

不同品种炭黑在天然橡胶体系配方中的应用研究

李维鸽, 封盼, 王暖, 沈春和

(陕西延长石油集团橡胶有限公司, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 研究3种炭黑(N234, PROPEL®E8和MH168S)在天然橡胶体系配方中的性能差异。实验结果表明:在天然橡胶为生胶体系的配方中,采用不同品种炭黑进行物性对比,炭黑N234填充的胶料的加工性能优于炭黑PROPEL®E8和MH168S,炭黑MH168S补强性能最优,炭黑PROPEL®E8居中;炭黑N234填充胶料的阿克隆磨耗性能最优,炭黑PROPEL®E8填充胶料具有最低的滚动阻力。

关键词: 炭黑;天然橡胶体系配方;比表面积;结构度;补强性能;磨耗性能

中图分类号: TQ330.381

文章编号: 1009-797X(2025)01-0037-04

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.01.008

据统计,橡胶用炭黑耗量占炭黑总量的89.5%,炭黑是橡胶行业中不可或缺的补强剂^[1]。一般认为,粒径(或比表面积)、结构度和表面活性是炭黑的三大基本性质。炭黑的性质对硫化胶的性能有决定性的影响,炭黑的粒径对硫化胶的拉伸强度、撕裂强度、耐磨耗性的作用是主要的,而炭黑的结构性对硫化胶模量的作用是主要的,炭黑的表面活性则对各种性能都有影响。目前,被普遍认可的炭黑补强机理主要有5种:一是弱键强键学说;二是Mullins和Tobin提出的容积效应;三是橡胶大分子链滑动学说;四是壳层模型理论;五是炭黑粒子与橡胶分子链有限延长理论^[2-5]。

为降低胶料配方的滚动阻力,在配方中使用新型低滚阻炭黑是有效措施。本工作主要研究不同品种炭黑在天然橡胶体系配方中的应用,以此为不同需求的配方设计中补强体系的选择提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然橡胶,STR20,泰国产品;白炭黑,上海彤程化工有限公司;炭黑N234、MH168S,韩城黑猫炭黑有限责任公司;炭黑PROPEL®E8,卡博特(中国)投资有限公司产品;其他化工助剂均为市售。

1.2 配方

不同品种炭黑在天然橡胶体系配方中实验配方见

表1。

表1 实验配方

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]
天然橡胶	100	100	100
白炭黑	20	20	20
炭黑N234	25		
炭黑PROPEL®E8		25	
炭黑MH168S			25
硅烷偶联剂TESPT	4	4	4
其他材料	19.6	19.6	19.6

1.3 主要设备及仪器

密炼机BB-2,日本株式会社神户制钢所;开炼机XK-150,湛江机械厂;XLB-D型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司;TCS-2000型电子拉力试验机,高铁检测仪器有限公司产品;MV2000型门尼黏度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技公司产品;橡胶加工分析仪DMA,阿尔法科技公司;DIN磨耗试验机GT-7012-D,高铁检测仪器有限公司。

1.4 试样制备

配合实验胶料采用密炼机和开炼机两种设备进行胶料混炼。胶料混炼在BB-2型密炼机中进行,转子速度为50 r/min时,生胶塑炼→炭黑/白炭黑→氧化锌、偶联剂、防老剂等小料→155℃降速混炼,当

作者简介: 李维鸽(1984-),女,高级工程师,硕士,主要从事轮胎配方设计及原材料应用研究工作。

功率曲线稳定降速生产，温度降至 100 °C 时，加入硫磺、促进剂等 →90 s 排胶。

在开炼机上薄通 → 放大辊距 → 出片停放。

1.5 性能测试

按国标方法进行物理性能测试；

用 DMA 进行动态性能测试，硫化胶的温度扫描，扫描条件：应变 5%，频率 10 Hz，升温速率 3.0 k/min，温度范围：-30~80 °C；

2 结果与讨论

2.1 理化性能

不同品种炭黑的理化性能检测结果如表 2 所示。

表 2 理化性能检测结果

项目	N234	PROPEL®E8	MH168S
吸碘值 / (g·kg ⁻¹)	122	105	115
DBP 吸收值 ×10 ⁵ / (m ³ ·kg ⁻¹)	120	137	137
压缩样 DBP 吸收值 ×10 ⁵ / (m ³ ·kg ⁻¹)	104	108	109
105 °C 加热减量 / %	0.2	0.3	0.3
灰分质量分数 / %	0.3	0.2	0.3
着色强度	124	124	117

炭黑的粒径越细，比表面积越大，对橡胶的补强性也越高。常用吸碘值表征炭黑的比表面积和粒径。吸碘值越大，表明炭黑的比表面积越大，粒径越小。由表 2 可以看出，炭黑 N234 的吸碘值最大，炭黑 PROPEL®E8 吸碘值最小，这表明炭黑 N234 的比表面积最大，炭黑 PROPEL®E8 比表面积最小，炭黑 MH168S 居中。一般炭黑聚集体的形状为链枝状，链越长，枝越多，结构越高。通常采用邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸油值来表征炭黑一次结构和二次结构的总和，用压缩样 DBP 吸油值表征炭黑的一次结构。由表 2 可以看出，炭黑 PROPEL®E8 和 MH168S 的 DBP 吸油值和压缩样 DBP 吸油值一致，表明 2 种炭黑的结构较高且相近，炭黑 N234 结构度较低。3 种炭黑的 105 °C 加热减量和灰分质量分数均符合指标要求。炭黑 N234 和 PROPEL®E8 的着色强度相近，且高于炭黑 MH168S。

2.2 硫化特性

对胶料进行流变测试。表 3 为不同品种炭黑填充天然橡胶体系配方的硫化特性对比。从表 3 可以看出，炭黑 PROPEL®E8 和 MH168S 填充胶料的门尼黏度大，加工性能差且相近；炭黑 N234 填充胶料的门尼黏度小，加工性能好。这是由于 3 种炭黑的结构度和表面活性的差异导致了胶料加工性能的差异。根据结构度可确定炭黑原生聚集体之间及其周围的可用空隙量。

该空隙是由聚集体“堆积”度引起的。松散的聚集体堆积不紧密，随着结构升高，表现为胶料黏度更高^[6-7]。 M_H-M_L 可以表征硫化胶的交联密度，炭黑 N234、PROPEL®E8 和 MH168S 填充胶料的交联密度相当。与炭黑 N234 相比，炭黑 PROPEL®E8、MH168S 填充胶料的 T_5 和 T_{90} 略有减小，说明加工安全性略有降低、硫化速度加快。

表 3 硫化特性

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]
燃烧时间 (127 °C) / min			
T_5	15	13	12
$M_{L(1+4)} / 100$ °C	83	91	90
$M_L / (dN \cdot m)$	3.05	3.08	3.08
$M_H / (dN \cdot m)$	23.73	23.09	22.86
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	20.68	20.01	19.78
T_s / min	3.71	3.24	3.02
T_{s2} / min	4.63	4.22	4.17
T_{10} / min	4.68	4.23	4.15
T_{30} / min	6.22	5.81	5.92
T_{50} / min	7.16	6.69	6.82
T_{60} / min	7.57	7.11	7.33
T_{90} / min	13.24	12.00	11.69
$t @ RevPct3$	46.4	42.51	44.91

注：实验条件为：151 °C × 60 min。

2.3 物理性能

对混炼胶进行硫化，硫化条件为：151 °C × 30 min，老化条件：100 °C × 48 h。分析对比 3 种炭黑填充胶料的物理性能。硫化胶老化前、后的物理性能见表 4。

表 4 硫化胶物理性能

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硬度 / 邵氏 A	70	68	68
密度 (g·cm ⁻³)	1.108	1.117	1.112
拉伸强度 / MPa	23.4	20.4	20.6
扯断伸长率 / %	371	340	339
10% 定伸应力 / MPa	0.88	0.82	0.82
50% 定伸应力 / MPa	2.46	2.26	2.21
100% 定伸应力 / MPa	4.85	4.42	4.25
300% 定伸应力 / MPa	18.65	17.71	17.65
M300/M100	3.85	4.01	4.15
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	59	61	57
相对体积磨耗量 / mm ³	108	112	104
磨耗指数	139	134	144
阿克隆磨耗体积 / cm ³	0.380	0.372	0.438
100 °C × 48 h 老化后物理性能			
硬度 / 邵氏 A	73	71	71
拉伸强度 / MPa	16.2	14.2	15.0
扯断伸长率 / %	236	231	197
10% 定伸应力 / MPa	0.93	0.86	1.00
50% 定伸应力 / MPa	2.82	2.67	2.79
100% 定伸应力 / MPa	5.80	5.37	5.55
撕裂强度 / (kN·m ⁻¹)	41	47	49
相对体积磨耗量 / mm ³	128	129	131
磨耗指数	117	116	113
阿克隆磨耗体积 / cm ³	0.693	0.820	0.736

从表 4 中可以看出，3 种炭黑在 151 °C × 30 min

硫化条件下,老化前后的硬度、拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率、DIN磨耗指数基本相当。补强因子 M300/M100 一般用于比较炭黑和橡胶间的相互作用,比值大,对应补强性能越好。由表 4 可知,炭黑 MH168S 补强性能最优,炭黑 PROPEL®E8 居中。老化前阿克隆磨耗:PROPEL®E8≈N234 > MH168S。老化后阿克隆磨耗:N234 > MH168S > PROPEL®E8。整体来说,炭黑 N234 填充胶料的阿克隆磨耗性能最优。

2.4 动态性能

对比 3 种炭黑在天然橡胶体系配方中的滚动阻力情况,如表 5 所示。通常采用 60 °C 时的 $\tan\delta$ 表征硫化胶的滚动阻力,60 °C 时的 $\tan\delta$ 越小,硫化胶的滞后损失越小,滚动阻力越低;0 °C 时的 $\tan\delta$ 表征硫化胶的抗湿滑性能,0 °C 时的 $\tan\delta$ 越大,硫化胶抗湿滑性能越高;用从表 5 可以看出,炭黑 PROPEL®E8 填充胶料具有最低的滚动阻力,3 种炭黑填充胶料的抗湿滑性能相当。分析认为,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较固定,内摩擦力较小,因此生热较低。大比表面积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。

表 5 0 °C 和 60 °C 时 $\tan\delta$ 数值

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$\tan\delta$ (0 °C)	0.157 9	0.151 6	0.155 6
$\tan\delta$ (60 °C)	0.080 8	0.069 1	0.074 6

3 实验结论

(1) 炭黑 N234 的比表面积最大,炭黑 PROPEL®E8 比表面积最小,炭黑 MH168S 居中。炭黑 PROPEL®E8 和 MH168S 结构较高且相近,炭黑 N234 结构度较低。炭黑 N234 和 PROPEL®E8 的着色强度相近,且高于炭黑 MH168S。

(2) 炭黑 N234 填充胶料的加工性能优于炭黑 PROPEL®E8 和 MH168S,炭黑 MH168S 补强性能最优,炭黑 PROPEL®E8 居中。炭黑 N234 填充胶料的阿克隆磨耗性能最优,炭黑 PROPEL®E8 填充胶料具有最低的滚动阻力。

参考文献:

- [1] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000:1-2.
- [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):2 067-2 072.
- [3] 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.
- [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] 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.
- [6] 李国芹. 炭黑在低硬度并用胶 NR/BR 中的偏析行为 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [7] 周光义. 炭黑分散对胶料主要性能的影响 [J]. 炭黑工业, 1992(3):28-36.

Research on the application of different types of carbon black in the formulation of natural rubber system

Li Weige, Feng Pan, Wang Nuan, Shen Chunhe

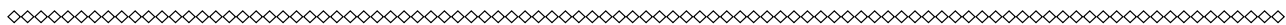
(Shaanxi Yanchang Petroleum Group Rubber Co. LTD., Xi'an 712000, Shaanxi, China)

Abstract: This article studied performance differences of three types of carbon black (N234, PROPEL® E8 and MH168S) in natural rubber system formulations. The experimental results showed that in the formula of natural rubber as the raw rubber system, different types of carbon black were used for physical property comparison, and the processing performance of the rubber compound filled with carbon black N234 was better than that of carbon black PROPEL® E8 and MH168S; Carbon black MH168S has the best reinforcement performance, carbon black PROPEL® E8 is centered; The Akron abrasion performance of carbon black N234 filled rubber

compound is optimal; Carbon black PROPEL® E8 filling material has the lowest rolling resistance.

Key words: carbon black; natural rubber system formula; specific surface area; structural degree; strengthening performance; wear performance

(R-03)



NAMI 推出生物基热转印材料，可替代传统 TPU 热转印油墨树脂

NAMI launches bio based heat transfer material, which can replace traditional TPU heat transfer ink resin

在服装行业中，热塑性聚氨酯（TPU）一直是热转印油墨树脂的主要选择。这种材料通过高温高压将图案转印到布料上，具备优良的弹性和耐用性，使转印图案能持久牢固地附着在衣物表面。然而，TPU 作为石油衍生物会消耗不可再生资源，不符合现今对环保及可持续发展的要求。

业界一直在寻求可替代 TPU 的环保材料，并致力开发生物基弹性体材料作为低碳选择。但这些替代品往往面临诸多技术挑战。例如其较高结晶度和较低的分子量，会导致成品的弹性较低且耐用性较差；而其固化温度通常在 150 °C 以上，也限制了其在工业应用中的广泛应用。

为了解决这些问题，纳米及先进材料研发院（NAMI）与业界合作开发了一种高生物基含量的环保材料，用以取代传统的热转印油墨树脂。这种新材料不仅能够满足热转印的性能要求，还具备多项优势。

良好的弹性和耐用性

NAMI 生物基热转印环保材料的原材料来自于如粟米和蓖麻等植物的发酵提取物，通过创新的分子设计和聚合过程，形成了具有无定形结构的高分子网络，赋予材料良好的弹性。此外，为了增强分子之间的相互作用，NAMI 还引入了锚定剂，从而确保材料的耐用性。

加工流程简单、节能

通过高效的交联剂的应用，这种新材料的固化温度大幅降低，即使在室温下仍可固化，这不仅与现有的 TPU 热转印加工流程相若，还能有效节约能源。

兼具良好触感与耐用性

NAMI 的生物基热转印弹性体触感媲美标准 TPU，可轻易快速印到服装上，并牢固地黏附在服装上。经实验证明，经过 50 次洗涤后也不会出现分层、裂开、褪色或收缩的问题。

低碳环保

NAMI 这种新材料的生物基含量超过 90%，在性能上可达到与标准 TPU 热转印油墨树脂相当的水平，能在服装业作为 TPU 的低碳替代品。

NAMI 的这种创新材料不仅在技术层面上取得重大突破，更透过减少对石油资源的依赖、降低生产过程的能源消耗，以及减少碳排放，开创了可持续发展服装业的新纪元。它不仅帮助企业实现环保目标，也满足了现代消费者对环保产品日益增长的需求

摘编自“PUWORLD”

(R-03)

