

TG 在胶料组分分析中的应用

谭亮红¹, 欧阳振中², 周淑华¹, 王 进¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司 技术中心, 湖南 株洲 412007; 2. 长沙环保技术学院, 湖南 长沙 410004)

摘要:研究热重分析法(TG)在硫化胶组分的定量分析、胶料并用体系的表征及炭黑粒径分析等方面的应用。试验表明,采用 TG 进行硫化胶组分的定量分析,主要成分的质量分数测定结果准确;在对并用体系的表征中,即使并用组分量 为 5 份,DTG 曲线仍有明显双峰,并用比计算结果与实际情况基本相同;DTG 曲线的峰温越低,炭黑粒径越小。

关键词:热重分析;硫化胶;定量分析;并用体系;炭黑

中图分类号:TQ016. 5⁺1;TQ330. 7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)04-0233-03

热重分析法(TG)是在程序升温过程中,测定物质的质量随温度或时间变化的一种检测技术。TG 在橡胶工业中多用于胶料组分的定量分析。随着 TG 仪器性能的不 断提高,其在橡胶工业研究中的应用范围不断扩大,已经成为橡胶行业的常规测试和基本研究手段。本工作探讨了 TG 在硫化胶组分的定量分析、胶料并用体系的表征及炭黑粒径分析等方面的应用。

1 实验

1.1 原材料

试验所用原材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 主要仪器

TG209 型热重分析仪,德国耐驰公司产品。

2 结果与讨论

2.1 硫化胶组分的定量分析

由于硫化胶中各组分的热稳定性和氧化作用存在差异,通过程序升温 and 改变试验样品周围的气氛,可分别测定胶料中有机挥发物、主要胶种、炭黑以及无机填料和残余物的质量分数^[1]。已知 NR 胶料配方组成及各组分定量测定结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,配方中主要组分的测定结果准确性很高,低含量组分测定误差稍大。可直接通过 TG 数据求得组分质量分数的还有 BR,

IR,IIR,EPDM 和 SBR 等的硫化胶。而一些在氮气条件下裂解并有大量残余炭产生的胶种,如 CR 和 NBR 的硫化胶,则需要对 TG 数据进行修正后方可计算各组分质量分数。表 2 所示是以氧化镁和氧化锌为硫化剂和活化剂的 CR 胶料配方组成及 TG 定量测定结果,其中 CR 和炭黑质量分数测定值是通过数据修正后得到的。修正参数 1.3 是通过大量试验总结出来的;参数 0.3 相当于 CR121 在氮气条件下裂解时残余炭的质量分数。不同牌号 NBR 硫化胶组分测定均要通过试验得出相应的修正参数,才能进行类似计算。

表 1 NR 胶料配方组成及 TG 定量测定结果

项 目	NR	炭黑	氧化锌	其它 ¹⁾
用量/份	100	55	5	12. 5
理论质量分数	0. 58	0. 319	0. 029	0. 072
实测质量分数	0. 58	0. 318	0. 035	0. 065

注:1)包括硬脂酸(1 份)、防老剂 4010NA(3 份)、硫黄(2 份)、促进剂(1. 5 份)和微晶蜡(5 份)。

表 2 CR 胶料配方组成及 TG 定量测定结果

项 目	CR121	炭黑	无机盐 ¹⁾	其它 ²⁾
用量/份	100	65	9	16
理论质量分数	0. 526	0. 342	0. 047	0. 084
实测质量分数	0. 494 ³⁾	0. 366 ⁴⁾	0. 053	0. 076

注:1)包括氧化镁(8 份)和氧化锌(10 份);2)包括硬脂酸(0. 5 份)、防老剂 4010NA(2. 5 份)、防老剂 MB(2 份)、增塑剂 DOS(5 份)、促进剂 NA-22(1 份)和微晶蜡(5 份);3)0. 38×1. 3;4)0. 48—0. 38×0. 3。

作者简介:谭亮红(1974-),男,湖南株洲人,株洲时代新材料科技股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶和塑料的性能测试及仪器分析工作。

2.2 胶料并用体系的表征及并用比的计算

大量试验^[2]证明,采用TG进行高聚物分析时,试样中高聚物质量分数越大,其DTG(质量保持率对时间的一次微分)峰面积越大,即最大失重速率越大。并用体系各胶种的热稳定性不同,裂解温度则不同,因此并用体系的热重曲线会出现两步失重过程,即DTG曲线有两个峰。通过对峰面积的计算可得到并用胶的并用比,也可通过各自的最大失重速率计算并用比。试验测得各类橡胶的DTG峰温和K值如表3所示。图1所示为NR/BR并用体系(并用比为50/50)的TG和DTG曲线。按照李秀贞^[2]的面积法和速率法计算得到的NR/BR并用比分别为43/50和45/50,与实际值基本相符。

红外光谱法是对橡胶等高聚物定性表征的有效手段,但由于其灵敏度和分辨率的局限,当并用胶用量小于10份时,红外光谱很难把握。而在热重分析中,由于NR的DTG峰在387~390℃之间,而BR的DTG峰在481~488℃之间,因此并用胶的DTG曲线明显出现两个峰。不同并用比

表3 部分胶种的DTG峰温和K值

胶种	DTG峰温/℃	K/[%·(min·mg) ⁻¹]
NR(1#烟胶片)	387~390	0.186
BR-26	481~488	0.214
SBR-30	464~470	0.177
IIR-268	466~471	0.169
EPDM(EP-35)	474~481	0.225

注:K是以纯橡胶的质量为横坐标,以DTG曲线的最大失重速率为纵坐标求得的斜率,即表示每毫克胶样的最大失重速率。

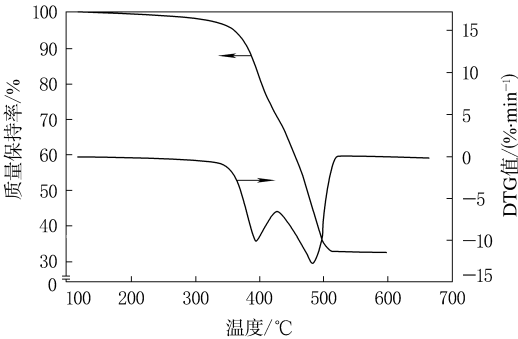


图1 NR/BR并用胶(并用比50/50)的热重曲线
试验条件:气氛 氮气(流量为25 mL·min⁻¹);升温速率 20℃·min⁻¹;温度范围 30~900℃;样品质量 8.00 mg。

的NR/BR并用胶的TG和DTG曲线分别如图2和3所示。从图3可见,只并用5份BR的胶料仍有明显的DTG双峰。

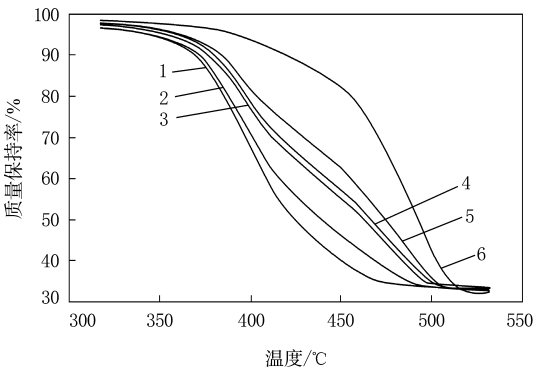


图2 不同并用比的NR/BR并用胶的TG曲线
NR/BR并用比:1—100/0;2—95/5;3—90/10;
4—80/20;5—50/50;6—0/100。

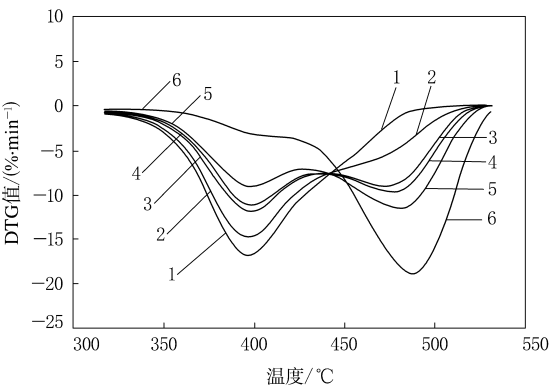


图3 不同并用比的NR/BR并用胶的DTG曲线
注同图2。

2.3 炭黑粒径分析

TG可测试不同炭黑的活性^[3],活性高的炭黑燃烧反应的温度较低。试验测定了不同粒径炭黑的DTG峰温和最大失重速率,结果如表4所示。由表4可以看出,炭黑粒径越小,其DTG曲

表4 不同粒径炭黑的DTG峰温和最大失重速率

项 目	炭黑品种		
	N990	N700	N600
标准平均粒径/nm	201~500	61~100	49~60
DTG峰温/℃	754.1	745.1	734.0
最大失重速率/(%·min ⁻¹)	39.2	44.4	47.0

注:试验气氛 空气(流量为25 mL·min⁻¹);升温速率 40℃·min⁻¹;温度范围 30~900℃;样品质量 2.00 mg。

线的峰温越低,最大失重速率越大^[4]。

3 结语

由以上讨论可以看出,应用 TG 进行硫化胶组分的定量分析,主要成分的质量分数测定结果准确;在对并用体系的表征中,即使并用组分用量为 5 份,DTG 曲线仍有明显双峰,并用比的计算与实际情况基本相同;DTG 曲线的峰温越低,炭黑粒径越小。

除以上用途外,TG 在橡胶热稳定性分析、裂解机理的研究和抗氧化剂的评估等方面均有重要应用。特别是 TG 与红外光谱、质谱等分析仪器

的联用,更加拓展了 TG 在高聚物分析领域的应用。

参考文献:

- [1] GB/T 14837—1993,橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法[S].
- [2] 李秀贞. 热重法定量分析某些并用橡胶的并用比[J]. 特种橡胶制品,1992,13(4):46-50.
- [3] Knappe S. 热分析在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶译丛,1995,22(6):35-38.
- [4] 谭亮红,周淑华,王 进. 热重法分析不同粒径炭黑[A]. 中国化学会第十一届化学热力学和热分析会议. 兰州: 2002. 139.

收稿日期:2003-10-27

橡胶小辞典 7 条

离合器气胎 clutch rubber air tube 为离合器用橡胶制品。是连接和卸开传递动力矩的重要传动元件。其结构与汽车轮胎相似,由外层胶、帘布层、内层胶(气密层)、气嘴和连接片等部件组成。分径向离合器和轴向离合器两种形式的气胎。气胎式离合器的优点是传动柔和,能抗冲击和振动,并能补偿相连两轴间不大的不平行度和不同轴度。广泛用于金属加工、矿山、石油、造纸和工程机械等领域。

橡胶护舷 rubber fender 又称橡胶护木。是码头或船舶上使用的一种充气或充水用的橡胶缓冲制品。主要用以减缓船舶与码头或船舶之间在靠岸或系泊时的冲击,保护船舶、码头免受损坏。根据受力情况可分为剪切型、转动型和压缩型;又有充气型和水压型之分,每种可有不同的结构。一般由纯橡胶或者橡胶与金属骨架、帘布层组成。用贴合成型法经模压硫化而成,或先模压成型后用硫化罐硫化。橡胶护舷广泛用于港口、码头和船舶上。

橡胶板 rubber slab 以橡胶为主体材料(可含有织物、金属薄板等增强材料),经硫化而制得的具有一定厚度和较大面积的片状产品称为橡胶板,简称胶板。可分为纯胶胶板和夹布、夹金属骨架层胶板等品种;按用途可分为工业胶板和橡胶地板。系由混炼胶经压延贴合成型和挤出成型,用平板硫化机或鼓式硫化机连续硫化而制成。

广泛用于工矿企业、交通运输部门及房屋地面等方面。

工业胶板 industrial rubber slab 系用于工矿机械、交通运输设备中作为橡胶垫、密封垫片、缓冲垫板等用途的硫化胶板。可分为普通胶板、耐酸碱胶板、耐油胶板、耐热胶板和绝缘胶板等。其结构有纯胶型和胶层夹织物或金属骨架补强层两种。由混炼胶经压延(挤出)、贴合成型、平板硫化机硫化或鼓式硫化机连续硫化而制成。

普通胶板 general rubber slab 工业胶板的一种。为一般用途胶板。用 NR, SBR 和 BR 等橡胶及其并用胶料制造,含胶率一般较低,约为 30%。适用于工作介质为水、空气,工作温度为-30~+50℃ 的场合。可用作机器衬垫、各种密封与缓冲用的胶垫、胶圈等。

耐热胶板 heat resistant rubber slab 在一定的高温条件下,热老化迟缓的胶板。其工作介质为水、空气,工作温度为 90~140℃,有的耐热胶板如硅橡胶胶板、氟橡胶胶板,使用温度可达 250℃ 以上。耐热胶板用于制作高温下使用的衬垫、胶圈。

耐油胶板 oil resistant rubber slab 系在油类介质中不易产生溶胀的胶板。用耐油胶料(如 NBR、聚硫橡胶等橡胶配制的胶料)制作。适用于工作介质为汽油、煤油、柴油、机油及其它矿物油的场合。可用作机器衬垫、各种密封或缓冲用胶圈、胶垫等。