

硫化胶中炭黑燃烧特性的研究

贾爱瑞,张丽杰,路波,魏胜

(山东玲珑轮胎股份有限公司,山东 招远 265400)

摘要:研究硫化胶中炭黑燃烧特性与对应炭黑原材料特性的关系,利用两者间的关系分析不同硫化胶中的炭黑品种,评价炭黑分散性。结果表明:硫化胶中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑的压缩吸油值和氮吸附表面积均呈显著线性关系,相关因数分别为0.806 9和0.954 1;根据炭黑燃烧特征温度及线性回归方程推导出硫化胶中炭黑的压缩吸油值和氮吸附表面积,可以判定硫化胶中的炭黑品种;硫化胶中炭黑燃烧特征温度低,在一定程度上可以表明炭黑分散性良好。

关键词:硫化胶;炭黑;燃烧特性;热重分析;压缩吸油值;氮吸附表面积;分散性;线性关系

中图分类号:TQ330.38⁺¹

文章编号:2095-5448(2021)06-0272-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2021.06.0272



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑是轮胎生产中的重要补强填料,在硫化胶中起补强作用,它对轮胎物理性能的影响很显著^[1]。炭黑原材料质量管控有非常全面的检测手段,但对于硫化胶中的炭黑而言,提取工作较复杂,而且提取成分会受其他种类填料的影响,以致于难以准确地进行分析。

本工作主要研究硫化胶中的炭黑所展现出的燃烧特性与对应炭黑原材料特性的关系。

1 实验

1.1 主要原材料

炭黑N134,N234,N220,N330,N339,N375,N550,N660,卡博特化工(天津)有限公司产品;含炭黑硫化胶片,实验室自制。

1.2 主要仪器

4000e型全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国康塔公司产品;TGA/DSC1型热重(TG)分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;TYPE C型吸油计,德国布拉本德公司产品;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。

1.3 试样制备

采用相同的常规炼胶工艺和硫化工艺制备8种炭黑(炭黑N134,N234,N220,N330,N339,N375,N550,N660)硫化胶片(除了炭黑品种不同外,其余配方组分及用量完全相同,且补强体系采用纯炭黑,生胶体系采用天然橡胶)。

1.4 性能测试

(1)按照GB/T 14837.1—2014《橡胶和橡胶制品 热重分析法测定硫化胶和未硫化胶的成分第1部分:丁二烯橡胶、乙烯-丙烯二元和三元共聚物、异丁烯-异戊二烯橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶》,采用TG分析仪对丙酮抽提后的同一硫化胶试样进行多次重复测试,确定TG曲线上重现性好的硫化胶中炭黑燃烧特征温度。

(2)按照GB/T 3780.4—2017《炭黑 第4部分:压缩试样吸油值的测定方法》,采用炭黑压缩机和吸油计对8种炭黑进行压缩吸油值测试。

(3)按照GB/T 10722—2014《炭黑 总表面积和外表面积的测定 氮吸附法》,采用全自动比表面积及孔隙度分析仪测定8种炭黑的氮吸附表面积。

作者简介:贾爱瑞(1983—),女,山东菏泽人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料分析工作。

E-mail:airui_jia@linglong.cn

2 结果与讨论

2.1 硫化胶中炭黑燃烧特征温度的确定

重点考察TG曲线上的拐点温度和中点温度^[2-5]。拐点温度为样品质量损失速率最大时的温度,即炭黑燃烧速率最快时对应的温度;中点温度为样品质量损失台阶质量1/2时对应的温度。为考察两者的稳定性,对同一样品分别进行6次平行试验,结果见表1。

表1 同一样品TG曲线的拐点温度和中点温度

项 目	拐点温度	中点温度
实测值/℃		
试样1	476.55	525.41
试样2	472.62	509.93
试样3	472.32	510.19
试样4	476.69	519.42
试样5	475.57	513.25
试样6	475.06	521.98
平均值/℃	474.80	516.70
标准偏差	1.908	6.500
相对标准偏差/%	0.402	1.258

从表1可以看出,同一样品TG曲线的拐点温度较中点温度测量的重复性好,故确定拐点温度为硫化胶中炭黑燃烧特征温度。

2.2 硫化胶中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑压缩吸油值的相关性

相关研究表明,含有4种不同种类炭黑(N990, N121, N550和N115)的硫化胶中炭黑燃烧中点温度(采用TG分析表征)与相应炭黑压缩吸油值有较好的线性相关性^[6]。本研究对硫化胶进行丙酮抽提处理,将胶料中的其他配合剂萃取出来后再进行TG分析。硫化胶中炭黑燃烧特征温度和对应炭黑压缩吸油值的测试结果见表2,二者相关性见图1。

表2 硫化胶中炭黑燃烧特征温度和对应炭黑压缩吸油值的测试结果

炭黑品种	燃烧特征温度/℃	压缩吸油值/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
N134	465.79	1.027 0
N234	471.78	0.978 0
N220	493.91	0.975 0
N375	481.03	0.954 0
N339	487.04	0.999 0
N330	504.24	0.860 0
N550	527.59	0.790 0
N660	517.32	0.726 0

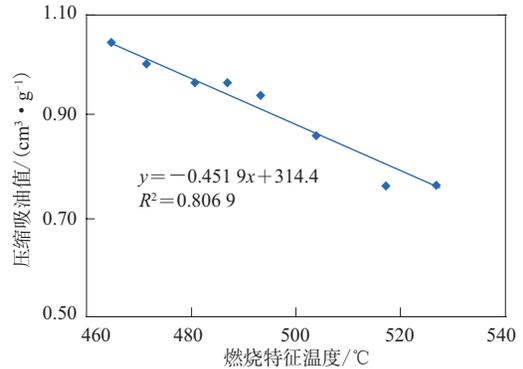


图1 硫化胶中炭黑燃烧特征温度与炭黑压缩吸油值的相关性

从图1可以看出,胶料中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑压缩吸油值呈显著线性关系,线性回归方程为 $y = -0.4519x + 314.4$,相关因数(R^2)为0.8069。

2.3 硫化胶中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑氮吸附表面积的相关性

硫化胶中炭黑燃烧特征温度和对应炭黑氮吸附表面积的测试结果见表3,二者相关性见图2。

表3 硫化胶中炭黑燃烧特征温度和对应炭黑氮吸附表面积的测试结果

炭黑品种	燃烧特征温度/℃	氮吸附表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
N134	465.79	149.035
N234	471.78	119.093
N220	493.91	111.768
N375	481.03	94.389
N339	487.04	89.178
N330	504.24	75.107
N550	527.59	38.361
N660	517.32	34.997

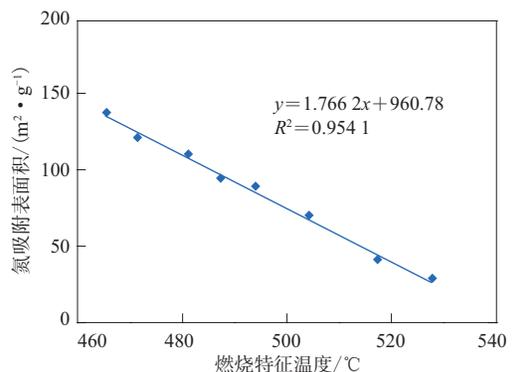


图2 硫化胶中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑氮吸附表面积的相关性

图2表明,炭黑燃烧特征温度与对应炭黑氮吸附表面积呈显著线性关系,线性回归方程为 $y=1.7662x+960.78$, R^2 为0.9541。

分析认为:硫化胶中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑压缩吸油值和氮吸附表面积有较好的线性关系是因为炭黑压缩吸油值描述了生产过程模拟条件下炭黑表面积的大小,压缩吸油值越大,炭黑的真实结构度越高,表面积越大;而炭黑的燃烧行为与其有效面积有关,表面积越大,炭黑颗粒尺寸越小,越容易燃烧^[7],燃烧特征温度越低。

3 硫化胶中炭黑燃烧特性的实际应用

3.1 炭黑品种分析

利用硫化胶中炭黑燃烧特性可以对硫化胶(其他部门送检胶料,已知A和B试样中炭黑属于1,2系列)中未知炭黑品种进行分析判定。根据硫化胶TG分析得到炭黑的燃烧特征温度,通过上述线性回归方程可以推导出对应炭黑的压缩吸油值和氮吸附表面积,从而推断可能用到的炭黑品种。

硫化胶中炭黑品种实际分析案例见表4。

表4 硫化胶中炭黑品种分析案例

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
炭黑燃烧特征温度/ $^{\circ}\text{C}$	488.47	488.95	469.72	503.57
压缩吸油值/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.9366	0.9344	1.0210	0.8684
氮吸附表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	98.044	97.197	131.160	71.375
炭黑品种				
分析结果	N220/ N234	N220/ N234	N134/ N115	N330
实际情况	N234	N220	N134	N330
判断准确性	较准确	较准确	较准确	准确

从表4可以看出,通过硫化胶中炭黑燃烧特征温度推导出炭黑的压缩吸油值和氮吸附表面积,可以较准确地分析判定硫化胶中炭黑品种。

3.2 分散性评价

硫化胶在氮气气氛下裂解后,炭黑的有效燃烧面积就暴露出来。在同一品种炭黑用量相同的条件下,炭黑的分散均匀性较好时,橡胶分子裂解后暴露出的有效燃烧面积大[见图3(a)],故炭黑燃烧特征温度更低;炭黑的分散均匀性较差时,橡

胶分子裂解后暴露出的有效燃烧面积偏小[见图3(b)],故炭黑燃烧特征温度更高。因此,硫化胶中炭黑燃烧特征温度在一定程度上可以评价炭黑分散的均匀性。

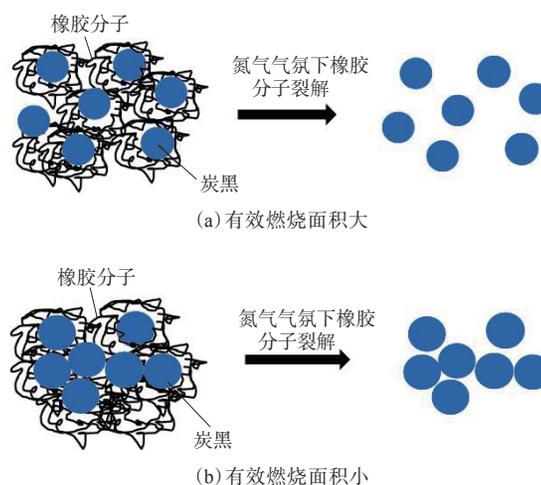


图3 橡胶分子裂解后暴露出的有效燃烧面积

4 结论

硫化胶中炭黑燃烧特征温度与对应炭黑的压缩吸油值和氮吸附表面积均呈显著线性关系, R^2 分别为0.8069和0.9541;根据线性回归方程推导出硫化胶中炭黑的压缩吸油值和氮吸附表面积,可以判定硫化胶中的炭黑品种;硫化胶中炭黑燃烧特征温度低,在一定程度上可以表明炭黑分散性好,反之,则表明炭黑分散性差。

参考文献:

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 马秀菊,付友健,徐艺,等. 炭黑补强ESBR1502/SSBR2466并用胶的性能研究[J]. 轮胎工业,2020,40(2):102-105.
- [3] 安林,陈子龙,于飞,等. 炭黑填充橡胶非线性压缩生热性能的研究[J]. 橡胶工业,2020,67(7):502-507.
- [4] 徐世传,齐琳. 增粘型裂解炭黑在全钢载重子午线轮胎胶料中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(8):451-454.
- [5] 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.
- [6] 张伟,李国栋,黄娟. 绿色炭黑在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):123-127.
- [7] JÜRGEN E K SCHAWWE. 弹性体[M]. 陆立明,译. 上海:东华大学出版社,2009.

收稿日期:2020-12-12

Study on Combustion Characteristics of Carbon Black in Vulcanizates

JIA Airui, ZHANG Lijie, LU Bo, WEI Sheng

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The relationship between the combustion characteristics of carbon black in vulcanizates and the properties of corresponding carbon black raw materials was studied, and the relationship between the two was used to analyze the varieties of carbon black in different vulcanizates and evaluate the dispersion of carbon black. The results showed that the combustion characteristic temperature of carbon black in vulcanizates had a significant linear relationship with the compression oil absorption number and nitrogen absorption area of the corresponding carbon black, and the correlation factors were 0.806 9 and 0.954 1, respectively. According to the combustion characteristic temperature of carbon black and the linear regression equation, the compression oil absorption number and nitrogen absorption area of carbon black in the vulcanizates could be deduced, which could determine the type of carbon black. The low combustion characteristic temperature of carbon black in the vulcanizates could indicate the good dispersion of carbon black to a certain extent.

Key words: vulcanizate; carbon black; combustion characteristics; thermogravimetric analysis; compression oil absorption number; nitrogen absorption area; dispersion; linear relationship

山东省淘汰3 117万条轮胎落后产能

近期山东省印发《全省落实“三个坚决”行动方案(2021—2022年)》的通知,涉及到轮胎产业落后产能退出。

到2022年,年产能120万条以下的全钢子午线轮胎(工程机械轮胎、航空轮胎、宽断面无内胎轮胎除外)、500万条以下的半钢子午线轮胎(补气保用轮胎、赛车轮胎高端产品、超低断面轮胎除外)企业全部整合退出,退出产能可以进行减量置换,逾期未完成的直接关停退出。淘汰不能实现密闭式自动投料的炼胶机,淘汰不能实现冲氮工艺的子午线轮胎行业硫化设备。

根据文件,山东省本轮轮胎产能退出涉及18家企业。

涉及的8家全钢轮胎企业(产能)为:青岛途乐驰橡胶有限公司(70万条)、山东君诚橡胶科技

有限公司(30万条)、山东元丰橡胶科技有限公司(100万条)、潍坊市跃龙橡胶有限公司(107万条)、山东凯通轮胎制造有限公司(61万条)、山东银宝轮胎集团有限公司(80万条)、通伊欧轮胎(诸城)有限公司(48万条)、山东金斯坦轮胎有限公司(60万条)。共计产能为556万条。

涉及的10家半钢轮胎企业(产能)为:山东固可力轮胎有限公司(46万条)、青岛福轮科技有限公司(300万条)、青岛奥诺轮胎有限公司(120万条)、山田橡胶科技有限公司(450万条)、山东吉路尔轮胎有限公司(400万条)、滕州赛阳橡胶工业有限公司(410万条)、远新轮胎有限公司(300万条)、山东红光橡胶科技有限公司(60万条)、诸城市泸泰橡胶制品有限公司(100万条)、山东皓丰轮胎工业有限公司(375万条)。共计产能为2 561万条。

(本刊编辑部)

启事 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系,确认未被录用或已收到未录用通知的作品方可投向其他刊物,切勿一稿多投,谢谢合作!