

• 研究论文 •

低滞后高耐磨炭黑的制备及其填充胶料的性能

余本祎^{1*} 程佳怡¹ 景明辉² 闵瀚宇³

(¹南昌职业大学工程技术学院 南昌 330500)

(²广州海印新材料研究发展有限公司 广州 510000)

(³大连理工大学未来技术学院 大连 116000)

摘要: 炭黑作为橡胶工业中不可或缺的补强剂,其滞后特性与耐磨性能间的制约关系,是突破新能源汽车轮胎性能瓶颈的关键难点。本研究协同调控炭黑本征结构的关键参数,创新性建立炭黑平衡结构设计模型,制备低滞后高耐磨炭黑 RX001 并填充胶料,性能检测结果表明 RX001 有效实现了低生热与高耐磨性能的协同提升,在绿色配方中表现尤为突出, RX001 的 60 °C $\tan\delta$ 值较国外竞品 E7 降低 8.7%,较 N234 降低 10%; DIN 磨耗量较 N234 降低 21.7%,较国外竞品 E7 降低 15.3%,阿克隆磨耗体积分别较 N234、E7 降低 25.0% 和 33.3%。RX001 表面具有丰富的微晶结构与粗糙拓扑形貌,显著增强了炭黑-橡胶界面结合相互作用,从而实现低生热与高耐磨性能的协同提升。

关键词: 炭黑; 低滞后; 高耐磨; 橡胶; 平衡结构设计

Preparation and Rubber Compound Performance of Low Hysteresis High Abrasion Carbon Black

YU Ben-yi^{1*}, CHENG Jia-yi¹, JING Ming-hui², MIN Han-yu³

(¹School of Engineering and Technology, Nanchang Vocational University, Nanchang 330500)

(²Guangzhou Haiyin Advanced Materials R&D Co., Ltd., Guangzhou 510000)

(³School of Future Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116000)

Abstract: Carbon black serves as an irreplaceable reinforcing filler in the rubber industry. The trade-off between its hysteretic behavior and abrasion resistance represents a critical bottleneck limiting the performance of new energy vehicle (NEV) tires. In this work, we synergistically tuned the key parameters of carbon black's intrinsic structure and innovatively developed a theoretical framework for the balanced structural design of carbon black. A low-hysteresis, high-abrasion carbon black (denoted as RX001) was synthesized and incorporated into rubber compounds. Performance characterization results demonstrate that RX001 enables the synergistic enhancement of low heat buildup and high abrasion resistance, with exceptional performance in sustainable formulations: the 60 °C $\tan\delta$ (a proxy for hysteresis) of RX001 is 8.7% lower than that of the commercial foreign benchmark E7 and 10% lower than that of N234; the DIN abrasion loss is reduced by 21.7% (versus N234) and 15.3% (versus E7); the Akron abrasion volume is decreased by 25.0% (versus N234) and 33.3% (versus E7), respectively. RX001 features abundant microcrystalline structures and a rough topological morphology, which remarkably strengthens the interfacial bonding interaction between carbon black and rubber, thus achieving the synergistic enhancement of low heat build-up and high abrasion resistance properties.

Keywords: Carbon black; Low hysteresis; High abrasion; Rubber; Balanced structural design

2026-01-11 收稿, 2026-03-02 录用, 2026-04-28 网络出版

* 通信联系人: 余本祎, E-mail: yubenyi@ustc.edu

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.016

引用: 余本祎, 程佳怡, 景明辉, 闵瀚宇. 低滞后高耐磨炭黑的制备及其填充胶料的性能. 高分子通报, 2026, 39(6), 987–996.

Citation: Yu, B. Y.; Cheng, J. Y.; Jing, M. H.; Min, H. Y. Preparation and rubber compound performance of low hysteresis high abrasion carbon black. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(6), 987–996.

炭黑(carbon black, CB)作为橡胶工业中最重要的补强填料之一, 主要作用包括增强材料的机械性能、改善导电性和提高耐磨性等。英国人莫特在1912年研究证实炭黑对橡胶具有补强作用, 推动轮胎使用里程从补强前的几千公里跃升至6万公里以上^[1], 添加炭黑还可以提高橡胶的热导率, 改善散热性能, 降低滞后^[2]。随着“双碳”经济的推进和新能源汽车的快速发展, 协同解决炭黑的补强效应与动态滞后损失成为当前国内外轮胎材料科学的重要研究方向。

炭黑填充橡胶轮胎在高速运动过程中因为迟滞作用生成大量热量, 形成热积累, 进而加速橡胶轮胎热老化过程, 从而使其耐磨性降低^[3]。近年来, 研究者们通过对炭黑进行表面改性、复配技术和工艺优化等手段试图突破性能制约^[4,5]。邓硕等^[6]采用硅烷偶联剂对炭黑表面进行改性, 显著提高界面结合强度, 使耐磨性提升30%以上, 改善炭黑在橡胶中的分散性, 减少团聚现象, 从而降低滞后损失; 周耀成等^[7]进行多尺度结构调控, 借鉴生物炭蜂窝状结构理念, 实现多层次结构协同, 使顺丁橡胶(BR)阻燃与导热性能提升; Rizuan等^[8]提出将低结构与高结构炭黑复配结合使用, 在天然橡胶(NR)和丁苯橡胶(SBR)中可显著降低滞后, 从而降低了阻尼值和滚动阻力。

目前的解决方案仍存在一定的局限性: 复配填料体系虽能在一定程度上改善性能平衡, 但填料间相界面相容性差的问题严重制约了其应用效果^[9]; 传统表面改性方法难以同时满足橡胶材料在动态与静态工况下的性能需求^[10]; 传统制备工艺依赖经验化参数调整, 难以实现结构参数的精准控制, 低滞后与高耐磨的平衡难题导致高性能炭黑产品长期依赖进口。

从炭黑本征结构出发, 平衡性能矛盾的根源在于炭黑结构参数与橡胶性能的关联未被充分解析和精准调控, 通过调控 D_a (吸油值)、 S_{CTAB} (吸附比表面积)、 D_c (压缩吸油值)及 I_t (着色强度)等关键参数, 制备出低滞后高耐磨炭黑RX001, 结合填充胶料的力学性能、动态滞后性能及微观结构

分析, 分析炭黑RX001物性参数与国内外竞品的差异。

1 炭黑平衡结构模型设计

性能制约关系的本质在于橡胶-炭黑填料界面相互作用的失衡。破解这一矛盾的关键在于对炭黑关键参数的协同调控, 实现其宏观性能的最佳平衡。

栗原正树等^[11]通过关联聚集投影直径(D_p)与形状系数(f_s), 为炭黑的性能平衡提供了理论启示。本研究新增吸油值(D_a)与着色强度(I_t)参数, 从原理端对炭黑的指标进行优化设计和工艺改进, 通过调控吸油值(D_a)、吸附比表面积(S_{CTAB})、压缩吸油值(D_c)及着色强度(I_t), 构建炭黑高结构平衡模型(carbon black high-structure equilibrium, CHS), 实现多维度平衡, 以达到2种性能的协同优化效果。

基于此, 鉴于炭黑 D_a 增加时, 炭黑聚集体扩展的 D_p 增加, 当炭黑的 S_{CTAB} 增加时, 炭黑聚集体扩展的 D_p 减小这一关联特性^[12], 将 D_p 用炭黑实际生产的关键指标(D_a - S_{CTAB})替代, 该指标表达在扣除了由原生粒子尺寸的基础表面积影响后, 纯粹由聚集体三维结构所贡献的那部分结构特性; 将 f_s 类比为炭黑聚集体宽度, 通过 I_t 来表征, 引入 D_c 作为评估炭黑与橡胶混料结合程度好坏的参数, 进一步完善对炭黑在橡胶复合材料中性能评估的实际生产参数体系。

整合关键炭黑指标 D_a 、 S_{CTAB} 、 D_c 和 I_t , 建立低滞后高耐磨炭黑平衡结构模型, 提出炭黑平衡结构模型系数 C_{hs} , 表示为

$$C_{hs} = \frac{(D_a - S_{CTAB}) \times D_c}{I_t} \quad (1)$$

轮胎的综合性能与补强炭黑品种有关, 基于大量实际生产案例及行业调研的数据均显示, 炭黑多选用N300和N200系列^[13~16], 结合表1中橡胶用炭黑典型产品(N234、N339和N375)的特性指标, 并且通过经验性权重直接量化各结构参数对“滞后-耐磨平衡”的净贡献, 假设性能最优的

表1 炭黑 N234、N339 和 N375 特性指标

Table 1 Characteristics and specifications of carbon black N234, N339 and N375

项目名称	吸油值 (D_a)	压缩吸油值 (D_c)	吸附比表面积 (S_{CTAB})	着色强度 (I_t)
N234	[118,132]	[96,108]	[109,125]	[115,131]
N339	[113,127]	[93,105]	[86,98]	[103,119]
N375	[108,120]	[90,102]	[89,101]	[107,121]

C_{hs} 取值区间: D_a 为 [100,140], S_{CTAB} 为 [90,125], D_c 为 [90,115], I_t 为 [100,130]。

考虑特性指标间的相对影响及量纲差异^[17], 对参数 X 取值 (取值范围为 $[X_{min}, X_{max}]$):

$$X_{norm} = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (2)$$

设定参数进行线性归一化后: $D_{a,norm}$ 取值范围为 [0,1], $S_{CTAB,norm}$ 取值范围为 [0,1], $D_{c,norm}$ 取值范围为 [0,1], $I_{t,norm}$ 取值范围为 [0,1], 以消除量纲差异与数值范围偏差。基于滞后损失与表征填料-聚合物相互作用强弱的 S_{CTAB} 和 I_t 呈正相关, 而与表征结构持久性的 D_c 呈负相关^[18]。 D_a 对滞后的影响被 D_c 更精确地表征, 建立滞后损失函数 H , 其中 a, b, c, d 为待求系数, 仅反应相对权重, 即式 (3):

$$H = aS_{CTAB,norm} + I_{t,norm} - cD_{c,norm} + d \quad (3)$$

基于物理意义约束 $a, b, c \in (0, 2]$, 为将模型的基准性能锚定在合理的范围内, 约束系数 $d \in [0, 1]$, 使用 Python 的 deep 库采用遗传算法^[19] 运行, 典型最优系数组合为 $a \approx 0.8, b \approx 0.5, c \approx 1.2, d \approx 0.1$, 即对应的 H 函数为式 (4):

$$H = 0.8S_{CTAB,norm} + 0.5I_{t,norm} - 1.2D_{c,norm} + 0.1 \quad (4)$$

胶料的耐磨性依赖于炭黑的补强效应, 即其形成牢固填料网络和强界面结合的能力, 耐磨性与表征三维结构发达程度的 D_a 和 D_c 呈正相关; 而过高的 S_{CTAB} 可能导致分子链运动性过度受限, 建立耐磨指数函数 W , 即式 (5):

$$W = 0.9D_{a,norm} + 0.7D_{c,norm} - 0.5S_{CTAB,norm} - 0.2 \quad (5)$$

对滞后损失函数 H 和耐磨指数函数 W 分别归一化后, 加权求和得出综合性能函数, 其中, H_{min} 、 H_{max} 分别为滞后损失函数的最小值与最大值, W_{min} 、 W_{max} 分别为耐磨指数函数的最小值与最大值, 通过遍历参数空间获取全局极值 F , 即式 (6):

$$F = 0.5 \left(1 - \frac{H - H_{min}}{H_{max} - H_{min}} \right) + 0.5 \frac{W - W_{min}}{W_{max} - W_{min}} \quad (6)$$

采用蒙特卡洛模拟的方法^[20], 设定 10^5 样本量, 在所假设的参数范围内生成大量随机组合, 对 C_{hs} 与 F 进行最小二乘法线性回归拟合, 即式 (7)。如图 1 所示, 相关系数为 0.719, F 随 C_{hs} 的增大呈主导性的正向影响, 与 Amoako 等^[21] 观察到的“炭黑结构参数与橡胶动态力学性能的强关联性”形成呼应, 表明 CHS 炭黑平衡结构模型对低滞后—高耐磨综合性能具有正向驱动作用。

$$F = 0.009 \times C_{hs} + 0.155 \quad (7)$$

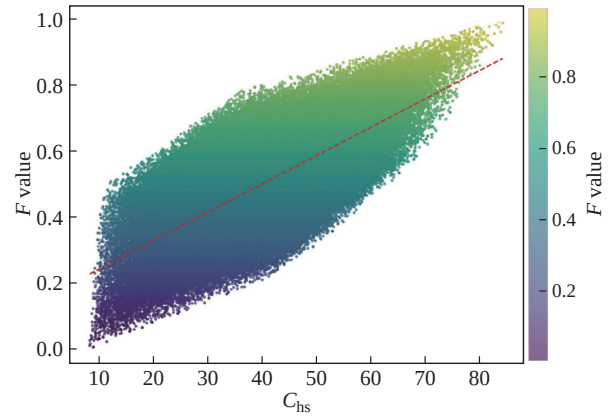


图1 综合性能 F 与炭黑平衡结构系数 C_{hs} 的分布及线性拟合关系

Figure 1 Distribution and linear fitting of comprehensive performance F versus carbon black high-structure equilibrium index C_{hs}

进一步统计分析, C_{hs} 的频率分布如图 2(a) 所示, C_{hs} 的频率分布呈单峰形态, 峰值集中在 40~50 区间附近; F 的频率分布如图 2(b) 所示, 同样呈单峰形态, 峰值集中在 0.4~0.6 区间, C_{hs} 峰值区间与 F 峰值区间高度重合, 故通过计算机理论推测 C_{hs} 的最优值处于 [40,50] 区间中, 炭黑的低滞后性能和高耐磨性能在理论层面达到最理想的平衡状态。

2 实验部分

为验证 CHS 炭黑平衡结构模型对于炭黑实际生产及应用的意义, 本实验同时选择一款补强性能及耐磨性能较好的硬质炭黑 N234、经过炭黑平衡结构设计后的炭黑 RX001 和竞品炭黑 E7 分别进行理化性能检测, 再将 3 种炭黑分别填充至国标、绿色配方的胶料中, 检测其动态力学性能、结合胶形态、耐磨性能、滞后性能等并进行对比。

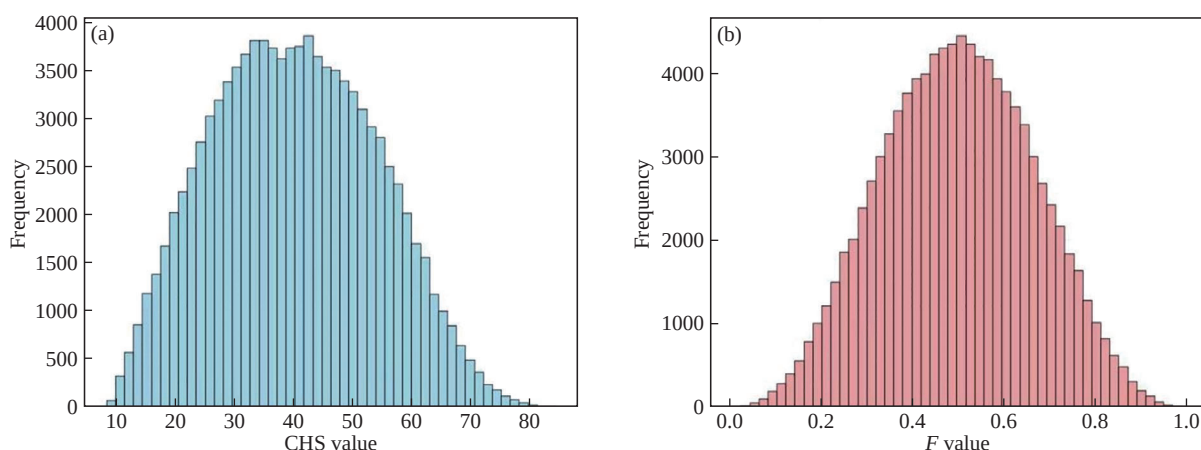


图2 C_{hs} 的频率分布(a)与 F 的频率分布 (b)

Figure 2 Frequency distribution of C_{hs} (a) and frequency distribution of F (b)

2.1 主要原料与仪器

炭黑 N234, 茂名环星新材料股份有限公司产品; 国外竞品炭黑 E7, 卡博特(中国)投资有限公司产品; NR, 中昊黑元化工设计院产品; BR, 浩普新材料科技股份有限公司产品; 防护蜡、增塑剂、防老剂、防焦剂、硫磺、氧化锌、硬脂酸、促进剂、硫化促进剂: 市售工业级原料。

Absorptiometer C 型自动吸油计, 德国 Brabender 公司产品; TBY-70 型炭黑压缩机, 中昊黑元化工研究设计院有限公司产品; Gemini VII 2390(a) 型比表面积分析仪, 麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司产品; 527 型炭黑着色强度计, 德国 Erichsen 公司产品; XK-160 型开炼机, 无锡市中凯橡塑机械有限公司产品; DMA242E 型动态热机械分析(DMA)仪, 德国耐驰仪器制造有限公司产品; MV-3000AU 型门尼黏度计和 GT-7012-D 型磨耗机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; UT-2080 型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; FEI-Talos F200S 型透射电子显微镜(TEM), 赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品; Dimension Icon 型原子力显微镜(AFM), 美国 Bruker(布鲁克)公司。

2.2 实验过程

2.2.1 炭黑 RX001 的制备

基于 CHS 炭黑平衡结构设计模型, 通过多工艺参数协同调控制备 RX001 炭黑, 明确 RX001 炭黑核心性能参数设计值: D_a 为 140, S_{CTAB} 为 90, D_c 为 110, I_t 为 110。制备过程如下: 精准选取芳烃组分纯净的天然气为原料, 替代传统燃料油以减少杂质干扰, 将天然气与原料油按 3:7 (质量比) 的设计比例分别通过双排原料油枪、采用二

次喷油技术喷入反应体系; 同步将喉管尺寸减窄至 550~600 mm 并调节风油比, 强化燃烧室温度控制, 使反应温度稳定在 1800~1900 °C、反应时间匹配至 10~100 ms 的最优区间; 待反应炉生成炭黑/尾气混合物后, 将其引入增设的重整反应器, 与天然气发生尾气重整及炭黑重整双重反应, 选择性侵蚀炭黑表面以优化拓扑结构; 最终经冷却、收集等工序, 确保理论设计指标的高效实现, 得到符合 C_{hs} 值 [40,50] 设计区间的 RX001 炭黑。

2.2.2 硫化胶试样制备

胶料国标配方(质量份数): NR100, 炭黑 50, 硬脂酸 3, 氧化锌 5, 促进剂 0.6, 硫磺 2.5; 胶料绿色配方(质量份数): NR300, BR100, 炭黑 200, 硬脂酸 8, 氧化锌 14, 防老剂 6, 防护蜡 4, 增塑剂 12, 硫化促进剂 3.2, 硫磺 6, 防焦剂 1.2。

将 NR、BR、炭黑及其他配合剂按照上述配比置于无锡市中凯橡塑机械有限公司生产的 XK-160 开放式双辊炼胶机上, 按 GB/T 3780.18—2017《炭黑在天然橡胶中的鉴定方法》中的开炼机混炼法—试验方法 A 制备混炼胶。再将混炼胶按 GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料配料、混炼和硫化设备及操作程序》在湖州宏侨橡胶机械有限公司生产的 XLB-D 型平板硫化机中热压成型, 其中热压条件为 151 °C×40 min, 制备成硫化胶样品。

2.3 分析与测试

按照 GB/T 3780 炭黑试验方法系列国家标准和 GB/T 10722—2014《炭黑总表面积和外表面积测定氮吸附法》进行测定炭黑的物性参数。

采用 DMA242E 型动态热机械分析(DMA)仪(德国耐驰仪器制造有限公司产品)进行动态力学

性能测试, 测试频率为 10 Hz, 振幅为 15 μm , 最大动态力为 1 N, 最大静态力为 0.01 N, 升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 -80~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 MV-3000AU 型门尼黏度计(高铁检测仪器东莞有限公司产品)按照 GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计进行测定第 1 部分: 门尼黏度的测定》进行测试门尼黏度。

采用 UT-2080 型拉力试验机(中国台湾优肯科技股份有限公司产品)按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试拉伸性能, 按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试撕裂强度。

采用 GT-7012-D 型磨耗机(高铁检测仪器有限公司产品)按照 SATRA TM 174—2016《耐磨性转鼓法》进行测试耐磨性能, 由式(8)计算试样的 DIN 磨耗量(取 3 个试样测试值的平均值); 采用 WAB-107 型阿克隆磨耗试验机(美国 Wabash 公司产品)按照 GB/T 1689-2014《硫化橡胶耐磨性能的测定》进行阿克隆磨耗测量。

$$D = \frac{\Delta m \times 200}{M\rho} \quad (8)$$

式中: D 为试样的 DIN 磨耗量, mm^3 ; Δm 为试样的磨耗质量, mg ; M 为标准胶的磨耗质量, mg ; ρ 为试样的密度, $\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$ 。

采用 FEI-Talos F200S 型透射电子显微镜(TEM)(赛默飞世尔科技中国有限公司产品)进行测试, 用水/乙醇为分散剂, 进行稀释, 超声 15 min 后进行制样测试 TEM。

采用 Dimension Icon 型原子力显微镜(AFM)(美国 Bruker 公司产品)进行结合胶检测分析。

3 结果与讨论

3.1 炭黑的物化参数

3 种炭黑物化参数对比见表 2。由表 2 可知, 炭黑 RX001 的吸油值高于国外竞品 E7, 接近理

论模型的最高值 $1.40 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, 较 N234 提升 12%, 较国外竞品 E7 提升 3.7%; 尽管吸附比表面积情况为 $\text{E7}=\text{N234}>\text{RX001}$, 但 RX001 的压缩吸油值情况与 E7 相当, 表明其聚集体结构在机械应力下仍能保持稳定。炭黑 RX001 满足 CHS 炭黑平衡结构设计模型, 高 D_a 值有助于构建更完善的填料网络以提升补强性能, 而较低的 S_{CTAB} 值可以减少分子链运动受限导致的滞后, 这一特性为后续开发“低滞后-高耐磨”平衡型橡胶复合材料提供理想的填料基体。

3.2 动态力学性能

炭黑 E7、N234 和 RX001 分别填充国标配方胶料的 DMA 曲线如图 3 所示, 分别填充绿色配方胶料的 DMA 曲线如图 4 所示。由图 3(a) 可知, -25 $^{\circ}\text{C}$ 之后的储能模量随着温度升高基本不变, 从图 4(a) 中表现 3 种炭黑分别填充国标配方胶料和绿色配方胶料的储能变化趋势相近, 在 -60 $^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量中, 均是 RX001 的储能模量最高; 从图 3(b) 中可以看出, 国标配方胶料低温时的损耗模量 E'' 大小为 $\text{E7}>\text{RX001}>\text{N234}$, 在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 时, RX001 和 E7、N234 的变化曲线分开得较为明显, 在 -25 $^{\circ}\text{C}$ 后三者的变化曲线又趋于相近, 而图 4(b) 的炭黑填充绿色配方胶料的损耗模量曲线相较图 3(b), 其 -60 $^{\circ}\text{C}$ 至 -40 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的储能模量变化幅度较大, 但未出现变化曲线分开的情况; 从图 3(c) 和图 4(c) 中可以看出, 不同炭黑的 $\tan\delta$ 转变峰值温度接近, 图 3(c) 中, N234 的峰值最大, E7 和 RX001 的峰值相近。图 4(c) 中, RX001 的峰值最大, N234 次之, E7 最小。

25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 主要反映胶料的静态黏性, 与抗湿滑性能关联性较弱, 故通过 0 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 表征胶料的抗湿滑性能, 其值与胶料的抗湿滑性能成正相关; 60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 表征胶料的滚动阻力, 其值与胶料的滚动阻力成正相关^[22~24]。结合表 3 可知, 差值在误差允许范围内, 不论是国标配方还是绿色配方, 3 种炭黑在 0 和 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 数值

表 2 炭黑 E7、N234、RX001 物化参数

Table 2 Physicochemical parameters of carbon black E7, N234 and RX001

样品名称	吸油值(D_a) ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$)	压缩吸油值(D_c) ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$)	吸附比表面积(S_{CTAB}) ($10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)	着色强度(I_t) (%)	吸碘值 (g/kg)	总表面积 ($10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)	外表面积 ($10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)
E7	1.35	1.10	117	115	128	122	115
N234	1.25	1.02	117	123	125	119	112
RX001	1.39	1.10	93	107	94	91	89

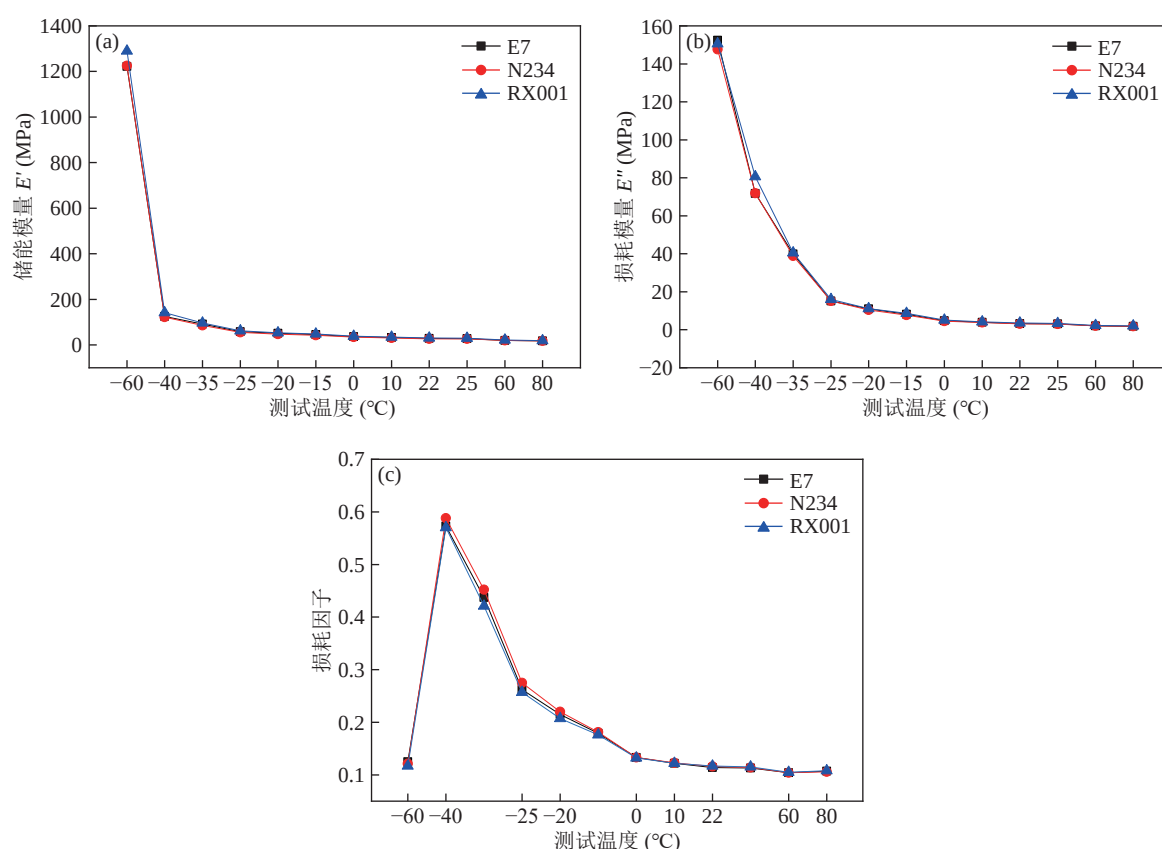


图3 不同炭黑填充国标配方胶料的DMA曲线:(a)储能模量 E' ; (b)损耗模量 E'' ; (c)损耗因子 $\tan\delta$

Figure 3 DMA curves of national standard formula rubber compounds filled with different carbon blacks: (a) storage modulus E' ; (b) loss modulus E'' ; (c) loss factor $\tan\delta$

非常接近,说明3种炭黑填充胶的抗湿滑性能相当;RX001填充的国标配方胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 大小与N234、E7填充胶接近,RX001填充的绿色配方胶料在60℃时的 $\tan\delta$ 值最小;在DMA60℃动态热机械分析方面,RX001在往复形变时的能量损耗较小^[25],表明CHS炭黑平衡结构模型有效降低了动态滞后,RX001滞后性能最佳。

综上所述,RX001在填充国标配方胶料时,维持了E7、N234相当的抗湿滑性能,动态力学性能表现接近;在填充绿色配方胶料时,RX001保持了优异的抗湿滑性能,在绿色配方中表现尤为突出,RX001的60℃ $\tan\delta$ 值较国外竞品E7降低8.7%,较N234降低10%;DIN磨耗量较N234降低21.7%,较国外竞品E7降低15.3%,阿克隆磨耗体积分别较N234、E7降低25.0%和33.3%,展现出优于N234和E7的低滞后动态力学性能。在实际胶料应用场景中,RX001具有更优的动态力学性能。

3.3 物理性能

由表4分析可知,3种炭黑产品在国标配方和

绿色配方2种胶料中的力学性能相近,从表中可以看出,3种炭黑填充胶的断裂伸长率、拉伸强度、100%定伸、300%定伸应力值等略有差异,主要表现在断裂伸长率和拉伸强度三者基本一致,定伸应力值上E7较RX001和N234稍高,但RX001在300%定伸的数值稍高,说明其抵抗变形的能力大,补强性能更好。

3.4 耐磨性能

通过检测DIN磨耗和阿克隆磨耗确定3种炭黑填充胶的耐磨性能,两者磨耗检测指标分别模拟了橡胶在实际应用中的典型磨损场景,DIN磨耗模拟滑动摩擦,对填料分散性和界面结合更敏感;阿克隆磨耗以模拟滚动摩擦为主,受橡胶弹性影响更大^[26,27],通过量化磨损程度,从不同维度反映材料的抗磨能力。由表5耐磨性能指标对比可知,国标配方中的DIN磨耗量表现为N234>E7>RX001,阿克隆磨耗体积表现为N234>RX001>E7,其中E7在阿克隆磨耗略优于RX001,主要是E7的表面积与着色强度均较高,

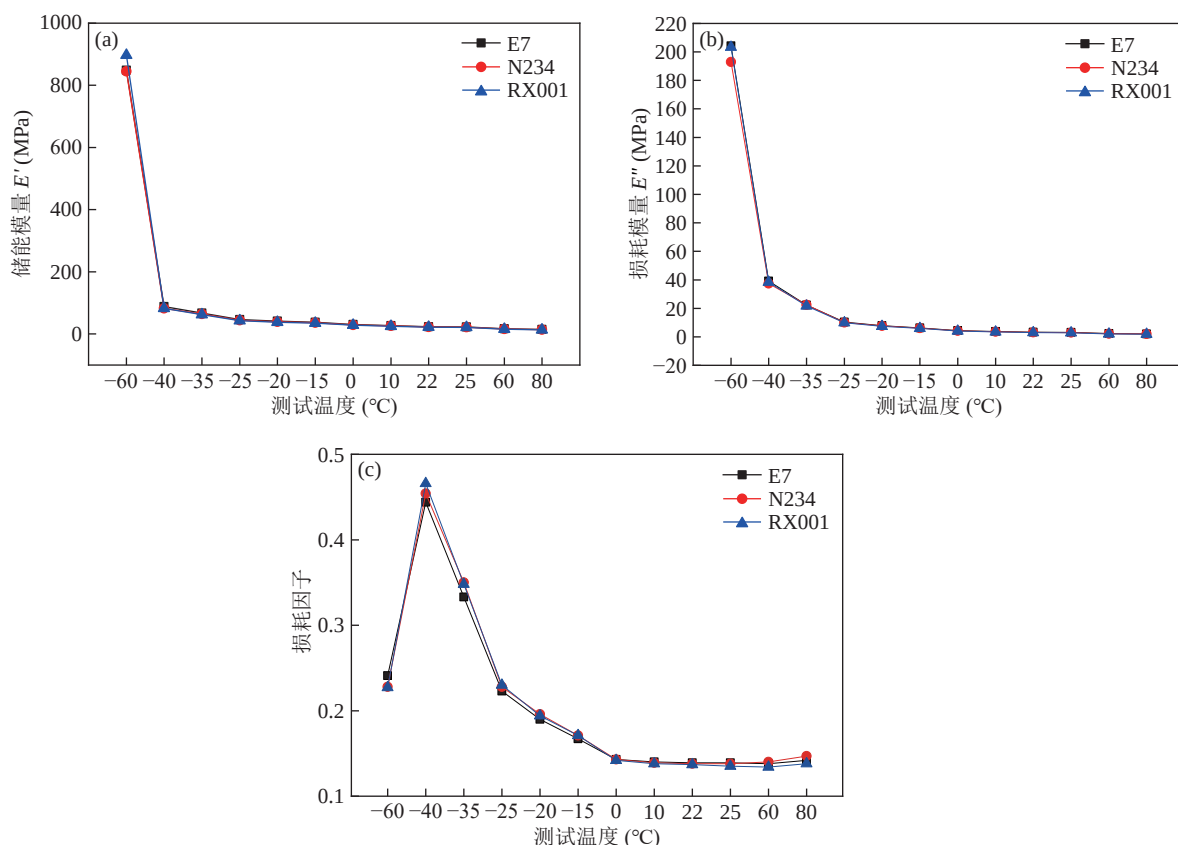


图4 不同炭黑填充绿色配方胶料的DMA曲线:(a)储能模量 E' ; (b)损耗模量 E'' ; (c)损耗因子 $\tan\delta$

Figure 4 DMA curves of green standard formula rubber compounds filled with different carbon blacks: (a) storage modulus E' ; (b) loss modulus E'' ; (c) loss factor $\tan\delta$

表3 炭黑E7、N234、RX001填充不同胶料的动态力学参数

Table 3 Dynamic mechanical parameters of different rubber compounds filled with E7, N234 and RX001

配方体系	炭黑型号	$\tan\delta$ (0 °C)	$\tan\delta$ (25 °C)	$\tan\delta$ (60 °C)
国标配方	E7	0.133	0.113	0.104
	N234	0.133	0.114	0.104
	RX001	0.126	0.105	0.097
绿色配方	E7	0.143	0.139	0.138
	N234	0.143	0.138	0.140
	RX001	0.141	0.132	0.126

对橡胶分子链运动的限制作用更强,使E7在国标配方单一NR基体中呈现更优的弹性回复率,减缓反复形变带来的疲劳磨损;绿色配方中DIN磨耗量表现为N234>E7>RX001,阿克隆磨耗体积表现为E7>N234>RX001, RX001两项磨耗指标均为最好,这表明满足平衡结构模型的RX001降低了橡胶往复形变时的能量损耗,从而避免因高温导致的材料加速磨损。BR本身具有耐磨、弹性好的特点,因此绿色配方中NR与BR并用,具有更高的强度和耐磨性能^[28,29]。RX001在2种配方中均

表4 炭黑E7、N234、RX001物理机械性能指标对比

Table 4 Comparison of physical and mechanical property indices of carbon black E7, N234 and RX001

配方体系	型号	门尼黏度(N·m)	拉断伸长率(%)	拉伸强度(MPa)	100%定伸(MPa)	300%定伸(MPa)
国标配方	E7	102	421	27.8	5.3	19.7
	N234	93	448	27.8	4.8	18.5
	RX001	91	374	26.1	5.9	21.2
绿色配方	E7	75	501	27.7	3.4	15.9
	N234	70	517	27.7	3.0	14.8
	RX001	69	486	27.3	3.5	15.9

表5 炭黑E7、N234、RX001填充胶料耐磨性能指标对比
Table 5 Comparison of wear resistance indices of rubber compounds filled with E7, N234 and RX001

配方体系	型号	DIN 磨耗(mm ³)	阿克隆磨耗(cm ³)
国标配方	E7	91.21	0.28
	N234	93.74	0.33
	RX001	89.35	0.32
绿色配方	E7	65.59	0.18
	N234	70.93	0.16
	RX001	55.52	0.12

具有较优水平,综合耐磨性能最优。绿色配方采用NR/BR并用体系,更有利于揭示炭黑表面与橡胶分子链间的相互作用,该体系与RX001的补强网络结合后抗磨损的能力更强。RX001的高结构特性能更好地支撑高填料体系的补强效果,在绿色配方胶料中展现最优的耐磨性能。

3.5 TEM 分析

炭黑E7、N234与RX001的TEM扫描图如图5所示,微观结构形态分析表明^[30],相较于N234, RX001和E7炭黑的粒子表面都嵌有尺寸不均的

微晶结构,表现为表面缺陷程度、凸起微晶结构数量明显较多,这些微晶体为反应生成的小聚集体,而RX001的微晶分布更均匀、晶型更规整,其表面微晶的嵌合密度更高,形成粗糙的拓扑结构,使得炭黑颗粒表面更为凹凸不平,从而形成更多的活性点,促进与橡胶分子链的机械互锁和化学键合,增加炭黑的表面活性,有利于橡胶与炭黑的界面结合,提升耐磨性能。

3.6 结合胶分析

结合胶是衡量炭黑与橡胶基体界面作用的关键指标,直接决定橡胶复合材料的性能表现,其分析是从微观界面层面解释宏观性能差异的关键手段。

图6为炭黑E7、N234和RX001填充橡胶的界面结合层AFM形貌图。图中可以看出,炭黑E7的界面结合区域较少,分散较为均匀,主要呈现少量大尺寸结合胶(约800 nm)和大量炭黑聚集体(40~100 nm),结合胶/炭黑聚集体的相对高度为73.28 nm,其炭黑聚集体与结合胶的表面起伏

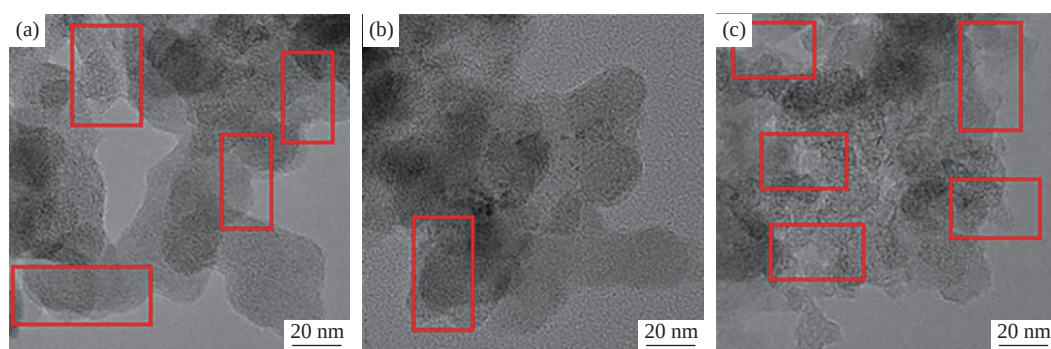


图5 炭黑E7 (a)、N234 (b)、RX001(c)的TEM扫描图

Figure 5 TEM images of carbon black E7 (a), N234 (b) and RX001 (c)

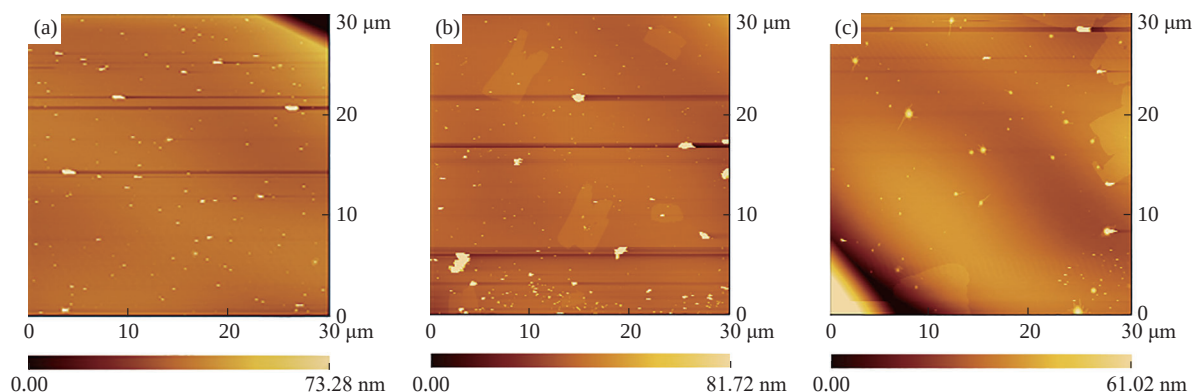


图6 炭黑E7 (a)、N234 (b)、RX001(c)填充橡胶的界面结合层AFM形貌图

Figure 6 AFM morphology of the interfacial binding layer in rubber composites filled with carbon blacks E7 (a), N234 (b), and RX001 (c)

平缓,表明其界面结合作用较弱,可能与其表面活性位点不足有关;炭黑N234的界面结合区域数量有限,存在部分片层结构,尺寸分布较宽,主要呈现100~500 nm尺寸的结合胶和分离的炭黑单体(约40 nm),结合胶/炭黑聚集体的相对高度为81.72 nm,炭黑聚集体存在局部团聚堆叠,导致表面粗糙但结构无序,显示中等强度的界面相互作用;炭黑RX001具有最显著的界面结合特征,表现为大尺寸结合胶(400~1000 nm)明显增多,可见未溶解的橡胶链/胶体附着,原生炭黑粒径保持33~50 nm,表明其表面活性最高,结合胶/炭黑聚集体的相对高度为61.02 nm,有序的粗糙结构能提供更多活性位点,强化界面结合。

综上,结合图5和图6,在相同实验条件下,RX001展现出丰富的表面微晶结构、适中的比表面积与有序粗糙的表面形貌,形成了更连续、更规整的界面结合层,从而提供更多活性位点,有效平衡界面结合强度与填料分散性,促进机械互锁作用^[31]。较高结构度的炭黑有利于形成稳定且连续的界面吸附层^[32],即符合CHS炭黑平衡结构设计的炭黑RX001有更强的界面结合,减少压力集中,可以同时实现橡胶耐磨性的提升和动态滞后性能的降低。

4 结论

通过整合 D_a 、 S_{CTAB} 、 D_c 和 I_t 等关键物性参数,构建炭黑平衡结构设计模型,实现结构度与比表面积的协同调控。实验表明,在国标配方中RX001的动态力学性能与耐磨性能均处于较优水平,与炭黑N234、E7表现相当;在绿色配方中RX001滞后性能与耐磨性能全面优于N234和E7,60 °C $\tan\delta$ 最低,滚动阻力更小,DIN磨耗与阿克隆磨耗指标均为三者最优,耐磨寿命显著提升。

相较炭黑N234与E7,基于炭黑平衡结构设计模型制备的RX001,TEM与结合胶分析显示其表面丰富的微晶结构和粗糙拓扑形貌提供了更多活性位点,促进机械互锁与化学键合,界面结合强度最大,分散均匀,实现RX001填充胶的DIN磨耗量与阿克隆磨耗体积降低,滞后损失减少,从而实现低生热与高耐磨性能的协同提升。

参考文献

1 陈建,刘平,刘莎,李琳,李瑞,卿龙.凹凸于橡胶表

面的炭黑颗粒对轮胎耐磨性的作用.四川轻化工大学学报(自然科学版),2021,34(4),11-17.

- 2 Shahamatifard, F.; Rodrigue, D.; Mighri, F. Thermal and mechanical properties of carbon-based rubber nanocomposites: a review. *Plast. Rubber Compos.*, 2023, 52(9-10), 483-505.
- 3 杨桢,熊玉竹.橡胶材料耐磨性能研究进展.高分子通报,2020,(9),15-30.
- 4 朱连超.炭黑填充硫化胶的补强指数及其影响因素研究.橡胶工业,2024,71(7),494-499.
- 5 余本祎,林浩晋,许体文,黄锐意.炭黑颗粒分布模型的建立及其优化的天然橡胶复合材料性能.高分子材料科学与工程,2023,39(1),97-105.
- 6 邓硕,徐林竹,赵青云,曾碧榕,何凯斌,戴李宗.1,2-双硫环戊烷封端的硅烷偶联剂改性白炭黑及其橡胶复合材料的制备与性能.高分子材料科学与工程,2025,41(1),30-42.
- 7 周耀成,徐文总,钟迪,张玮,丁丁.吸附磷酸镍的蜂窝状铁硼生物炭与二乙基次膦酸铝协效提高顺丁橡胶的阻燃导热性能.高分子材料科学与工程,2023,39(8),56-65.
- 8 Rifdi Rizuan, M. I.; Abdul Wahab, M. A.; Romli, A. Z. Effect of carbon black structures towards heat build-up measurements and its dynamic properties. *Adv. Mater. Res.*, 2015, 1134, 131-137.
- 9 杨德超,李超芹.补强剂和硫化剂对硅橡胶胶料耐热氧化性能的影响.橡胶工业,2024,71(12),903-910.
- 10 余尧,段雯雯,张俊毅,王洪振,辛振祥.环氧化天然橡胶在制备天然橡胶/炭黑/碳纳米管复合材料中的应用.高分子材料科学与工程,2020,36(12),27-33.
- 11 栗原正树,太田裕治,吉永省三,广濑伸洋,牧野年宏.硬质炭黑.中国专利,CN101993547B.2013-01-16.
- 12 李再琴,李安庆,丁祥,刘前进.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.橡胶科技,2023,21(2),69-73.
- 13 李祥婷,宋学超,王宏,邵路.炭黑品种及用量对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响.特种橡胶制品,2022,43(4),11-17.
- 14 Dominic, M.; Joseph, R.; Sabura Begum, P. M.; Kanoth, B. P.; Chandra, J.; Thomas, S. Green tire technology: effect of rice husk derived nanocellulose (RHNC) in replacing carbon black (CB) in natural rubber (NR) compounding. *Carbohydr. Polym.*, 2020, 230, 115620.
- 15 王梦娇,龚怀耀,薛广智.橡胶工业手册(修订版)第二分册 配合剂.北京:化学工业出版社,1989.
- 16 包崇美.绿色轮胎滚动阻力性能分析及影响因素研究.吉林大学硕士论文,2020.
- 17 张秀超,薛立伟,张丽改,张双琨,程润,成煜民,陈广新,金日光.碳纤维用丙烯酸沉淀聚合反应速率的量子统计参数的考察.化工新型材料,2013,41(12),

- 82–84.
- 18 Kunti, N. N.; Sengupta, R. Reduction of filler-filler interaction and hysteresis loss of carbon black filled rubber compound by using modified carbon Black. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **2023**, 39(2), 156–168.
- 19 Fernandez Martinez, R.; Jimbert, P.; Ibarretxe, J.; Iturrondobeitia, M. Use of support vector machines, neural networks and genetic algorithms to characterize rubber blends by means of the classification of the carbon black particles used as reinforcing agent. *Soft Comput.*, **2019**, 23(15), 6115–6124.
- 20 El Yaagoubi, M.; Meier, J. Impact of the occurrence probability of carbon black agglomerates on the measured and predicted durability of filled elastomers. *Polym. Eng. Sci.*, **2021**, 61(10), 2663–2673.
- 21 Kyei-Manu, W. A.; Herd, C. R.; Chowdhury, M.; Busfield, J. J. C.; Tunnicliffe, L. B. The influence of colloidal properties of carbon black on static and dynamic mechanical properties of natural rubber. *Polymers*, **2022**, 14(6), 1194.
- 22 Zhang, X. P.; Cai, L.; Wang, C. W.; He, A. H. Effect of room-temperature annealing on structures and properties of SSBR/BR blends and SSBR/BR/SiO₂ composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 184, 107835.
- 23 Zhang, X. P.; Wang, H.; Ren, H. C.; Wang, R. G.; He, A. H. Rubber nanocomposites with nano-scale phase structures and kinetically inhibited filler flocculation for enhanced integrated performances via reactive multiblock copolymer incorporation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(2), 917–925.
- 24 Wu, Y. P.; Zhao, Q. S.; Zhao, S. H.; Zhang, L. Q. The influence of *in situ* modification of silica on filler network and dynamic mechanical properties of silica-filled solution styrene-butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108(1), 112–118.
- 25 邵亚诗, 张鹏程, 魏雪峰, 崔坤, 冯莺. 原位改性纳米级白炭黑填充天然橡胶性能及低滚阻机理分析. *化工新型材料*, **2019**, 47(S1), 150–153.
- 26 崔玉香, 孙举涛, 刘尧. 橡胶拉伸断裂能与磨耗性能的关系研究. *橡胶工业*, **2016**, 63(7), 403–406.
- 27 崔玉香, 孙举涛. 丁苯橡胶与白炭黑相互作用对磨耗性能的影响. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, **2015**, 36(1), 62–66.
- 28 Yang, J. W.; Wang, F. F.; Liang, C. B.; Zhou, S. F.; Huang, J.; Zhao, G. Z.; Liu, Y. Q. Surface one-step modification of graphene oxide with *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfonamide to enhance the wear resistance of natural rubber/butadiene rubber composites. *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 703, 135314.
- 29 Inted, S.; Lopattananon, N.; Thongnuanchan, B.; Kaesaman, A. Comparative study of NR/BR/PP and NR/NBR/PP ternary blends for high abrasion resistant thermoplastic vulcanizates. *Adv. Mater. Res.*, **2013**, 844, 131–134.
- 30 秘彤, 卢咏来, 路树萍, 于海涛, 张立群. 碳纳米管/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究. *橡胶工业*, **2015**, 62(4), 197–201.
- 31 Faisal, M.; Ahmed, J.; Rashed, M. A.; Alsareii, S. A.; Harraz, F. A. Ag nanoparticles-polypyrrole-carbon black/mesoporous TiO₂ novel nanocomposite as ultrafast visible-light-driven photocatalyst. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(12), 16997–17008.
- 32 Yang, J. W.; Wang, F. F.; Liang, C. B.; Zhou, S. F.; Huang, J.; Zhao, G. Z.; Liu, Y. Q. Enhanced abrasion resistance of NR/BR/TBIR composites through the synergistic reinforcement of carbon black and graphene oxide: structural influence and mechanistic insights. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(3), 1961–1975.