

逆凝聚包覆法制备硫黄调节型粉末氯丁橡胶

I. 粒径分布

张安强, 王炼石

(华南理工大学 材料科学与工程学院高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要:采用逆凝聚包覆法制备硫黄调节型粉末氯丁橡胶(PCR)并考察加料方式、搅拌转速和胶乳加入流速对产物粒径分布的影响。建立氯丁胶乳的逆凝聚粉末化模型并采用均匀试验设计的方法对该模型进行了验证。验证结果表明,该模型可以有效地模拟 PCR 的逆凝聚包覆氯丁胶乳的粉末化过程。PCR 产物中粒径 1~3 mm 的中等粒子的质量分数仅与搅拌转速有关,表明湍流爆裂是产生中等粒子的主要原因,而带状拉伸则是产生较粗颗粒和细小粒子的主要原因。扫描电子显微镜观察发现,采用逆凝聚包覆法制备的 PCR 粒子为单颗连续粒子,即产物粒子由单颗胶乳液滴凝聚而成。

关键词:硫黄调节型粉末氯丁橡胶;逆凝聚包覆法;粒径分布;均匀试验设计

中图分类号:TQ330.53 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)11-0645-06

目前,我国硫黄调节型通用 CR 全部采用电解质凝聚法与长网干燥^[1,2]。干燥过程中部分 CR 会粘结在输送带上,在长期高温环境下变黑并逐渐炭化,极难清洗。炭化的 CR 还很有可能混入后续干燥的 CR 中,使成品胶中含有黑色粒子,从而影响 CR 的外观、加工性能及其硫化制品的质量。

如果采用凝聚包覆法将胶乳粉末化,那么就可以大大缩短胶乳凝聚后的干燥时间并改变传统的 CR 后处理工艺,最终解决 CR 干燥时的粘附炭化问题。为此,重庆长寿化工有限责任公司与我校合作研究了硫黄调节型粉末氯丁橡胶(PCR)的制备技术。

以胶乳为原料,采用凝聚法制备粉末橡胶有正凝聚和逆凝聚两种凝聚方式^[3~5]。正凝聚是将凝聚剂溶液在搅拌下加入到配合胶乳中,凝聚剂的加入使得胶乳粒子表面的双电层结构被破坏^[6],胶乳迅速凝聚成细小颗粒;逆凝聚是将配合胶乳在搅拌下加入到凝聚剂溶液中,胶乳加入凝聚剂溶液后的短时间内被分散成小的液滴,并迅速凝聚成小颗粒。这两种凝聚方法在

胶乳的工业化凝聚中均有应用^[7~9]。本研究着重考察了采用逆凝聚包覆法制备硫黄调节型 PCR 过程中诸多工艺参数对工艺过程和产物性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR121 型氯丁胶乳,总固形物质量分数为 0.334,重庆长寿化工有限责任公司提供;二硫化四乙基秋兰姆(断链剂 TETD),重庆长寿化工有限责任公司提供;氯化钙溶液,质量分数 0.10,市售;包覆剂 SN,实验室自制。

1.2 试样制备

将已断链的 CR 胶乳水浴加热至 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$,加入包覆剂 SN,保温 5~15 min。将上述热处理后的配合胶乳通过可调节流量的导管匀速注入到 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 的高速搅拌中的氯化钙溶液(质量分数为 0.005,作凝聚剂)中。凝聚槽采用水浴加热,水温为 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 。陈化 10~30 min 后排料,洗涤、过滤、筛分所得的产物。在恒温鼓风干燥箱中烘干 $[(90 \pm 5)^\circ\text{C} \times (2 \sim 3) \text{ h}]$ 产物,即得硫黄调节型 PCR(简称 PCR-121)。

1.3 性能测试

采用荷兰飞利浦公司生产的 XL30 FEG 型扫

作者简介:张安强(1976-),男,湖南安仁人,华南理工大学讲师,博士,主要从事高分子复合材料及其改性、粉末橡胶制备及其工业化和计算机辅助轮胎结构设计等方面的研究。

描电子显微镜(SEM)对 PCR-121 粒子外表及其剖面进行观察和分析,试样在观察前先进行真空喷金处理。采用美国 EDAX 公司生产的 DX4I 型能谱分析仪对剖面上的指定区域进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 胶乳加入方式对凝聚的影响

采用逆凝聚法制备 PCR-121 时,要将经热处理后的配合胶乳从导管中导入凝聚槽。在此过程中,胶乳的加入方式对产物的凝聚效果有显著影响。

对采用平桨、斜桨或锚式桨的无挡板直立圆柱形凝聚槽而言,在中高速搅拌条件下搅拌低粘度液体时,液面呈“U”形。此时,在搅拌轴附近会形成一个漩涡,此漩涡导致中心液面下陷,槽壁处液面上升,从而形成漏斗状,液体表面在槽的中心部分呈回转抛物面,在槽的周边部分呈双回转双曲线面,即进入“打漩”状态^[8,10],如图 1 所示。当搅拌在打漩状态下进行时,液体的环向流速与径向流速和轴向流速相比,占有最主要的支配地位。环向流速在凝聚槽内的分布情况如图 1 所示^[11]。

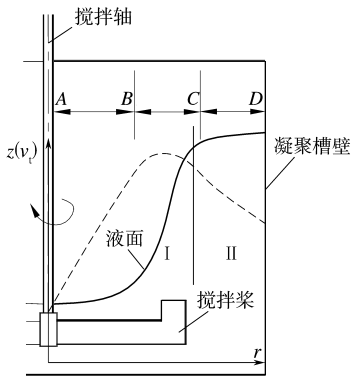


图 1 凝聚槽内环向流速分布及液面形状
I—圆柱状回转区;II—自由涡流区。
虚线表示环向流速 v_t 的大小。

从不同的位置(图 1 中的 A-B, B-C 或 C-D 区段)加入胶乳,所得产物的形态各不相同,如表 1 所示。

为了使得配合胶乳既能凝聚成粒,又不出现粘浆或粘壁现象,而且产物的粒径分布较窄、粒径大小适宜,就必须避免将胶乳加入到靠近搅拌轴和凝聚槽壁附近的位置。适宜的胶乳加入区段为

表 1 胶乳加入区段对产物形态的影响

区段	产物评价	产物描述
A-B	平均粒径 3.5 mm,最大粒径 15 mm,最小粒径 0.2 mm,存在团状胶块	大量胶乳在搅拌桨和搅拌轴底部凝聚、粘结成块,难以清除
B-C	平均粒径 1.5 mm,最大粒径 3.0 mm,最小粒径 0.2 mm	搅拌轴、搅拌桨以及搅拌槽壁上均无胶乳凝聚和粘结
C-D	平均粒径 3.0 mm,最大粒径 15 mm,最小粒径 0.2 mm,存在团状胶块	部分胶乳在搅拌槽壁上粘结成块,不易清洗

注:搅拌转速 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,胶乳加入流速 $0.75\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,凝聚槽容积 $5\,000\text{ mL}$,凝聚液初始体积 $2\,500\text{ mL}$ 。

图 1 中的 B-C 区段,即环向搅拌速度处于高峰区间的区段,相当于漩涡曲线的切线区域。在这一区段中,由于环向流动速度很大,配合胶乳与凝聚剂溶液接触后可被迅速分散、破碎成液滴并凝聚成粒,既能获得粒径较为均一的产物,同时又避免了胶乳凝聚后粘结在搅拌桨、搅拌轴或槽壁上。

对于胶乳特性和凝聚剂溶液的浓度保持一定、搅拌桨直径和凝聚槽尺寸固定的场合,根据胶乳的逆凝聚模型^[9],并考虑到胶乳液滴在凝聚剂溶液中的分散是未达到完全平衡分散就已凝聚成固体粒子,可将胶乳液滴的平均滴径 D_0 ^[9,10]表示为:

$$D_0 = C_1 N^b Q^c \tag{1}$$

式中 C_1, b, c ——常数;
 N ——搅拌转速;
 Q ——胶乳加入流速。

由式(1)可见,胶乳液滴的平均滴径 D_0 只与搅拌转速 N 和胶乳加入流速 Q 相关,相关关系为指数关系。

2.2 逆凝聚的试验研究与模型验证

为了验证式(1)所提出的关系,采用均匀试验设计^[12,13]的方法,设计了一个能综合反映搅拌转速 N 和胶乳加入流速 Q 与胶乳液滴的平均滴径及其分布(即 PCR-121 的平均粒径及其粒径分布)关系的试验方案。

(1)选用 $U_8^*(8^5)$ 均匀试验设计表,搅拌转速 N 和配合胶乳加入流速 Q 分别安排在试验表表头的第 1 和 3 列,水平分布与试验安排分别如表 2 和 3 所示。

表 2 $U_8^*(8^5)$ 表各个变量因子的水平分布

水平	因 子	
	$N/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$
1	260	0.3
2	290	0.5
3	320	0.7
4	350	0.9
5	380	1.1
6	410	1.3
7	440	1.5
8	470	1.7

表 3 $U_8^*(8^5)$ 的变量分布与试验结果

编号	试验安排		产物粒径分布			
	$N/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	$Q/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
A1	260(1)	0.9(4)	0.623	0.332	0.045	2.74
A2	290(2)	1.7(8)	0.598	0.378	0.024	2.73
A3	320(3)	0.7(3)	0.408	0.461	0.131	2.20
A4	350(4)	1.5(7)	0.495	0.473	0.032	2.54
A5	380(5)	0.5(2)	0.278	0.559	0.163	1.94
A6	410(6)	1.3(6)	0.377	0.593	0.030	2.35
A7	440(7)	0.3(1)	0.165	0.667	0.168	1.75
A8	470(8)	1.1(5)	0.245	0.715	0.040	2.11

注：括号中的数字为均匀试验设计表的水平值，括号外的数值为实际试验值。

对式(1)两边取对数,得到

$$\lg D_0 = \lg C_1 + b \lg N + c \lg Q \tag{2}$$

即
$$\lg D_0 = d + b \lg N + c \lg Q \tag{3}$$

式中 d 为常数。

采用 SAS 软件 (Statistic Analysis System)^[14]按式(3)对表 3 中的试验数据进行逐步回归分析,所采用变量的入选水平为 0.05,以剔除对试验结果影响不显著的因子。采用逐步回归方法拟合得到的上述 4 个因变量与 2 个自变量之间的关系模型如式(4)~(7)所示。

$$Y_1 = e^{8.301 \pm 0.154} N^{-1.573} Q^{0.398} \tag{4}$$

$$Y_2 = e^{-8.304 \pm 0.060} N^{1.296} \tag{5}$$

$$Y_3 = e^{-3.000 \pm 0.610} Q^{-1.289} \tag{6}$$

$$Y_4 = e^{3.947 \pm 0.069} N^{-0.514} Q^{0.195} \tag{7}$$

由式(4)~(7)可以看出,产物中粒径 1~3 mm 的中等粒子所占的比例(Y_2)与胶乳加入流速 Q 无显著相关性,仅与搅拌转速 N 有关,说明中等粒子即中等胶乳液滴基本是因湍流爆裂而产生的,带状拉伸对中等粒子的产生贡献不大。而产物的算术平均粒径随搅拌转速的增大和胶乳加入流速的减小而减小,说明控制体系的搅拌转速对

(2)采用筛分法确定产物颗粒的平均粒径及其粒径分布,并将评价指标细化为 4 项($Y_1 \sim Y_4$): Y_1 为产物中粒径为 3~5 mm 的粒子的质量分数; Y_2 为产物中粒径为 1~3 mm 的粒子的质量分数; Y_3 为产物中粒径小于 1 mm 的粒子的质量分数; Y_4 为产物粒子的算术平均粒径。 Y_4 用上述前 3 个级分粒径的中值与其所占的质量分数的乘积之和表示,即 $Y_4 = 4.0Y_1 + 2.0Y_2 + 0.5Y_3$ 。

控制产物粒子的粒径分布有重要作用。在试验转速范围内,粒径小于 1 mm 的粒子的比例与搅拌转速无显著关系。

对本研究中所采用的搅拌体系而言,其搅拌雷诺数 Re 定义为:

$$Re = Nd_j^2 \rho / \mu \tag{8}$$

式中 d_j ——搅拌桨直径;

ρ ——凝聚剂溶液密度;

μ ——凝聚剂溶液粘度。

本研究中所采用的 d_j 为 0.12 m,转速为 250~500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,凝聚剂溶液的密度约为 1.020 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,凝聚剂溶液在 70~90 $^{\circ}\text{C}$ 下的粘度约为 0.3 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,代入式(8),得到搅拌体系的搅拌雷诺数 Re 介于 $1.28 \times 10^6 \sim 2.56 \times 10^6$ 之间,表明搅拌体系处于湍流状态。也说明胶乳液滴在加入到凝聚剂溶液搅拌体系后,其破裂方式以湍流爆裂为主、带状拉伸为辅。

表 4 所示为上述模型的验证试验结果。由表 4 可见,上述模型可以很好地预测不同搅拌转速 N 和胶乳加入流速 Q 条件下 PCR 产物的粒径分布。

表 4 逆凝聚法制备的 PCR 的验证试验结果

项 目	A9		A10		A11	
$N/(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	275		440		465	
$Q/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	1.5		0.35		0.45	
粒径分布	实测值	预测值	实测值	预测值	实测值	预测值
Y_1	0.642	0.688(0.590~0.803)	0.171	0.184(0.158~0.215)	0.163	0.187(0.160~0.218)
Y_2	0.348	0.359(0.338~0.381)	0.698	0.660(0.622~0.701)	0.752	0.709(0.668~0.733)
Y_3	0.018	0.030(0.016~0.054)	0.131	0.193(0.105~0.355)	0.085	0.139(0.076~0.256)
Y_4	3.27	3.12(2.92~3.35)	1.97	1.85(1.72~1.98)	2.01	1.89(1.76~2.02)

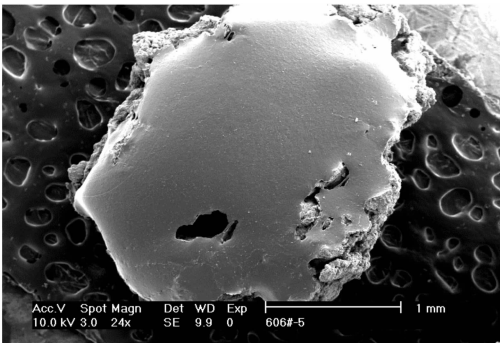
注:括号内的数值为预测值范围。

综上所述,对本研究所采用的逆凝聚体系,控制胶乳加入流速 Q 为 $(0.4 \pm 0.1) \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、搅拌转速 N 大于 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,可以有效减少较粗粒子(粒径大于 3 mm)和较细粒子(粒径小于 1 mm)的产生,从而制备得到粒径介于 $1 \sim 3 \text{ mm}$ 且粒径分布较窄的中等粒径的 PCR 粒子。

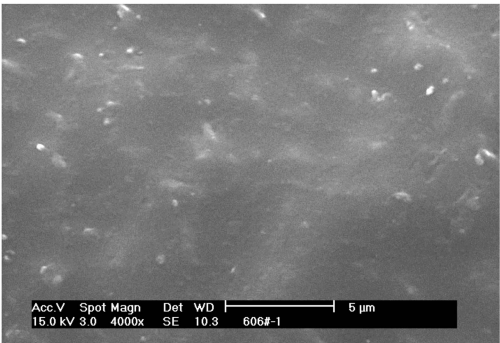
2.3 逆凝聚法制备的 PCR 粒子的微观形貌

图 2 为采用逆凝聚法制备的 PCR 的外部形貌及其局部放大 SEM 照片。图 3 为 PCR 粒子的剖面形貌 SEM 照片。

由图 2 和 3 可见,采用逆凝聚法制备的 PCR



(a)放大 24 倍

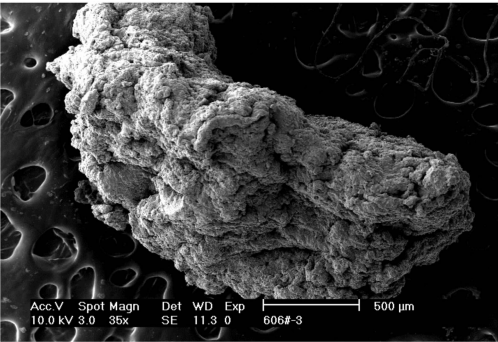


放大 4 000 倍

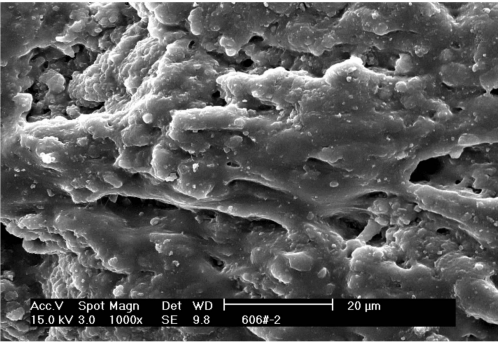
图 3 PCR-121 粒子剖面形貌的 SEM 照片

粒子在外形上基本呈不规则球状体,表面粗糙,凹凸不平;而其剖面形貌则与酸化絮凝包覆法制备的 PCR 的剖面形貌相似,显示 PCR 粒子为一个完整的连续粒子,而不是由多个大小不等的小粒子粘结而成,但其剖面上的孔洞较少,粒子大部分为均匀连续的橡胶基体。

在逆凝聚法制备工艺中,胶乳在瞬间被绝对过量的凝聚剂凝聚成固体粒子,因而产物粒子中除了少量在凝聚过程中由于液滴与空气混合造成的孔洞外,橡胶基体中的细小孔洞较少,绝大部分为均匀连续的橡胶基体。与正凝聚法^[15]



(a)放大 35 倍



放大 1 000 倍

图 2 PCR-121 的外部形貌 SEM 照片

相比,在逆凝聚法制备工艺中凝聚剂的局部浓度要高很多,前者是少量的凝聚剂加入到大量胶乳中,而后者是少量的胶乳加入到绝对过量的凝聚剂中,胶乳以整颗液滴的形式被凝聚成粒,不存在非酸化絮凝包覆法中的粒子成核与周边粒子的粘附和叠合现象;所得到的产物粒径的大小仅取决于胶乳液滴被凝聚成粒前的大小,凝聚剂浓度的影响不大。

用逆凝聚法制备的 PCR 由于产物粒子中的细小孔洞较少,产物在干燥过程中的水分挥发速度相对较慢;对于较大颗粒,如大于 5 mm 的较粗颗粒,粒子中心可能存在部分难以干燥的胶块,表现在剖面中心存在直径为 0.5~1 mm 的黄白色或乳白色胶块,即所谓的“夹生”现象。因此,有必要在逆凝聚过程中有效控制产物的粒径,尤其要避免较粗粒子的产生,或将粗大粒子筛分出来另行处理。

进一步对 PCR-121 粒子表面和内部进行能谱分析(见表 5)发现,粒子表面的钙含量为粒子内部的 5.9 倍,说明胶乳液滴凝聚成粒后,其表面充分钙化,从而实现了粒子的包覆和粒子间的相互隔离。

表 5 PCR-121 粒子表面和内部的能谱分析结果

部位	主要元素质量分数		
	碳	氯	钙
粒子表面	0.495	0.374	0.049 7
粒子剖面	0.516	0.385	0.008 4

3 结论

(1)本研究所提出的氯丁胶乳逆凝聚成粉模型可较好地模拟氯丁胶乳成粉工艺。在湍流搅拌体系中,胶乳液滴的破裂方式以湍流爆裂为主,带状拉伸为辅。

(2)采用逆凝聚包覆法制备的硫黄调节型 PCR-121 中粒径为 1~3 mm 的中等粒子所占的比例与胶乳加入流速无显著相关性,仅与搅拌转速有关,说明中等粒子,即中等胶乳液滴基本是由于湍流爆裂而产生的,带状拉伸对中等粒子的产

生贡献不大。采用逆凝聚体系时,控制胶乳加入流速为(0.4±0.1) L·min⁻¹、搅拌转速大于 400 r·min⁻¹,可以制备得到粒径介于 1~3 mm、粒径分布较窄的中等粒径产物。

(3)SEM 照片分析结果表明,采用逆凝聚包覆法制备的 PCR-121 粒子是由单颗胶乳液滴凝聚而成的单颗连续粒子,PCR-121 粒子之中的孔洞较少。

致谢:本研究得到重庆长寿化工有限责任公司的资助,特此致谢。

参考文献:

[1] 四川长寿化工厂. 氯丁橡胶生产[M]. 北京:石油化学工业出版社,1977. 149-160.

[2] Johnson P R. Polychloroprene rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,1976,49(3):650-702.

[3] Evans C W. Powdered and Particulate Rubber Technology [M]. London:Applied Science Publishers Ltd. ,1978. 1-9.

[4] 桥本欣郎. 橡胶粉末化的现状与可能性[J]. 橡胶参考资料, 1994,24(4):4-9.

[5] Widmer H. Powdered rubber[J]. Rubber Age, 1974, 106 (11):185-202.

[6] 胡又牧,魏邦柱. 胶乳应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 1990. 124-129.

[7] Turner N L. Polychloroprene powders[P]. US: USP 4 098 989, 1978.

[8] Shimizu. Process for preparing granular chloroprene polymer rubber[P]. US: USP 3 969 334,1976.

[9] 张安强. 硫调节型粉末氯丁橡胶的制备、结构与性能[D]. 广州:华南理工大学,2003.

[10] 王 凯,冯连芳. 混合设备设计[M]. 北京:机械工业出版社,2000. 233-278.

[11] 丁绪淮,周理同. 液体搅拌[M]. 北京:化学工业出版社, 1983. 255-275.

[12] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社, 1994. 72-75.

[13] 方开泰,马长兴. 正交与均匀试验设计[M]. 北京:科学出版社,2001. 236-237.

[14] 惠大丰. 统计分析 SAS 软件实用教程[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1996. 1-69.

[15] 张安强,王炼石,林雅铃,等. 均匀设计法在粉末氯丁橡胶制备中的应用[J]. 合成橡胶工业,2003,26(3):165-168.

Preparation of sulfur-modified powdered CR by reverse-coagulation cover method: I. Particle size distribution

ZHANG An-qiang, WANG Lian-shi

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A sulfur-modified powdered CR (PCR-121) was prepared by reverse-coagulation cover method and the effect of the latex adding procedure and speed, and the stirring speed on the particle size distribution of product was investigated. A reverse-coagulation powder model of CR latex was established. The model was verified by uniform experimental design method. The results showed that the model could be used to simulate the reverse coagulation powdering process of CR latex effectively; the mass fraction of medium particle (1 to 3 mm) was only related to the stirring speed, i. e. the medium particles were generated mainly by the turbulent decrepitation of latex drop and the large and small particles were generated mainly by the ribbon tension. It was found by SEM that the PCR-121 particles were continuous single particles, which were coagulated from the single CR latex drops.

Keywords: sulfur-modified powdered CR; reverse coagulation cover method; particle size distribution; uniform experimental design

中国 NR 事业走过 100 年

中图分类号: TQ332 文献标识码: D

日前,农业部与云南省人民政府、海南省人民政府在昆明隆重召开大会,纪念中国 NR 事业走过 100 年。

100 年前,巴西三叶橡胶树被引种到我国云南省,标志着我国 NR 产业诞生。新中国成立后,我国 NR 产业不断发展壮大,现已成为世界上第五大产胶国,建成以海南、云南、广西为主的三大橡胶种植基地和较为完善的产业体系。

经过 50 多年的努力,我国 NR 产业取得大量科技成果,共有国家级奖励的科技成果 39 项,还有大批成果获省级奖励。在不断加深对我国亚热带北缘独特的植胶条件和巴西橡胶树在这些地区的适应性认识的基础上,成功地把橡胶树北移到我国亚热带北纬 18~24° 的海南、云南、广东、广西、福建的热区大面积种植并获得高产。据介绍,2003 年世界 NR 产量为 753.57 万 t,我国产量为 56.60 万 t,占世界产量的 7.5%,排在泰国、印度尼西亚、印度、马来西亚之后,位居第五;世界 NR 的亩产量为 60.67 kg,我国排第四,为 87.3 kg。云南农垦 2003 年亩产量为 127.36 kg,单产已连续 10 年处于世界领先地位。

目前, NR 产业已被国家列入西部大开发计划和全国农垦行动计划的 5 个具体行动计划之一。云南 NR 被中共云南省委、省政府正式列入全省 10 个优势产业和重点行业整合组范围,明确将 NR 产业列入生物创新工程和作为建设绿色经济强省的项目。云南天然橡胶产业股份有限公司已被批准为国家级农业产业化重点龙头企业。

(摘自《中国化工报》,2004-09-07)

神马浸胶锦纶帘布新品入市

中图分类号: TQ330.38+9 文献标识码: D

神马实业股份有限公司新产品开发中心经过攻关,最近试制出 1870dtex 2/3 浸胶锦纶帘布新品并投放市场。这是该公司继芳纶、中低旦浸胶锦纶帘布等新品研发成功后取得的又一成果。

据介绍,该公司新产品开发中心经过广泛的市场调研后确定开发该产品。1870dtex 2/3 浸胶锦纶帘布主要用于海底输油、抽取泥沙使用的大型胶管。与其它品种浸胶帘布相比,该产品具有断裂强度高、耐疲劳性能好等特点。经胶管生产厂家试用,各项技术指标全部达到使用要求。近日,沈阳某胶管制品公司正式要求签订批发供货合同。

(摘自《中国化工报》,2004-09-20)