

炭黑N220品质对橡胶物理性能影响的研究

贺俊,邓碧云,李龙辉*

(云南云维飞虎化工有限公司,云南 沾益 655338)

摘要:研究炭黑N220品质对橡胶300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率3项物理性能的影响。运用数理统计分析方法对炭黑N220化学指标(吸碘值、吸油值、CTAB吸附比表面积)及其填充橡胶的物理性能进行分析,从产品品质和生产工艺两方面确定炭黑化学指标的最佳控制范围。通过控制炭黑N220的化学指标,实现对橡胶3项物理性能的调整。

关键词:炭黑;化学指标;橡胶;物理性能;数理统计分析

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ332.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)03-44-09

炭黑主要作为补强剂用以改善橡胶制品的性能,满足各行各业的使用要求。因而对于炭黑产品,用户不仅关心其化学指标是否满足国家标准要求,还要关心加入炭黑后胶料物理性能能否达到国家标准要求,以便最终生产出优质的橡胶产品。

在炭黑生产过程中,在质检分析方法统一的前提下,可以通过对工艺技术指标的调整来控制炭黑的粒径与比表面积、结构性、表面性质这三大基本属性^[1];在生产实践中,则主要通过对炭黑的吸碘值、吸油值、CTAB吸附比表面积的调整来实现。生产过程中,炭黑的化学指标(吸碘值、吸油值、CTAB吸附比表面积)可以比较直观、快捷地调整,而胶料物理性能的调整则可以通过对炭黑化学指标的控制来实现。

目前用户对炭黑性能的要求已远超国家标准,为了提高企业竞争力,在行业中提升生存空间,对炭黑产品化学指标与胶料物理性能之间的关联性进行研究迫在眉睫。

本工作运用数理统计分析方法对炭黑N220的化学指标及其填充橡胶的物理性能进行分析,确定炭黑N220化学指标最佳控制范围,以期通过控制炭黑N220产品的化学指标,实现对橡胶300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率3项物理性能的

调整。

1 2015年1[#]线生产炭黑N220产品合格率情况

统计2015年1[#]线生产炭黑N220化学指标及其填充橡胶的3项物理性能不合格情况,列于表1。

表1 炭黑N220化学指标及其填充橡胶3项物理性能不合格情况

项 目	分析次数	不合格次数	不合格率/%
化学指标			
吸碘值	80	0	0
吸油值	80	0	0
CTAB吸附比表面积	80	0	0
物理性能			
300%定伸应力	80	0	0
拉伸强度	80	1	1.25
拉断伸长率	80	9	11.25

比较表1数据可以看出,炭黑N220填充橡胶3项物理性能不合格率明显高于炭黑化学指标不合格率,这表明在炭黑化学指标控制有潜可挖的前提下,强化对橡胶3项物理性能的控制尤为重要。

橡胶3项物理性能的控制不仅与分析操作控制有关,而且与分析操作人员的分析方法密切相关,本工作从分析方法和工艺控制两方面查找原因,寻求解决办法。

2 质检分析

2.1 试验配方

标准试验配方如表2所示。

作者简介:贺俊(1960—),男,四川自贡人,云南云维飞虎化工有限公司教授级高级工程师,学士,主要从事炭黑生产设备及炭黑新品种的研发工作。

*通信联系人

表2 标准试验配方¹⁾

组 分	产品牌号或等级	用量/份
天然橡胶(NR)	RSS1	100
炭黑		50
硬脂酸	200型	3
氧化锌	X1	5
硫黄	优等品	2.5
促进剂DM	优级品	0.6

注:1)GB/T 3780.18—2007《炭黑 第18部分:在天然橡胶(NR)中的鉴定方法》。

2.2 标样的对比试验

2.2.1 炭黑标样

炭黑标样采用4[#]标准炭黑。

2.2.2 主要仪器与设备

开炼机、平板硫化机、裁刀、裁片机、测厚计、锥形测径计、拉力试验机、烘箱。

2.2.3 试样制备

(1)按照GB 3778—2011《橡胶用炭黑》取炭黑试样置于(125±2)℃烘箱中干燥1h,然后置于密封的防潮容器中冷却至室温,待用。

(2)按照GB/T 3780.18—2007采用开炼机法进行混炼。

(3)拉伸应力应变性能测试用硫化胶片的制备按照GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行^[2]。

2.2.4 测试结果

我公司质检分析人员测试结果如表3所示。

2.2.5 国家标准指标

GB/T 9578—2011《工业参比炭黑4[#]》指标如表4所示。

表3 公司质检分析人员测试结果

项 目					测试值				平均值	
300%定伸应力/MPa	17.76	17.12	17.56	18.08	17.82	17.72	17.74	17.74	17.50	17.70
拉伸强度/MPa	25.93	25.84	25.71	25.90	24.64	25.12	25.65	25.36	25.50	25.50
拉断伸长率/%	453	454	422	435	427	434	453	453	450	442

表4 国家标准(GB/T 9578—2011)指标

项 目	绝对值	绝对值 上限值	绝对值 中值	绝对值 下限值
300%定伸应力/MPa	16.6±1.1	17.7	16.6	15.5
拉伸强度/MPa	24.8±1.0	25.8	24.8	23.8
拉断伸长率%	446.0±20.2	466.2	446.0	425.8

2.2.6 标样的对比

对比表3和4可见,公司质检分析人员测试的胶料性能平均值在国标范围之内,但从单组数据来看,部分300%定伸应力和拉伸强度数据超过国标上限值,拉断伸长率数据均在国标值范围内。公司质检分析人员共测试了9个300%定伸应力数据,其中6个数据超过国标上限值,与国标上限值17.7 MPa相比,平均超国标上限值0.11 MPa;拉伸强度共测试了9个数据,其中3个数据超过国标上限值,与国标上限值25.8 MPa相比,平均超国标上限值0.09 MPa。综上所述,公司质检分析人员在测试方法上与国检中心分析人员有一定差距,公司质检分析人员测试的300%定伸应力和拉伸强度值应减去超过国标上限值的平均值才为真实值。

2.3 2015年1[#]线炭黑N220填充橡胶3项物理性能波动情况

2.3.1 300%定伸应力波动情况

按照GB 3778—2011,炭黑N220填充橡胶300%定伸应力波动值范围为(-1.9±1.5) MPa,其上限为-0.4 MPa,下限为-3.4 MPa,中值为-1.9 MPa。2015年1[#]线炭黑N220填充橡胶300%定伸应力值减去超过国标上限值平均值0.11 MPa后的波动情况如图1所示。

从图1可以看出,炭黑N220填充橡胶的300%定伸应力波动值均在GB 3778—2011控制范围内,94%的波动值在中值与上限值之间。

2.3.2 拉伸强度波动情况

按照GB 3778—2011,炭黑N220填充橡胶拉伸强度波动值范围为:优等 ≥ -0.5 MPa,一等 ≥ -1.0 MPa,合格 ≥ -2.0 MPa。2015年1[#]线炭黑N220填充橡胶拉伸强度值减去超国标上限值平均值0.09 MPa的波动情况如图2所示。

从图2可以看出,炭黑N220填充橡胶拉伸强度波动值均在GB 3778—2011控制范围内,98%的数据在优等以上。

2.3.3 拉断伸长率波动情况

按照GB 3778—2011,炭黑N220填充橡胶拉断伸长率波动值范围为:优等 $\geq +20\%$,一等 $\geq +10\%$,合格 $\geq -10\%$ 。2015年1#线炭黑N220填充橡胶拉断伸长率的波动情况如图3所示。

从图3可以看出,12%炭黑N220填充橡胶拉断伸长率波动值超出GB 3778—2011控制范围。

2.4 小结

从标样分析来看,公司质检分析人员与国检

中心分析人员在测试方法上有一定差别,公司质检分析人员测试的4#标准炭黑填充橡胶的300%定伸应力和拉伸强度部分超过国标上限值。从2015年1#线炭黑N220来看,其填充橡胶3项物理性能中300%定伸应力和拉伸强度均在国标范围内,而部分拉断伸长率不合格,可以看出测试方法不是导致填充橡胶3项物理性能指标不合格的根本原因,填充橡胶3项物理性能不合格的主要原因可能是炭黑N220生产工艺控制不当。在实际生产中,填

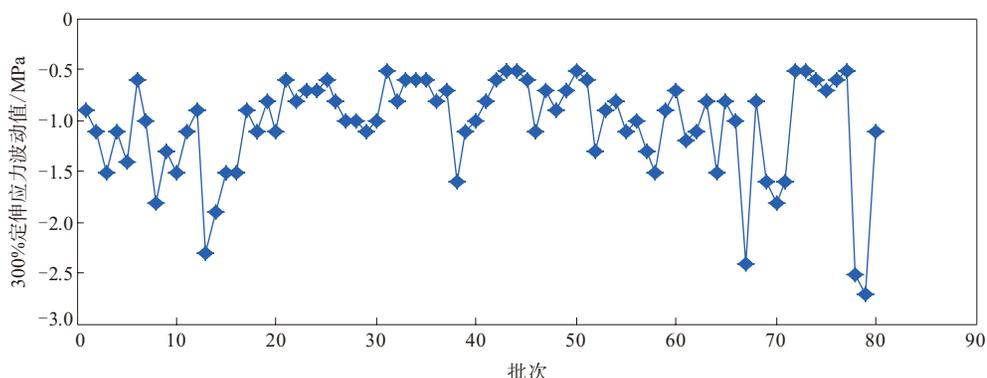


图1 2015年1#线炭黑N220填充橡胶300%定伸应力波动情况

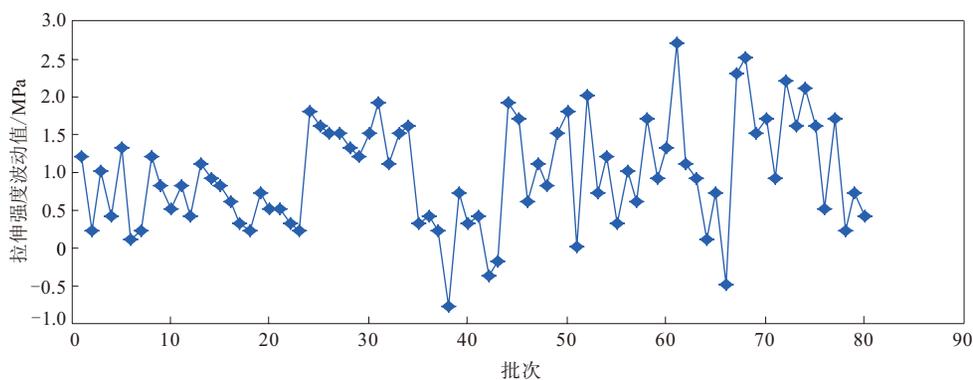


图2 2015年1#线炭黑N220填充橡胶拉伸强度波动情况

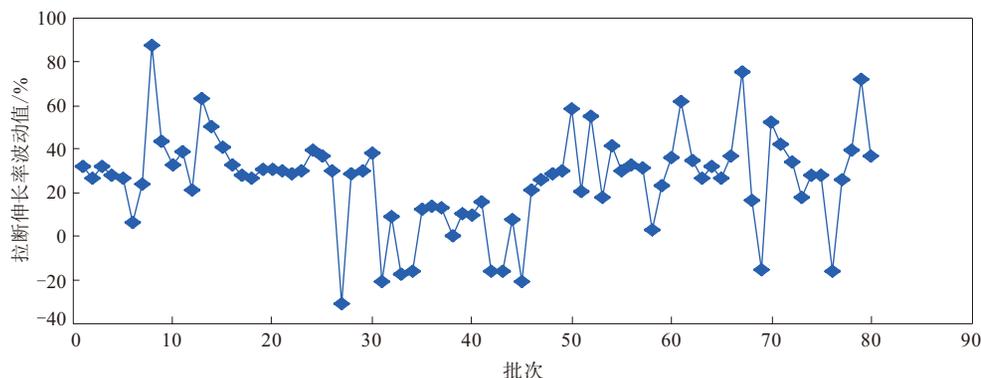


图3 2015年1#线炭黑N220填充橡胶拉断伸长率波动情况

充橡胶3项物理性能没有单一调整的方法,只有对炭黑三大化学指标与其填充橡胶3项物理性能的关联性进行相互调整。

3 炭黑N220三大化学指标与其填充橡胶3项物理性能的关联性

3.1 300%定伸应力与化学指标的关联性

3.1.1 与吸碘值的关联性

通过对2015年1[#]线炭黑N220的吸碘值(x)与其填充橡胶的300%定伸应力波动值(y)的统计,应

用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图4所示。

吸碘值GB 3778—2011的控制范围为 $(121 \pm 7) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,吸碘值与300%定伸应力波动值的关联式为 $y = -0.0134x + 0.5889$,二者的关系为:吸碘值靠上限,300%定伸应力波动值越小;吸碘值靠下限,300%定伸应力波动值越大。

3.1.2 与吸油值的关联性

通过对2015年1[#]线炭黑N220的吸油值(x)与其填充橡胶的300%定伸应力波动值(y)的统计,应

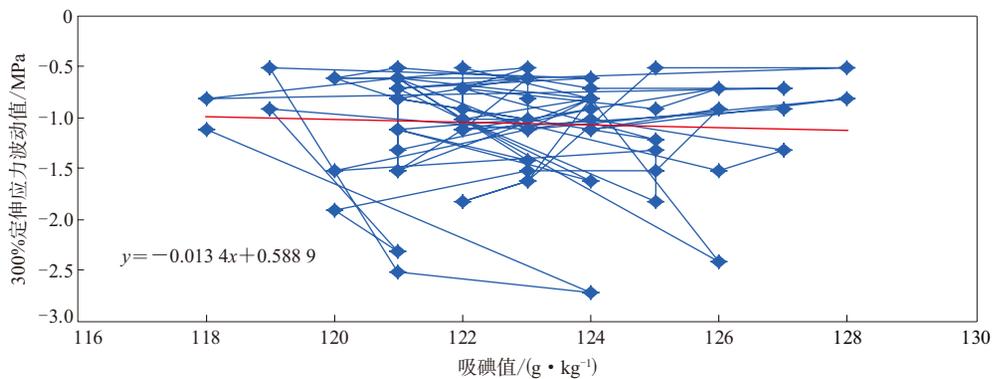


图4 2015年1[#]线炭黑N220吸碘值与其填充橡胶300%定伸应力波动值线性关系

用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图5所示。

吸油值GB 3778—2011的控制范围为 $(114 \pm 6) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,吸油值与300%定伸应力波动值的关联式为 $y = -0.0439x + 3.7994$,二者的关系为:吸油值靠上限,300%定伸应力波动值越小;吸油值靠下限,300%定伸应力波动值越大。

3.1.3 与CTAB吸附比表面积的关系

通过对2015年1[#]线炭黑N220的CTAB吸附比

表面积(x)与其填充橡胶的300%定伸应力波动值(y)的统计,应用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图6所示。

CTAB吸附比表面积GB 3778—2011的控制范围为 $(103 \sim 117) \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,CTAB吸附比表面积与300%定伸应力波动值的关联式为: $y = 0.0405x - 5.5953$,二者的关系为:CTAB吸附比表面积靠上限,300%定伸应力值波动值越大;CTAB吸附比表面积靠下限,300%定伸应力波动值越小。

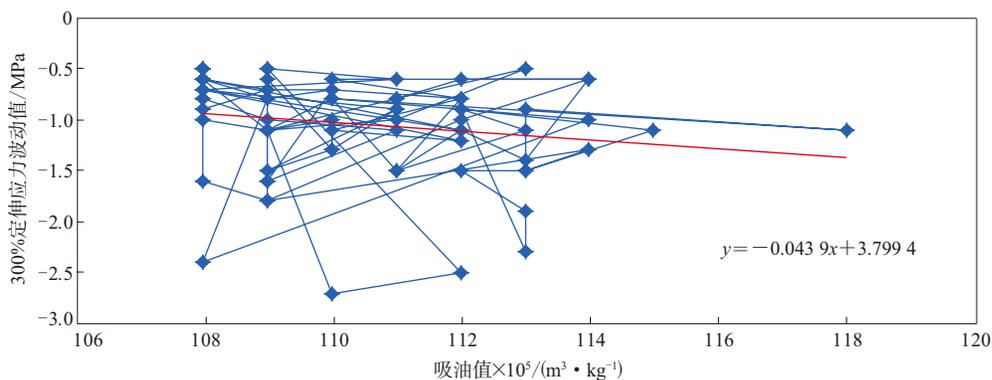


图5 2015年1[#]线炭黑N220吸油值与其填充橡胶300%定伸应力波动值线性关系

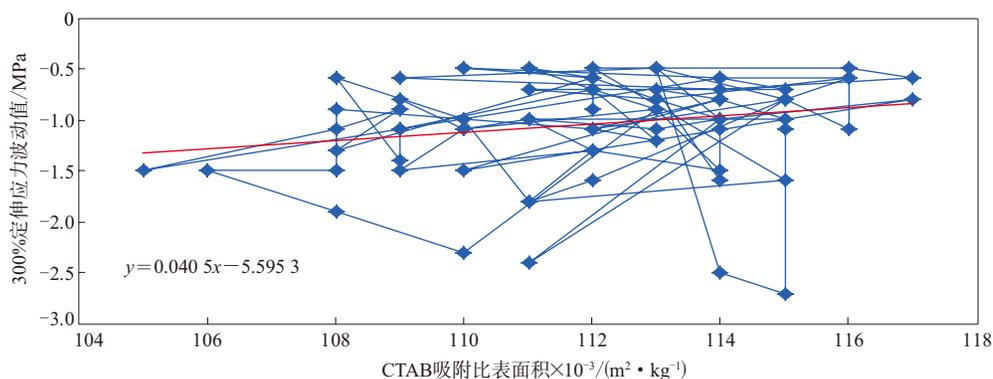


图6 2015年1[#]线炭黑N220的CTAB吸附比表面积与其填充橡胶300%定伸应力波动值线性关系

3.1.4 小结

从线性回归关系式来看:300%定伸应力波动值要靠上限控制,则吸碘值、吸油值控制应靠下限,CTAB吸附比表面积控制应靠上限;300%定伸应力波动值要靠下限控制,则吸碘值、吸油值控制应靠上限,CTAB吸附比表面积的控制应靠下限。

3.2 拉伸强度与化学指标的关联性

3.2.1 与吸碘值的关联性

通过对2015年1[#]线炭黑N220的吸碘值(x)与其填充橡胶的拉伸强度波动值(y)的统计,应用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图7所示。

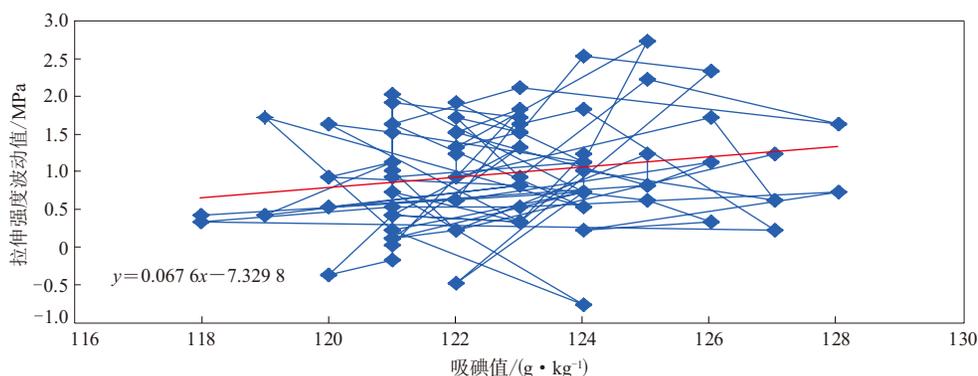


图7 2015年1[#]线炭黑N220的吸碘值与其填充橡胶拉伸强度波动值线性关系

吸碘值GB 3778—2011的控制范围为 $(121 \pm 7) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,吸碘值与橡胶拉伸强度波动值的关联式为: $y=0.0676x-7.3298$,其二者关系为:吸碘值靠上限,拉伸强度波动值越大;吸碘值靠下限,拉伸强度波动值越小。

3.2.2 与吸油值的关联性

通过对2015年1[#]线炭黑N220的吸油值(x)与其填充橡胶的拉伸强度波动值(y)的统计,应用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图8所示。

吸油值GB 3778—2011的控制范围为 $(114 \pm 6) \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,吸油值与拉伸强度波动值的关联式为: $y=-0.0891x+10.794$,二者的关系为:

吸油值靠上限,拉伸强度波动值越小;吸油值靠下限,拉伸强度波动值越大。

3.2.3 与CTAB吸附比表面积的关联性

通过对2015年1[#]线炭黑N220的CTAB吸附比表面积(x)与其填充橡胶的拉伸强度波动值(y)的统计,应用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图9所示。

CTAB吸附比表面积GB 3778—2011的控制范围为 $(103 \sim 117) \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,CTAB吸附比表面积与拉伸强度波动值关联式为: $y=0.0428x-3.8302$,其二者的关系为:CTAB吸附比表面积靠上限,拉伸强度波动值越大;CTAB吸附比表面积靠下限,拉伸强度波动值越小。

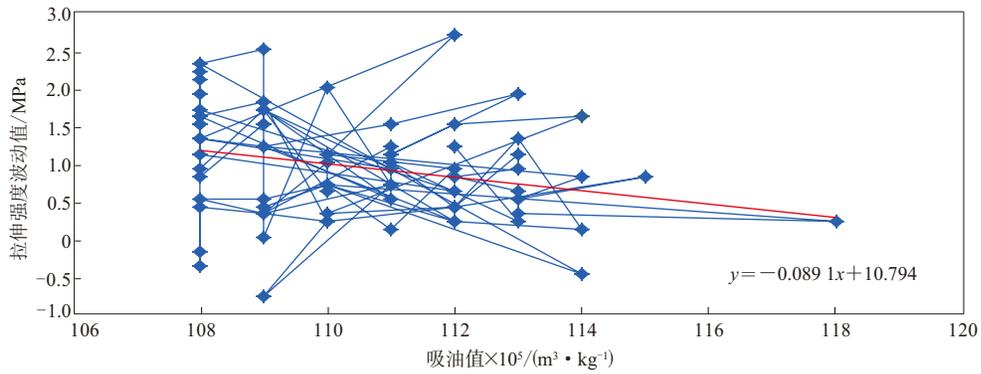


图8 2015年1[#]线炭黑N220的吸油值与其填充橡胶拉伸强度波动值线性关系

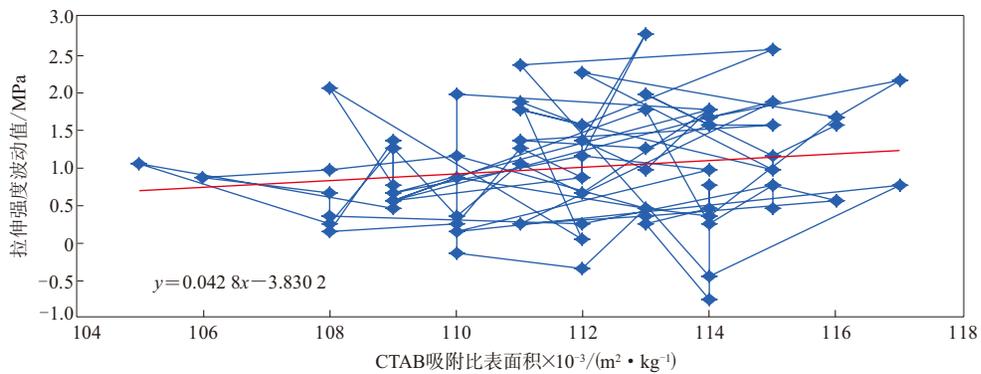


图9 2015年1[#]线炭黑N220的CTAB吸附比表面积与其填充橡胶拉伸强度波动值线性关系

3.2.4 小结

从线性回归关系式来看:吸碘值、CTAB吸附比表面积的控制靠上限,吸油值的控制靠下限,拉伸强度值越远离优等(波动值越大于-0.5 MPa);吸碘值、CTAB吸附比表面积的控制靠下限,吸油值的控制靠上限,其拉伸强度值靠优等(波动值越靠近-0.5 MPa)。

3.3 拉断伸长率与化学指标的关联性

3.3.1 与吸碘值的关联性

通过对2015年1[#]线炭黑N220的吸碘值(x)与其填充橡胶的拉断伸长率波动值(y)的统计,应用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图10所示。

吸碘值GB 3778—2011的控制范围为(121±

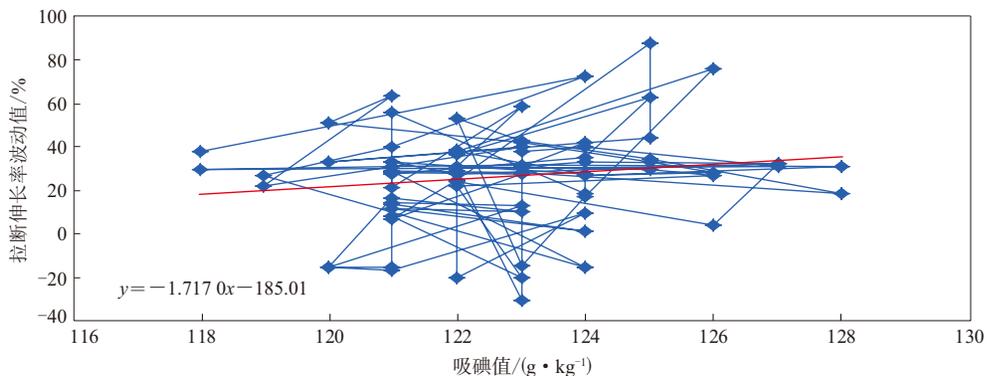


图10 2015年1[#]线炭黑N220吸碘值与其填充橡胶拉断伸长率波动值线性关系

7) $g \cdot kg^{-1}$,吸碘值与拉断伸长率波动值的关联式为:
 $y = 1.7170x - 185.01$,二者的关系为:吸碘值靠上

限,拉断伸长率波动值越大;吸碘值靠下限,拉断伸长率波动值越小。

3.3.2 与吸油值的关联性

通过对2015年1#线炭黑N220的吸油值(x)与其填充橡胶的拉断伸长率波动值(y)的统计,应用

线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图11所示。

吸油值GB 3778—2011的控制范围为(114±

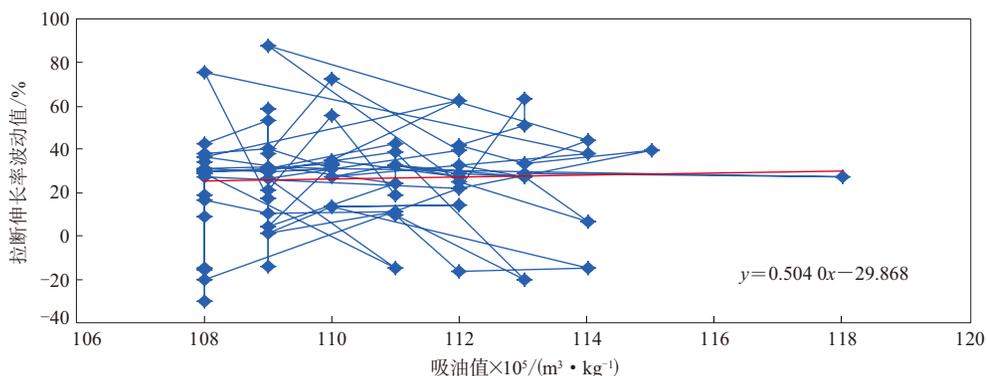


图11 2015年1#线炭黑N220吸油值与其填充橡胶拉断伸长率波动值线性关系

6) $g \cdot kg^{-1}$,吸油值与拉断伸长率波动值的关联式为: $y=0.5040x-29.868$,二者的关系为:吸油值靠上限,拉断伸长率波动值越大;吸油值靠下限,拉断伸长率波动值越小。

3.3.3 与CTAB吸附比表面积的关系

通过对2015年1#线炭黑N220的CTAB吸附比表面积(x)与其填充橡胶的拉断伸长率波动值(y)

的统计,应用线性回归的方法查找两者之间的关联性,其回归关系如图12所示。

CTAB吸附比表面积GB 3778—2011的控制范围为(103~117) $\times 10^3 m^2 \cdot kg^{-1}$,CTAB吸附比表面积与拉断伸长率波动值的关联式为: $y=-1.7068x+217.11$,二者的关系为:CTAB吸附比表面积靠上限,拉断伸长率波动值越小;CTAB

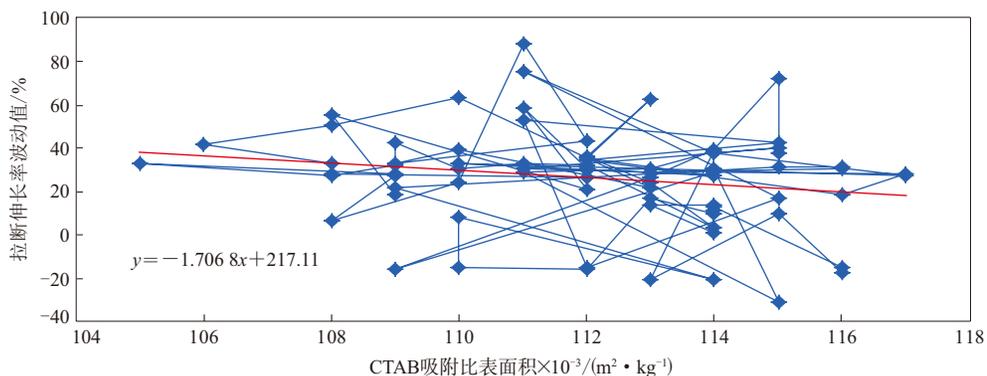


图12 2015年1#线炭黑N220的CTAB吸附比表面积与其填充橡胶拉断伸长率波动值线性关系

吸附比表面积靠下限,拉断伸长率波动值越大。

3.3.4 小结

从线性回归关系式来看,吸碘值、吸油值的控制靠上限,CTAB吸附比表面积的控制靠下限,拉断伸长率值越远离优等(波动值越大于20%);吸碘值、吸油值的控制靠下限,CTAB吸附比表面积的控制靠上限,拉断伸长率值靠优等(波动值越大于20%)。

4 炭黑N220化学指标与其填充橡胶3项物理性能关联性的确定

通过线性回归确定出炭黑N220化学指标与其填充橡胶3项物理性能具有一定的关联性,3项物理性能的控制可以根据化学指标的控制进行调整,为找出最佳的控制范围,采用理论与生产实际操作相结合的方式进一步验证,以确定最佳控制

参数。

4.1 炭黑N220化学指标与其填充橡胶3项物理性能均在合格范围内的数据统计

2016年1—2月1#线炭黑N220化学指标与其填

充橡胶3项物理性能均在合格范围内的数据统计如表5所示。

4.2 理论与实际生产数据的验证

2016年1—2月炭黑N220化学指标与其填充橡

表5 2016年1—2月炭黑N220化学指标与其填充橡胶3项物理性能的数据统计

吸碘值/ (g·kg ⁻¹)	吸油值×10 ⁵ / (m ³ ·kg ⁻¹)	CTAB吸附比表面积×10 ⁻³ / (m ² ·kg ⁻¹)	300%定伸应力波动值/ MPa	拉伸强度波动值/ MPa	拉断伸长率波动值/ %
121	111	110	-0.8	-0.9	+10.2
121	113	109	-1.3	+1.1	+44.5
123	111	109	+1.0	+1.1	+35.7
124	110	108	-1.1	-0.4	+6.4
125	111	111	-1.5	+0.6	+23.8
120	113	109	-1.1	+0.9	+29.2
128	111	116	-1.4	+0.5	+23.6
124	114	112	-2.2	+1.2	+57.7
125	115	111	-1.2	-1.1	+6.1
125	113	110	-1.2	-1.1	+6.1
124	110	110	-0.4	0	+26.7
121	111	107	-2.2	+1.0	+53.4
118	112	105	-1.5	-1.2	+7.0
126	120	113	-1.0	-0.2	+16.2
126	118	109	-1.2	+1.1	+31.3
120	116	110	-1.5	+0.3	+31.2
118	119	104	-1.2	+0.2	+39.4
123	111	106	-1.4	+0.7	+21.6
124	111	111	-1.3	-1.0	-5.4

胶3项物理性能的关联如表6所示。

通过表5和6的对比分析,理论数据的线性回归与生产的实际操作相符,线性回归的关系式对实际生产具有一定的指导意义。

4.3 最佳控制参数的确定

通过理论与实际生产控制参数的分析,利用

线性回归关系式,确定炭黑N220最佳控制指标。在确保炭黑N220化学指标合格的同时,利用回归关系式得出其填充橡胶3项物理性能波动值,结果如表7所示。

表6 2016年1—2月炭黑N220化学指标与其填充橡胶3项物理性能的关联

化学指标	3项物理性能波动值		
	300%定伸应力	拉伸强度	拉断伸长率
吸碘值			
上限	↓	↑	↑
下限	↑	↓	↓
吸油值			
上限	↓	↓	↑
下限	↑	↑	↓
CTAB吸附比表面积			
上限	↑	↑	↓
下限	↓	↓	↑

注: ↑表示值偏大, ↓表示值偏小。

表7 根据回归关系式计算物理性能波动值

化学指标	300%定伸应力 波动值/MPa	拉伸强度波 动值/MPa	拉断伸长率 波动值/%
吸碘值/(g·kg ⁻¹)			
114	-0.9	+0.4	+10.7
121	-1.0	+0.8	+22.7
128	-1.1	+1.3	+34.8
吸油值×10 ⁵ / (m ³ ·kg ⁻¹)			
108	-0.9	+1.2	+24.6
114	-1.2	+0.6	+27.6
120	-1.5	+0.1	+30.6
CTAB吸附比表面 积×10 ⁻³ /(m ² ·kg ⁻¹)			
103	-1.4	+0.6	+41.3
110	-1.1	+0.9	+29.3
117	-0.9	+1.2	+17.4

从表7可以看出:300%定伸应力控制靠上限值,则吸碘值为114~121 g·kg⁻¹,吸油值为(108~114)×10⁻⁵ m³·kg⁻¹,CTAB吸附比表面积为(110~117)×10³ m²·kg⁻¹;拉伸强度优等率越高(物理性能数值越大,优等率越高),则吸碘值为121~128 g·kg⁻¹,吸油值为(108~114)×10⁻⁵ m³·kg⁻¹,CTAB吸附比表面积为(110~117)×10³ m²·kg⁻¹;拉断伸长率优等率越高,则吸碘值为121~128 g·kg⁻¹,吸油值为(114~120)×10⁻⁵ m³·kg⁻¹,CTAB吸附比表面积为(103~110)×10³ m²·kg⁻¹。

5 结论

将炭黑N220的化学指标控制在最佳范围内,不但可以提高炭黑N220的质量稳定性,还可实现对其填充橡胶300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率3项物理性能的调整,提高3项物理性能合格率。

参考文献:

- [1] 秦湏生. 胶料的物理性能与炭黑产品化学指标的控制[J]. 炭黑工业, 1998, 27(5): 16-19.
- [2] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

收稿日期: 2016-09-03

Effects of Quality of Carbon Black N220 on Physical Properties of Rubber Compound

HE Jun, DENG Biyun, LI Longhui

(Yunnan Yunwei Flying Tiger Chemical Co., Ltd, Zhangyi 655338, China)

Abstract: The effects of carbon black N220 quality on three physical properties—tensile modulus at 300% elongation, tensile strength and elongation at break of the rubber compound were studied. Using the mathematical statistics analysis method, the chemical specifications of carbon black N220 (iodine adsorption value, oil-absorbing value and CTAB surface area) and the physical properties of carbon black N220 filled rubber compound were analyzed. The optimal control ranges of the chemical specifications were determined based on the requirements of product quality and production process. The adjustments of those three physical properties of rubber compound were achieved by controlling the chemical specifications of carbon black N220.

Key words: carbon black; chemical specification; rubber compound; physical properties; mathematical statistics analysis

第3批中国出口质量安全示范企业中涉及橡胶行业的企业

中图分类号:F752;U463.341 文献标志码:D

国家质量监督检验检疫总局日前公布了第3批中国出口质量安全示范企业名单,在总计52家企业中涉及橡胶行业的企业3家,这3家企业分别是福建佳通轮胎有限公司、安徽中鼎密封件股份有限公司、三明市丰润化工有限公司。

“中国出口质量安全示范企业”是国家质量监督检验检疫总局授予出口产品质量方面的最高荣誉。获得该称号的企业可享受出口产品免于检验、出口援外物资和政府协议检验商品实施验证

监管、进口列入法检目录内的原材料和零部件等货物实施便利化措施等10项优惠政策。

在国家质量监督检验检疫总局已经公布的前两批出口质量安全示范企业共有290家企业和2家集团公司,其中轮胎企业10家。第1批轮胎企业是:正新橡胶(中国)有限公司、中策橡胶集团有限公司、厦门正新橡胶工业有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、风神轮胎股份有限公司;第2批轮胎企业是:建大橡胶(中国)有限公司、安徽佳通乘用车子午线轮胎有限公司、山东恒丰橡塑有限公司、山东金宇实业股份有限公司、倍耐力轮胎有限公司。

(本刊编辑部)