

高分散性白炭黑的性能特征和 生产工艺(二)

李炳炎

(中橡集团炭黑工业研究设计院,四川 自贡 643000)

(续上期)

4 白炭黑的生产工艺

4.1 传统白炭黑的生产工艺

4.1.1 传统白炭黑的生产工艺流程

沉淀法白炭黑通常是硅酸钠(即水玻璃)和一种酸(多数情况是用硫酸)发生化学反应产生沉淀而生成的。硅酸钠和硫酸之间的这种反应的产物就是沉淀法白炭黑(学名水合硅酸或水合二氧化硅),反应的副产物是硫酸钠和水。为了控制这一工艺,必须考虑到沉淀法白炭黑的生成是一个可逆的过程,在特殊的条件下,如在 pH 值或温度较高时,反应将会向原材料的一方进行。这个化学反应是一个可被工艺参数影响的平衡状态。

典型的白炭黑的生产工艺流程见图 5。

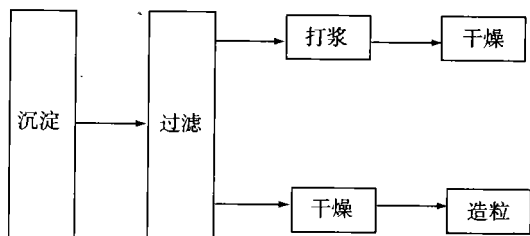


图 5 典型的白炭黑的生产工艺流程

第一步:沉淀。将由水玻璃和硫酸的水溶液同时在规定的浓度和反应条件下加入带有搅拌器的反应器中。反应时,在反应器内先生成基本粒子;伴随着脱水,这些粒子随即相互发生反应而形

成聚集体。在聚集体内,基本粒子通过硅烷醇键结合在一起。然后,聚集体相互碰撞、结合而形成附聚体。在这些附聚体中,聚集体因氢键或范德华力的相互作用而结合在一起,两者的结合力要比硅烷醇键弱得多,因此这种结合是可逆的。附聚体在混炼过程中容易被破坏而分散为聚集体。在沉淀反应过程中,最重要的工艺参数是 pH 值、反应温度(通常为 50 ~ 90 °C)、各组分的浓度、反应时间、以及水玻璃和硫酸的计量和混合。这些工艺参数将影响生成白炭黑的表面积、结构、分散性和硅烷醇基团的浓度等等。

第二步:过滤。在板框式压滤机或其他过滤设备中对获得的悬浮液进行过滤,并对滤饼进行洗涤,以洗去硫酸钠。在白炭黑的过滤过程中,最重要的工艺参数是填充和洗涤的时间、滤饼中的固体含量和残存的硫酸钠含量等等。

第三步:干燥。将含水滤饼进行搅拌使其成为白炭黑的水悬浮液,然后进行喷雾干燥,或采用其他干燥方式干燥。不同类型的干燥器的最简单分类办法是分为长期干燥器和短期干燥器,白炭黑在长期干燥器中的停留时间以小时计,而在短期干燥器中的停留时间以秒计。在白炭黑的干燥过程中,最重要的工艺参数是干燥器的类型、干燥温度、干燥前的固体含量和在干燥器中的停留时间等等。这些工艺参数将影响生成白炭黑的水含量、表面积、结构、分散性和粒径的分布等等。

第四步:造粒。为了减少或消除产品输送时的粉尘,将粉状产品进行造粒,使其成为片状或粒

状。在造粒过程中,最重要的工艺参数是加料速率和粒化压力。造粒过程将影响白炭黑的结构、分散性、粒径的分布和粉尘含量。

4.1.2 传统白炭黑的生产工艺对产品质量的影响

为了考察在沉淀反应过程中,工艺参数对生成白炭黑性能的影响,有研究者在实验室中对反应搅拌速度、水玻璃模数、硫酸浓度、反应温度和反应时间进行了在其它条件不变的情况下,单独改变一个因数的实验,其结果见表 6~10。

从表 6 可以看出,当搅拌速度为 $50\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,由于搅拌速度低,反应器内物料混合不充分,导致反应合成的白炭黑料浆中有凝胶生成,烘干后的白炭黑产品含有较多的、不易分散的硬块,是不合格产品。当反应搅拌速度在 $100 \sim 200 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 变化时,增加反应的搅拌速度,可以提高白炭黑产品的比表面积(即 BET);同时,还可以提高白炭黑产品的结构(DBP)。

表 6 反应器中搅拌速度对白炭黑性能的影响

搅拌速度/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	BET /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP /($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
50	有凝胶生成	-
100	197	2.56
150	201	2.69
175	225	2.90
200	231	3.16

表 7 水玻璃模数对白炭黑的影响

水玻璃模数	BET /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP /($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
3.13	191	2.85
3.21	219	2.88
3.37	201	3.00
3.45	209	3.20

从表 7 可见,水玻璃模数从 3.13~3.45 变化时,随着水玻璃模数的增加,对白炭黑产品比表面积影响不明显,白炭黑产品的结构则趋于提高。

表 8 硫酸质量分数对白炭黑的影响

W(硫酸)/%	BET /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP /($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
20	192	3.02
25	219	2.88
30	221	2.70

从表 8 可见,硫酸质量分数从 20%~30%变化时,随着硫酸质量分数的增加,白炭黑产品的比表面积呈增长趋势,而结构则降低。

表 9 反应温度对白炭黑的影响

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	BET /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP /($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
25	275.2	2.48
60	252.3	2.74
80	233.6	2.98
85	207.9	3.04
90	182.9	3.12
95	189.6	2.88

从表 9 可知,随着反应温度的提高,白炭黑产品的比表面积先降后增,在 90°C 时比表面积最小;与此同时,白炭黑产品的结构却先增后降,在 90°C 时结构最高。

表 10 反应时间对白炭黑的影响

反应时间/min	BET /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP /($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)
25	185	3.06
32	204	3.05
54	190	3.20
73	183	3.24

注:本实验所指的反应时间是同时向反应器加入水玻璃和滴加硫酸所用的时间。

从表 10 可知,随着反应时间的增加,白炭黑产品的比表面积呈下降趋势,结构呈增加趋势。

4.2 高分散性和易分散性白炭黑的生产工艺

高分散性和易分散性白炭黑的生产工艺,是传统白炭黑的生产工艺的改进和提高。如上一节所述,沉淀、干燥和造粒等三个工艺阶段对产品的分散性都有影响。

表 11 显示了两个主要的工艺阶段对最终产品分散性的影响。

表 11 不同工艺的产品分散性

沉淀	干燥	分散性	产品
pH 值高	长时间	较差	传统白炭黑
pH 值低	长时间	中等	EDS
pH 值高	短时间	良好	EDS、HDS
最佳沉淀工艺	短时间	优良	HDS

在 pH 值较高时进行沉淀反应,并使用长时间干燥器干燥,将导致产品在橡胶中的分散性较差,所生成的产品为传统白炭黑。如果在沉淀过程中,pH 值降到较低值,且使用同类的干燥器,分散性的级别就会从较差变为中等,产品是 EDS。采用在较高 pH 值时的沉淀工艺与短时间干燥器干燥相结合,就能得到具有良好分散性的 EDS 或 HDS。而采用最佳的沉淀工艺与短时间干燥器相结合,就能得到具有优良分散性的 HDS。

在压成片状的造粒过程中, 最重要的工艺参数是加料速率和粒化压力。如果加料速率过低、粒化压力过大, 产品的分散性就不好。反之加料速率过快、粒化压力过低, 产品过于松散, 分散性也不好。

对比片状、微粒状和粉状三种产品形态, 以微粒状的产品分散性为最好。

5 独特结构高分散性白炭黑的生产工艺及其性能特征

采用两步法新工艺, 研制出具有独特结构的高分散性白炭黑新产品。即在沉淀反应过程中, 第一步和第二步反应分别采用不同的工艺参数, 因此产生了不同形态的基本粒子、聚集体和附聚体。这两种不同的基本粒子、聚集体和附聚体, 凝聚到了一起, 形成了一种具有新性能的不寻常的新结构, 从而制出了新型白炭黑产品。这种新产品和采用传统工艺制造的常规产品比较, 它们的主要差异如图 6 的模型所示。

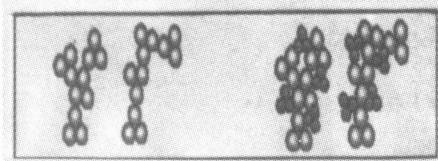


图 6 常规产品(左)和新型白炭黑产品(右)的结构
这种新产品的特征是:

- (1) BET 表面积显著高于 CTAB 表面积
- 从表 12 可以看出 BET 表面积和 CTAB 表面积之比, 常规产品为 1.0~1.1, 新产品为 2.0~2.4。

表 12 常规产品和新产品表面的比较					
常规白炭黑			新型白炭黑		
BET	CTAB	BET/CTAB 比	BET	CTAB	BET/CTAB 比
120	120	1.0	290	130	2.2
170	160	1.1	340	140	2.4
210	190	1.1	345	170	2.0

过去人们常认为白炭黑的 CTAB 表面积是和橡胶相互作用的“有效表面积”, 然而, 实际应用却表明, 橡胶胶料的某些特性取决于 CTAB 表面积, 而另外的一些特性则明显受高的 BET 表面积的影响。例如, 高 BET 表面积能够使胶料有较低的粘度, 从而提高白炭黑的补强性能。

- (2) 有高得多的孔隙和大孔容积

采用压汞法可以测出这种新产品多孔而可塑, 它比常规白炭黑有高得多的孔隙和大孔容积, 导致其 BET 表面积与 CTAB 表面积有不寻常的比值, 并有相当高的结构。表 13 为新产品同常规产品的孔隙容积比较。图 7 示出, 在汞注入期间(累计), 有着相同 CTAB 表面的新产品、同常规产品的孔径特性曲线的比较。

表 13 新产品的汞注入容积同常规产品的比较					
			ml · g ⁻¹		
常规白炭黑			新型白炭黑		
	孔隙容积 (D>30nm)	孔隙容积 (D>50nm)		孔隙容积 (D>30nm)	孔隙容积 (D>50nm)
U7K	1.48	1.00	常规白炭黑 A	4.14	3.71
EXP7006	1.99	1.58	常规白炭黑 B	4.68	4.23
Z1165	2.53	2.11	常规白炭黑 C	4.60	4.19

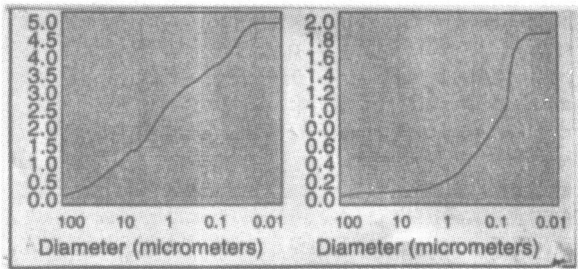


图 7 新型白炭黑产品同常规产品的孔径特性曲线比较

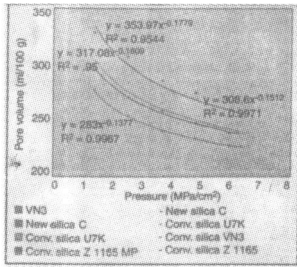


图 8 白炭黑结构随压力升高而降低的情形

压汞法常用于测定催化剂之类物料的孔隙容积和孔径分布。其测试步骤是:

首先按规定对试样进行预处理, 然后将定量的试样引入容积相同的圆柱形玻璃容器。用可动的活塞来封闭这个容器。测定期间, 对活塞施加恒定的压力, 直到容器中试样的体积不再变化, 读出测定出的值。在这之后, 施加于试样的压力升高, 某些试样的结构将随着压力的升高而降低。图 8 示出白炭黑试样结构(或孔隙容积)随压力升高而降低的情形。图 8 中对新型白炭黑与 CTAB 表面积相同的常规产品进行了比较。显而易见, 新产品在测定之初就已经有了相当高的孔隙容

积。其结构随着压力的升高而降低,但是却始终远高出常规产品的水平,也就是说,即使在很重的载荷下(如在密炼机中所发生的那样)依然保持较高的结构。结构越高越容易被聚合物渗入。

(3) 粒子表面粗糙

采用透射电子显微镜(TEM)也能证实常规白炭黑与新型白炭黑之间的差异。图9示出新型白炭黑同常规白炭黑结构的区别。在图9中,粒子表面的粗糙构造特别引人注目。这样的粗糙构造正是这种新产品的 BET 表面积高的原因所在。由于 CTAB 分子很大,CTAB 测定法不能测出这种差异。新型白炭黑粒子表面粗糙有可能是它在聚合物基质中的行为产生改变的原因。

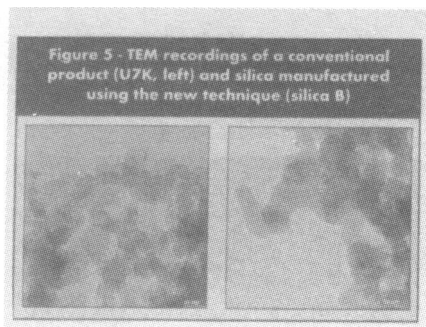


图9 常规产品(U7K,左)和
新型白炭黑(白炭黑B,右)的TEM图像

6 小结

人们对绿色轮胎的需求正在快速发展,轮胎工业对白炭黑的需求已经成为白炭黑的需求主要增长点,因此研究开发和生产分散性更好的白炭黑产品,是国内白炭黑生产企业的一项重要任务。

为了研究开发或应用好高分散性白炭黑,必须了解如何检测白炭黑的分散性,了解白炭黑的微观结构和理化性能,及其对白炭黑的分散性和在橡胶中的补强性能的影响。本文介绍的测试分散性的光学显微镜法、测定悬浮液中白炭黑附聚体粒径分布的激光衍射法、测定白炭黑的孔隙分布的压汞法、以及 BET 和 CTAB 表面积的测试方法,能够直接或间接的表征白炭黑的分散性。建立这些方法可以指导白炭黑的开发和生产。

为了研究开发高分散性白炭黑,必须改进生产工艺,首先是改进沉淀反应工艺,其次是干燥和造粒工艺。本文提供了一些改进方向,可供参考。

(完)

瑞翁公司推出耐用型 HNBR

为了适应汽车工业对氢化丁腈橡胶(HNBR)不断增长的需求,日本瑞翁公司(Zeon)研制成功了新型 HNBR,该产品操作温度能够达到 175℃,并且能够保持在低温时的弹性,另外其可在 45℃ 低温时使用。

该公司认为,目前还没有其它公司能够提供如此苛刻温度条件下的产品。因此,该产品可以适应汽车不断增长的应用需求。在高温条件下,它可以更好的为各种橡胶垫、密封件和同步传动带提供耐用材料。

瑞翁公司曾经用新产品制成同步传动带,进行测试,可使用 17.5 万英里。而以前汽车制造商推荐的标准是 6~9 万英里,从而大大延长了同步传动带的使用寿命。虽然有一些汽车用三角带可以使用 20 万英里,但没有在极端温度和化学介质条件下的记录。而现在,橡胶制品的使用条件要求是越来越苛刻,温度和化学条件成为其中的重要指标。

目前,HNBR 还是一种高成本的聚合物。该公司认为,其产品能耐化学和耐油的低成本聚合物中,具有明显的优势,特别是机械密封件、橡胶垫等产品上。因为 HNBR 是真正唯一能在此条件下使用的材料,而且要持续与油和冷冻剂等接触。其它低成本的产品,或是只能耐油,或是只能耐冷冻剂,还没有像该公司产品那样,两者都可兼顾。

目前,瑞翁公司所生产的 HNBR 产品有 70% 在汽车上使用,橡胶垫/密封件和同步传动带各是 31% 和 28%。另外大部分是作胶辊用,通常用在持续高温条件作业的大型高速造纸开炼机胶筒上。这种胶辊本身的成本就很高,以前用的是丁腈橡胶或其它材料。如果使用瑞翁公司的新产品就可提高成本效益,虽然初始成本会高一些,但因为它能更长时间的连续使用,减少了维修的时间和次数,从而降低成本。

瑞翁公司在美国德克萨斯州 Bayport 和日本 Takoaka 都有工厂生产 HNBR,前者大部分产品供应美国和欧洲市场。目前,该公司的生产能力大约是 7500t。

杨 静