

硫化胶中炭黑品种的粒径分布鉴别方法

张翠翠¹, 苍飞飞¹, 邹滔², 高原², 马姜², 邓平晔²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 理化分析测试中心, 北京 100089)

摘要: 探索炭黑粒径分布与炭黑品种之间的关系, 建立通过炭黑粒径分布鉴别炭黑品种的方法。通过热裂解法回收硫化胶中的炭黑, 将回收的炭黑加入分散剂制成悬浊液, 利用纳米激光粒度分布仪进行粒径分布测试。结果表明, 不同品种炭黑粒径分布的峰值和标准偏差不同, 同种炭黑粒径分布的峰值和标准偏差在一个较小的范围内波动, 这是硫化胶中未知炭黑品种鉴别的依据。本方法适用于单一炭黑品种硫化胶分析, 不适用于并用炭黑及炭黑N774硫化胶分析。

关键词: 炭黑; 粒径分布; 峰值; 标准偏差

炭黑作为主要的橡胶用补强剂, 其种类和用量对轮胎及橡胶制品的物理性能有显著影响。炭黑一般是由烃类物质(固态、液态或气态)经过不完全燃烧或裂解制成的, 其微晶具有准石墨结构, 同心取向, 有序程度介于结晶和无定型炭之间, 每个炭黑聚集体都有其独特的外形, 呈各向异性^[1-2]。炭黑聚集体粒子结构决定了其对可见光和红外线有较强的衰减作用^[3-4]。对硫化胶中未知炭黑的品种进行鉴别对于分析未知样品配方非常重要。目前对硫化胶中炭黑的定性分析还处于研究阶段。本工作从微观分析入手, 探索炭黑粒径分布与炭黑品种之间的关系, 建立通过炭黑粒径分布鉴别炭黑品种的方法, 为硫化胶中炭黑品种确定提供依据。

1 实验

1.1 试验用炭黑

炭黑: N121, N234, N330, N550, N539, N660, N774, N330/N660(并用比1/1)。

1.2 试验配方

丁苯橡胶(SBR1500), 100; 氧化锌, 3; 促进剂NS, 1; 硬脂酸, 1; 硫黄, 1.75; 炭黑(变品种), 50; 总计, 156.75。

1.3 主要仪器与设备

HORIBALB-550纳米激光粒度分布仪, 日本

HORIBA公司产品; 管式电阻炉, 天津市中环实验电炉有限公司产品; 电热恒温鼓风干燥箱; 超声波清洗器。

1.4 试验步骤

1.4.1 分散剂制备

在1000 mL烧杯中加入70 g聚氧乙烯月桂醚(精确到0.0001 g)和500 mL去离子水, 在加热炉上稍加热并搅拌, 使聚氧乙烯月桂醚完全溶解, 溶液冷却至室温后转移至玻璃瓶中密封待用。

1.4.2 盐酸溶液制备

将100 mL去离子水置于250 mL烧杯中, 缓慢注入100 mL浓盐酸(分析纯), 边注入边搅拌, 盐酸溶液冷却至室温待用。

1.4.3 炭黑悬浊液制备

(1) 将2 g硫化胶剪成1~2 mm³的胶粒, 置于瓷舟内, 将瓷舟推入管式电阻炉内, 在氮气保护下于650 ℃裂解20 min后取出, 待瓷舟冷却至室温后, 将1/2裂解后残余物转移入250 mL烧杯中, 将另1/2裂解后残余物放入干燥器内待用。在有裂解后残余物的250 mL烧杯中加入10 mL盐酸溶液, 用玻璃棒将残余物碾碎, 静置20~30 min后转移至滤纸过滤, 用去离子水反复冲洗直至漏斗管处液体与去离子水的pH值相同。将包有裂解后残余物的滤纸放入烘箱, 2 h后取出放入干燥器内待用。

(2) 准确称取经酸洗并烘干的回收炭黑0.0050 g, 将其置于玛瑙研钵中, 加入0.5 mL分散剂, 以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度研磨30 min, 然后用玻璃滴管将悬浊液完全转移至50 mL容量瓶中定容。按照同样方法对未酸洗的硫化胶裂解后残余物和原材料炭黑进行处理定容。

(3) 调节纳米激光粒度分布仪, 选择合适的折射率, 吸收池温度保持在25℃。

(4) 将标定好的悬浊液放入超声波清洗器中超声分散20 min, 立即测定其粒径分布, 同一吸收池做几次平行试验。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布测试数据处理

粒径分布的峰值代表测试中出现频率最高的粒径值, 即占比最大的粒径值。从相对平均值来看, 粒径分布的峰值不容易受少量极端粒径的影响, 相对稳定性较高。标准偏差代表粒径的均一程度。粒径分布的标准偏差越小, 粒径的均一性越好, 峰值的代表性越强。因此选取粒径分布的峰值和标准偏差作为参数表征炭黑粒径分布, 不同前处理条件下炭黑粒径分布测试结果如表1所示, 同一试样不同数据组为平行试验结果。

纳米激光粒度分布仪测定结果的重现性差值为5%, 取标准偏差与标准偏差平均值差值小于10%的数据, 并分别计算峰值平均值和标准偏差平均值, 数据整理结果如表2所示。

2.2 硫化胶试样前处理方式选取

从表1可以看出, 在相同前处理条件下, 同一个试样平行试验测得的粒径分布的峰值和标准偏差波动范围相对较小。波动原因可能是炭黑粒子在悬浊液中不断地运动, 粒径分布状态不断地发生变化, 而测试结果只能代表测试瞬间炭黑粒径分布状态。尽管如此, 在相同处理条件下同一品种炭黑悬浊液的粒径分布状态仍然存在特性, 即粒径分布峰值和标准偏差属于相对固定的区间。

从表2可以看出, 硫化胶中未知炭黑A和未知炭黑B分别采取650℃裂解后酸洗和裂解后未酸洗2种前处理方式。酸洗过程起去除炭黑中氧化锌的

作用。酸洗和未酸洗炭黑的粒径分布标准偏差平均值存在差异, 未知炭黑B标准偏差平均值的差异相对较大。这是因为混合有氧化锌和炭黑的悬浊液的粒径分布范围比仅有炭黑的悬浊液的粒径分布范围大, 也就是说氧化锌的参与改变了原有炭黑的分布特性。因此试样前处理方式采用裂解后酸洗是必要的。同样, 如果硫化胶中含有白炭黑要用氢氟酸除去白炭黑。只有在相同前处理条件下样品的测试结果才有可比性。

2.3 未知炭黑品种推测

将经过650℃裂解并酸洗的硫化胶中未知炭黑A和B的粒径分布峰值和标准偏差与已知硫化胶经过650℃裂解并酸洗的炭黑粒径分布峰值和标准差进行比较。比较时以标准偏差优先为原则, 也就是说先比较标准偏差, 在标准偏差相近的前提下再比较峰值。

根据表2数据推测, 硫化胶中未知炭黑A可能是炭黑N121, 未知样品B可能是炭黑N234。

2.4 影响测试结果平行度的因素

2.4.1 超声分散后最佳测试时间

未知炭黑A硫化胶650℃裂解并酸洗, 第5次平行测试的粒径分布标准偏差为 $59.3\text{ }\mu\text{m}$ (见表1), 远大于前4次平行测试标准偏差的最大值 $46.2\text{ }\mu\text{m}$, 这说明第5次平行测试时标准偏差迅速变大, 峰值代表性减弱, 可能是此时悬浊液中炭黑粒子发生了团聚。每次平行测试时间大约需要1 min, 由此可得, 试样超声分散处理后测试的最长时间为4 min, 也就是说在超声分散后4 min内所测试的粒径分布峰值和标准偏差是有效的, 4 min后的测试结果无效。

2.4.2 超声分散时间和温度

在试验中发现超声分散时间和温度对测试结果有一定影响。超声分散时间过长或者温度过高都会使粒子运动增强, 测试结果误差增大。

2.5 本方法适用范围

表1中炭黑N774的平行测试的粒径分布峰值/标准偏差分别是 $364.6/1040.4$, $478.0/752.4$, $4752.8/2002.9\text{ }\mu\text{m}$, 峰形为双峰, 由此可知悬浊液中的炭黑N774粒子发生了严重的团聚现象, 原因可能是分散剂浓度偏小或者不适合, 所以炭黑N774不

表 1 不同前处理条件下炭黑粒径分布 [峰值 / 标准偏差 (单位 μm)] 测试结果

炭黑品种	硫化胶裂解炭黑		原材料炭黑		
	650 °C 裂解并酸洗	650 °C 裂解	未处理	650 °C 裂解	650 °C 裂解并酸洗
炭黑N121	161.7/47.2			163.4/43.0	
	183.3/45.5		160.1/39.8	183.1/41.1	
	162.8/46.9		161.8/37.4	157.8/36.9	
炭黑N234	138.6/34.6				
	141.7/35.5		158.4/30.7	161.2/35.1	
	159.4/42.6		158.3/30.0	163.1/34.1	
	160.4/34.1				
炭黑N330			159.9/44.2	158.7/36.9	138.4/34.3
	163.8/33.9		158.6/39.1	162.4/38.6	157.6/36.7
	159.8/32.3		161.9/40.8	180.9/42.4	161.6/45.3
				180.9/41.6	159.8/39.8
炭黑N550	181.3/42.3		277.9/76.9		
	208.7/46.8		277.9/103.2		
	210.3/51.7		316.1/85.4		
	212.3/63.3		315.6/77.8		
炭黑N539	273.6/70.7		237.2/55.3		
	182.6/62.0		242.2/70.1		
	209.7/62.1		242.3/80.5		
	214.1/60.2		276.9/67.3		
	240.5/69.6				
炭黑N660	209.8/72.5		209.1/63.5		
	240.5/68.4		185.8/71.5		
	239.5/68.3		201.1/76.2		
	184.6/103.9		212.0/71.7		
炭黑N774			364.6/1040.4		
			478.0/752.4		
			4752.8/2002.9		
炭黑N330/N660 (并用比1/1)	184.9/57.9		159.8/47.5		
	184.8/63.9		162.5/50.2		
	210.8/75.8		161.6/52.8		
	238.2/58.0		184.0/49.6		
硫化胶中未知炭黑A	158.8/46.2	159.0/47.5			
	183.5/41.0	182.4/53.8			
	183.1/43.1	181.9/42.7			
	180.9/43.7	162.3/45.4			
	184.2/59.3				
硫化胶中未知炭黑B	139.4/44.0				
	142.4/37.3	160.9/47.5			
	159.9/37.3	160.2/52.6			
	160.0/48.8				

注：除炭黑 N774 粒径分布为双峰外,其余炭黑粒径分布为单峰。

表 2 不同处理条件下炭黑粒径分布 [峰值平均值 / 标准偏差平均值 (单位 μm)]

炭黑品种	硫化胶裂解炭黑		原材料炭黑		
	650 $^{\circ}\text{C}$ 裂解并酸洗	650 $^{\circ}\text{C}$ 裂解	未处理	650 $^{\circ}\text{C}$ 裂解	650 $^{\circ}\text{C}$ 裂解并酸洗
炭黑N121	169.3/46.5		161.0/38.6	168.1/40.3	
炭黑N234	146.9/34.7		158.4/30.4	162.2/34.6	
炭黑N330	161.4/33.1		160.1/41.4	170.7/39.9	158.7/38.2
炭黑N550	209.5/49.2		303.2/80.0		
炭黑N539	224.1/64.9		259.6/68.7		
炭黑N660	229.9/69.7		199.6/73.1		
炭黑N774			1865.1/1265.2		
炭黑N330/N660 (并用比 1/1)	202.6/59.9		167.0/50.0		
硫化胶中未知炭黑A	182.5/42.6	167.7/45.2			
硫化胶中未知炭黑B	149.7/46.4	160.6/50.0			

注: 同表 1。

适用于本方法的前处理方式。硫化胶中炭黑N330的粒径分布峰值平均值/标准偏差平均值为161.4/33.1 μm , 峰形为单峰, 硫化胶中炭黑N660的的粒径分布峰值平均值/标准偏差平均值为229.9/69.7 μm , 峰形为单峰, 这2种炭黑的峰值相差68.5 μm , 大于炭黑N330的2个标准差, 大于炭黑N660的1个标准差。但当炭黑N330和N660混合后, 无论硫化胶裂解炭黑还是混合炭黑的粒径分布峰形均为单峰, 而不是理想的双峰, 这可能是由于2种炭黑混合后在悬浊液中的粒径分布发生了重排, 相同粒径的粒子发生叠加, 导致粒径分布峰值迁移。综上所述, 本方法适用于单一炭黑品种硫化胶分析, 不适用于并用炭黑及炭黑N774硫化胶分析。

3 结论

(1) 不同品种炭黑粒径分布的峰值和标准偏

差不同, 同种炭黑粒径分布峰值和标准偏差在一个较小的范围内波动, 这是硫化胶中未知炭黑品种鉴别的依据。

(2) 本方法适用于单一炭黑品种硫化胶分析, 不适用于并用炭黑及炭黑N774硫化胶分析。

参考文献:

- [1] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 18-19.
- [2] 道奈J B, 奥埃特 A. 炭黑[M]. 王梦蛟, 译. 北京: 化学工业出版社, 1982: 35-36.
- [3] Hamadi M B, Verisch P, Coppalle A. Radiation Properties of Soot from Premixed Flat Flam[J]. Combustion and Flame, 1987, 68: 57-67.
- [4] 李毅, 潘功配, 周尊宁. 炭黑消光性能的影响因素[J]. 火工品, 2000, 2(4): 7-9.

Determination of Carbon Black Type in Vulcanized Compound by Particle Size Distribution Analysis

Zhang Cuicui¹, Cang Feifei¹, Zou Tao², Gao Yuan², Ma Jiang², Deng Pingye²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China;

2. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

Abstract: The relationship between particle size distribution and carbon black type was established and the

test method to determine the carbon black type in vulcanized compound was obtained by particle size distribution analysis. The carbon black in the vulcanized compound was recovered by pyrolysis and its particle size distribution was measured by laser diffraction nano-particle size analyzer. The results showed that peak value and standard deviation of different type of carbon black were different and the peak value and standard deviation fluctuated within a small range for the same type of carbon black. Thus the unknown carbon black could be identified by measuring its particle size distribution. This identification method was suitable for analysis of carbon black in the vulcanized compound filled with only one type of carbon black and it could not be applied to blended carbon black and carbon black N774.

Keywords: carbon black; particle size distribution; peak value; standard deviation



信息·资讯

废巨型工程机械轮胎热裂解技术

日前,山西利达环保科技有限公司研制的第3代废巨型工程机械轮胎热裂解成套技术通过中国石油和化学工业联合会组织的专家鉴定。专家组认为,该技术将废轮胎分解成约40%的燃料油、35%的炭黑、15%的钢丝和10%的可燃气体,对节约能源、保护环境、实现资源循环利用等具有重大意义,社会效益和经济效益显著。

山西利达公司致力于废巨型工程机械轮胎热裂解技术和装备的开发,自主研发出2代废巨型工程机械轮胎热裂解成套技术和装备,累计处理废轮胎近20万t,申请相关专利12项。

针对巨型轮胎胎面胶硬度大、难以破碎的

特点,第3代废巨型工程机械轮胎热裂解装备采用独创的单元间歇连续生产热裂解工艺,使热裂解反应更加充分,产品性能更加稳定。第3代热裂解成套技术采用液压切割、分体供热、余热回收利用、热裂解微负压利用等技术,实现了微负压连续热裂解生产,使生产过程更加安全、节能、环保、清洁,并在废巨型工程机械轮胎胎圈钢丝抽取、炭黑干法造粒、炭黑深加工应用技术等方面有独特创新。由于实现了余热回收利用,第3代废巨型工程机械轮胎热裂解技术设计能耗比第2代降低20%~30%,热裂解全过程实现环保达标排放。

钱伯章

Pyrolyx回收炭黑技术

废旧轮胎回收炭黑生产商德国Pyrolyx公司将轮胎回收炭黑直接引入传统炉法炭黑生产中,即在炉法炭黑生产过程中加入适量Pyrolyx回收炭黑,制得的炭黑混合物可以直接用于生产新轮胎。采用Pyrolyx回收炭黑技术,炭黑原料油用量可减小50%,生产每吨炭黑的二氧化

碳排放量可减小2.5 t,回收炭黑后处理的能源成本明显降低,生产过程中产生的副产品可用作燃料或制造其他产品。从中长期来看,该技术有助于促进回收炭黑在橡胶工业中的应用,也为废旧轮胎环保处理提供了借鉴。

金 秋