

炭黑结合胶影响因素分析

张进进, 郑宁娟, 张慧, 张佳伟*, 李超, 刘晴晴, 李超凡
(风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要: 本文研究了影响炭黑结合胶含量的多种因素, 实验采用了甲苯和环己烷作为溶剂来提取和测量结合胶含量。分析了炭黑类型、溶剂种类、浸泡时间、混炼胶停放时间以及配合剂的存在对炭黑结合胶含量的影响。这些发现对于橡胶工业中炭黑作为补强填料的应用具有重要的理论和实践意义。

关键词: 炭黑结合胶; 溶剂; 炭黑结构度; 浸泡时间; 停放时间

引用论文: 张进进, 郑宁娟, 张慧. 等炭黑结合胶影响因素分析 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(6):47-51.

中图分类号: TQ330.381

文章编号: 1009-797X(2026)06-0047-05

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.06.011

炭黑结合胶是指炭黑或其他填充剂与橡胶混炼时, 炭黑的颗粒表面与橡胶分子链之间产生强烈的物理吸附和化学作用, 炭黑表面形成一层黏合胶。黏合胶性质极其稳定且不易被良好的橡胶溶剂萃取破坏, 该黏合橡胶对橡胶基体有增强作用, 这层黏合橡胶就是炭黑结合胶^[1-3]。

根据结合胶理论^[4], 结合胶包括三个组成部分, 第一部分是一层紧密结合的橡胶, 其中橡胶在剪切力或者热能作用下, 与炭黑经过一定时间的相互作用在炭黑表面吸附, 呈玻璃态, 流动性低; 第二层是一层松散结合的橡胶, 其中部分橡胶链与紧密结合的橡胶发生物理相互作用, 橡胶链具有有限的空间尺度流动性, 可通过溶剂萃取提取; 第三层是未结合的橡胶, 可以通过良好的橡胶溶剂从炭黑填充的橡胶化合物中去除。

为了提高橡胶的机械性能, 工业上通常在橡胶中加入补强填料, 如炭黑、白炭黑、改性高岭土等^[5-8]。其中炭黑是最为常见的补强填料^[9-11], 炭黑的补强机制被归因于其粒径、结构度和表面官能团等。近年来, 研究者发现炭黑结合胶含量与炭黑的补强性能有密切的关系。炭黑结合胶的含量常作为炭黑补强性能的指标。

本工作主要研究了甲苯与环己烷、浸泡时间及混炼胶停放时间对炭黑结合胶的影响, 确定了实际试验方法的关键因素。

1 实验部分

1.1 原材料

天然胶, 牌号 STR20; N115 炭黑, 卡博特(中国)投资有限公司; N234 炭黑, 卡博特(中国)投资有限公司; N330 炭黑, 焦作龙星化工有限责任公司; N660 炭黑, 韩城黑猫炭黑有限责任公司; 硬脂酸、氧化锌、促进剂 TBBS 与硫磺为市售常规产品。

甲苯分析纯 (AR), 天津市富宇精细化工有限公司; 环己烷分析纯 (AR) 为市售产品。

1.2 配方

1.2.1 不含配合剂配方 (用量 / phr)

天然胶 100, 炭黑 (N115、N234、N330、N660) 变量 (30, 50, 70) 份。

1.2.2 含配合剂配方 (用量 / 份)

天然胶 100, 炭黑 (N115、N234、N330、N660) 变量 (30, 50, 70)、硬脂酸 1、ZnO 3、TBBS 0.8、硫磺 1.5。

备注: 不含配合剂配方与含配合剂配方中的 N234 为卡博特生产。

1.3 主要设备与仪器

密炼机 BR1.6 L, 英国法雷尔公司; 开炼机 XK-160 型, 广东湛江机械厂; 真空烘箱 DZF-6050, 上

作者简介: 张进进 (1992-), 女, 硕士研究生, 化学分析工程师, 主要负责橡胶行业测试方法的开发与应用工作。

* 为通讯作者

海慧泰。

1.4 试样的制备

(1) 混炼：将配好的天然橡胶、炭黑加入到密炼机中，密炼程序为第1步加入天然橡胶，转速70 r/min，时间30 s；第2步加入炭黑，转速70 r/min，时间30 s；第3步，上顶栓保持5 s后下降，下降后转速70 r/min，时间30 s；第4步，上顶栓保持5 s后下降，下降后转速70 r/min，时间30 s后，排胶。

密炼好后，需要加配合剂的，在开炼机上加好配合剂，出片备用。不需要加配合剂，密炼好后，开炼时间与手法与加配合剂的一致，开炼好后出片备用。

(2) 炭黑结合胶样品的制备：将混炼胶剪成2 mm²碎块，称取试样0.5 g（精确至0.1 mg），于已恒重的200目铜网中。

方法一：将制备好的样品分别在100 mL 甲苯中浸泡3天，每2天换一次溶剂，第3天取出，在60℃真空烘箱中干燥至恒重。

方法二：将制备好的样品分别在100 mL 环己烷中浸泡7天，每2天换一次溶剂，7天取出，在60℃真空烘箱中干燥至恒重。

干燥后残留在铜网中的不被溶剂溶解的部分，即为炭黑结合胶。

1.5 炭黑结合胶含量的测试

将不含有配合剂与含有配合剂的配方制备成的混炼胶停放10天，保证橡胶与炭黑的结合相对比较稳定后，分别用方法一与方法二进行实验，其结合胶计算公式分别为：

方法一： m_0 为浸泡前混炼胶中橡胶的质量， m_1 和 m_2 分别为浸泡前后混炼胶加筛网的质量。

$$BRC(\%) = \{[m_0 - (m_1 - m_2)] / m_0\} \times 100\%$$

方法二： m_3 为干燥后铜网和胶料质量， m_2 为铜网质量， m_1 为混炼胶的质量， α 为填料的质量分数； β 为橡胶的质量分数。

$$BRC(\%) = [m_3 - m_2 - m_1\alpha] / m_1\beta \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对不同配方炭黑结合胶的影响

在样品制备过程中，70份的N234的含配合剂的配方，由于其炭黑份数多，N234的结构度高、粒径小，造成混炼胶硬度过大，不能包辊，无法在开炼机上加配合剂，所以此配方没有制样。

从图1~4可以看出，随着炭黑含量增加，结合胶含量增加；相同炭黑份数下测试的结合胶含量排序：N234 > N115 > N330 > N660。由于N234炭黑结构度高，比表面积大，活性基团多，在混炼的过程中与橡胶大分子之间的接触面积大，混炼过程中会有大量的橡胶分子链被吸附在炭黑颗粒表面，进而生成大量的结合胶。

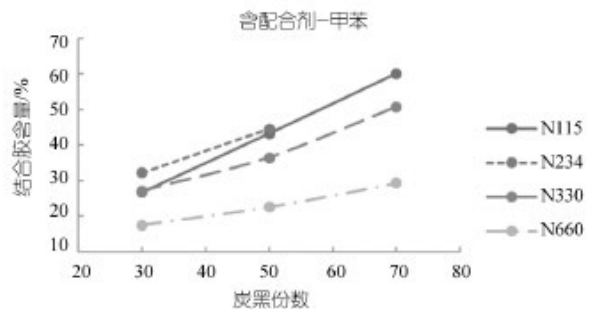


图1 含配合剂配方 - 溶剂甲苯

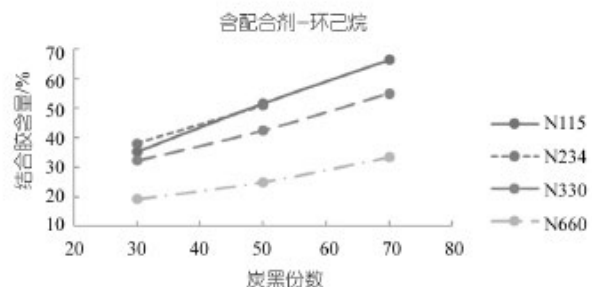


图2 不含配合剂配方 - 溶剂甲苯

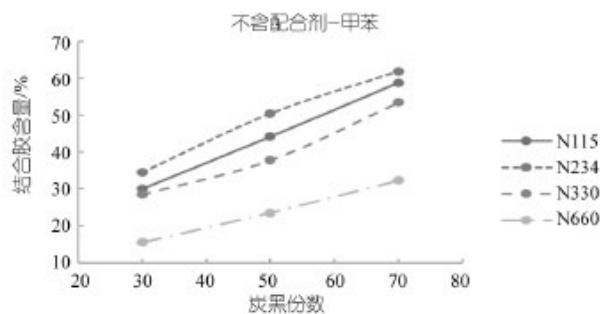


图3 含配合剂配方 - 溶剂环己烷

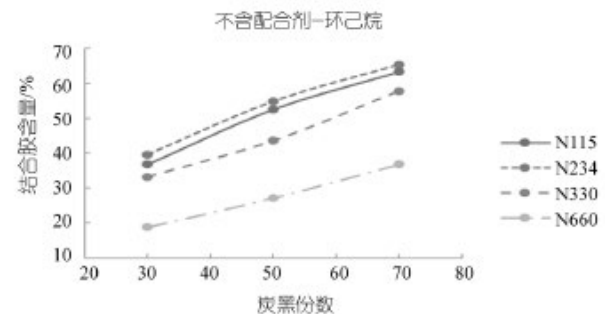


图4 不含配合剂配方 - 溶剂环己烷

在炭黑份数 30 份时,可以看出, N234 的结合胶含量比 N115 的高, N115 与 N330 的结合胶含量比较接近,说明炭黑结构度高对结合胶的生成有很大的作用。

随着炭黑份数增加,不同炭黑生成的结合胶的增量明显拉开,结构度越高、粒径越小,其生成的结合胶增量越大。图 3~4 中,炭黑从 30~50 份、50~70 份,两个阶段, N234 与 N115 生成的结合胶的增速变缓, N330 生成结合胶的增速明显增加, N660 的斜率变化不大,接近线性分布; N234 与 N115 生成的结合胶的增速变缓说明,在炭黑份数过高时,虽然结合胶含量增加,但是炭黑颗粒由于团聚,实际与橡胶接触的炭黑与总炭黑量的占比是减小的;而 N330 生成结合胶的增速明显增加,是由于 N330 的粒径较大,结构度较高,团聚较 N234 与 N115 的少,与橡胶接触面积大造成。

2.2 炭黑类型一定时,不同溶剂浸泡对炭黑结合胶含量的影响

当炭黑类型一定时,对不含配合剂与含有配合剂,用方法一、方法二进行实验,实验数据分析见图 5~8,可以看出:

(1) 使用甲苯溶剂测试的结合胶含量低于环己烷溶剂测试的结合胶含量。甲苯浸泡 3 天,环己烷浸泡 7 天,但甲苯的结合胶含量仍低于环己烷的结合胶含量,说明橡胶在甲苯中的溶解性比在环己烷中的溶解性要好。

(2) 含配合剂的结合胶含量低于不含配合剂结合胶含量。这可能是由于炭黑对配合剂(硫磺、硬脂酸、促进剂和氧化锌)的吸附,造成炭黑与橡胶分子的接触面减小,炭黑粒子与橡胶分子的作用力减小所致。

2.3 不同浸泡时间对炭黑结合胶含量的影响

分别用不含配合剂与含配合剂 N330-50、N660-50 用甲苯分别浸泡 1~7 天,研究不同浸泡时间对炭黑结合胶的影响。

由图 9~10 可知,甲苯浸泡 4 天及以上炭黑结合胶含量趋于平稳,说明浸泡 4 天及以上,除结合胶之外的橡胶分子基本溶解完全。可认为浸泡 4 天及以上的测试的结合胶含量为实际的含量。

2.4 混炼胶停放时间验证

橡胶与炭黑在形成炭黑结合胶的过程是一个动态过程,为验证混炼胶对停放时间的影响,我们选择第 1、3、5、7、9、11、13 天进行炭黑结合胶含量测试。样

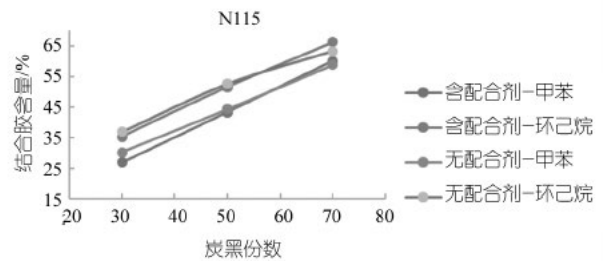


图 5 N115 炭黑对结合胶含量的影响

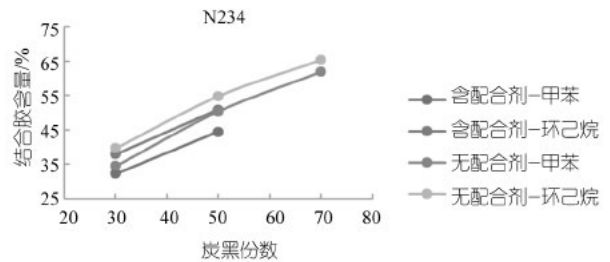


图 6 N234 炭黑对结合胶含量的影响

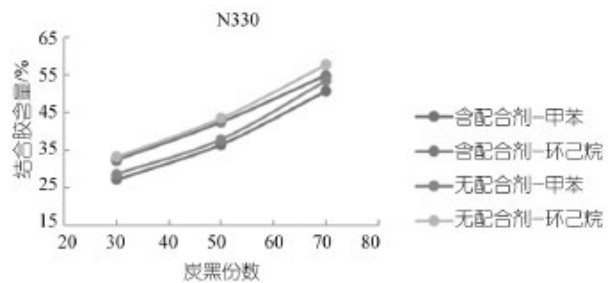


图 7 N330 炭黑对结合胶含量的影响

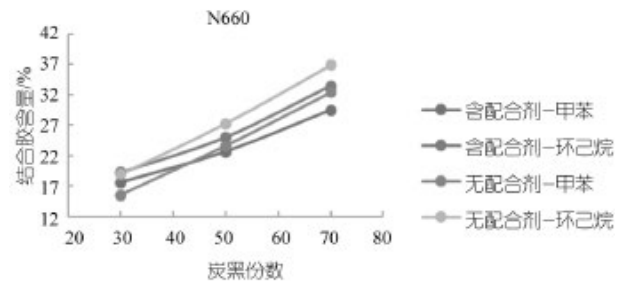


图 8 N660 炭黑对结合胶含量的影响

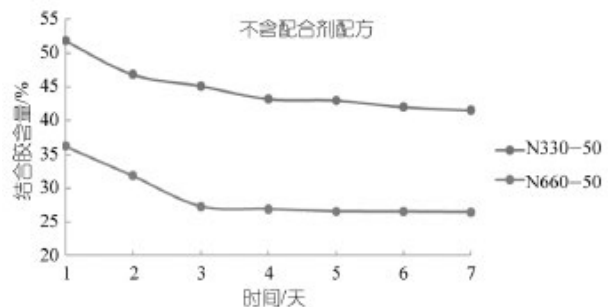


图 9 不同浸泡时间对结合胶的影响(不含配合剂)

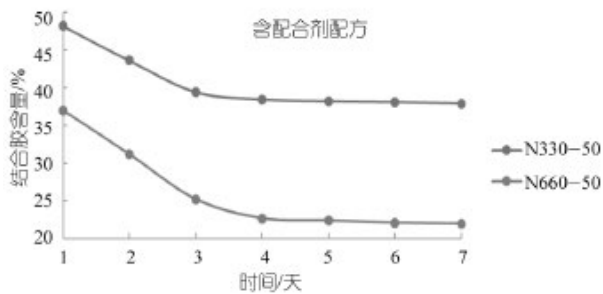


图 10 不同浸泡时间对结合胶的影响 (含配合剂)

品的制备按照 GB/T 3780.18—1998 炭黑在天然橡胶中配方及鉴定方法实施。实验结果如图 11 所示,从图中可以看出,炭黑结合胶含量 3~7 天相对平稳,7 天后上升,7 天以上时间过长,3 天前变化大。考虑到时间问题,选择混炼胶停放 3 天为最佳停放时间。

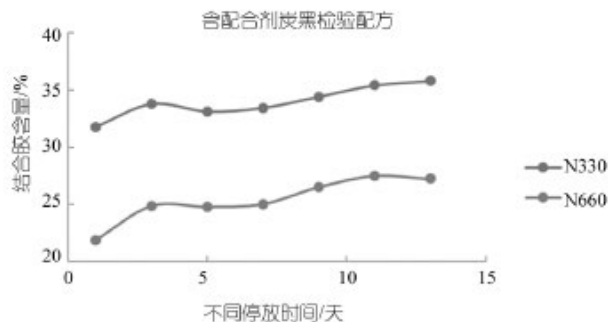


图 11 不同停放时间对含配合剂炭黑检验配方结合胶的影响

3 结论

- (1) 炭黑的结构度越高,粒径越小,分散越好,生成的结合胶越多。
- (2) 甲苯对天然橡胶的溶解性优于环己烷,使用甲苯溶剂可缩短测试时间,测试的结合胶更接近实际

含量。

(3) 加入配合剂会降低炭黑与橡胶的作用力,减少结合胶的生成。

(4) 使用甲苯作为溶剂时,测试浸泡时间建议定为 4 天。此时与炭黑作用力较小的橡胶基本溶解完全,剩余的为炭黑与橡胶紧密结合的结合胶。

(5) 结合胶随停放时间的增加呈现先增加、再降低、再升高的趋势,在评价不同配方的结合胶时,需要根据自己的情况去固定测试时间进行对比。

参考文献:

- [1] 刘莎.N 系列炭黑与热裂解炭黑在天然橡胶中结合胶的性能研究 [D]. 四川轻化工大学, 2020.
- [2] 谢然. 加工工艺对混炼胶中炭黑的聚集和分散研究 [D]. 青岛科技大学, 2014.
- [3] 解佳楠. 新型填料与炭黑、白炭黑的杂化改性及在橡胶中的应用 [D]. 青岛科技大学, 2019.
- [4] Wang A C, Weng S H. Developing the polymer abrasive gels in AFM process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007,1(4):1-5.
- [5] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响 [J]. 轮胎工业, 2000,21(11):670-677.
- [6] 王榆, 刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2019,66(2):106-110.
- [7] Feng Z, Zhong J, Guan W, et al. Three-dimensional direct visualization of silica dispersion in polymer-based composites. [J]. The Analyst, 2018, (9).
- [8] 张庆斌, 王宇轩, 林炼, 等. 煤系高岭土的干法改性及其填充丁苯橡胶的性能 [J]. 橡胶工业, 2021(01):38-43.
- [9] 范涛. 新型负载型增塑剂的制备及在轮胎胎面胶中的应用研究 [D]. 北京化工大学, 2022.
- [10] 黄伟, 杨凯, 等. 橡胶补强填料中煤研石活化改性的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2022(01):166-174.
- [11] 关兵峰, 魏海捷, 等. 炭黑填充橡胶补强机理的研究进展 [J]. 特种橡胶制品, 2010(02):59-64.

Analysis of influencing factors on carbon black bound rubber

Zhang Jinjin, Zheng Ningjuan, Zhang Hui, Zhang Jiawei*, Li Chao, Liu Qingqing, Li Chaofan

(Aeolus Tire Co. LTD., Jiaozuo 454003, Henan, China)

Abstract: This article investigates various factors affecting the bound rubber content of carbon black. The experiment utilizes toluene and cyclohexane as solvents to extract and measure the bound rubber content. The study analyzes the impact of carbon black type, solvent type, soaking time, rubber compound storage time, and the presence of compounding agents on the bound rubber content of carbon black. These findings hold significant theoretical and practical implications for the application of carbon black as a reinforcing filler

in the rubber industry.

Key words: carbon black bound rubber; solvent; carbon black structure degree; soaking time; aging time

(R-03)

倍耐力与华勤集团同步增资，济宁倍耐力轮胎注册资本增至 29 亿元

Pirelli and Huaqin Group have simultaneously increased their capital contributions, resulting in the registered capital of Jining Pirelli Tire increasing to 2.9 billion yuan

近日，位于济宁兖州的倍耐力轮胎有限公司（简称“倍耐力轮胎”）完成 4.2 亿元增资，注册资本由 24.71 亿元增至 28.91 亿元。泰山财经记者注意到，倍耐力轮胎为意大利轮胎巨头倍耐力集团在中国的第一家工厂，去年 10 月倍耐力还对外表示，正打算对济宁另一家轮胎工厂神州工厂进行增资。

倍耐力轮胎成立于 2005 年，位于济宁市兖州区华勤工业园，由意大利倍耐力集团与山东华勤橡胶工业集团有限公司（简称“华勤集团”）合资组建，是倍耐力在中国的第一家工厂。

工商信息显示，此次增资系双方同比例增资，PIRELLI CHINA TYRE N.V 认缴出资额由 22.24 亿元增至 26.02 亿元，持股 90%，华勤集团控股子公司兖州瑞远橡塑有限公司（简称“瑞远橡塑”）认缴出资额由 2.47 亿元增至 2.89 亿元，持股 10%，公司法定代表人及董事长均为牛宜顺。

倍耐力轮胎成立后，倍耐力在华产能持续提升。2018 年 8 月，双方再度携手，签约“神州智能制造轿车轮胎项目”，成立济宁神州轮胎有限公司，兖州市银河电力有限公司持股 51%，Pirelli Tyre S.P.A 持股 49%，主要生产高端轮胎、高性能新能源汽车轮胎。

值得一提的是，去年 10 月，倍耐力在济宁生产基地举行在华工业布局 20 周年庆典，倍耐力集团首席执行官安德烈亚·卡萨卢奇在庆典上表示，计划继续在华投资，以深化其在高端轮胎及未来出行技术领域的领导地位。有接近倍耐力的人士在接受经济观察报记者采访时表示，倍耐力正打算增资，以提升其在神州工厂的股权。

据公开报道，目前，倍耐力在山东拥有两座工厂，在河南焦作有一座工厂，共计拥有 1 500 万条乘用车轮胎产能及 200 万条摩托车轮胎产能，超 5 000 名员工。

华勤集团创建于 1989 年，是以高端橡胶产业为主导，涉及电力、新能源、金属制品、地产开发、资本运营、医药健康等领域的国际化、多元化、创新型企业集团，其轮胎板块主要有倍耐力轮胎、通力轮胎、神州轮胎 3 家公司。

摘编自“泰山财经”

(R-03)

