

# 多相炭黑G10在半钢轮胎胎面胶中的应用

张庆斌<sup>1</sup>, 安鲁<sup>2</sup>, 富有斌<sup>3</sup>, 邵路<sup>2</sup>, 王宏<sup>1</sup>

(1. 青岛黑猫新材料研究院有限公司, 山东 青岛 266426; 2. 青岛黑猫炭黑科技有限责任公司, 山东 青岛 266042; 3. 北京化工大学 材料科学与工程学院/先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

**摘要:** 研究多相炭黑G10在半钢轮胎胎面胶中的应用, 并与炭黑补强胎面胶和炭黑/白炭黑并用补强胎面胶(绿色配方)进行性能对比。结果表明: 多相炭黑G10补强胎面胶加工性能优于炭黑补强胎面胶和炭黑/白炭黑并用补强胎面胶, 具有更低的门尼粘度和更快的硫化速度; 多相炭黑G10补强胎面胶的基本物理性能与炭黑/白炭黑并用补强胎面胶相当, 但弹性和耐磨性能更为优异, 且压缩疲劳温升更低; 多相炭黑G10补强胎面胶的损耗因子低温下较高、高温下较低, 可提高轮胎的抗冰滑和抗湿滑性能, 降低滚动阻力。

**关键词:** 多相炭黑; 半钢轮胎; 胎面胶; 加工性能; 抗湿滑性能; 滚动阻力

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>1/<sup>+</sup>3; TQ336.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2022)06-0342-05

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.06.0342



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着轮胎行业的迅猛发展, 对轮胎性能的要求也越来越高, 高耐磨、低滚动阻力、抗湿滑这3项主要性能指标是轮胎行业共同追求的目标。如何整体提高3项性能, 打破“魔鬼三角”是所有科研工作者努力的目标<sup>[1-2]</sup>。炭黑作为轮胎中除橡胶外用量最大的原材料, 提升其品质与性能是突破轮胎性能桎梏的重要途径。

轮胎标签法的正式提出以及绿色轮胎的兴起, 对轮胎提出了环保、节能、安全的要求, 橡胶填料越来越多样化, 绿色轮胎概念的提出者米其林通过在轮胎配方中加入白炭黑, 降低了轮胎滚动阻力, 进而降低了汽车油耗, 实现了绿色环保<sup>[3]</sup>。王梦蛟<sup>[4]</sup>提出了双相填料的概念, 与单独的炭黑或白炭黑相比, 双相填料具有明显优势, 可以提高胶料的物理性能、动态力学性能和耐热老化性能等<sup>[5]</sup>。卡博特公司开发生产的CSDPF系列炭黑<sup>[6]</sup>, 在生产过程中喷入含有机硅的化合物, 通过缺氧燃烧使二氧化硅(即白炭黑)沉积在炭黑颗粒表面, 制得炭黑和白炭黑双相填料, 但该制备方法实施困难且成本偏高, 目前试验阶段大多采用液

相法复合。段咏欣<sup>[7]</sup>采用水相法制备炭黑/白炭黑双相填料, 将炭黑配制成一定浓度的浆液, 在一定温度和pH值下, 滴加水玻璃, 通过陈化、离心沉降和洗涤干燥得到双相填料。李颀等<sup>[8]</sup>通过凝胶-相容复合法制备炭黑/白炭黑双相填料, 该方法以硅酸钠溶液、炭黑N330、表面活性剂为主要原料, 通过缩合、沉积制得产品。陈巧<sup>[9]</sup>运用原位生成-共沉法制备炭黑/白炭黑双相填料, 以炭黑N330、硅溶胶、表面处理剂制备炭黑/硅溶胶悬浮液, 再与稀释的天然胶乳混合, 加入絮凝剂, 处理后得到炭黑/白炭黑双相填料。青岛黑猫炭黑科技有限责任公司自主研发设计, 采用炭黑N234和白炭黑6165MP与改性剂在干法条件下制备多相炭黑G10, 应用于轮胎胎面胶中具有高耐磨、低滞后的特性, 并能降低混炼能耗。

本工作将多相炭黑G10用于半钢轮胎胎面胶中, 并与炭黑N234补强胎面胶和炭黑N234/白炭黑6165MP并用补强胎面胶(绿色配方)进行性能对比, 验证其性能。

## 1 实验

### 1.1 原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号SSBR3830, 日

**作者简介:** 张庆斌(1995—), 男, 吉林延边人, 青岛黑猫新材料研究院有限公司助理工程师, 硕士, 主要从事新品种炭黑的研发以及炭黑在橡胶中的应用研究。

**E-mail:** 342146365@qq.com

本旭化成株式会社产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号BR9000, 中国石油吉林石化公司产品; 多相炭黑G10、炭黑N234和白炭黑6165MP, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 偶联剂Si69, 上海麒祥化工科技有限公司产品; 其他原材料均为市售工业级产品。

## 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

组 分	配 方 编 号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
炭黑N234	0	73.68	39.68
多相炭黑G10	73.68	0	0
白炭黑6165MP	0	0	34
偶联剂Si69	2.9	0	3.4
促进剂DPG	0.8	0	0.8
总计	227.83	224.13	228.33

注: 配方其余组分及用量为SSBR 112.75, BR 20, 芳烃油 V500 5, 氧化锌 2.3, 硬脂酸 1.8, 防老剂RD 0.8, 微晶蜡 1.5, 酚醛树脂SL1801 2, 硫黄 2.3, 促进剂TBBS 2。

## 1.3 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑实验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; S(X)-160A型两辊开炼机, 广东湛江机械厂产品; XLD-D400×400×2型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪、MV2000型门尼粘度计和2020-DC型橡胶拉力试验机, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机和GT-RH-2000N型压缩疲劳试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; EXP-500N型动态热机械分析(DMA)仪, 德国耐驰公司产品; S-4800型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品; 2000CM-300型透射电子显微镜(TEM), 荷兰飞利浦公司产品。

## 1.4 试样制备

采用XSM-500型橡塑实验密炼机按照两段工艺进行混炼, 一段混炼工艺为: 生胶→炭黑、白炭黑或多相炭黑→除硫化体系外的助剂组分→≤155℃排胶→开炼机打5遍三角包→下片, 停放8 h以上; 二段混炼工艺为: 一段混炼胶→硫化体系→≤115℃排胶→开炼机打5遍三角包→下片, 停放2 h以上。

胶料在XLD-D400×400×2型平板硫化机上硫化, 硫化条件为160℃×20 min。

## 1.5 性能测试

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 理化性质

多相炭黑G10的理化性质如表2所示, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值测定炭黑的结构度, 压缩邻苯二甲酸二丁酯(CDBP)吸油值测定炭黑一次结构的结构度。

项 目	实测值	指标
氮吸附比表面积×10 <sup>-3</sup> /(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )		
总比表面积(NSA)	101	105±7
外比表面积(STSA)	97	100±7
吸油值×10 <sup>5</sup> /(m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )		
DBP	135	130±7
CDBP	92	90±7
加热减量(125℃)/%	0.45	≤2.0
灰分质量分数(825℃)/%	39	≤40
500 μm筛余物×10 <sup>-6</sup>	0	≤0
45 μm筛余物×10 <sup>-6</sup>	17	≤50

从表2可以看出, 多相炭黑G10的理化性质指标介于炭黑N200系列与N300系列之间, 其实测DBP吸油值高达135×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>, CDBP吸油值为92×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>, 是一款高结构度炭黑, 具有较多的链枝状结构, 可以与橡胶形成更多的结合胶, 这是多相炭黑G10补强性能较好的原因。此外, 较低的比表面积保证了多相炭黑G10具有较好的低滞后性能。多相炭黑G10的灰分含量较高是因为其中含有的白炭黑不可燃烧导致的残留。

### 2.2 加工性能

#### 2.2.1 Payne效应

混炼胶的储能模量( $G'$ )随应变( $\epsilon$ )的变化曲线如图1所示。

从图1可以看出: 采用炭黑的2<sup>#</sup>配方混炼胶的 $G'$ 最高, 表明其填料网络化程度较高, 具有较高的Payne效应; 与2<sup>#</sup>配方混炼胶相比, 采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方混炼胶的 $G'$ 出现大幅下降, 说明加入白炭黑后填料网络化程度下降; 采用多相炭黑G10的1<sup>#</sup>配方混炼胶的 $G'$ 与3<sup>#</sup>配方混炼胶

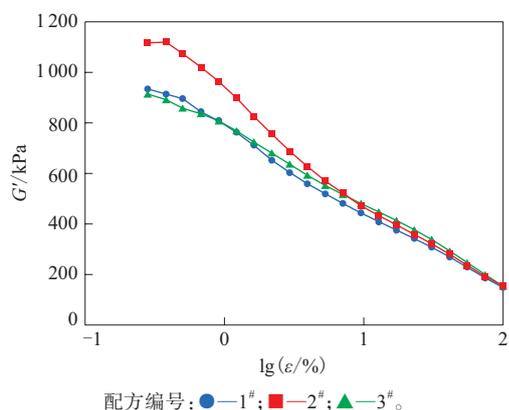


图1 混炼胶的  $G'$  随  $\varepsilon$  的变化曲线

相当。

### 2.2.2 门尼粘度

1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100℃]分别为74.2, 78.5和86.1。可以看出:与采用炭黑的2<sup>#</sup>配方混炼胶相比,采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方混炼胶的门尼粘度由于白炭黑特性而有所增大;虽然多相炭黑G10中也含有部分白炭黑,但相对1<sup>#</sup>配方混炼胶的门尼粘度却有所降低,究其原因多相炭黑G10胶料中填料之间相互作用较小,与橡胶基体的结合性更强,这说明多相炭黑G10具有较好的加工性能。

### 2.2.3 硫化特性

混炼胶的硫化特性(160℃)如表3所示。

表3 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
$t_{s1}/\text{min}$	1.74	2.69	1.68
$t_{90}/\text{min}$	8.98	9.72	12.99
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.63	2.87	3.14
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	19.51	20.72	21.97
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.88	17.85	18.83

从表3可以看出:由于白炭黑的迟延硫化特性,采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方混炼胶的 $t_{90}$ 大幅延长;多相炭黑G10中虽然也含有白炭黑,但其表面羟基与炭黑和改性剂相结合,对于促进剂的吸附效果大幅降低,因此采用多相炭黑G10的1<sup>#</sup>配方混炼胶的 $t_{90}$ 与采用炭黑的2<sup>#</sup>配方混炼胶相当。综合来看,多相炭黑G10消除了白炭黑迟延硫化的负面影响,极大地提高了硫化速度。

## 2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
密度/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1.159	1.147	1.166
邵尔A型硬度/度	66	67	69
100%定伸应力/MPa	3.31	3.10	3.52
300%定伸应力/MPa	14.07	16.33	14.47
拉伸强度/MPa	20.56	20.24	20.56
拉断伸长率/%	425	358	399
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	49	47	52
回弹值			
23℃	32.3	30.0	31.8
60℃	60.2	53.2	58.2
阿克隆磨耗量/ $\text{cm}^3$	0.1947	0.1871	0.2014

从表4可以看出:与采用炭黑的2<sup>#</sup>配方硫化胶相比,采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方硫化胶的硬度、撕裂强度、回弹值和阿克隆磨耗量略有增大,300%定伸应力略有减小;与3<sup>#</sup>配方硫化胶相比,采用多相炭黑G10的1<sup>#</sup>配方硫化胶的物理性能相当,回弹值增大,阿克隆磨耗量减小。

## 2.4 动态力学性能

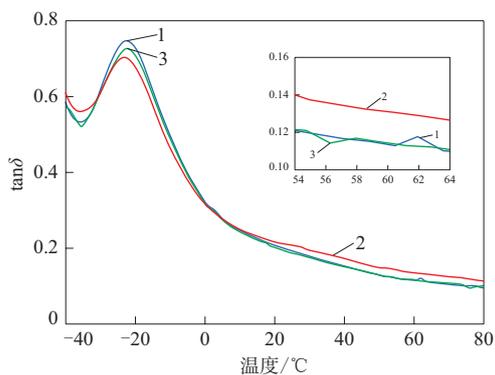
### 2.4.1 压缩生热性能

1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方硫化胶的压缩疲劳温升分别为31.0, 37.7和32.1℃。可以看出,采用炭黑的2<sup>#</sup>配方硫化胶的压缩疲劳温升最大,其次是采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方硫化胶,采用多相炭黑G10的1<sup>#</sup>配方硫化胶的压缩疲劳温升最小。填料网络化程度降低会使填料之间的摩擦减少,从而降低生热,多相炭黑G10具有炭黑和白炭黑双相填料粒子,在生热性能方面表现优异。

### 2.4.2 DMA

硫化胶的损耗因子( $\tan\delta$ )随温度的变化曲线如图2所示,相应参数如表5所示。

-20℃时的 $\tan\delta$ 反映胶料的抗冰滑性能,0℃时的 $\tan\delta$ 反映胶料的抗湿滑性能,其值越大越好;60℃时的 $\tan\delta$ 表征滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低<sup>[10]</sup>。从图2和表5可以看出:多相炭黑G10硫化胶的 $\tan\delta$ 在-20和0℃下最大,说明其具有良好的抗冰滑和抗湿滑性能;在60℃下略低于采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方硫化胶,远低于采用炭黑的2<sup>#</sup>



配方编号: 1—1<sup>#</sup>; 2—2<sup>#</sup>; 3—3<sup>#</sup>。

图2 硫化胶的 $\tan \delta$ 随温度的变化曲线

表5 硫化胶的 $\tan \delta$

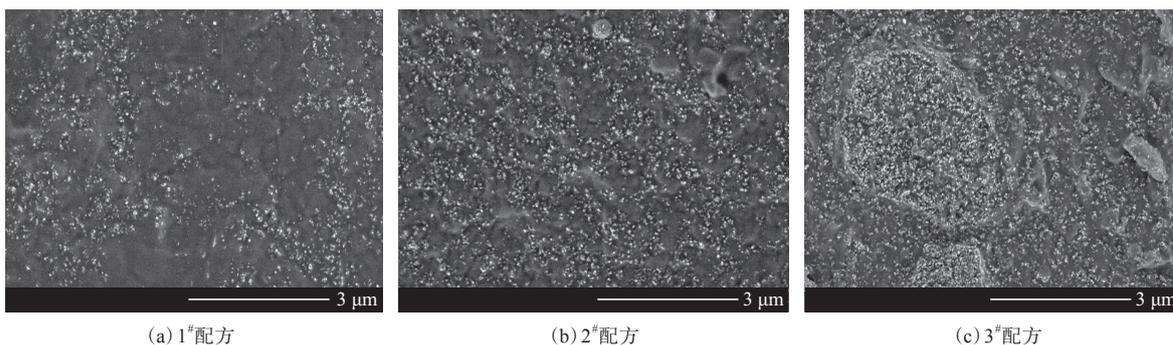
温度/°C	配方编号		
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
-20	0.730 070	0.686 297	0.707 089
0	0.318 538	0.312 087	0.312 884
60	0.115 173	0.136 010	0.117 640

配方硫化胶,说明其低滞后性能更为优异,应用于轮胎可降低滚动阻力。

## 2.5 微观形貌

### 2.5.1 SEM分析

硫化胶的SEM照片如图3所示,图中黑色基体为橡胶,白色为填料或未分散助剂。



(a) 1<sup>#</sup>配方

(b) 2<sup>#</sup>配方

(c) 3<sup>#</sup>配方

图3 硫化胶的SEM照片

从图3可以看出,采用多相炭黑G10的1<sup>#</sup>配方和采用炭黑的2<sup>#</sup>配方硫化胶的填料分散性较好,采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方硫化胶中有大块的团聚体,填料分散性较差。1<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方硫化胶的填料构成接近,但多相炭黑G10采用预分散技术,使其中的白炭黑可以很好地分散于橡胶中,分散性明显优于单纯的炭黑/白炭黑并用。

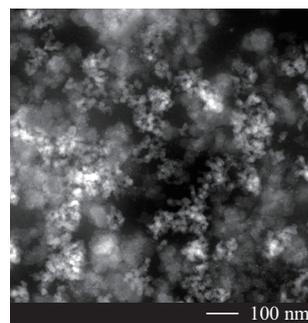
### 2.5.2 TEM分析

硫化胶的TEM照片如图4所示,图中黑色区域为橡胶,亮色区域为白炭黑,灰暗区域为炭黑。

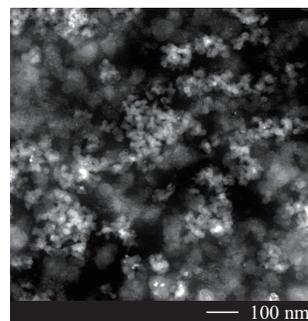
从图4可以看出:采用多相炭黑G10的1<sup>#</sup>配方硫化胶中炭黑和白炭黑结合在一起,同时又与橡胶结合;采用炭黑/白炭黑并用的3<sup>#</sup>配方硫化胶中炭黑和白炭黑分别与橡胶结合,而两者之间无结合。由此可见,多相炭黑G10既能保持补强性能又能保持低滞后性能。

## 3 结论

(1) 多相炭黑G10补强胶料具有更低的门尼粘



(a) 1<sup>#</sup>配方



(b) 3<sup>#</sup>配方

图4 硫化胶的TEM照片

度和更快的硫化速度,加工性能良好,优于炭黑补强胶料和炭黑/白炭黑并用补强胶料;其Payne效应与炭黑/白炭黑并用补强胶料相当,填料网络化程度不高。

(2)采用多相炭黑G10的硫化胶的基本物理性能与采用炭黑/白炭黑的硫化胶相当,但弹性和耐磨性能更为优异,且压缩疲劳温升更低。

(3)采用多相炭黑G10的硫化胶-20和0℃下的 $\tan\delta$ 较高,60℃下的 $\tan\delta$ 较低,可提高轮胎的抗冰滑和抗湿滑性能,降低滚动阻力。

(4)多相炭黑G10在胶料中具有良好的分散性,其白炭黑与炭黑粒子间结合紧密,填料粒子与橡胶基体间的相容性和结合性较好。

#### 参考文献:

- [1] 王先宁,廖发根,胡善军. 间苯二甲酰肼在绿色轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2021,68(5):344-350.
- [2] 张瑞,郑龙,许宗超,等. 氧化石墨烯对绿色轮胎胎面胶用复合材料结构与性能的影响[J]. 橡胶工业,2021,68(11):827-831.

- [3] 李清江,冯文颖,谭晓东,等. 聚丙烯/纳米二氧化硅复合材料性能的研究[J]. 塑料科技,2020,48(1):90-93.
- [4] 王梦蛟. 炭黑-白炭黑双相填料的研究[J]. 吴秀兰,译. 轮胎工业,1999,19(5):24-33.
- [5] 谭苏芸,罗少伶,辜其隆,等. 双相填料在橡胶中的应用研究进展[J]. 炭素技术,2019,38(3):11-14,50.
- [6] WANG M J, LU S X. Carbon-silica dual-phase filler, a new-generation reinforcing agent for rubber. Part VI. Time-temperature superposition of dynamic properties of carbon-silica-dual-phase-filler-filled vulcanizates[J]. Journal of Polymer Science (part A) : Polymer Physics,2000,38(9):1240-1249.
- [7] 段咏欣. 纳米填料增强的共混型集成胶结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2002.
- [8] 李硕,赵素合,焦海全,等. 炭黑-SiO<sub>2</sub>双相纳米填料的制备、结构及其填充溶聚丁苯橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2006,29(6):454-457.
- [9] 陈巧. 原位生成-共沉法天然橡胶/(炭黑-二氧化硅)复合材料的制备、结构与性能[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [10] HALASA A F, GROSS B B, HSU W L. Multiple glass transition terpolymers of isoprene, butadiene and styrene[J]. Rubber Chemistry & Technology,2010,83(4):380-390.

收稿日期:2022-01-31

## Application of Multiphase Carbon Black G10 in Tread Compound of Steel-belted Tire

ZHANG Qingbin<sup>1</sup>, AN Lu<sup>2</sup>, FU Youbin<sup>3</sup>, SHAO Lu<sup>2</sup>, WANG Hong<sup>1</sup>

(1. Qingdao Black Cat New Material Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266426, China; 2. Qingdao Black Cat Carbon Black Technology Co., Ltd, Qingdao 266042, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The application of multiphase carbon black G10 in the tread compound of steel-belted tire was studied, and the property was compared with carbon black reinforced tread compound and carbon black/silica reinforced tread compound (green formula). The results showed that the processability of multiphase carbon black G10 reinforced tread compound was better than that of carbon black reinforced tread compound and carbon black/silica reinforced tread compound, with lower Mooney viscosity and faster vulcanization rate. The basic physical properties of multiphase carbon black G10 reinforced tread compound were equivalent to those of carbon black/silica reinforced tread compound, but the elasticity and wear resistance were better, and the temperature rise of compression fatigue was lower. The loss factor of multiphase carbon black G10 reinforced tread compound was higher at low temperature and lower at high temperature, which could improve the ice skid resistance and wet skid resistance of the tire and reduce the rolling resistance.

**Key words:** multiphase carbon black; steel-belted tire; tread compound; processability; wet skid resistance; rolling resistance