

不同品种炭黑在轮胎胎面胶中的应用研究

郭良博, 邵路, 王宏, 吕宏涛

(青岛黑猫炭黑科技有限责任公司, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究不同品种炭黑的理化性能及粒径特性, 并从粒径角度出发探讨不同品种炭黑对轮胎胎面胶性能的影响。结果表明: 炭黑粒径越大, 比表面积越小, 结构度越低; 随着炭黑粒径的增大, 胶料的门尼粘度降低, 交联密度减小, 硫化胶的耐磨性能降低, 生热减小; 小粒径炭黑N134、炭黑N234和炭黑N220在胶料中的分散性较好。

关键词: 炭黑; 粒径; 胎面胶; 分散性; 物理性能

中图分类号: TQ330.38⁺1

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2022)08-0392-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.08.0392



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑是橡胶工业用第二大原材料^[1], 主要应用于轮胎中。激烈的市场竞争使得炭黑行业发展进入了关键时期。深入的炭黑基础研究对开发炭黑新品种、促进其应用具有重要意义。炭黑对橡胶的补强作用是由炭黑特有的基本性质决定的, 炭黑粒径越小, 结构度越高, 其补强性能越好^[2-3]。粒径大小与炭黑的结构度、着色强度、表面活性等紧密相关, 国内外对炭黑粒径相关内容进行了大量研究^[4-7]。本工作研究不同品种炭黑的理化性能及粒径特性, 并从粒径角度出发探讨不同品种炭黑对轮胎胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、氧化锌和硬脂酸, 中昊黑元化工研究设计院有限公司提供; 炭黑N134、炭黑N234、炭黑N220、炭黑N375和炭黑N550, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 80, SBR 20, 炭黑(变品种) 50, 氧

作者简介: 郭良博(1988—), 男, 山东菏泽人, 青岛黑猫炭黑科技有限责任公司工程师, 硕士, 主要从事新型炭材料研发及其在高分子材料中的应用研究工作。

E-mail: qd_blackcatglb@163.com

化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1.5, 防老剂4020 1.5, 硫黄 1.2, 促进剂TBBS 1.4, 防焦剂CTP-100 0.2。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型1 L密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XKL-150型开炼机, 广东湛江机械制造集团公司产品; XLD-D400×400×2型平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品; DGAV型炭黑分散度仪、MV2000型门尼粘度仪、MDR Premier型硫化仪和2020-DC型拉力试验机, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7042-RE型回弹试验机、GT-RH-2000N型压缩生热机和GT-7012-A型阿克隆磨耗机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; Gemini VII 2390型全自动表面积分析仪, 美国Micromeritics公司产品; DBP-C型炭黑吸油计, 德国Brabender公司产品; BI-DCP型圆盘式离心沉降仪, 美国Brookhaven公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在1 L密炼机中进行, 混炼工艺为: 生胶→压压砣→炭黑→压压砣→小料→压压砣→排胶(≤150℃)→在开炼机上割刀2—3次, 下片, 停放。二段混炼在开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶→压压砣→硫黄

和促进剂→压压砣→排胶($\leq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$),在开炼机上割刀1次→打三角包6遍→割刀2—3次→下片,停放。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1) 粒径。采用圆盘式离心沉降仪进行测试。称取一定量样品,加入乙醇并在粉碎机中超声处理3 min,取出冷却至室温;在规定时间内加入定量的曲拉通溶液(非离子型表面活性剂);取上层分散液置于圆盘式离心沉降仪中进行测试。

(2) 分散度。使用炭黑分散度仪进行测试。

(3) 胶料其他各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化性能

吸油值表征炭黑一次结构与二次结构的总和,压缩吸油值表征炭黑的一次结构。炭黑一次结构较坚固^[8-10],其在橡胶混炼过程中不易被破坏。炭黑从形貌可分为原生粒子、聚集体和附聚体。炭黑原生粒子粒径一般为 $10\sim 100\text{ nm}$,聚集体粒径即炭黑粒径一般为 $50\sim 500\text{ nm}$,附聚体粒径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上。

不同品种炭黑的理化性能如表1所示。

表1 不同品种炭黑的理化性能

项 目	炭黑品种				
	N134	N234	N220	N375	N550
吸油值 $\times 10^5/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	125.8	122.6	115.8	112.2	120.5
压缩吸油值 $\times 10^5/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	101.2	101.3	98.5	95.1	85.7
吸碘值 $/(g\cdot\text{kg}^{-1})$	141.0	118.5	119.2	91.3	42.8
BET比表面积 $\times 10^{-3}/(\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	138.6	117.8	112.4	93.9	34.7
中位粒径/ μm	0.055	0.062	0.069	0.078	0.157
平均粒径/ μm	0.058	0.067	0.074	0.082	0.165
粒径分布宽度因数	0.910	0.956	0.949	0.878	1.043

从表1可以看出,随着炭黑粒径的增大,比表面积减小,吸油值和压缩吸油值总体呈减小趋势,说明结构度逐渐降低。粒径分布宽度因数是表征炭黑分散性的重要参数,炭黑N375的粒径分布宽度因数最小,说明其分散性更差。

2.2 门尼粘度和硫化特性

不同品种炭黑混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表2所示。

表2 不同品种炭黑混炼胶的门尼粘度和硫化特性

项 目	炭黑品种				
	N134	N234	N220	N375	N550
门尼粘度[ML (1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]	61	58	59	51	47
硫化仪数据(150 $^{\circ}\text{C}$)					
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	17.63	17.10	17.01	15.80	14.91
t_{st}/min	2.99	3.69	4.26	4.90	6.96
t_{90}/min	14.60	12.39	13.32	12.63	14.50

从表2可以看出:炭黑N134胶料的门尼粘度较大,说明其加工能耗较大,加工性能较差,而炭黑N550胶料的门尼粘度较小,这从炭黑粒径及结构度大小可以得到解释,一般来说,粒径小、结构度高的炭黑在胶料中分散更困难;随着炭黑粒径的增大,胶料的焦烧时间逐渐延长,结合试验变量考虑,炭黑粒径是影响胶料焦烧时间的重要因素;炭黑N134胶料的 t_{90} 较长,交联密度较大,这是由于炭黑N134粒径较小,补强性能较好;炭黑N550胶料的 t_{90} 偏长,这与炭黑N550的分散性有关。

2.3 物理性能

不同品种炭黑硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 不同品种炭黑硫化胶的物理性能

项 目	炭黑品种				
	N134	N234	N220	N375	N550
300%定伸应力/MPa	17.9	17.1	16.5	16.5	15.2
拉伸强度/MPa	27.2	27.0	26.2	25.2	21.6
拉伸伸长率/%	497	460	462	482	435
撕裂强度 $/(kN\cdot m^{-1})$	119	118	101	114	55
回弹值(23 $^{\circ}\text{C}$)/%	33.5	35.1	34.7	40.8	51.0
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	39.4	35.7	36.9	32.7	23.3
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.157	0.176	0.162	0.215	0.353

从表3可以看出,炭黑N134胶料的拉伸强度和撕裂强度较大,阿克隆磨耗量较小,说明耐磨性能较好,压缩疲劳温升较高,这与炭黑N134粒径小、比表面积大、胶料交联密度大有关。炭黑粒径直接影响硫化胶的物理性能,在一定条件下炭黑粒径越小,硫化胶的强度越高,耐磨性能越好,轮胎的安全系数越高,使用寿命越长。

2.4 分散性

不同品种炭黑在胶料中的分散性测试结果分

别如表4和图1所示。

表4 不同品种炭黑在胶料中的分散性

项 目	炭黑品种				
	N134	N234	N220	N375	N550
分散系数/%	97.8	96.6	95.8	92.9	87.2
白区面积/%	2.4	4.7	7.1	7.3	12.2
分散等级 X 值	6.3	5.2	5.3	4.9	3.7

炭黑在胶料中的分散性与其粒径关系密切,炭黑粒径小,有利于提高胶料的拉伸性能^[11-12]。炭黑以聚集体形式存在于胶料体系中,从表4和图1可知:炭黑N134的分散系数较大,白区面积较小,分散等级较高;大粒径炭黑N375和N550出现明显团聚,说明其分散性较差,这与常规认知并不一致,即大粒径炭黑的分散性并没有在本工作

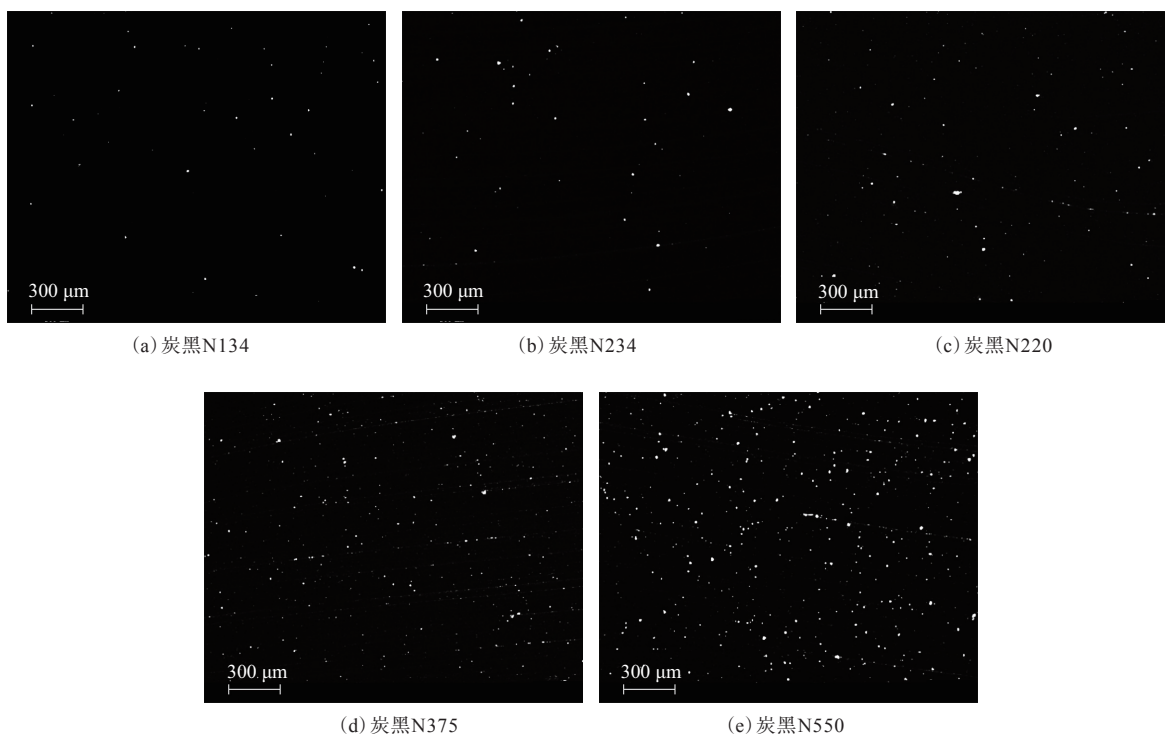


图1 不同品种炭黑在胶料中的分散性照片

配方中体现出优势,分析认为:一是胎面胶采用2段混炼工艺,小粒径炭黑在混炼中得到了充分分散;二是在混炼过程中粒径较大炭黑的少量粒子团聚,尺寸更大,易被仪器捕捉识别。这为进一步研究炭黑粒径大小与分散性的关系提供了重要参考。

3 结论

(1) 炭黑的粒径越大,总体上比表面积越小,结构度越低。

(2) 随着炭黑粒径的增大,胶料的门尼粘度降低,交联密度减小,硫化胶的强度和耐磨性能降低,生热减小。

(3) 在本工作选用的分散性测试方法下,小粒

径炭黑N134、炭黑N234和炭黑N220在胶料中的分散性较好。

参考文献:

- [1] 张立群. 橡胶纳米复合材料 基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 342.
- [2] 吴美红, 杨先慧. 用圆盘式离心沉降仪进行炭黑聚集体尺寸及分布测试研究[C]. 中国炭黑展望会论文集. 北京: 中国化工学会, 2010: 208-212.
- [3] 李历军, 郑涛, 刘伟, 等. 炭黑差异性对胎面性能影响的研究[J]. 中国橡胶, 2017, 33(19): 46-48.
- [4] 张翠翠, 苍飞飞, 邹滔, 等. 硫化胶中炭黑品种的粒径分布鉴别方法[J]. 橡胶科技, 2015, 13(12): 43-47.
- [5] 张红梅. 氮吸附法测定炭黑比表面积的方法研究[J]. 贵州化工, 2012, 37(5): 34-36.
- [6] 陈剑. NOVA2000e多点氮吸附仪在炭黑比表面积测定中的应用[J].

- 中国化工装备, 2005 (z1): 296-299.
- [7] 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.
- [8] CHOUNG S, UM W, KIM M, et al. Uptake mechanism for iodine species to black carbon[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (18): 10349-10355.
- [9] 陈建, 金永中. 炭黑结构与活性研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [10] WANG M J, WOLFF S, DONNET J B. Filler-elastomer interactions. Part III. carbon-black-surface energies and interactions with elastomer analogs[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64 (5): 714-736.
- [11] 解希铭, 王丽静, 王雷雷. 不同炭黑对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (2): 97-103.
- 收稿日期: 2022-03-21

Application of Different Kinds of Carbon Black in Tire Tread Compound

GUO Liangbo, SHAO Lu, WANG Hong, LYU Hongtao

(Qingdao Black Cat Carbon Black Technology Co., Ltd., Qingdao 266042, China)

Abstract: The physicochemical properties and particle size characteristics of different kinds of carbon black were studied, and the influence of different kinds of carbon black on the properties of tire tread compound was discussed from the perspective of particle size. The results showed that, the larger the particle size of carbon black, the smaller the specific surface area and the lower the structure degree. As the particle size of carbon black increased, the Mooney viscosity of the rubber compound was reduced, the crosslinking density decreased, the wear resistance of the vulcanizate was reduced, and the heat build-up decreased. The dispersibility of the carbon black with small particle size, such as carbon black N134, N234 and N220, in the rubber compound was better than that of the carbon black having large particle size, such as carbon black N375 and N550.

Key words: carbon black; particle size; tread compound; dispersibility; physical property

两大炭黑公司产品价格上调

全球知名炭黑供应商卡博特公司和欧励隆工程炭公司均宣布自2022年8月1日起上调炭黑产品价格。

卡博特公司将提高其补强材料业务部在北美销售的所有炭黑产品的价格, 调价幅度为每吨200~400美元, 具体视产品和包装类型而定。卡博特公司表示, 北美地区轮胎和工业橡胶制品产量增大, 此次涨价有助于解决成本大幅增长的问题, 公司正在对制造网络进行重大投资, 以提高设备的可靠性, 使其即便在开工率较高的情况下也能满足强劲的客户需求。此外, 由于投资环保项目必须满足美国环境保护局对空气排放的控制要

求, 相关生产成本有所上升, 因此从8月1日起还将上调在北美销售的所有炭黑产品的原料附加费。由于油价不寻常上涨和借贷成本增大, 北美地区订单的付款期限定为短于30天。

卡博特公司称: “此次价格调整势在必行, 反映了北美炼油行业的持续变化。”

欧励隆工程炭公司宣布, 将提高在欧洲和美洲生产的所有橡胶用炭黑产品的价格, 上调幅度为20%, 另外, 鉴于原料成本有所增加, 付款条件需降低至可接受的营运资本水平。产品价格上调反映了制造成本、环保控制投资和运营成本的增长, 以及企业为确保可靠供应而进行的持续投资。

(朱永康)

欢迎关注微信公众号“橡胶工业传媒”

免费在线阅读最新6期电子刊