

硅铝炭黑的化学成分分析

李志澄

(河南轮胎厂, 焦作 454159)

摘要 采用系统分析方法, 对不同产地、不同品种的硅铝炭黑(SAC)的化学成分进行分析, 结果表明硅铝炭黑主要含有表面水、挥发分(结合水及有机物等)、碳、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁及二氧化钛等组分。本系统分析方法具有试样用量少, 能准确定量, 分析结果可靠等特点。

关键词 硅铝炭黑, 化学成分, 系统分析方法

硅铝炭黑(SAC)是80年代初由江苏省煤矸石综合利用研究所煤矸石为原料开发的一种新型补强性填料。以后, 有以黑页岩为原料经改性剂处理的改性硅铝炭黑(MSAC)问世。国内学者曾对SAC的结构^[1]及流变力学性能^[2]进行研究, 发现该填料含有 α - SiO_2 、高岭土及类石墨晶体结构, 表面带有活性羟基, 存在晶格缺陷。SAC与SBR的结合程度及弹性效应(膨胀化)介于半补强炭黑(SRF)与碳酸钙之间。应用试验表明, SAC可部分替代软质炭黑用于橡胶制品^[3-8], 具有原料丰富、价格低廉、混炼胶加工性能良好等特点, 并能显著降低胶料成本, 有一定的应用价值及开发前景。但迄今为止, 对SAC材料化学成分的分析未见详细报道。本文参照硅酸铝填料化学成分的系统分析方法^[9]对不同产地、不同品种的SAC样品定量分析其组分与含量, 提出一整套行之有效的化学分析方法。

1 实验

1.1 表面水含量的测定(烘箱法)

称取试样(深色样品1g, 浅色样品0.5g)置于洁净经灼烧的瓷坩锅中, 在105℃烘箱内加热1—2h, 冷却后称量。

表面水质量百分含量(X_1)按下式计算。

$$X_1(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中 m_1 ——加热前试样及坩锅的质量, g;
 m_2 ——加热后试样及坩锅的质量, g;
 m ——试样的质量, g。

1.2 灼烧减量的测定(灼烧法)

将测完表面水的坩锅置于(900±25)℃高温炉中灼烧2h以上, 冷却后称量。

灼烧减量质量百分含量(X_2)按下式计算。

$$X_2(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中 m_3 ——灼烧后试样及坩锅的质量, g。

灼烧减量物质包括样品中有机物、结合水、碳及无机盐分解产物等, 由具体样品决定。

1.3 二氧化硅含量的测定(硫酸氢钾重量法)

在测完灼烧减量的坩锅中加5g硫酸氢钾, 搅匀, 再用2g硫酸氢钾铺盖于表面, 置于高温炉中, 在650—700℃温度下熔融30—40min, 反应完全后冷却, 加适量沸水浸取熔块并移入烧杯, 加10mL盐酸(1+5, V+V)于坩锅中加热溶解残余物并转入烧杯, 洗净坩锅, 合并洗液, 加热至熔块分散溶解。

溶液用定量滤纸过滤于250mL容量瓶中, 定量转移沉淀, 用水洗涤烧杯及沉淀至滤液中无氯离子。将沉淀移入铂坩锅, 炭化滤纸, 移入900℃高温炉灼烧1h以上, 冷却后称量。

铂坩埚中加 2mL 硝酸(1+1, V+V) 及 5mL 氢氟酸, 加热至干涸。依同样程序再处理一次后, 移入 900℃ 高温炉灼烧 1h 以上, 冷却后称量。

铂坩埚中加 3g 硫酸氢钾, 于 650—700℃ 高温炉中熔融残渣, 用沸水浸取, 再用 5mL 盐酸(1+5, V+V) 溶解后移入 250mL 容量瓶的滤液中, 用水定容至刻度, 以备测铁、铝、钛氧化物含量。

二氧化硅质量百分含量(X_3)按下式计算。

$$X_3(\%) = \frac{m_4 - m_5}{m} \times 100 \quad (3)$$

式中 m_4 ——氢氟酸处理前铂坩埚及内容物质量, g;

m_5 ——氢氟酸处理后铂坩埚及内容物质量, g。

必要时用硅钼蓝光度法补测滤液中二氧化硅含量, 与(3)式结果合并。

1.4 三氧化二铁含量测定(邻菲罗啉光度法)

1.4.1 标准曲线绘制

吸取 6 份空白溶液[配制方法: 称取 10g 硫酸氢钾加 15mL 盐酸(1+5, V+V), 溶解后稀释至 250mL]。每份 V(mL)(深色样品 10mL, 浅色样品 5mL) 分别置于 50mL 容量瓶中, 用刻度吸管分别加入铁标准溶液($\rho = 0.1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$): 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 和 2.50mL, 按 1.4.2 显色并测吸光度, 以铁含量(mg)为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.4.2 试样吸光度的测定

吸取 V(mL) 滤液(前 1.3 中滤液 V 量同 1.4.1)于 50mL 容量瓶, 加 1 滴对硝基酚指示液($\rho = 1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 滴加氨水(1+1, V+V) 至黄色, 再滴加盐酸(1+5, V+V) 变无色且浑浊消失。加 5mL NaAc-HAc 缓冲液(pH=4.6) 及 1mL 盐酸羟胺溶液($\rho = 100\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 停放 5min 后加 5mL 邻菲罗啉溶液($\rho = 2\text{g} \cdot$

L^{-1}), 用水定容至刻度, 停放 20min。

吸取 V(mL) 空白溶液(同 1.4.1) 于 50mL 容量瓶中, 依次加入等量与上相同的试剂, 用水定容至刻度, 制成试剂空白溶液。

在分光光度计上于 510nm 波长下用 10mm 吸收池, 以试剂空白溶液参比测定试样显色液的吸光度。在标准曲线上查得铁含量(mg)。

三氧化二铁质量百分含量(X_4)按下式计算。

$$X_4(\%) = \left(\frac{m'}{10m} \times 1.43f \right) \times 100 \quad (4)$$

式中 m' ——标准曲线上查得的铁含量, mg;

f ——体积换算系数($f = 250V^{-1}$)。

1.5 二氧化钛含量测定(过氧化氢光度法)

1.5.1 标准曲线绘制

吸取 6 份空白溶液(同 1.4.1), 每份 20mL, 分别置于 50mL 容量瓶内, 用刻度吸管分别加入二氧化钛标准溶液($\rho = 0.1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$): 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 和 10.00mL, 按 1.5.2 显色并测吸光度。以二氧化钛含量(mg)为横坐标, 相应吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.5.2 试样吸光度测定

准确吸取 20mL 滤液置于 50mL 容量瓶中, 加 1mL 硫酸(1+1, V+V) 及 1mL 磷酸(1+1, V+V), 再加 10mL 过氧化氢溶液(1+30, V+V), 用水定容至刻度, 停放 15min。

吸取 20mL 空白溶液(同 1.4.1) 置于 50mL 容量瓶中, 依次加入与上相同等量试剂, 用水定容至刻度, 制得试剂空白溶液。

在分光光度计上, 于 420nm 波长下, 用 30 或 50mm 吸收池, 以试剂空白溶液参比, 测定试样吸光度。在标准曲线上查得二氧化钛含量(mg)。

二氧化钛质量百分含量(X_5)按下式计算。

$$X_5(\%) = \left(\frac{m''}{10m} \times 12.5 \right) \times 100 \quad (5)$$

式中 m'' ——标准曲线上查得的二氧化钛含量,mg。

1.6 三氧化二铝含量测定(氨水沉淀法)

准确吸收 100mL 滤液于烧杯中,加 10g 氯化铵,加热溶解并浓缩至 50—60mL,加 3 滴中性红指示液($\rho=1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),滴加氨水(1+1,V+V)至黄色,加 50mL 水煮沸(若溶液返红,补加氨水至黄色)。

用定量滤纸过滤,用硝酸铵溶液($\rho=20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)冲洗烧杯及沉淀,定量转移沉淀,继续洗至滤液中无氯离子检出。

将沉淀移入瓷坩埚,炭化滤纸后移入 900℃ 高温炉灼烧 2h,冷却后称量。

三氧化二铝质量百分含量(X_6)按下式计算。

$$X_6(\%) = \left[\frac{m_6 - m_7}{m} \times 2.5 \times 100 - (X_4 + X_5) \right] \times 100 \quad (6)$$

式中 m_6 ——沉淀及坩埚的质量,g;

m_7 ——坩埚的质量,g;

X_4 ——三氧化二铁含量,%;

X_5 ——二氧化钛含量,%。

1.7 碳含量测定(管式炉热解法)

称取 0.20—0.25g 试样置于石英舟中,移入石英管通高纯氮气 10min(氮气流量 250—300mL·min⁻¹),将石英管插入管式

炉,在(850±25)℃温度下保持通氮灼烧 10—15min,将石英管移出管式炉,继续通氮 10min,撤去氮气取出石英舟,移入干燥器冷却 20min 后称量。

将石英舟重新放入石英管,在空气介质中于(850±25)℃温度下在管式炉中灼烧至碳完全氧化(约 20—30min)后取出石英舟,冷却后称量,

碳含量(X_7)按下式计算。

$$X_7(\%) = \frac{m_8 - m_9}{m} \times 100 \quad (7)$$

式中 m_8 ——通氮灼烧后试样及石英舟的质量,g;

m_9 ——空气中灼烧后试样及石英舟的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 硅铝炭黑分析结果

取 3 个样品(1[#]浅色样品由化工部北京橡胶工业研究设计院提供;2[#]与 3[#]深色样品分别由山西阳泉与河南武陟生产)按本方法测定,测定结果及精密度 \bar{X} (平均相对偏差)见表 1。试验表明本系统方法设计合理,平行试验精度良好,适于各种硅铝炭黑的化学成分分析。

表 1 硅铝炭黑分析结果及精密度

%

项目	表面水	灼烧减量	二氧化硅	三氧化二铝	二氧化钛	三氧化二铁
1 [#] 样品	1.88	4.47	49.40	41.38	1.15	1.75
测定值	1.89	4.47	49.08	41.54	1.19	1.77
平均值	1.88	4.47	49.24	41.46	1.17	1.76
\bar{X}	0.27	0.00	0.32	0.19	1.71	0.57
2 [#] 样品	0.80	42.68	31.87	22.76	0.78	0.89
测定值	0.79	42.64	32.05	22.94	0.77	0.86
平均值	0.80	42.66	31.96	22.85	0.78	0.88
\bar{X}	0.62	0.02	0.28	0.39	0.64	1.70
3 [#] 样品	2.79	64.91	7.83	4.12	0.013	3.30
测定值	2.75	64.96	7.90	4.15	0.016	3.37
平均值	2.77	64.94	7.86	4.14	0.014	3.34
\bar{X}	0.72	0.04	0.45	0.36	10.7	1.05

2.2 系统分析方法及结果的检验

归一法是系统分析方法中可靠性及测定结果准确性较高的检验方法。本工作对3个样品缜密分析,对每一样品系列6项测定值(表1)求总含量,检验结果见表2。

表2 6项测定值总含量 %

试样	外观	单次总含量		平均总含量
1#	土黄色粉末	100.03	99.94	99.98
2#	灰黑色粉末	100.05	99.78	99.92
3#	灰黑色粉末	82.96	83.15	83.06

1#与2#样品总含量逼近100%,与理论总含量吻合,说明本方法项目设置合理,结果可信。

3#样品6项总含量(83.06%)偏离理论值较远,说明另有组分漏检。在滤液中用络合滴定法补测钙、镁氧化物,结果氧化钙含量13.88%,氧化镁含量1.80%,8项总含量为98.74%,基本接近理论值。

2.3 对硅铝炭黑分析结果的分析

从表1看出深色与浅色样品化学成分含量的区别在于前者灼烧减量相当大,而硅、铝氧化物含量低,含有大量碳是造成深色样品灼烧减量的主要原因。用管式炉热解法测定2#与3#样品碳含量分别为32.93%与45.97%。灼烧减量的含义因试样组成而异,如果试样中不存在高温可分解物质(如碳酸盐),那么灼烧减量扣除碳含量,剩余部分以结合水为主(也可能包括少量有机物),2#样品属此类情况。值得一提的是3#样品组成最复杂,定性分析表明该样品加稀酸冒大量气泡,估计含有相当多的钙、镁碳酸盐,按钙、镁

氧化物含量(13.88%及1.80%)估算碳酸盐分解出的二氧化碳含量约14%,不考虑有机物的存在,灼烧减量中结合水含量约5%。1#浅色样品不含碳,灼烧减量基本上反映了结合水含量。

3 结论

本文提供了硅铝炭黑化学成分分析的系统分析方法。本方法设计合理、试样用量少、精密度与准确度良好。

用总量归一法可检验是否有组分漏检现象,对不同产地、不同品种的样品需具体分析,区别对待。

参考文献

- 1 周彦豪等. 硅铝炭黑结构参数对橡胶补强作用的影响. 橡胶工业, 1989; 36(4): 188—192
- 2 李东红等. 硅铝炭黑(SAC)填充丁苯橡胶的流变-力学性能的研究. 橡胶工业, 1987; 34(10): 21—25
- 3 周彦豪等. 改性硅铝炭黑的性能和应用. 橡胶工业, 1989; 36(10): 580—583
- 4 陈泽君. 新型补强填充剂 SAC 在橡胶制品配方中的应用. 橡胶工业, 1987; 34(1): 58
- 5 王宗佑等. 新型补强填充剂 SAC 在胶鞋中的应用. 橡胶工业, 1987; 34(2): 19—21
- 6 王 军等. 硅铝炭黑在汽车垫带中的应用. 橡胶工业, 1989; 36(2): 17—18
- 7 莫定嫫等. 硅铝炭黑 SAC 在尼龙轮胎中的应用. 轮胎工业, 1992; (3): 17—19
- 8 赵允正. 硅铝炭黑在外胎油胶中的应用. 橡胶工业, 1989; 36(6): 377—378
- 9 李志澄. 硅铝炭黑填料化学成分的系统分析方法. 橡胶工业, 1994; 41(11): 685—690

收稿日期 1994-09-28

Analysis of Aluminum Silicate for Composition

Li Zhicheng

(Henan Tire Factory 454159)

Abstract The composition of various types of aluminum silicates (SAC) from different

我国胶鞋行业现状及今后发展的预测

沈但理

(上海市胶鞋研究所 200051)

摘要 论述了我国胶鞋行业的现状。我国已成为世界上最大的胶鞋生产国和出口国。“八五”期间胶鞋行业产业结构发生了较大变化。胶鞋企业向集团化、公司化发展,其分布由城市移向农村、由劳务成本高的地区向劳务成本低的地区转移,“三资”企业数量逐步扩大。在生产技术上胶鞋行业已形成了以热硫化工艺为主,冷粘、注塑、模压和浇铸等多种工艺并举的局面。在产品品种上,高、中档鞋比例超过1/4。

关键词 胶鞋,现状,发展,述评

1 我国胶鞋行业现状

胶鞋工业是橡胶工业的重要组成部分。改革开放以来,我国的胶鞋工业取得了巨大的进展,总体水平的提高超过了历史上任何一个阶段。目前我国胶鞋产量已居世界首位,已成为世界主要的胶鞋出口国。据胶鞋协会1992年的不完全统计,全国现有具有一定规模的胶鞋厂约328家,其中化工系统所属的县以上胶鞋厂163个,轻工系统26个,工贸合营23个,司法系统3个,解放军总后军工企业6个,外商独资企业21个,合资企业35个,其它均属乡镇企业。目前我国胶鞋的年生产能力约13.5亿双,实际产量为9.1亿—9.3亿双。从业职工约30余万人,年产值约70亿元。胶鞋生产年耗胶约18万t,出口换汇每年约6.55亿美元。1992年全国胶鞋产量达90417万双,占我国“四鞋”产量的33.7%;总产值约70亿元,占橡胶工业总产值的20.6%;胶鞋出口3.7亿双,创汇约6.55亿美元。

1.1 目前的生产状况

“七五”以来,随着我国社会主义市场经济的确立,胶鞋行业的竞争越来越激烈,使得整个行业发生了较大的变化,在生产上主要表现在以下几个方面。

1.1.1 胶鞋产量继续稳步上升

“六五”期间,我国胶鞋产量增长速度较快,增长率达59.6%。进入“七五”以后,增长速度开始放慢,增长率为30.6%,但1986年的胶鞋产量只比1985年增加了17.9%。“六五”期间,我国胶鞋产量呈直线上升趋势,而“七五”期间则呈下抛物线性增长,即1986年和1990年产量最高,1987年和1989年次之,1988年产量最低,进入“八五”以后,胶鞋产量增长缓慢,1993年估计仅比1990年增长了约1%左右。“八五”前3年,我国胶鞋产量的增长趋势是1991年最高,为92996万双,比1990年增长了3.6%。1992年和1993年则基本保持在9亿双左右。进入90年代后我国胶鞋产量徘徊不前的原因有多个方面,

manufactures was analysed based on the systematic analysis. The results showed that the aluminum silicates were composed of surface moisture, volatile matters (bounded water and organic matter), carbon, silica, aluminum oxide, iron oxide and titanium dioxide etc. The systematic analysis featured less test pieces, correct quantitation and reliable results.

Keywords aluminum silicate, composition, systematic analysis