炭黑活性的测试方法研究

王 丹,邓 旺,吴晓宇
(贵州轮胎股份有限公司,贵州 贵阳 550000)

摘要:研究几种牌号炭黑活性的测试方法。结果表明:对于炭黑N326,N134,N115,N220和N234,相对活性、红外光谱、结合胶含量和物理性能4种方法测试的炭黑活性具有高度一致性。相对活性大的炭黑,红外光谱活性基团吸收峰明显,其胶料结合胶含量大,物理性能和耐磨性能好。建议有条件的企业测试炭黑的相对活性和红外光谱,条件有限的企业测试结合胶含量。

关键词:炭黑;反相气相色谱;红外光谱;活性;结合胶含量;耐磨性能
中图分类号:TQ330.38^{+}1;O657.33;O657.7^{+}1 **文章编号**:2095-5448(2019)04-0226-05
文献标志码:B **DOI**:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.04.0226

自1912年人们发现炭黑对橡胶具有补强作用以来,炭黑逐渐成为橡胶工业不可缺少的原材料。目前世界橡胶工业原材料耗用量排在第1位的是生胶,第2位的是炭黑。炭黑用量一般占生胶用量的40%～50%,也是用量较大的配合剂[1-2]。

炭黑的生产工艺不同,表面化学性能也有差别。大多数炭黑真实表面积大于由粒径计算出的几何表面积。这是由于炭黑特别是粒径小于25 nm的炭黑表面存在许多微孔。炭黑表面可检测出如酚基、醌基和羧基等基团,这些酸性基团浓度在天然气炭黑和氧化炉黑的表面特别高[3-5]。

轮胎的耐磨性能20%～30%与炭黑活性相关,但是目前各轮胎企业对炭黑的活性都没有很好的测试方法。

本工作研究几种牌号炭黑活性的测试方法,为轮胎企业便捷掌握炭黑活性,预测炭黑性能,合理选择适宜的炭黑品种,在不增加成本的同时提高胎面胶的物理性能和耐磨性能提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

炭黑N326,N134,N115,N220和N234,国内外炭黑公司产品;天然橡胶(NR),20#,诗董橡胶股份有限公司产品;氧化锌,石家庄鑫亿锌业有限公司产品;不溶性硫黄OT-20,马来西亚伊士曼化工公司产品;促进剂DZ,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

NR 100,炭黑 53.5,硬脂酸 1.5,氧化锌 3,不溶性硫黄OT-20 2,促进剂DZ 1.35。

1.3 主要设备和仪器

F-305型密炼机,英国法雷尔公司产品;XKR-660型开炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;XLB-500×500型平板硫化机,青岛巨融机械技术有限公司产品;T2000E型电子拉力试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;MDR2000型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Gary630型红外光谱仪和7890A型气相色谱仪,安捷伦(美国)科技公司产品。

1.4 分析测试

1.4.1 相对活性

采用上海卡博特化工有限公司内部方法,将7890A型气相色谱仪改造为反相气相色谱仪,测试炭黑的相对活性(活性组分质量与标准活性物质质量的比值)。

1.4.2 结合胶含量

用精度为0.000 1 g的分析天平称取0.5 g混炼胶(质量为W_R),其中炭黑和氧化锌的质量为W_C。将混炼胶剪碎为小于1 mm^{3}的胶粒,用150～180

作者简介:王丹(1984—),女,贵州毕节人,贵州轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事全钢子午线轮胎配方设计工作。
E-mail:65674182@qq.com

μm钢质或铜质筛网(质量为W_M)将剪碎的混炼胶包裹起来,两端折起来卷成胶筒,称胶筒和筛网的质量;将胶筒和筛网泡在甲苯中,加盖静置至体积溶胀到5～10倍,2 d后换1次溶剂(注意轻拿轻放),再过2 d后取出,用真空干燥箱干燥后称胶筒和筛网的质量(W_D)。

结合胶含量=($W_D-W_M-W_C$)/W_R×100%

1.4.3　其他

胶料其他性能按照相应国家标准进行测试。

2　结果与讨论

2.1　炭黑N326性能

2.1.1　相对活性

3种炭黑N326的相对活性分别为:1#炭黑N326　210.315;2#炭黑N326　314.071;3#炭黑N326　166.543。可以看出,2#炭黑N326的相对活性较大,活性较高,1#炭黑N326的活性次之,3#炭黑N326的活性较低。

2.1.2　红外光谱

炭黑N326为低结构、中超耐磨炭黑,表面含有酚基、醌基、羧基和内酯基4种活性含氧官能团。其中,醌基为强的自由基接受体,酚基和羧基具有活泼氢,可以提高炭黑的化学活性。酚基的伸缩振动吸收峰波数为3 580～3 700 cm^{-1},弯曲振动吸收峰波数为1 300～1 400 cm^{-1};醌基吸收峰波数为1 690～1 760 cm^{-1};羧基吸收峰波数为1 680～1 850 cm^{-1};内酯基吸收峰波数为1 000～1 300 cm^{-1}。

1#—3#炭黑N326的红外光谱如图1—3所示。

从图1—3可以看出,2#炭黑N326的4种活性含氧官能团吸收峰较明显,1#炭黑N326次之,3#炭黑

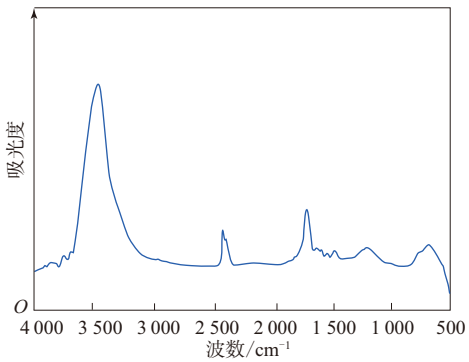


图1　1#炭黑N326的红外光谱

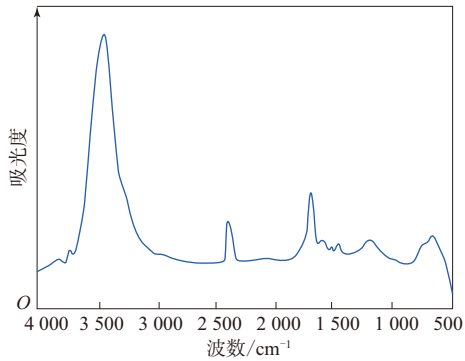


图2　2#炭黑N326的红外光谱

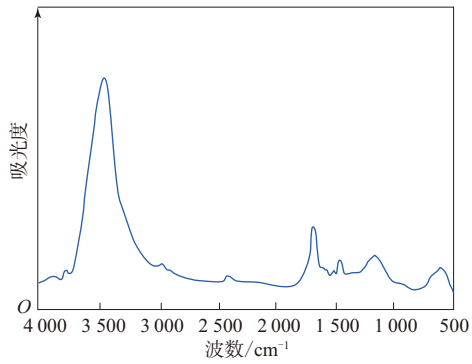


图3　3#炭黑N326的红外光谱

N326较弱,这与3种炭黑的相对活性吻合。

2.1.3　炭黑N326胶料性能

炭黑N326胶料的性能见表1。

从表1可以看出:结合胶含量和定伸应力从大到小的顺序均为2#炭黑N326胶料,1#炭黑N326胶料,3#炭黑N326胶料;2#炭黑N326胶料的耐磨性能

表1　炭黑N326胶料性能

项　目	1#炭黑N326	2#炭黑N326	3#炭黑N326
结合胶含量/%	20.1	23.3	19.4
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
邵尔A型硬度/度	60	60	60
10%定伸应力/MPa	0.5	0.5	0.4
30%定伸应力/MPa	0.9	0.9	0.8
50%定伸应力/MPa	1.1	1.1	1.0
100%定伸应力/MPa	1.4	1.5	1.4
300%定伸应力/MPa	4.4	5.3	4.4
DIN磨耗量/mm^3	109.9	106.4	109.0
100 ℃×72 h热空气老化后			
10%定伸应力/MPa	0.5	0.5	0.4
30%定伸应力/MPa	1.0	1.0	1.0
50%定伸应力/MPa	1.3	1.3	1.3
100%定伸应力/MPa	1.9	2.0	1.9
300%定伸应力/MPa	7.5	8.3	7.2
DIN磨耗量/mm^3	120.0	119.0	119.2

较好。这与炭黑相对活性和红外光谱分析结果吻合。由于红外光谱和反相气相色谱仪器价格贵，所以另外几种牌号炭黑测试胶料结合胶含量和定伸应力。

2.2 炭黑N134胶料性能

炭黑N134胶料的性能见表2。

从表2可以看出，1#炭黑N134胶料的F_{max}较高，结合胶含量和定伸应力居中，拉伸强度与3#炭黑N134胶料相当，拉断伸长率较高，撕裂强度较低，热老化后定伸应力和拉断伸长率降幅较大，耐磨性能较好。

2#炭黑N134胶料的F_{max}较低，抗硫化返原性能较好，结合胶含量较小，炭黑活性较低，定伸应力和拉伸强度较低，撕裂强度和拉断伸长率居中，耐热老化性能较差。

表2 炭黑N134胶料的性能

项目	1#炭黑N134	2#炭黑N134	3#炭黑N134
硫化仪数据(150 ℃)			
F_L/(dN·m)	2.98	2.13	3.19
F_{max}/(dN·m)	14.93	13.58	14.66
t_{s5}/min	6.67	6.5	7.56
t_{10}/min	4.99	4.46	5.6
t_{50}/min	7.14	6.87	7.9
t_{90}/min	11.24	11.35	11.97
t_{R97}[1)]/min	28.04	28.80	26.97
结合胶含量/%	26.6	25.6	32.6
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
10%定伸应力/MPa	0.3	0.3	0.5
30%定伸应力/MPa	0.6	0.5	1.0
50%定伸应力/MPa	0.8	0.7	1.3
100%定伸应力/MPa	1.1	1.0	2.2
300%定伸应力/MPa	2.8	2.5	3.3
拉伸强度/MPa	16.6	15.3	16.6
拉断伸长率/%	984	946	887
撕裂强度/(kN·m^{-1})	29	32	37
DIN磨耗量/mm^3	151.2	157.9	152.9
100 ℃×72 h热空气老化后			
10%定伸应力/MPa	0.4	0.5	0.5
30%定伸应力/MPa	0.8	0.9	0.9
50%定伸应力/MPa	1.0	1.2	1.2
100%定伸应力/MPa	1.7	2.1	2.1
300%定伸应力/MPa	8.2	10.8	10.3
拉伸强度/MPa	13.9	12.4	13.4
拉断伸长率/%	446	333	329
撕裂强度/(kN·m^{-1})	23	23	23
DIN磨耗量/mm^3	169.8	177.4	175.6

注：1)硫化转矩从F_{max}下降到97%F_{max}所对应的时间。

3#炭黑N134胶料的结合胶含量较大，炭黑活性较高，定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较高，拉断伸长率较低，耐热老化性能较好，耐磨性能居中。

总的来看，炭黑活性高的3#炭黑N134胶料综合性能较好。

2.3 炭黑N115胶料性能

炭黑N115胶料性能见表3。

表3 炭黑N115胶料的性能

项目	1#炭黑N115	2#炭黑N115	3#炭黑N115
结合胶含量/%	20.1	22.7	27.7
硫化胶性能(151 ℃×30 min)			
邵尔A型硬度/度	61	61	61
10%定伸应力/MPa	0.9	1.0	1.0
30%定伸应力/MPa	1.1	1.3	1.2
50%定伸应力/MPa	1.6	2.6	2.0
100%定伸应力/MPa	2.6	4.0	3.2
300%定伸应力/MPa	5.6	9.4	6.1
拉伸强度/MPa	10.1	11.0	7.4
拉断伸长率/%	821	598	629
撕裂强度/(kN·m^{-1})	128	144	97
DIN磨耗量/mm^3	113.5	113.2	100.4
100 ℃×72 h热空气老化后			
10%定伸应力/MPa	1.4	1.1	1.0
30%定伸应力/MPa	2.0	1.5	1.4
50%定伸应力/MPa	4.1	2.4	1.9
100%定伸应力/MPa	8.3	4.2	2.8
300%定伸应力/MPa	19.3	9.9	5.8
拉伸强度/MPa	29.7	24.4	16.0
拉断伸长率/%	682	959	984
撕裂强度/(kN·m^{-1})	36	33	21

从表3可以看出：1#炭黑N115胶料的结合胶含量较小，定伸应力较低，拉伸强度和撕裂强度居中，拉断伸长率较高，耐磨性能较差，综合性能较差；2#炭黑N115胶料的结合胶含量居中，定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较高，拉断伸长率较低，耐磨性能居中；3#炭黑N115胶料的结合胶含量较大，定伸应力居中，拉伸强度和撕裂强度稍差，拉断伸长率居中，耐磨性能明显较好，综合性能较好。

2.4 炭黑N220胶料性能

炭黑N220胶料性能见表4。

从表4可以看出：1#和2#炭黑N220胶料的结合胶含量较大，炭黑活性相当；2#炭黑N220胶料的硫化特性、物理性能和耐磨性能较好；1#炭黑N220胶

表4　炭黑N220胶料的性能

项　目	1#炭黑N220	2#炭黑N220	3#炭黑N220	4#炭黑N220
硫化仪数据(150 ℃)				
F_L/(dN·m)	3.11	2.98	2.88	3.06
F_{max}/(dN·m)	14.60	14.83	14.19	14.67
t_{s5}/min	6.25	6.13	6.4	6.95
t_{10}/min	4.58	4.66	4.65	5.09
t_{50}/min	6.55	6.5	6.66	7.29
t_{90}/min	10.12	10.02	10.25	11.00
t_{R97}[1)]/min	25.91	26.13	26.39	26.65
结合胶含量/%	34.1	33.1	30.7	29.2
硫化胶性能(151 ℃×30 min)				
邵尔A型硬度/度	60	61	61	61
10%定伸应力/MPa	0.5	0.5	0.4	0.5
30%定伸应力/MPa	1.0	0.9	0.9	0.9
50%定伸应力/MPa	1.3	1.2	1.2	1.2
100%定伸应力/MPa	2.6	2.1	2.2	2.2
300%定伸应力/MPa	14.2	10.8	11.3	10.2
拉伸强度/MPa	20.0	21.4	19.8	18.6
拉断伸长率/%	380	505	454	496
撕裂强度/(kN·m^{-1})	35	41	43	35
DIN磨耗量/mm^3	147.4	146.9	150.4	151.6
100 ℃×72 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	59	57	56	58
10%定伸应力/MPa	0.4	0.4	0.4	0.4
30%定伸应力/MPa	0.9	0.8	0.8	0.8
50%定伸应力/MPa	1.2	1.0	1.0	1.2
100%定伸应力/MPa	2.3	1.9	2.0	2.4
300%定伸应力/MPa	11.6	9.9	10.0	11.0
拉伸强度/MPa	14.7	15.4	14.6	14.3
拉断伸长率/%	374	424	415	381
撕裂强度/(kN·m^{-1})	28	33	25	26
DIN磨耗量/mm^3	165.4	165.2	170.2	174.9

注:同表2。

表5　炭黑N234胶料的性能

项　目	1#炭黑N234	2#炭黑N234	3#炭黑N234	4#炭黑N234
硫化仪数据(150 ℃)				
F_L/(dN·m)	2.81	3.21	3.25	3.34
F_{max}/(dN·m)	14.01	15.06	15.05	15.31
t_{s5}/min	6.59	6.72	6.27	6.90
t_{10}/min	4.82	5.00	4.51	5.15
t_{50}/min	6.87	7.11	6.71	6.33
t_{90}/min	10.69	10.78	10.89	11.17
t_{R97}[1)]/min	25.09	26.13	28.33	26.11
结合胶含量/%	27.3	28.3	27.0	24.9
硫化胶性能(151 ℃×30 min)				
邵尔A型硬度/度	64	64	65	59
10%定伸应力/MPa	0.5	0.4	0.4	0.5
30%定伸应力/MPa	1.0	0.7	0.8	0.9
50%定伸应力/MPa	1.3	1.0	1.1	1.3
100%定伸应力/MPa	2.3	1.7	1.7	2.4
300%定伸应力/MPa	11.6	9.1	8.0	12.5
拉伸强度/MPa	17.7	20.2	18.9	17.9
拉断伸长率/%	415	541	581	399
撕裂强度/(kN·m^{-1})	44	41	41	40
DIN磨耗量/mm^3	144.4	137.2	150.9	148.5
100 ℃×72 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	62	62	63	60
10%定伸应力/MPa	0.5	0.4	0.5	0.4
30%定伸应力/MPa	1.0	0.9	1.0	0.9
50%定伸应力/MPa	1.3	1.2	1.4	1.2
100%定伸应力/MPa	2.4	2.4	2.7	2.5
300%定伸应力/MPa	12.0	12.8	12.6	12.9
拉伸强度/MPa	16.0	17.0	16.0	15.1
拉断伸长率/%	375	376	365	342
撕裂强度/(kN·m^{-1})	30	33	30	30
DIN磨耗量/mm^3	170.5	156.7	172.0	167.3

注:同表2。

料的综合性能次之,3#炭黑N220胶料第三,4#炭黑N220胶料较差。

2.5　炭黑N234胶料性能

炭黑N234胶料性能见表5。

从表5可以看出,结合胶含量较大的2#炭黑N234胶料综合性能较好,其次是1#和3#炭黑N234胶料,结合胶含量较小的4#炭黑N234胶料稍逊。

3　结论

相对活性、红外光谱、结合胶含量和物理性能4种方法测试的炭黑活性具有高度一致性,可以相互印证。相对活性大的炭黑,红外光谱活性基团吸收峰明显,结合胶含量大,物理性能和耐磨性能较好。建议有条件的企业测试炭黑的相对活性和红外光谱,条件有限的企业测试结合胶含量。在使用前测试炭黑的活性,有利于预测炭黑的性能,提高胎面胶的物理性能和耐磨性能。

参考文献:

[1] 李庆,杨晓翔. 炭黑填充橡胶复合材料的宏观力学行为研究[J]. 机械工程学报,2013(18):132-139.

[2] 木洋. 炭黑聚集体形态分析的较新研究动向[J]. 炭黑工业,2000(5):32-36.

[3] 丁乃秀,栗磊,徐帅锋,等. 不同粒径和结构度炭黑填充集成橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2014,61(3):161-165.

[4] 曾令子,吴力立,熊经雄. 不同粒径炭黑对宽温域高阻尼橡胶材料阻尼和力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2014,37(2):135-138.

[5] 李云华,郝伟刚. 炭黑对天然橡胶蠕变性能的影响[J]. 橡胶科技,2016,14(11):30-32.

收稿日期:2018-08-20

Study on Testing Method of Carbon Black Activity

WANG Dan, DENG Wang, WU Xiaoyu
(Guizhou Tire Co., Ltd, Guiyang 550000, China)

Abstract: Test methods for the activity of several kinds of carbon black were studied. The results showed that, for carbon black N326, N134, N115, N220 and N234, the results tested by four methods including relative activity test, infrared spectroscopy, bound rubber content and physical properties of the filled compound were highly consistent. Carbon black with higher relative activity had more obvious absorption peak of active group in infrared spectrum, and the filled compound had higher bound rubber content, better physical properties and wear resistance. Companies with better testing capability could use the methods of relative activity test and infrared spectroscopy of carbon black, otherwise the test of the bound rubber content of filled compound could be applied.

Key words: carbon black; inverse gas chromatography; infrared spectrum; activity; bound rubber content; wear resistance

“橡胶行业环境保护综合名录制定研究”项目顺利通过验收

北京橡院橡胶轮胎检测技术服务有限公司在2018年参加环境保护部环境规划院组织的《环境保护综合名录》制定研究工作，主要负责“橡胶行业环境保护综合名录的制定与研究”项目，目前该项目顺利通过验收。

基于目前橡胶行业快速发展，环境突发事件面临高发的现状，项目在已经完成的《环境保护综合名录》的基础上，提出橡胶行业拟纳入《环境保护综合名录》的备选“高污染、高环境风险”（“双高”）产品12个，再经讨论、分析、论证后筛选出5个预纳入产品。

根据国务院部署，环境保护部环境规划院自2007年以来每年组织有关行业协会和研究机构制定《环境保护综合名录》，并提供给发展改革委、工业和信息化部、财政部、商务部、人民银行等14个有关部委，作为制定、调整环境经济政策和市场监管政策的重要依据。同时，向社会公开发布《环境保护综合名录》，为市场主体开展绿色投资、绿色生产以及绿色消费等活动提供重要参考。《环境保护综合名录》已经广泛应用于国家产业、金融、税收、贸易等政策的制定工作中，运用机制逐步常态化、制度化。目前，《环境保护综合名录》中的400余种“双高”产品被取消了出口退税，或者被禁止加工贸易；150余项“双高”产品或重污染工艺被发展改革委纳入《产品结构调整指导目录》（2013年修正版）的淘汰类、限制类条目；财政部、税务总局印发的《资源综合利用产品和劳务增值税优惠目录的通知》中明确要求：销售综合利用产品和劳务，不属于环境保护部《环境保护综合名录》中的“双高”产品或者重污染工艺才可享受该项税收优惠。银监会及多地银监部门多次转发《环境保护综合名录》，作为制定和调整相关信贷政策的依据。

“橡胶行业环境保护综合名录的制定与研究”项目在研究过程中得到了橡胶助剂企业、中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会及行业内专家的大力支持，大家一致认为此项目非常有意义，对环境保护起到了积极作用，同时促进我国由橡胶助剂大国向强国发展。橡胶行业环境保护综合名录制定研究项目每年都会有调研工作，也希望得到更多橡胶助剂企业、轮胎行业以及橡胶行业的专业人士的支持和参与，为橡胶行业环境保护提出更有意义的建议。

（苍飞飞）