度及大比表面积。

4种炭黑填充硫化胶的 $\tan\delta$ -应变关系曲线如图3所示。

从图3可以看出:在7%应变下,4种炭黑填充硫化胶的 $\tan\delta$ 由小到大依次为V9HX1,N134,

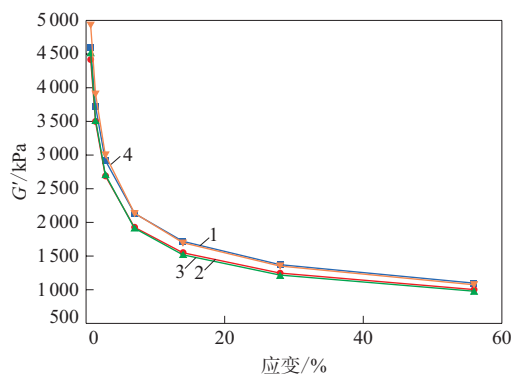


注同图1。

图3 4种炭黑填充硫化胶的 $\tan\delta$ -应变关系曲线

N110,N115,炭黑V9HX1填充硫化胶的滚动阻力和生热最低,炭黑N115填充硫化胶的滚动阻力和生热最高;随着应变逐渐增大,炭黑N110填充硫化胶的 $\tan\delta$ 降幅最大。这是因为炭黑V9HX1属于低滞后炭黑,低滞后炭黑表面的纳米结构更发达,相应的减少了胶料中炭黑粒子的自由活动,发生应变时橡胶与炭黑之间的内摩擦力小,生热低。

4种炭黑填充硫化胶的 $G'$ -应变关系曲线如图4所示。



注同图1。

图4 4种炭黑填充硫化胶的 $G'$ -应变关系曲线

从图4可以得出,炭黑V9HX1,N110,N115和N134填充硫化胶的 $\Delta G'$ (最大 $G'$ 与最小 $G'$ 的差值)分别为3 498,3 411,3 537和3 843 kPa。炭黑N110填充硫化胶的 $\Delta G'$ 最小,炭黑N134填充硫化胶的 $\Delta G'$ 最大,表明炭黑N110填充硫化胶的Payne效应最弱,这是因为炭黑N110结构度相对较低,炭黑聚集体之间的范德华力更容易被外力打破,炭黑在NR基体中的分散性更好。

### 3 结论

(1) 炭黑V9HX1结构度高、比表面积较小;炭黑N115比表面积最大;炭黑N110和N115的结构度低且相近。

(2) 炭黑N134填充胶料的门尼粘度最大,加工性能最差;炭黑N110填充胶料的门尼粘度较小。炭黑V9HX1填充胶料的交联密度最大。

(3) 炭黑V9HX1填充胶料生热低,耐磨、补强、分散性好,但抗撕裂性能较差;炭黑N134填充胶料生热中等,耐磨性能好,有一定的抗撕裂性能,但分散性和加工性能较差;炭黑N110填充胶料生热中等,抗撕裂性能优异,分散性好,但耐磨性能略差;炭黑N115填充胶料具有优良的抗撕裂性能,分散性好,但生热高,耐磨性能略差。4种炭黑对全钢载重子午线轮胎胎面胶性能的影响有所差异,建议根据产品使用环境要求选择合适的高结构度、大比表面积炭黑品种。

### 参考文献:

- [1] 刘力,张法忠,温世鹏,等. 一个橡胶补强的新观点[J]. 橡胶工业, 2016, 60(5): 261-267.
- [2] 张浩,刘影. 基于FTIR与XRD的改性脱硫灰取代部分炭黑制备复合橡胶的补强机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2067-

2072.

- [3] 金栋. 白炭黑的补强机理及其在橡胶中的应用研究进展[C]. 第十二届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2012年橡胶助剂专业委员会会员大会论文集. 杭州: 中国橡胶工业协会, 2012: 242-249.
- [4] WANG M J. The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1999, 72(2): 430-448.
- [5] 丁乃秀,栗磊,徐帅锋,等. 不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(3): 161-165.
- [6] 方晓波,廉杰,罗吉良,等. 炭黑品种对载重子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 轮胎工业, 2010, 30(2): 94-98.
- [7] 宫亭亭,吴明生. 超声波湿法混炼炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(1): 44-49.
- [8] 赵鸣,尹守仁,陈清如. 改性煤矸石矿粉填充橡胶(NR)的结构与性能[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(4): 472-475.
- [9] 孙彬,张振秀. 不同粒径炭黑填充子午线轮胎胎圈胶的性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(7): 18-22.
- [10] 管清军,周磊,刘兴国. 炭黑预分散混炼工艺在全钢载重子午线轮胎胎面胶生产中的应用[J]. 轮胎工业, 2014, 34(2): 110-115.
- [11] 黄岩,王兵辉,熊玉竹. 改性白炭黑与炭黑协同增强天然橡胶复合材料[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(12): 4653-4659.
- [12] 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.
- [13] 白彦江,李京超,张茜,等. 碳纳米管束与炭黑并用对天然橡胶加工性能和静态力学性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(3): 58-66.

收稿日期: 2022-10-05

## Application of Different Types of Carbon Black in Tread Compound of All-steel Truck and Bus Radial Tire

LI Zaiqin, LI Anqing, DING Xiang, LIU Qianjin

(Youdao Tire Co., Ltd, Zibo 256401, China)

**Abstract:** The application of four types of carbon blacks (V9HX1, N110, N115 and N134) in the tread compounds of all-steel truck and bus radial tire was investigated. The results showed that carbon black V9HX1 filled compound had low heat build-up, high wear resistance and reinforcement properties, good dispersion, but poor tear resistance. Carbon black N134 filled compound had moderate heat build-up, high wear resistance and certain tear resistance, but poor dispersion and processability. Carbon black N110 filled compound had moderate heat build-up, excellent tear resistance, good dispersion, but slightly poor wear resistance. Carbon black N115 filled compound had excellent tear resistance, good dispersibility, but high heat build-up and slightly poor wear resistance. These four types of carbon blacks had different effects on the properties of tread compounds. It was recommended to select suitable carbon black varieties with high structure and large specific area according to the requirements of the product use environment.

**Key words:** carbon black; specific area; structure; all-steel truck and bus radial tire; tread compound; rolling resistance