

橡胶用无机填料的红外光谱分析

柳艳霞

(风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

摘要: 用红外光谱仪分析滑石粉、碳酸钙、白炭黑和高岭土等常见橡胶用无机填料的结构和组成。红外光谱仪能快捷地分析出无机填料的特征吸收峰, 鉴别产品真伪, 是企业严把无机填料质量关的重要检测手段。

关键词: 红外光谱; 无机填料; 滑石粉; 碳酸钙; 白炭黑; 高岭土; 氧化锌

无机填料对橡胶主要起补强和填充作用, 可以大幅提高胶料的物理性能, 并赋予胶料特殊性能。无机填料的品种很多, 在橡胶工业中应用的主要有白炭黑、硅酸盐和碳酸钙等。我国无机填料生产企业多是由规模较小的乡镇企业转化而来的民营企业, 产品品种单一, 技术含量较低, 更有假冒伪劣产品充斥市场, 给轮胎和橡胶制品带来潜在的风险。

对无机填料进行定性定量检测是每个轮胎和橡胶制品企业的需求。常规的化学分析法定性检测无机填料的步骤非常繁琐, 目前已经很少使用。发射光谱仪虽然能准确检测微量样品中的金属元素, 但仪器昂贵且制样复杂。X衍射仪可以分析结晶型无机填料^[1], 但不能分析无定型无机填料。而红外光谱仪能快捷地分析出化合物的特征吸收峰^[2], 操作方便, 不仅是分析聚合物和有机配合剂的强有力手段, 对结晶型和无定型无机填料的鉴别也十分有用。本工作用红外光谱仪分析几种常见橡胶用无机填料的组成, 鉴别产品的真伪。

1 实验

1.1 主要仪器和设备

Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(DTGS检测器, 扫描频率范围400~4000 cm^{-1} , 累计扫描32次, 分辨率4 cm^{-1}), 美国Thermo公司产品。

1.2 试样制备

将适量无机填料试样与光谱纯溴化钾粉末置入

玛瑙研钵中, 研磨成均匀细粉, 压片后测试红外光谱。无机填料试样的红外光谱测试氛围为空气, 硫化胶试样的红外光谱采用反射法测试。

2 结果与讨论

2.1 滑石粉的红外光谱

滑石粉为白色, 质软而有滑腻感, 化学性质不活泼, 常用作橡胶、塑料、油漆和纸张等的填充材料。滑石粉主要成分为水合硅酸镁, 结构式为 $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。自然界中的滑石粉二氧化硅含量约56%, 氧化镁含量约28.6%, 氧化钙含量约5%。滑石粉的红外光谱见图1。

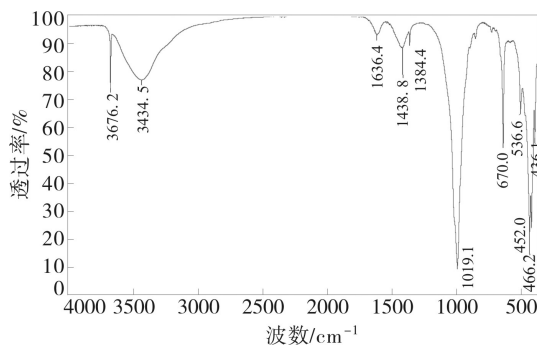


图1 滑石粉的红外光谱

从图1可以看出: 波数1019.1 cm^{-1} 处为Si—O的伸缩振动吸收峰, 是最强的吸收峰; 波数3676.2 cm^{-1} 处为结晶水的一OH伸缩振动吸收峰; 波数670.0 cm^{-1} 处为一OH弯曲振动吸收峰; 波数466.2 cm^{-1} , 452.0 cm^{-1} 和436.1 cm^{-1} 处为Mg—O—Si的吸

收峰。

某复合加工助剂的红外光谱见图2。

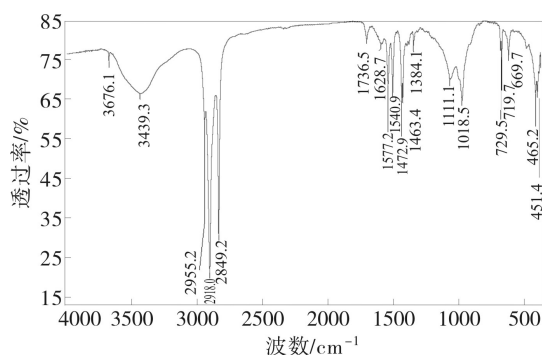
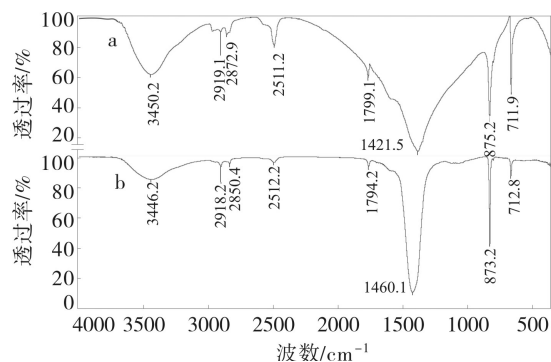


图2 某复合加工助剂的红外光谱

从图2可以看出,波数 3676.1 cm^{-1} , 1018.5 cm^{-1} , 669.7 cm^{-1} , 465.2 cm^{-1} 和 451.4 cm^{-1} 处有滑石粉的特征吸收峰。可以推断,此复合加工助剂中含滑石粉。

2.2 碳酸钙的红外光谱

碳酸钙是大理石的主要成分,分子式为 CaCO_3 ,分解温度为 $898\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。根据生产方法不同,碳酸钙可分为重质碳酸钙、轻质碳酸钙和活性碳酸钙。重质碳酸钙是用机械方法直接粉碎天然石灰石和贝壳等制备而成;轻质碳酸钙是先将石灰石等原料煅烧,生成氧化钙和二氧化碳,再用水与氧化钙反应生成氢氧化钙,然后通入二氧化碳反应生成碳酸钙和水,最后脱水、干燥和粉碎制备而成;活性碳酸钙是用铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂等表面改性剂对碳酸钙进行表面改性制备而成。碳酸钙的红外光谱见图3。



a—轻质碳酸钙; b—活性碳酸钙。

图3 碳酸钙的红外光谱

从图3轻质碳酸钙红外光谱线可以看出:波数 1421.5 cm^{-1} 处的吸收峰既宽又强,为C—O的伸缩振动吸收峰;波数 875.2 cm^{-1} 处为尖锐的吸收峰,是C—O的面内弯曲振动吸收峰;波数 711.9 cm^{-1} 处为C—O的面外弯曲振动吸收峰;波数 1799.1 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动吸收峰;波数 2511.2 cm^{-1} 处为C—O键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动的合频吸收峰。从图3活性碳酸钙红外光谱线可以看出:最强吸收峰向大波数方向位移,最强吸收峰出现在波数 1460.1 cm^{-1} 处,且吸收峰宽趋于高斯分布;在波数 2918.2 cm^{-1} 和 2850.4 cm^{-1} 处出现了2个吸收峰,这是铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂等表面改性剂中亚甲基的吸收峰,因改性剂用量较小,故这2个峰吸收强度较小,但却是活性碳酸钙的特征吸收峰。根据以上红外光谱的特征吸收峰可以准确、快速地区分轻质碳酸和活性碳酸钙。

图4为从某公司采购滑石粉的红外光谱。

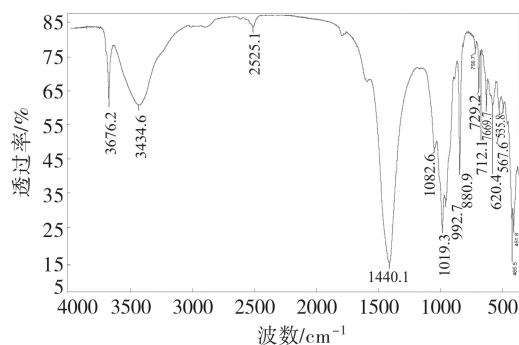


图4 某公司滑石粉的红外光谱

从图4可以看出,该滑石粉的红外光谱与图1的相似度并不高,波数 1440.1 cm^{-1} , 880.9 cm^{-1} 和 729.2 cm^{-1} 处为碳酸钙的特征吸收峰,波数 3676.2 cm^{-1} , 1019.3 cm^{-1} 和 669.7 cm^{-1} 处为滑石粉的特征吸收峰。可以推断,该产品为滑石粉和碳酸钙的混合物。

为降低轮胎生产成本,碳酸钙通常在轮胎胶料里用作填料,某厂家轮胎气密层胶的红外光谱见图5。

从图5可以看出,波数 1427.0 cm^{-1} 和 871.8 cm^{-1} 处为碳酸钙的特征吸收峰。可以推断,此气密层胶的填料为碳酸钙。

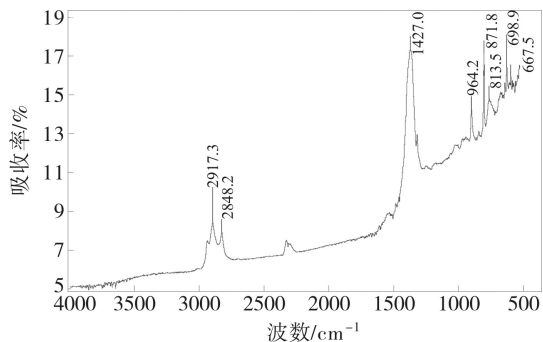
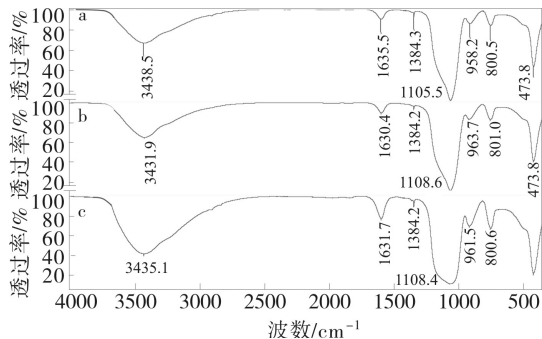


图5 气密层硫化胶的红外光谱

2.3 白炭黑的红外光谱

白炭黑是橡胶工业的一种重要的补强剂，主要成分为二氧化硅，分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。近年来，石油短缺和价格上涨导致炭黑价格剧增，同时白炭黑会减小胶料滞后损失、降低滚动阻力、提高抗湿滑性，使白炭黑在橡胶工业尤其是轮胎工业中的应用不断增加。几种市售白炭黑的红外光谱见图6。



a—白炭黑5000GR；b—白炭黑955；c—白炭黑VN3。

图6 白炭黑的红外光谱

从图6可以看出：3种白炭黑的红外光谱基本一致，最强吸收峰在波数 $1105.5 \sim 1108.6 \text{ cm}^{-1}$ 左右，为 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰；波数 $800.5 \sim 801.0 \text{ cm}^{-1}$ 处和 473.8 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称伸缩振动吸收峰，这3个吸收峰一起组成白炭黑的特征吸收峰。

某轮胎胎面胶的红外光谱见图7。

从图7可以看出，波数 1094.7 cm^{-1} 和 801.6 cm^{-1} 处为白炭黑的特征吸收峰。可以推断，此胎面胶采用白炭黑作补强填料。

2.4 高岭土的红外光谱

高岭土又称陶土、瓷土，是一种主要由高岭石组成的粘土，颜色纯白或淡灰。其主要成分为

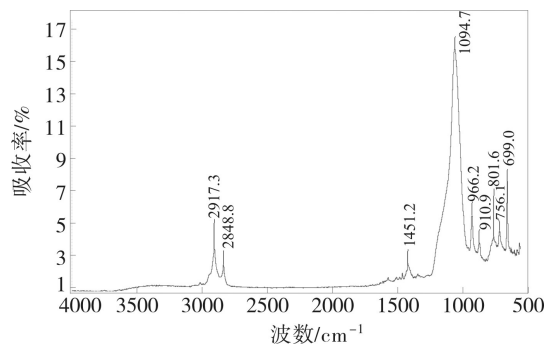


图7 胎面胶的红外光谱

硅铝酸水合物，分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。高岭土的化学成分中含有大量氧化铝（质量分数约37%）和二氧化硅（质量分数约46%），少量的氧化铁（质量分数约0.40%）和氧化钾（质量分数约0.30%），微量的氧化钛（质量分数约0.02%）、氧化钠（质量分数约0.09%）、氧化钙（质量分数约0.07%）和氧化镁（质量分数约0.01%）等。高岭土的红外光谱见图8。

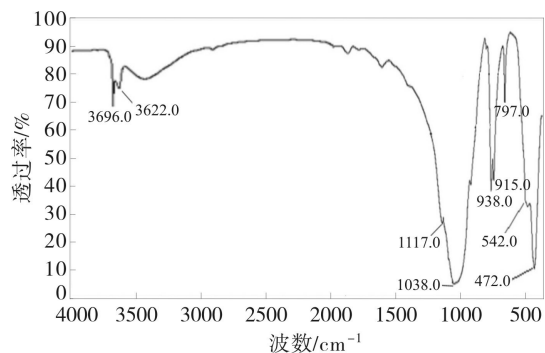


图8 高岭土的红外光谱

从图8可以看出：波数 $3622.0 \sim 3696.0 \text{ cm}^{-1}$ ， 938.0 cm^{-1} 和 915.0 cm^{-1} 处为高岭土晶体内部的内表层 $-\text{OH}$ 的吸收峰，通常反映高岭土的结晶程度；而波数 1117.0 cm^{-1} 和 1038.0 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰，波数 797.0 cm^{-1} 和 472.0 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ 的吸收峰，波数 542.0 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的吸收峰。

橡胶行业常用高岭土多为煅烧高岭土。煅烧高岭土是将高岭土煅烧一定时间，使其物理性能和化学性能发生变化，以增大高岭石的孔隙率并提高活性，再脱除染色杂质以提高产品白度。煅烧高岭土的红外光谱见图9。

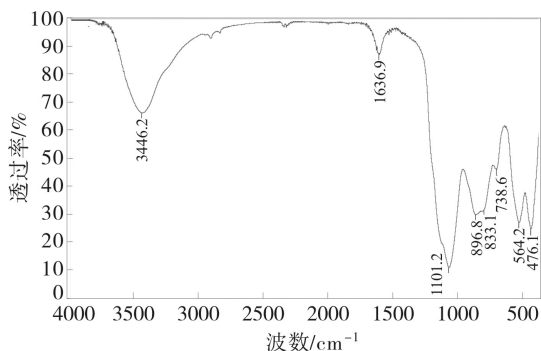
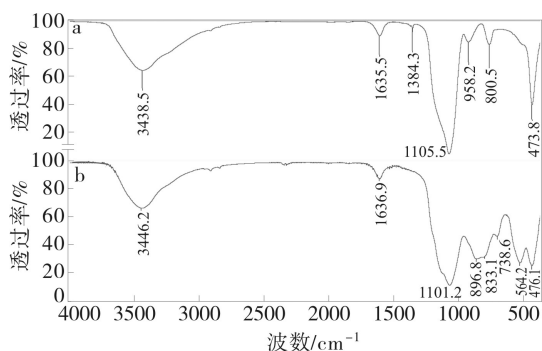


图9 煅烧高岭土的红外光谱

从图9可以看出：图9与图8差异很大，高岭土在波数3622.0~3696.0 cm^{-1} 处的一OH伸缩振动吸收峰以及在波数938.0 cm^{-1} 和915.0 cm^{-1} 处的一OH弯曲振动吸收峰同时消失，说明煅烧后高岭土晶体结构崩塌，形成了无序化的非晶质相^[3]；高岭土在波数1038.0 cm^{-1} 和1117.0 cm^{-1} 处的Si—O吸收峰变宽，而在波数1101.2 cm^{-1} 处形成1个宽而强的吸收峰；高岭土在波数797.0 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰消失，而在波数833.1~896.8 cm^{-1} 出现1个宽而强的吸收峰，为Al—O的振动吸收峰，这是由于高岭石脱羟基后晶体结构受到破坏，生成更多的无定形二氧化硅，分解为Si—O和Al—O四面体片以及Al—O八面体片的结果。

煅烧高岭土和白炭黑的红外光谱对比见图10。



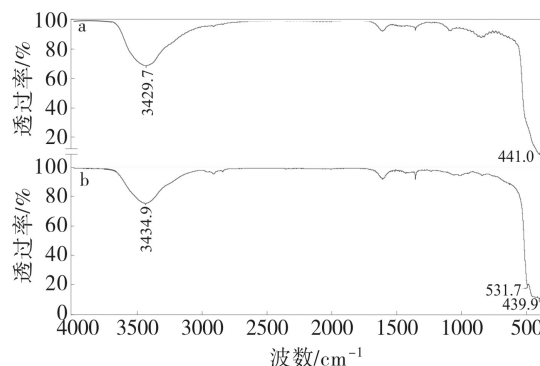
a—白炭黑；b—煅烧高岭土。

图10 煅烧高岭土和白炭黑的红外光谱

从图10可以看出：煅烧高岭土和白炭黑的红外光谱非常接近，区别在于煅烧高岭土在波数833.1~896.8 cm^{-1} 和564.2 cm^{-1} 处为Si—O—Al的振动吸收峰，而白炭黑没有。

2.5 氧化锌的红外光谱

氧化锌可用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳的硫化活性剂、补强剂和着色剂，在橡胶工业中应用广泛。纳米氧化锌和间接法氧化锌的红外光谱见图11。



a—纳米氧化锌；b—间接法氧化锌。

图11 氧化锌的红外光谱

从图11可以看出，在低频区，波数439.9~531.7 cm^{-1} 处出现宽谱带，这是氧化锌的特征吸收峰。从某厂采购氧化锌的红外光谱见图12。从图12可以看出，该氧化锌样品纯度不高，推断应含有大量碳酸钙。

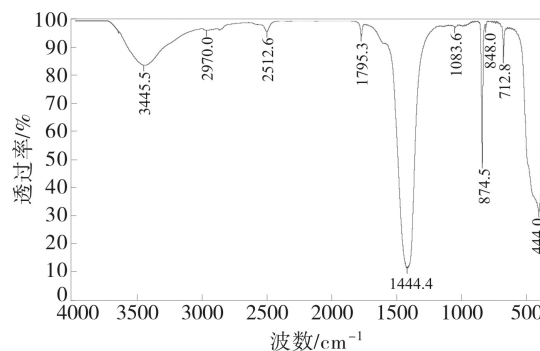


图12 从某厂采购氧化锌的红外光谱

3 结语

随着橡胶制品应用领域的扩展，无机填料在橡胶工业中的地位越来越重要，无机填料的品质也受到轮胎和橡胶制品企业的极大关注。红外光谱作为一种便捷、快速和准确的检测方法，将成为相关企业严把无机填料质量关的重要手段。

参考文献:

- [1] 李昂. 橡胶中无机物的分析[J]. 特种橡胶制品, 1994, 15(1): 48-53.
- [2] 王正熙, 孙道桐, 曹立群. 塑料中无机填料的红外光谱鉴定[J]. 塑料工业, 1987, 18(1): 51-55.
- [3] 许红亮, 刘钦甫. 煅烧温度对高岭石结构及电绝缘性能的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2003(3): 332-335.

Infrared Spectroscopy Analysis of Inorganic Fillers for Rubber

Liu Yanxia

(Aeolus Tire Co., Ltd., Jiaozuo 454003, China)

Abstract: In this paper, the structure and composition of common rubber fillers, such as talc, calcium carbonate, silica and kaolin, were analyzed by infrared spectrometer. Infrared spectroscopy could quickly identify the characteristic absorption peak of inorganic filler. It is an important method for the quality control of inorganic fillers.

Keywords: infrared spectroscopy; inorganic filler; talc; calcium carbonate; silica; kaolin; zinc oxide

信息·资讯

美国PPG公司扩大荷兰沉淀法白炭黑工厂产能

美国PPG工业公司宣布, 为满足市场对其Agilon品牌功能性白炭黑产品日益增长的需求, 公司决定将其在荷兰德尔弗兹吉勒(Delfzijl)工厂的沉淀法白炭黑年产能扩增1.5万t。扩建项目投资达数百万美元, 将于2016年完成。届时不仅沉淀法白炭黑产能增大, 而且生产装置可以实现传统沉淀法白炭黑与Agilon功能性白炭黑生产的快速切换。

Agilon功能性白炭黑是经化学改性的沉淀法白炭黑, 是一种高附加值的产品。它利用核心沉淀法白炭黑粒子与偶联剂和非偶联剂构成

的有效有机表面适当结合, 能够在胶料中改善填充剂-填充剂和聚合物-填充剂的相互作用, 可以有效提高产品性能。例如, 在轮胎生产中, Agilon功能白炭黑可以替代传统白炭黑-硅烷偶联剂体系, 使汽车燃油效率、轮胎牵引力和胎面耐磨性提高5%~10%; 在工业橡胶制品中, Agilon功能性白炭黑可作为传统沉淀法白炭黑、炭黑等填料的高性能替代品, 生产散热性好、拉伸强度高和耐磨性能好、压缩永久变形低的产品。

清 风