

热重法测定硫化胶中橡胶和炭黑含量

张红梅

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要:采用热重分析法测定硫化胶中橡胶和炭黑的质量分数。试验程序设定为:平衡 2 min→升温至 600 ℃(升温速率为 20 ℃·min⁻¹)→切换气体到氧气→升温至 950 ℃(升温速率为 20 ℃·min⁻¹)。试验结果表明,该方法测定准确性较好,对于适宜测定的硫化胶,测定结果相对误差小于 5%,且可直观看出橡胶并用情况。

关键词:热重分析法;硫化胶;橡胶;炭黑

中图分类号:TQ330.1;TQ330.38⁺1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)01-0054-03

硫化胶中橡胶和炭黑含量的测定方法有多种,国家标准采用热解法,操作较繁琐,测定周期长。本工作利用热重分析仪(TG)进行硫化胶中橡胶和炭黑的定量分析。

1 实验

1.1 仪器及材料

(1)热重分析仪(包括热量交换系统、气体交换器等辅助设备),型号为 2050TG,美国 TA 公司产品,TA Universal Analysis 应用软件。

(2)高纯氮:质量分数大于 0.999 99。

(3)干燥空气或氧气。

1.2 试验原理

热重法是通过控制试样所处的温度、时间及气体环境使其发生物理或化学反应,从而测定物质含量的方法。本试验是在程序设定的升温过程中,先在氮气环境下使橡胶发生裂解,从而确定其含量;升温后,再在氧气环境下使炭黑发生化学反应,测定其含量。

1.3 仪器的校正

(1)皮重校正:为使数据精确,应在每次试验前进行。

(2)质量校正:每月至少 1 次,以确保 TG 的两个质量范围及皮重的准确性。

(3)温度校正:试验的基本要素之一,可以通过高纯物或居里温度两种方法进行。

1.4 操作步骤

(1)打开 TG 的外围设备(热交换系统、气体交换器等),然后打开主机,并与相应计算机控制软件联机。

(2)在控制软件中设定参数及样品信息。

(3)以高纯氮(流速为 90 mL·min⁻¹)净化系统,使仪器基线运行平稳。

(4)取 10~20 mg 硫化胶样品,放于样品盘中,关闭炉子。

(5)程序设定:平衡 2 min→升温至 600 ℃(升温速率为 20 ℃·min⁻¹)→切换气体到氧气→升温至 950 ℃(升温速率为 20 ℃·min⁻¹)。

1.5 结果分析

(1)打开 Universal Analysis 文件,设定参数。通常绘图坐标 X 轴为温度,左 Y 轴为质量保持率,右 Y 轴为质量保持率对时间的一阶微分。

(2)使用质量变换分析功能,分别求出橡胶和炭黑的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 样品测定

试验配方组成及测试结果如表 1 所示。配方 A、B 和 C 的 TG 曲线分别如图 1~3 所示。

由表 1 可以看出,热重分析法测定硫化胶中橡胶和炭黑的质量分数,准确性较好。由图 1~3 可以看出,从 TG 曲线可以直观看出胶料并用情况,单一胶种为单峰(见图 2),两胶并用为双峰(见图 1 和 3)。由图 1~3 还可以看出,热重分析

表 1 试验配方组成及成分测定结果

项 目	配方编号		
	A	B	C
配方组分用量/份			
NR(3# 烟胶片)	85	100	50
SBR1500	15	0	50
氧化锌	18	5	5
活性碳酸钙	10	0	0
硬脂酸	2	2	2
炭黑 N330	0	0	15
炭黑 N539	80	50	0
炭黑 N660	0	0	45
不溶性硫黄	3	3.5	3.5
促进剂 NOBS	1.3	2.2	2.2
防老剂 4020	0	1	2.12
防老剂 RD	2	0	2
防老剂 BLE	2.5	2	2
防老剂 DH	0	0.3	1
芳烃油	5	5	5
205 树脂	10	0	0
其它	4.55	3	5.18
合计	238.35	174	190
橡胶质量分数	0.420	0.575	0.526
炭黑质量分数	0.336	0.287	0.316
测定结果			
橡胶质量分数	0.450	0.580	0.523
相对误差/%	+7.14	+0.87	-0.57
炭黑质量分数	0.335	0.292	0.301
相对误差/%	-0.30	+1.74	-4.75

法不适用于含有在测试温度范围内发生分解或失去结晶水的无机填料的硫化胶,例如含有碳酸钙等补强填充剂的硫化胶。根据文献,碳酸钙在 500 ℃ 以上开始分解,但在实际测定中,其分解温度远低于 500 ℃,约在 450 ℃ 即开始出现分解,因此图 1 与图 2 和 3 不同,没有质量恒定阶段,曲线始终在下降,配方 A 橡胶质量分数测定误差较大也与活性碳酸钙的存在有关。

此外,在裂解时易产生含炭残留物的橡胶,如含氯、氮的橡胶以及含有钴盐、铅盐和酚醛树脂的硫化胶也不适合采用本方法。

2.2 测定结果的影响因素

(1)升温速率

升温过快,会造成反应滞后,峰形延长;升温过慢,使试验时间延长,造成浪费。

(2)试样量

试样量要小,粒径也越小越好。试样量过大,样品产生的热效应会使样品的温度偏离线性程序

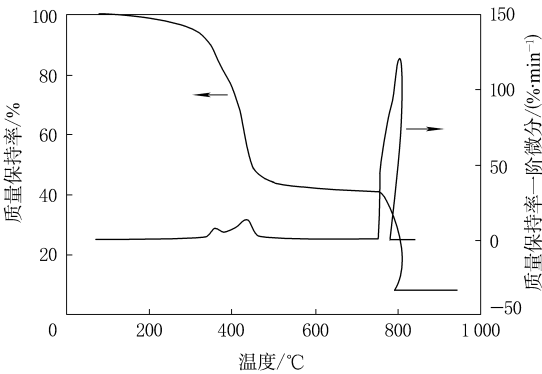


图 1 配方 A 胶料的 TG 曲线

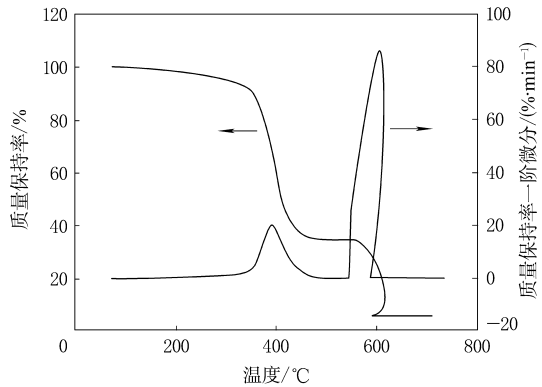


图 2 配方 B 胶料的 TG 曲线

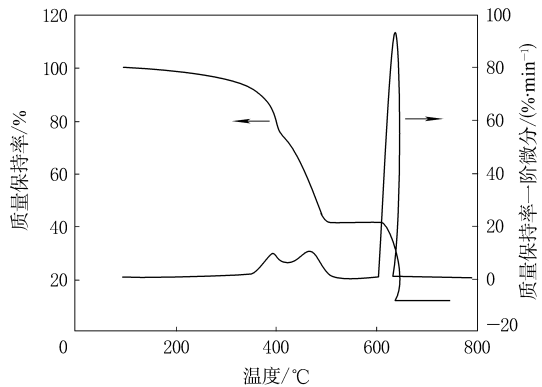


图 3 配方 C 胶料的 TG 曲线

温度,使温度梯度增大;粒径过大,也会使温度梯度增大,反应滞后,严重的会使内部炭黑来不及反应,影响测定结果。

(3)气氛

试验过程中应保持适当的净化气与平衡气气流比。应将反应产生的气体及时排出,以免影响反应体系中各气体的分压,造成不希望的反应移动。适当的净化气与平衡气气流比有助于携带走气体产物,并维持天平稳定。

(4)图形分析

在硫化胶热重曲线中,当温度低于 300 ℃时,通常为低挥发组分的质量损失区;当温度继续上升时,开始高聚物的裂解,并持续到 550 ℃左右质量恒定,因为炭黑在高纯氮气中不发生反应;此时,切换气体,通入氧气,使炭黑反应至完全,试样质量再次恒定。因此,进行图形分析处理时,应选取质量恒定处。在某些质量持续变化区间,可对质量保持率进行一阶微分,取其出现最大变化处

进行数据分析。

3 结 语

热重分析法测定硫化胶中橡胶及炭黑的质量分数快捷、准确,对于适宜测定的硫化胶,测定结果相对误差小于 5%。通过热重曲线还可直接观察到试样是否含有在试验温度内发生热分解或失去结晶水的物质,便于配合使用其它分析方法。

收稿日期:2003-08-04

荣成轮胎石岛口岸出口交货值
再次突破 5 000 万美元

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

山东省荣成市轮胎生产企业通过建立与国际标准接轨的质量管理体系,致力提高产品在国际市场上的竞争力。口岸检验检疫部门通过实施分类管理的检验监管模式,为轮胎出口企业开辟“绿色通道”,集中办理通关手续,加快货物通关速度,继续保持了轮胎出口的增长态势。继 2002 年石岛口岸荣成市轮胎出口交货值首次突破 5 000 万美元大关后,今年 1~9 月份,荣成市在石岛口岸出口轮胎达 1 033 批次,交货值 5 033 万美元,同比分别增长 13%和 29%。其中“非典”后的 7~9 月份,共检验检疫出口轮胎 360 批次,交货值 2 051 万美元,同比分别增长 13%和 54%。

(山东省荣成市经济贸易局
赵世喜供稿)

米其林参展北京国际工程机械展

中图分类号:TQ330.8;TQ330.7 文献标识码:D

米其林公司 2003 年 10 月首次参加了北京国际工程机械展览与技术交流会。

北京国际工程机械展览与技术交流会是目前国内规模最大,专业性、国际性最强的工程机械展览。本次展览会参展商超过 500 家。

米其林为各种机械设备提供 200 多种不同规格和类型的工程机械轮胎,许多世界知名机械厂商将米其林的工程机械轮胎作为首选配套轮胎。本次展会上,米其林共展出了 5 条工程机械轮胎及 1 条载重汽车轮胎,分别为:12.00R24 XSMD2+, 14.00R25 XGC, 23.5R25 XHA, 26.5R25 XLDD2,

11.00R20 XZM 及 10.00R20 XZY。其中 14.00R25 XGC 是专为在高速公路上行驶机械设计的工程机械轮胎,平而宽的花纹使轮胎寿命更长,且在非公路条件下也具有很好的牵引性能,而 11.00R20 XZM 的别致设计使其承载能力大于同等规格的载重汽车轮胎,宽大的胎面花纹使散热更快,耐磨性能更强,其低气压设计可使抓着力更大。

展览期间,米其林不仅展出了其工程机械轮胎及载重汽车轮胎的先进产品,同时专业技术人员也在现场为观众提供专业轮胎知识咨询。

(桂林橡胶机械厂技术部 胡春林供稿)

4 家轮胎企业进入 2002 年
“世界 500 强”

中图分类号:TQ330.1 文献标识码:D

最近,在美国《财富》杂志公布的 2002 年世界 500 强企业中,有 4 家轮胎企业榜上有名(见表 1)。它们分别是排名第 256 位的日本普利司通公司(2001 年排名第 285 位)、排名第 325 位的法国米其林公司(2001 年排名第 342 位)、排名第 358 位的美国固特异轮胎橡胶公司(2001 年排名第 352 位)和首次进入“世界 500 强”、排名第 468 位的德国大陆公司。

表 1 进入世界 500 强的轮胎企业

项 目	普利司通	米其林	固特异	大陆
2002 年营业收入/亿美元	179.52	152.22	138.50	107.86
在世界 500 强中营业				
收入排名	256	325	358	468
2002 年利润/亿美元	3.624	5.491	-11.06	2.137
在世界 500 强中利润排名	266	216	451	309

(桂林橡胶机械厂 胡春林供稿)