

裂解温度对NR硫化胶中回收炭黑比表面积的影响

齐生凯, 张艳玲, 曹翠玲, 吴爱芹

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要: 研究裂解温度对天然橡胶(NR)硫化胶中裂解回收炭黑比表面积的影响。结果表明: 在500~700 °C范围内, 随着裂解温度的升高, 回收炭黑的比表面积呈增大的趋势; 在550 °C裂解温度下, NR硫化胶回收炭黑比表面积与原材料炭黑相比, 除了回收炭黑N115的比表面积相对误差较大之外, 其他1—3系列回收炭黑的比表面积相对误差的绝对值均小于8%, 且大部分小于5%。剖析含有未知炭黑的NR橡胶制品时, 建议在550 °C裂解温度下回收炭黑, 其比表面积分析结果对于炭黑类型鉴定具有较高的参考价值。

关键词: 天然橡胶硫化胶; 回收炭黑; 裂解温度; 比表面积; 炭黑类型鉴定

中图分类号: ; TQ330.38⁺1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-03

炭黑是橡胶的重要补强剂。目前回收炭黑的方法主要为热裂解法和硝酸氧化法。很多学者对回收炭黑进行了研究。Hans Darmstadt等^[1]研究发现, 废轮胎热裂解回收炭黑与商业炭黑的主要区别在于热裂解回收炭黑表面沉积了碳质结焦物。Bendida Sahouli等^[2]采用化学分析用电子能谱(ESCA)、次级离子质谱(SIMS)和小角X射线散射(SAXS)技术研究了商业炭黑及不同条件下回收炭黑的表面化学和形貌特征, 结果表明低压裂解回收炭黑的表面特性与相应原材料炭黑相似。刘懿莉等^[3]利用炭黑悬浮溶液的比色指数对炭黑类型进行分析, 并讨论了热裂解法和硝酸氧化法回收炭黑技术对不同胶种的适用性。邓江华等^[4]确定了硫化氯丁橡胶(CR)、三元乙丙橡胶(EPDM)以及丁腈橡胶(NBR)/聚氯乙烯(PVC)并用体系这3种特殊硫化橡胶中炭黑类型的鉴定方法。

前期的回收炭黑类型鉴定工作^[5]结果显示, 在700 °C裂解温度下回收炭黑的比表面积与相应原材料炭黑有一定差异, 其中3系列炭黑和炭黑N660的比表面积变化较大, 判断未知炭黑类型较困难。由于裂解温度会影响回收炭黑的表面特性,

从而引起回收炭黑比表面积的变化, 因此本工作在不同裂解温度下对天然橡胶(NR)硫化胶中的不同类型炭黑(N134, N234, N375, N660)进行回收并测试其比表面积, 研究裂解温度对NR硫化胶中回收炭黑比表面积的影响, 以确定NR硫化胶回收炭黑的最佳裂解温度, 并在此温度下测试其他类型回收炭黑与原材料炭黑的比表面积变化, 为NR硫化胶中未知炭黑类型鉴定提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

10种原材料炭黑(美国卡博特公司产品)及不同类型炭黑填充的NR硫化胶。

1.2 主要设备和仪器

CryoMill型冷冻粉碎机, 德国莱驰公司产品; B-811型固相萃取仪, 瑞士步琦公司产品; SKGL-1200型真空管式裂解炉, 上海大恒光学精密机械有限公司产品; 3QDS-30型比表面积分析仪, 美国康塔仪器公司产品。

1.3 回收炭黑制备

将NR硫化胶冷冻粉碎, 用丙酮抽提并烘干, 置于管式裂解炉中, 在流动氮气保护环境下, 以10 °C·min⁻¹的升温速率将温度从室温升至设定的裂解温度, 恒温30 min。得到的炭黑经研磨、酸处理、

作者简介: 齐生凯(1987—), 男, 吉林桦甸人, 怡维怡橡胶研究院有限公司助理工程师, 学士, 主要从事轮胎和橡胶材料的分析测试工作。

乙醇洗涤后烘干备用。

1.4 测试分析

按照GB/T 10722—2014《炭黑 总表面积和外表面面积的测定 氮吸附法》测试原材料炭黑和回收炭黑的总表面积和外表面积。每个样品测试3次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同裂解温度下回收炭黑的比表面积分析

考察4种不同类型炭黑N134,N234,N375和N660填充的NR硫化胶在不同裂解温度(500,550,600,700 °C)下回收炭黑的比表面积,并与相应原材料炭黑进行对比,结果见表1和2。

表1 不同裂解温度下回收炭黑的总表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

炭黑类型	裂解回收炭黑总表面积				原材料炭黑总表面积
	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C	
N134	136.5	143.9	155.0	156.6	147.3
N234	107.4	113.3	122.6	118.0	117.3
N375	90.3	94.6	102.2	108.8	94.2
N660	39.4	45.2	51.9	58.6	38.7

表2 不同裂解温度下回收炭黑的外表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

炭黑类型	裂解回收炭黑外表面积				原材料炭黑外表面积
	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C	
N134	131.6	134.1	139.2	155.1	136.8
N234	104.1	105.6	112.1	114.6	111.2
N375	85.9	88.5	95.9	108.6	92.3
N660	36.2	40.8	46.1	58.1	38.6

从表1和2可以看出:随着裂解温度的升高,回收炭黑的总表面积和外表面积呈增大的趋势;在550 °C裂解温度下,回收炭黑N134和N375的总表面积与原材料炭黑比较接近,回收炭黑N234的总表面积稍小,回收炭黑N660的总表面积较大;在550 °C裂解温度下回收炭黑N134和N660的外表面积与原材料炭黑比较接近,回收炭黑N234和N375的外表面积较小;在600 °C裂解温度下回收炭黑N134,N234和N375的外表面积与原材料炭黑比较接近。

由于在实际剖析工作中橡胶制品中的炭黑类型未知,综合考虑,NR硫化胶裂解回收炭黑的裂解温度建议选为550 °C。

2.2 10种回收炭黑的比表面积分析

考察其他6种炭黑N115,N220,N326,N330,

N339和N550填充的NR硫化胶在550 °C裂解温度下回收炭黑的比表面积,并与相应原材料炭黑进行对比,结果见表3。

表3 550 °C裂解温度下回收炭黑的总表面积和外表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

炭黑类型	550 °C裂解回收炭黑		原材料炭黑	
	总表面积	外表面积	总表面积	外表面积
N115	114.2	109.6	144.6	128.1
N220	105.1	99.6	113.3	107.5
N326	82.3	79.2	79.2	79.2
N330	77.3	73.0	77.1	76.8
N339	91.8	87.7	88.4	87.8
N550	45.1	43.0	38.4	38.4

从表3可以看出,在6种回收炭黑中,除了炭黑N115的比表面积差别较大外,其余回收炭黑与原材料炭黑的比表面积均比较接近。

综合分析表1—3,得到在550 °C裂解温度下10种回收炭黑比表面积与原材料炭黑比表面积的相对误差,结果见表4。

表4 550 °C裂解温度下回收炭黑与原材料炭黑比表面积的相对误差 %

炭黑类型	相对误差	
	总表面积	外表面积
N115	-21.0	-14.4
N134	-2.3	-2.0
N220	-7.2	-7.3
N234	-3.4	-5.0
N326	+3.9	0
N330	+0.3	-4.9
N339	+3.8	-0.1
N375	+0.4	-4.1
N550	+17.4	+12.0
N660	+16.8	+5.7

从表4可以看出:在8种1—3系列炭黑中,除了炭黑N115之外,其他1—3系列回收炭黑与原材料炭黑总表面积和外表面积的相对误差的绝对值均小于8%,且大部分小于5%;回收炭黑N550与原材料炭黑总表面积和外表面积的相对误差均大于10%,回收炭黑N660与原材料炭黑总表面积的相对误差大于16%。回收炭黑N550和N660比表面积相对误差较大的原因可能是550 °C不是裂解回收炭黑N550和N660的最佳裂解温度。

2.3 轮胎胶料中未知炭黑类型的鉴定

从4条市售轮胎中取胶料进行试验。通过裂

解气相色谱等手段先确定胶料所用胶种为NR[由于异戊橡胶(IR)与NR成分相同,本文视IR为NR],再在550℃裂解温度下裂解回收炭黑并测试其比表面积,结果见表5。

表5 轮胎胶料回收炭黑的比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

样品编号	总表面积	外表面积
1 [#]	112	105
2 [#]	104	97
3 [#]	77	75
4 [#]	43	40

将表5与表1—3进行对比,推测1[#]炭黑样品为炭黑N234或N115,2[#]炭黑样品为炭黑N220,3[#]炭黑样品为炭黑N330,4[#]炭黑样品为炭黑N550或N660。

需要说明的是,仅仅根据比表面积对炭黑类型进行鉴定还有一些难点,如未知炭黑的比表面积有可能介于两种炭黑之间,从而影响判断。另外,炭黑比表面积测定结果的影响因素较多,如:从不同胶种胶料中回收的同类型炭黑的比表面积有一定差异;橡胶制品中可能采用多种橡胶并用而非单一橡胶;橡胶制品中添加多种炭黑;炭黑种类繁多,不同厂家生产的同类型炭黑的比表面积也可能有差异;不同类型炭黑的比表面积也可能相近等。因此,回收炭黑类型鉴定需要结合多种分析手段,以提高炭黑类型鉴定结果的可靠性。

3 结语

(1) 裂解温度对回收炭黑的比表面积测定结

果影响较大,在500~700℃范围内,随着裂解温度的升高,回收炭黑的比表面积呈增大的趋势。

(2) 在550℃裂解温度下,NR硫化胶回收炭黑比表面积与原材料炭黑相比,除了回收炭黑N115的比表面积的相对误差较大之外,其他1—3系列回收炭黑的比表面积相对误差的绝对值均小于8%,且大部分小于5%。炭黑N550和N660比表面积的相对误差略大。

(3) 剖析含有未知炭黑的NR橡胶制品时,建议在550℃裂解温度下回收炭黑并测试其比表面积,这对于硫化胶中炭黑类型鉴定具有较高的参考价值。

参考文献:

- [1] Darmstadt Hans, Roy Christian, Kaliaguine Serge. Characterization of Pyrolytic Carbon Blacks from Commercial Tire Pyrolysis Plants[J]. Carbon, 1995, 33 (10): 1449–1455.
- [2] Sahouli Bendida, Blacher Silvia, Brouers François, et al. Surface Morphology and Chemistry of Commercial Carbon Black and Carbon Black from Vacuum Pyrolysis of Used Tyres[J]. Fuel, 1996, 75 (10): 1244–1250.
- [3] 刘懿莉,周淑华,王进,等. 硫化胶中炭黑的类型鉴定及并用比分析[J]. 橡胶工业, 2006, 53 (2): 117–118.
- [4] 邓江华,周淑华,周志诚,等. 特种硫化橡胶中炭黑类型鉴定分析方法[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (4): 54–56.
- [5] 曹翠玲,魏玉函,齐生凯,等. 天然橡胶硫化胶中回收炭黑类型的鉴定[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (9): 566–568.

收稿日期: 2017-10-16

Effect of Pyrolysis Temperature on Specific Surface Area of Carbon Black Recovered from Natural Rubber Vulcanizate

QI Shengkai, ZHANG Yanling, CAO Cuiling, WU Aiqin