

新产品

## 工业橡胶制品用炭黑新品种

郭隽奎

(中国橡胶工业协会炭黑分会, 天津 300400)

摘要: 近年国际市场上出现的一些工业橡胶制品用炭黑的新品种或品种系列, 其比表面积和结构已超出传统 ASIM 炭黑范围, 详细介绍了它们的性能、产品开发的思路以及有关的生产方法。

关键词: 炭黑; 工业橡胶制品用炭黑; 氢含量; 表面活性; 反应炉极限比表面积

近几年来, 国际炭黑市场出现不少新的品种。对橡胶用炭黑而言, 这些新品种大体可分为两类。一类是对原有的 ASIM 品种性能的改进, 像低滞后炭黑、白炭黑—炭黑双相填料、纳米结构炭黑等; 另一类是比表面积和结构已超出传统 ASIM 炭黑范围之外的若干品种或品种系列, 如工业橡胶制品用炭黑新品种和轮胎用高性能炭黑等。

工业橡胶制品用炭黑的新品种又可细分为两类。一类是纯净度很高, 筛余物在 20 ppm 以下的超纯炭黑; 另一类是为各种工业橡胶制品而“量身定制”的品种或品种系列。

本文主要涉及比表面积和结构超出传统 ASIM 炭黑范围之外的各种工业橡胶制品专用的炭黑新品种; 介绍它们的性能、产品开发的思路以及有关的生产方法。

### 1 序言

橡胶制品工业通常要求炭黑工业提供分散得更好和更容易分散的炭黑, 但是就是这种极普通的要求也是不容易用一种简单的办法来解决的, 因为不同规格(不同补强性能和不同硬度)的工业橡胶制品要选用不同的炭黑品种, 而可供选择的 ASIM 炭黑品种太少, 无法满足工业橡胶制品的需要。

自从市场上出现一系列新的工业橡胶制品用炭黑之后, 这种情况有了很大的改善, 例如, 对补强性能要求不高的场合, 选用低比表面积高结构的新品种炭黑可以达到良好的分散程度。炭黑在胶料中分散的难易程度取决于最终制品的硬度和胶料

的粘度水平, 新品种炭黑的分散效果好于由传统的 ASIM 炭黑制备的胶料。当要求达到更高的补强效果时(类似于 ASIM N300 系列的补强效果), 可选用高比表面积高结构的新品种炭黑, 使胶料的分散性能和物理机械性能达到最佳的平衡。

注射成型制品行业广泛面临的问题是如何降低注模时间或需要低粘度的胶料。大多数注模制品生产商要考虑他的可变成本, 在生产运转的中途, 需要停工清洁模具所花费的全部费用。通常的办法是选择一种低粘度聚合物和广泛采用各种加工助剂, 以符合对弹性、模具结垢和降低成本的要求。尽管炭黑的结构对胶料粘弹性有很大的影响, 以往却很少从炭黑的角度来解决这些问题, 这还是因为 ASIM 炭黑只有这么几个品种, 根本没有合适的炭黑可供选择。针对这种特殊的需要, 炭黑生产商开发了低结构低表面积炭黑。它在工业橡胶制品更常用的聚合物如 NBR 和 EPDM 中, 在高硬度的条件下, 能使胶料粘度和硬度达到最佳的平衡, 这有助于在加工助剂用量最少的情况下, 满足快速注射的需要。

另外, 人们试图使橡胶制品达到更高的性能, 对胶料提出一些新的要求。典型的情况是对于与金属表面相接触的橡胶部件如接头、衬垫、托架和索环等, 要求它们在工况下要耐腐蚀。通过调整橡胶部件的电阻率, 可以控制整个构件的耐腐蚀性。使用低表面积的新品种炭黑, 便可更好地达到这种目的, 在适当的填充量下, 不必使用大量的非炭黑填料, 从而克服了对胶料物理机械性能、压缩变形和与弹性相关的其他性能的负面影响。

目前,已投放市场的工业橡胶制品用新炭黑,卡博特公司的产品有 SPHERON 4000、SPHERON 5000、SPHERON 6000、SPHERON 6400、SFERLING 1120和 SFERLING 6740等;昭和卡博特公司的产品有 SHOBLACK P200、SHOBLACK P600、SHOBLACK P900、SHOBLACK P1000和 SHOBLACK P2000等;哥伦比亚化学公司的产品有 COLUMBIAN CD 1001、COLUMBIAN CD 1003和 COLUMBIAN CD 1004等。这些新炭黑的比表面积( $N_2$  SA)和吸油值(DBP)的典型值见表 1。

表 1 工业橡胶制品用新炭黑的基本性能

商品名	$N_2$ SA /( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	DBP /( $ml (100g)^{-1}$ )
卡博特公司产品		
SPHERON 4000	30	52
SPHERON 5000	28	120
SPHERON 6000	21	91
SPHERON 6400	19	95
SFERLING 1120	24	34
SFERLING 6740	52	128
昭和卡博特公司产品		
SHOBLACK P200	24	125
SHOBLACK P600	64	145
SHOBLACK P900	92	66
SHOBLACK P1000	172	124
SHOBLACK P2000	190	124
哥伦比亚化学公司产品		
COLUMBIAN CD 1003	27	50

## 2 新炭黑在胶料中的特性

市场上出现的新炭黑已经在工业橡胶制品中得到应用,炭黑生产商和用户对其良好的潜力进行了试验和选择。现在,以卡博特公司的几种新炭黑为例,简要说明它们赋予胶料的各种性能。

### 2.1 胶料的分散性更好

在这些新炭黑当中,中等结构低表面积的 SPHERON 6000 和高结构低表面积的 SPHERON 5000 具有非常优秀的分散能力和很快的分散速率。现在,将它们与常用的 ASIM N550、N772 和 N660 炭黑在同硬度的 EPDM 胶料中的分散程度进行比较。这 5 种胶料的分散程度是用一种电脑控制的分散度分级程序来测定的。这种测定技术是在刚刚压出的标准薄胶带的表面上,用射频照相机计数所观察到的表面疵点的数量。为此目的而专门设计的软件能计算出不同尺寸的疵点(暗

区)数量,显示出某个尺寸范围或大于某个尺寸的疵点数量的测定结果。上述 5 种胶料的分散程度,即观测到的压出胶带上大于  $80 \mu m$  的表面疵点数目见图 1。

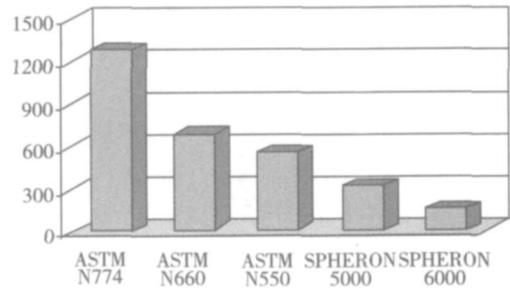


图 1 3 种 ASIM 炭黑与 2 种新炭黑胶料分散程度的比较

### 2.2 胶料粘度较低

SPHERON 4000 炭黑是为了降低高硬度胶料的注模时间而开发的。这种炭黑的粒径和 SRF 炭黑 N772 相似,而结构却很低,因而降低了胶料粘度。为了检验它的效果,将 SPHERON 4000 和传统的 N772 炭黑进行对比,使用丁腈橡胶(NBR)制备了邵尔 A 型硬度分别为  $73^\circ$  和  $85^\circ$  的胶料。将两种同样硬度的胶料进行比较,填充量较高的 SPHERON 4000 胶料的硫化速率不会受到影响,而胶料的物理机械性能得到了改善。而在所观测的两种胶料硬度的情况下,这两种炭黑的抗张强度和抗撕裂强度是类似的。但是,SPHERON 4000 胶料的定伸强度比 N772 试样要低,而拉伸伸长率较高。这将有利于注模操作,降低在脱模时由于热撕裂而产生的废品率。

因为 SPHERON 4000 炭黑的特殊形态,随着填料填充量的增加,胶料粘度只稍微有所升高,使胶料的流动性更好。用含有 SRF 炭黑(N772)和混配有 SPHERON 4000 的两种胶料生产模型制品,记下在模具需要清洗之前,这两种胶料连续注模操作的次数,测定结果示于图 2。显然,SPHERON 4000 炭黑,延迟了为清洗模具而中断生产的时间。

SPHERON 4000 炭黑最重要的特征是其吸油值低,仅导致胶料粘度轻微升高。这对于高填充量和高硬度胶料是特别重要的。在比较邵尔 A 型硬度为  $85^\circ$  的两种胶料时,含 SRF 炭黑的胶料粘度很高( $100^\circ C$  下的门尼粘度值高达 99),很难注射到复杂的模具中;含 SPHERON 4000 炭黑的

胶料则相反,在添加同样数量的加工助剂的情况下,其粘度低得多,符合绝大多数注模制品生产商的技术条件。

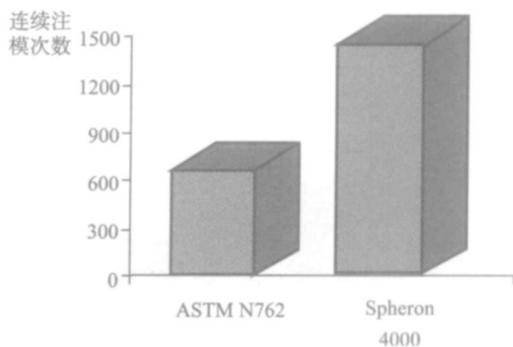


图2 模具清洗之前两种胶料连续注模操作次数的比较

对中等硬度的胶料而言, SPHERON 4000 炭黑对门尼粘度的影响相对比较温和,这种特性可有助于降低注模时间。当用于低硬度胶料的场合,由于这种炭黑的低粘度特性,胶料的门尼粘度值甚至比传统的 SRF胶料有少许下降。

### 2.3 胶料电阻率更高

金属腐蚀问题是首先在汽车零部件上发现的,这是由于汽车工业不断使用新型材料(如铝材和镁材等)和过多利用电子设备和高压电池的缘故。在发现了水箱胶管的导电率和内管龟裂之间的相关性之后,人们更加关注与某些金属表面相接触的橡胶部件的电绝缘性能。为了解决这个问题,通常是用不导电的白色填料代替胶料中的一部分炭黑,但是这样会给制品带来负面影响,提高了胶料的压缩变形。SPHERON 6400炭黑在合适的填充量下可以同时兼顾胶料的补强性和电阻率。

在传统的 ASIM炭黑当中,SRF炭黑的粒径大而结构低,是制备高电阻率胶料的最佳选择。当 SPHERON 6400用在同样的配方中,在与 SRF炭黑同样的填充量下,其电阻率会提高两个数量级以上。这种结果为橡胶配方人员提供了更大的自由度,可在炭黑填充量较多的情况下,胶料仍然保持较高的绝缘性能。

含 N550、N772 和 SPHERON 6400炭黑的胶料,其电阻率与炭黑填充量的关系见图3。这些结果是由于这种新炭黑的表面积超出了传统炉法炭黑的限度,达到较好的分散速率,减少了电流通道的形成。另外,由于 SPHERON 6400胶料中取代一部分非炭黑填料,白色填料的比例减少了,也

使胶料的压缩变形特别低。

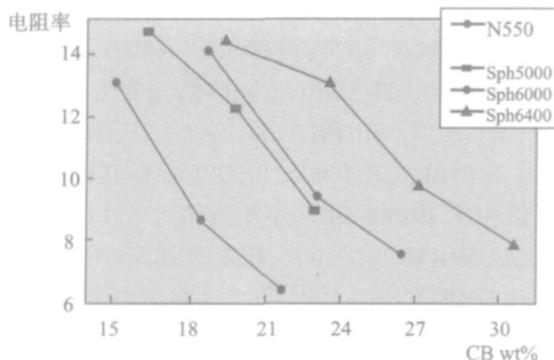


图3 含 N550、N772和 SPHERON 6400炭黑的胶料电阻率与填料填充量的关系

### 3 新炭黑的开发思路与切入点

当人们对大量试验数据进行数理统计,建立某些反应炉工艺参数、炭黑性能以及胶料性能之间的回归方程之后,总会从中观察和摸索出一些规律。这些规律积累多了,就形成一些技术开发的思路或解决某些技术问题的切入点。这些思路大都来自试验和生产实践,一般尚处于经验阶段,至于其作用机理未必都能解释得清楚。

#### 3.1 向反应区添加水蒸气或天然气可降低反应炉极限比表面积

由于炉型和工艺条件的限制,反应炉可生产炭黑的比表面积也有一个限度。另外,一台反应炉能够生产出的炭黑比表面积的限度,也受炭黑结构的影响。因此,对每台反应炉而言,要生产某个特定结构的炭黑,反应炉必然存在一个可以达到的最小比表面积。这个最小比表面积就是该反应炉的“极限比表面积”。极限比表面积随着反应炉的炉型结构不同而变化。举例来说,对于某个特定的反应炉,如本文4.1中所提及的炉子而言,该反应炉的极限比表面积与压缩吸油值之间的关系如下:

$$\text{反应炉极限比表面积 (N}_2\text{ SA)} = 78.5 - 0.748 \times \text{CDBP} \quad (1)$$

在一般情况下,所生产的炭黑比表面积总是会大于或等于反应炉极限比表面积。也就是说,实测比表面积与极限比表面积的差值通常为正值或为零。实测比表面积与极限比表面积的差值可称作极限比表面积指数:

$$\text{极限比表面积指数} = \frac{\text{实测比表面积 (N}_2\text{ SA)} - \text{极限比表面积 (N}_2\text{ SA)}}{\text{极限比表面积 (N}_2\text{ SA)}} \quad (2)$$

K. Lid<sup>[6]</sup>发现,如果在反应炉缩口的原料喷入点附近通入适量水蒸汽的话,即可有效地生产出极限比表面积指数为负值的炭黑。通常,添加3%的水蒸气,可使反应炉的极限比表面积降低 $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 或更多。

B. Freund<sup>[7]</sup>认为,在反应炉缩口的原料喷入点上,添加适量天然气,可明显降低反应炉的极限比表面积。用普通的炉法工艺和设备就能够生产出比表面积低于 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的炭黑。

### 3.2 聚集体表面富含无定形炭,可改善炭黑在胶料中的分散性

炭黑聚集体表面的碳原子多以无定形态或微晶态存在。微晶中的碳原子以有序的方式排列存在于微晶边缘的平面层中。在胶料混炼和硫化过程中,这些微晶边缘上的电子能够与橡胶发生相互作用。这种相互作用的程度就是炭黑“表面活性”的量度。如果炭黑表面活性过强的话,则影响它在胶料中的分散,其硫化胶的综合性能也不能很好地发挥出来。所以,人们设想若增加炭黑聚集体表面上的无定形炭的比例,减少微晶炭的数量,降低表面活性,势必会改善炭黑在胶料中的分散性。

M. Gerspacher<sup>[8]</sup>认为适当控制反应炉中原料烃的脱氢过程,减缓脱氢速率,即可提高聚集体表面无定形炭的含量,抑制微晶炭的生成。通常采用的方法是向反应炉中通入氢气,控制氢的流量,使原料烃的脱氢速率降到理想的水平,从而改善炭黑在胶料中的分散性。

### 3.3 控制溶剂抽出物含量,可改善炭黑在胶料中的分散性

对减震制品而言,为了最大限度地吸收振动机械能,往往选用比表面积在 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的炭黑品种。然而,这种制品往往选用 NBR或 BR橡胶,而这些胶种本身的粘度就比较低。这种高比表面积的炭黑在低粘度的胶料中,分散问题就变得十分重要;只有达到较高的分散程度,才能改善胶料的综合性能和充分发挥制品的减震效果。

金井发现,凡是 CTAB值介于 $100 \sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的炭黑,不论其结构高低,只要控制它的吡啶抽出物( $P_s$ )为 $0.7 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,甲苯抽出物( $T_s$ )和吡啶抽出物( $P_s$ )之比( $T_s/P_s$ ) $< 0.3$ 均可在胶料中达到理想的分散效果。

金井的实践证明,为了保持胶料的强度, $P_s$

要高于 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;为了使胶料具有较理想的综合物性, $P_s$ 的上限不超过 $3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 为好。为了使胶料具有高分散性, $T_s/P_s$ 要小于 $0.3$ 。即便 $T_s$ 检出极限以下,即 $T_s/P_s=0$ 只要 $P_s$ 在上述规定的范围之内,还是可以达到良好的分散效果。

### 3.4 提高炭黑的氢含量,可改善胶料的绝缘性能

众所周知,炭黑是具有导电性的。然而,仓田却意外地发现软质炭黑的氢含量与胶料的电性能之间存在某种相关关系。对软质炭黑而言,在不改变炭黑的基本性能即比表面积和结构的前提下,调整和控制炭黑的氢含量,便可在保持其补强性能的前提下改变胶料的电性能。若某种炭黑的氢含量满足方程式(3)时,则胶料具有低导电性。若该炭黑的聚集体直径 $D_s$ 同时也满足方程式(4)时,该胶料具有良好的绝缘性能。

$$\text{H含量, ppm} \geq -36.7 \times (N_2 \text{ SA}) + 5340 \quad (3)$$

$$D_s \text{ (nm)} \leq -3.8 \times (T_{in}) + 410 \quad (4)$$

现在,以氮比表面积和 DBP吸油值均相似,而氢含量明显不同的几组炭黑为例,观察其胶料的物理机械性能及电性能的情况。

表 2 不同氢含量的炭黑的胶料物理机械性能及电性能的比较

试样号	1	1 <sup>a</sup>	2	2 <sup>a</sup>	3	3 <sup>a</sup>	4
炭黑性能							
$N_2 \text{ SA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	25	24	23	22	43	42	21
$T_{in}/\%$	38	35	40	38	53	58	34
DBP $[\text{ml} \cdot \text{m}^{-1} (100 \text{ g}^{-1})]$	127	128	128	130	110	116	121
H/ppm	5316	4054	4672	4103	4089	3315	4695
计算 H/ppm	4423	4459	4386	4533	3762	3799	4569
$D_{st}/\text{nm}$	261	289	249	275	180	201	294
计算 $D_{st}/\text{nm}$	266	277	256	266	209	190	281
胶料性能							
拉伸强度/MPa	12.1	10.9	12.4	10.8	13.0	12.5	10.3
撕裂强度 $/( \text{kN} \cdot \text{m}^{-1} )$	48	45	47	40	51	48	44
体积电阻率 $\times 10^4 /(\Omega \cdot \text{cm})$	1.12	0.021	1.01	0.107	0.566	0.021	0.652

从表 2 数据可见,在第 1 组炭黑试样中,试样 1 满足方程式(3)和(4)的条件,而试样 1<sup>a</sup>不满足上述两方程式的条件,所以试样 1 的胶料体积电阻率要比试样 1<sup>a</sup>高出 50 多倍,而补强性能也好。第 2 组和第 3 组炭黑试样的结果与第 1 组炭黑试样相类似。另外,试样 4 满足方程式(3)的条件,但不符合方程式(4)的要求,所以其胶料的绝缘性能要比试样 1 和试样 2 差,呈现出低导电性。由此可见,氢含量高的炭黑,其胶料具有良好

的绝缘性能,而补强性能也不会因为氢含量的增加而降低。

#### 4 新炭黑的开发实践

向反应炉原料喷入口附近添加某种添加剂是调节炭黑形态参数的技术措施。文献中曾报道,添加二次氧化剂,可降低炭黑结构;添加含水蒸气的二次氧化剂,可提高炭黑的导电性。最近,添加剂的种类越来越多,也有可向特定炉型的反应炉中,添加氧、氮、氢、烃及其混合物的报道。

##### 4.1 反应区添加水蒸气,生产低表面积炭黑

控制油炉法炭黑的结构,通常是在反应过程中加入碱金属离子。这样,往往会在炭黑结构降低的同时,表面积也会增大。实践表明,采用普通的反应炉和常规的炉法工艺,是很难生产出性能类似于热裂黑的低表面积炭黑的。卡博特公司采用在原料喷入点附近通入水蒸气的方法,有效地抑制表面积和结构的生长,用普通的反应炉生产出这类新的低比表面积炭黑。

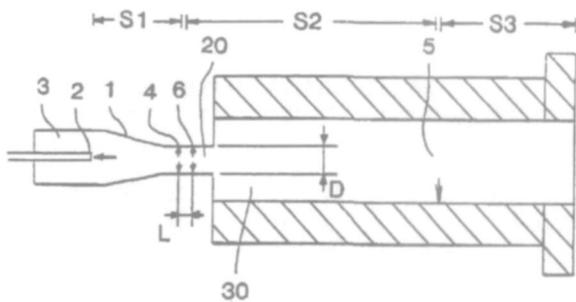


图4 向反应区添加水蒸气生产低比表面积炭黑的反应炉

图4所示的反应炉, S<sub>1</sub>是燃烧段, S<sub>2</sub>是反应段, S<sub>3</sub>是急冷段。反应炉的主要几何尺寸为: 燃烧段长度 S<sub>1</sub> = 3000mm, 反应段长度 S<sub>2</sub> = 15000mm, 喉管直径 D = 200mm。水蒸气的入炉位置是个关键参数。水蒸气入炉点,既可在原料喷入点之前,也可在原料喷入点之后。如图4所示,喉管直径为 D,从水蒸气入炉位置6到原料油喷入点4之间的距离为 L,那么, L/D必须要介于0~1之间。也就是说,原料和水蒸气入炉位置之间的距离,必须小于喉管直径。水蒸气的通入量,通常为原料处理量的1%~15%。

向反应区附近通入水蒸汽的试验,其中6个

工艺号的工艺参数和炭黑性质示于表3

表3 向反应区附近通入水蒸汽的工艺条件和炭黑性质

工艺号	1	2	3	4	5	6
工艺参数						
燃烧空气流量 / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	3530	3530	3530	3530	3530	3530
燃料油流量 / (kg · h <sup>-1</sup> )	80	80	80	80	80	80
原料油流量 / (kg · h <sup>-1</sup> )	1800	1770	1800	1870	1620	1590
添加剂钾盐量 / (g · h <sup>-1</sup> )	0	128	0	9	9	15
L/mm	30	30	30	30	150	150
L/D比值	0.15	0.15	0.15	0.15	0.75	0.75
水蒸气流量 / (kg · h <sup>-1</sup> )	30	50	70	50	85	200
水蒸气 / 原料 / %	1.7	2.8	3.9	2.7	5.2	12.6
炭黑性质						
氮表面积 / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	22.3	22.5	19.1	18.0	26.1	29.8
DBP值 / [ml · (100g) <sup>-1</sup> ]	100.6	60.4	79.0	89.2	84.3	81.2
CDBP值 / [ml · (100g) <sup>-1</sup> ]	71.7	56.2	60.5	65.7	63.9	64.6
反应炉极限比表面积 / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	24.9	36.5	33.2	29.4	30.7	30.2
反应炉极限比表面积指数 / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	-2.6	-14.0	-14.1	-11.4	-4.6	-0.4

从表3可见,在反应炉缩口的原料喷入点附近添加适量水蒸气,可明显降低反应炉的极限比表面积。用普通的炉法工艺和设备就能够生产出比表面积类似于热裂法的炭黑来。然而,这些炭黑的结构要比热裂法炭黑高得多。

##### 4.2 向反应区添加天然气,生产低表面积炭黑

德固赛公司采用普通的反应炉,在缩口处喷入原料油的同时也通入天然气,以此生产出低表面积炭黑。这种普通的反应炉如图5所示。

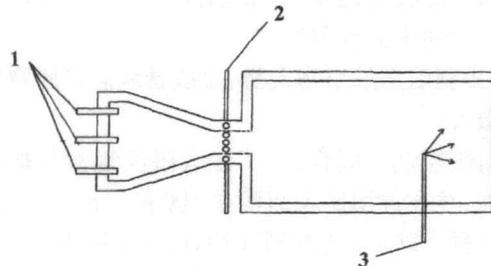


图5 向反应区添加天然气生产低比表面积炭黑的反应炉

其工艺特点是,燃烧室中的高温燃烧气流是由天然气在过量的空气中燃烧而得。用作燃料的天然气和燃烧用空气从反应炉燃烧室前端的入口1喷入。与普通的油炉法工艺不同的是,它既以液态油料为原料,又以气态烃(如天然气)为添加剂,从缩口的同一位置经由喷枪2径向注入炉中。急冷水从喷嘴3喷入,以终止反应。实验采用两台反应炉,其炉型结构完全相同,而尺寸不同(如

表 4 中的反应炉 A 和反应炉 B)。它们的主要尺寸、工艺参数和炭黑的性质见表 4 和表 5。

液态原料和气态添加剂可以用两种方式从径向喷入缩口段。第一种方式为, 喷入液态原料的油枪和喷入气态原料的气枪, 呈相互交替排布; 喷枪数量最好为 12~16 支, 油枪喷出的油滴, 是靠压力雾化的, 而两种喷枪的插入深度可以不同。第二种方式为, 是以气态烃作为原料油的雾化介质, 两种原料从同一喷枪中喷出。

表 4 实验所用的两台反应炉的主要尺寸 mm

反应炉	A	B
燃烧室最大直径	930	1143
燃烧室至缩口的长度	2127	1985
燃烧室圆锥部的长度	1307	1180
缩口直径	114	260
缩口长度	80	320
反应室直径	875	1400

表 5 向反应区添加天然气生产低比表面积炭黑的工艺参数和炭黑性质

工艺号	反应炉 A			反应炉 B		
	1	2	3	4	5	6
<b>反应炉参数</b>						
燃烧空气 / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	1800	1800	1800	1800	6800	5300
燃烧空气温度 / °C	492	490	496	520	640	520
燃料天然气 / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	67	67	67	67	108	155
原料油量 / (kg · h <sup>-1</sup> )	730	830	675	780	3950	3150
原料油温度 / °C	148	116	118	121	170	170
添加剂天然气量 / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	10	10	10	10	140	140
添加剂 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / (g · h <sup>-1</sup> )	—	—	15	—	—	—
急冷位置 / mm	9705	8290	9705	8290	14750	14750
<b>炭黑性质</b>						
CTAB / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	20	17	19	25	18	18
吸碘量 / (mg · g <sup>-1</sup> )	18	16	16	24	14	14
DBP / [m <sup>2</sup> · (100g) <sup>-1</sup> ]	141	118	79	149	131	138
CDBP / [m <sup>2</sup> · (100g) <sup>-1</sup> ]	76	76	60	79	73	75

从表 5 数据可见, 在反应炉缩口的原料喷入点添加适量天然气, 可明显降低反应炉的极限比表面积。用普通的炉法工艺和设备, 就能够生产出比表面积低于 20 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 的炭黑。然而, 这些炭黑与传统的 ASIM 炭黑相比, 聚集体的粒径分布较宽些。这可能是由于液态烃与气态烃的裂解动力学方面的差异所致。从 3 号工艺的结果来看, 添加碱金属结构添加剂可明显降低炭黑的 DBP 值。

#### 4.3 反应区呈富氢气氛, 改善炭黑在胶料中的分散性

炭黑生产过程中, 原料烃在反应炉中相继发生不完全燃烧、热裂解和脱氢过程。理查德森公司采用向反应区中通入氢气或含氢化合物 (如氨气) 的方式, 减缓原料的脱氢及炭黑的生成速率。减缓原料烃的脱氢速率, 微晶炭的生成量会减少, 而无定形炭的生成会增多。实践证明, 为了达到理想的脱氢速率, 对原料油处理量为 110 kg · h<sup>-1</sup> 的试验炉而言, 氢的供料速率可介于 7.1 ~ 42.5 Nm<sup>3</sup> · h<sup>-1</sup> 之间。当使用其他氢源时, 可根据氢的化学当量相应地确定其他氢源的供料速率。

外加氢源的入炉位置, 要有利于它与反应区各组分的充分混合, 并存在于原料烃的脱氢过程当中。通常, 氢源的入炉位置可在喉管段最靠近原料烃喷入点的上游。如图 6 所示, 反应炉的文丘里缩口段中, 7 为油枪位置, 而 8 即是外加氢源的入炉位置。

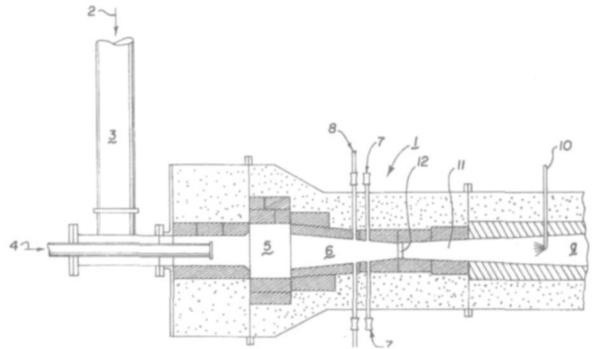


图 6 添加氢气改善炭黑在胶料中的分散性的反应炉

传统的 ASIM 炭黑, 其表面微晶炭的含量往往占表面碳含量的 60% 以上。由于通入氢之后, 炭黑的微晶炭含量会降至 50% ~ 60% 左右。随着聚集体表面微晶炭的减少, 无定形炭的含量则增多。例如, 向反应区添加特定数量的氢, 聚集体表面微晶炭的含量可从 60% 降低到 40%, 而无定形炭的含量则由 40% 增加到 60%。

另外, 在表面微晶炭减少的同时, 炭黑的氢含量也会增多。与传统炭黑相比, 这种炭黑的氢含量一般会增加 30% 以上。传统炭黑的氢含量通常为 2000 ~ 2500 ppm 之间, 而添加氢源之后, 炭黑氢含量会增加至 3500 ~ 5000 ppm。

试验用反应炉的主要几何参数如下: 燃烧区 5 的直径为 254 mm, 长度 482 mm; 反应区文丘里收缩段 6 的入口直径为 95 mm, 长度为 864 mm; 出口 12 的直径为 45 mm; 反应区文丘里扩张段 11

的入口直径为 45 mm, 长度为 1702 mm, 出口直径为 95 mm。

试验炭黑的工艺条件和炭黑的性质参见表 6 为了向反应区内提供富氢气氛, 工艺号 1、3、4 和 6

表 6 试验炭黑的工艺条件和炭黑的性质

工艺号	油量 / (kg · h <sup>-1</sup> )	空气 / 天然气	空气量 / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub> / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	CDBP / [ m <sup>3</sup> (100g) <sup>-1</sup> ]	N <sub>2</sub> SA / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	H / ppm	I <sub>am</sub> / I <sub>total</sub> (拉曼光谱)
1	120	17	396	21.2	102	92	3620	0.1
2	120	17	396	0	100	103	3058	0.06
3	109	17	396	8.5	97	112	3050	—
4	109	17	396	21.2	96	106	3297	0.13
5	109	17	396	0	100	122	2896	0
6	109	17	425	42.5	95	108	3240	0.13
7	109	17	425	0	102	153	2450	0

从表 6 中的数据可见, 工艺过程中添加氢气, 试验炭黑的氢含量明显高于未添加氢的样品。拉曼光谱的测定结果证实, 向反应区内提供富氢气氛的炭黑, 其表面无定形炭的含量提高了。另外, 胶料的动态性能、电阻率和分散等级实验结果也完全证实, 向工艺过程中添加氢气, 改善了炭黑在胶料中的分散性。

#### 4.4 控制溶剂抽出物含量, 改善炭黑在胶料中的分散性

新日铁化学采用控制溶剂抽出物含量的方式, 改善炭黑在胶料中的分散性。可控制溶剂抽出物含量的炭黑反应炉结构如图 7 所示。1 是前燃烧段, 2 是后燃烧段, 3 是反应段, 4 是急冷段。反应段 3 的缩口部位 10 的直径为 70 mm, 缩口后面的锥形部位 11 的发散角度为 6°。反应段 3 的炉壁上设有多处原料油注入点 15 (如图所示, 由 15<sup>a</sup> 至 15<sup>i</sup> 共 9 处)。急冷段 4 设有 3 处急冷水入口 16。甲苯抽出物 (Ts) 的含量可选择合适的原料油入口到急冷点的停留时间来调节。缩短停留时间, 炭黑的 Ts 值则增加。至于甲苯抽出物 (Ts) 与吡啶抽出物 (Ps) 之比 (Ts/Ps) 是影响炭黑性能的一个参数, 它可用原料油入口之前的高温燃烧气中的残余氧含量和原料油量之比来调节。

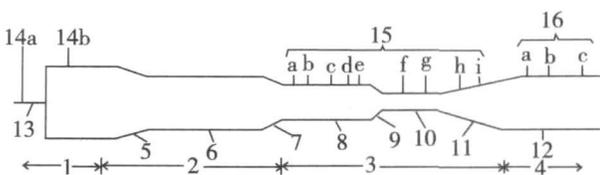


图 7 控制溶剂抽出物含量的炭黑反应炉

是以氢气作为氢源, 添加到反应炉的高温反应区中。为了说明这种加氢的效果, 表中也列出未添加氢的工艺号 2、5 和 7 的试验结果作为对照。

正如本文 3.3 所述, 凡是 CTAB 值介于 100 ~ 180 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 的炭黑, 不论其结构高低, 只要是它的吡啶抽出物 (Ps) 为 0.7 ~ 3 mg · g<sup>-1</sup>, 甲苯抽出物 (Ts) 和吡啶抽出物 (Ps) 之比 (Ts/Ps) < 0.3 均可在胶料中达到理想的分散效果。现在, 用图 7 的反应炉来验证一下这条规律是否正确。用这种炉型和控制溶剂抽出物含量的工艺试产的炭黑与用作对比的市售 N343 炭黑的性能见表 7。同时, 该表中也列入了主要的工艺参数和胶料性能。

表 7 调节炭黑的溶剂抽出物含量可改善胶料的综合性能

工艺号和试样号	市售 N343	1	1 <sup>a</sup>	2	2 <sup>a</sup>
工艺参数					
总空气量 / (Nm <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )		1250	1250	1250	1250
燃料油量 / (kg · h <sup>-1</sup> )		60	94.2	65	96.5
原料油量 / (kg · h <sup>-1</sup> )		270	240	240	210
停留时间 / ms		35	300	300	280
残留氧 / 原料油量		0.72	0.38	0.75	0.40
油枪位置		h	f	d	h
炭黑性质					
CTAB / (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	95	120.5	118.8	152	153.1
CDBP / [ m <sup>3</sup> (100g) <sup>-1</sup> ]	103.8	101	102.2	99.0	104.4
Ts/Ps	0.68	0.44	0.04	0.04	0.02
Ps / (mg · g <sup>-1</sup> )	6.2	3.1	1.10	0.5	1.66
胶料特性					
tan δ	0.37	0.41	0.44	0.60	0.46
分散率 / %	83.6	65.0	89.1	95.0	81.7
300% 定伸强度 / MPa	14.3	14.6	14.5	6.1	13.1
拉伸强度 / MPa	21.8	22.0	22.1	20.4	22.2
伸长率 / %	463	465	460	658	478

试样 1 和 1<sup>a</sup> 的 CTAB 值和 CDBP 值相近, 只是 Ts/Ps 和 Ps 值各不相同; 试样 1 的 Ts/Ps 和 Ps 值均不满足上述要求, 而 1<sup>a</sup> 的 Ts/Ps 和 Ps 值均满足要求。试样 2 和 2<sup>a</sup> 它们的 CTAB 值和 CDBP 值也是相近的, 也是 Ts/Ps 和 Ps 值不同。

试样 2 的  $T_s/P_s$  值满足要求, 而  $P_s$  不满足上述要求, 而 2 的  $T_s/P_s$  和  $P_s$  值均满足要求。

由表 7 数据可见, 尽管市售 N343 炭黑的分散性很好, 但  $\tan\delta$  较低, 表明该胶料的滞后性能较低, 吸收振动机械能的效果较差。为了提高胶料的滞后性能, 选用试样 1 为填料; 这种炭黑除了 CTAB 表面积较高 ( $120.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 之外, 其他性能与市售 N343 炭黑相类似。含试样 1 的胶料与含市售 N343 炭黑的胶料相比, 前者虽然提高了  $\tan\delta$  值, 但分散性却变差了。与此相反, 试样 1 的分散性和滞后性能都比较理想。试样 2 的  $T_s/P_s$  值能满足要求, 但  $P_s$  仅为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 低于要求的范围 ( $0.7 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 胶料的分散性和  $\tan\delta$  值都良好, 而 300% 定伸强度却太低了。

## 5 小结

1. 炭黑生产商采用新技术开发的新品种炭黑, 其性能可满足工业橡胶制品的要求。

2. 这些低比表面积的新炭黑是半补强领域中分散能力最好的品种, 可用来解决低粘度和高硬度胶料的生产问题。由于胶料的流动性好, 有助于模具减少结垢, 对 NBR 和 EPDM 胶料的效果特别明显。有些新炭黑可赋予胶料最高电阻率, 特别适用在有金属腐蚀的场合。

3. 向反应区添加水蒸气或天然气是降低反应炉极限比表面积的重要手段。增加反应区中的富氢气氛, 可降低炭黑的表面活性, 明显改善胶料的分散性能。另外, 控制炭黑中溶剂抽出物含量, 也可改善炭黑在胶料中的分散性。提高炭黑的氢含量可增加胶料的电绝缘性能。

参考文献: 略

## 大橡塑研制成功钢丝帘布压延机组

近日, 我国自主研制的首台钢丝帘布压延机组在大连橡胶塑料机械股份有限公司组装下线, 发运给山东玲珑橡胶有限公司。这意味着我国全钢载重子午胎生产关键设备国产化最后一个技术“堡垒”被攻克, 我国已具备向全钢轮胎生产企业供应成套生产设备的能力。

该机组采用先进的无纬钢丝帘布热贴压延

法, 将几百根无纬线钢丝在保证每根间距与张力均衡一致的条件下, 以每分钟  $50 \sim 70 \text{ m}$  的速度通过主机完成双面贴胶, 制成总厚度  $1 \sim 3.5 \text{ mm}$  的钢丝帘布。该机组还运用了整线高同步恒张力控制、制品自动计长切割、射线巡检测厚等国际先进技术, 实现了机、电、液、气一体化控制。中国石油和化学工业协会组织的专家组在进行技术评定时认为, 整个机组达到了国际先进水平, 填补了国内空白, 可以投入生产并推广使用。

该机组是国家“十五”重大技术装备攻关项目——载重子午线轮胎成套设备及工程子午线轮胎关键设备研制项目中的重点设备, 也是全钢轮胎生产关键设备中价格最贵的设备。由于其生产能力大, 一套机组设计轮胎年产能达到 100 万条以上, 所以该机组一般是轮胎生产企业的“独生子”设备。加上该机组技术含量高, 开发难度大, 因此用户对该机组的选定都非常慎重。正因为如此, 该机组虽经多年研制, 但一直没有整套实现国产化, 长期以来不得不花费大量外汇进口。据不完全统计, 2002 年以来, 我国引进钢丝帘布压延机组 40 多台, 引进费用超过 1 亿美元。

据了解, 此前大橡塑已为国内多家用户研制生产了钢丝帘布压延机辅机, 并为越南金星轮胎厂设计制造了一套钢丝/纤维两用压延机组, 但还没有一套完整的钢丝帘布压延机组被正式使用。山东玲珑公司作为第一家用户, 为这台机组完全实现国产化提供了保证。而且国内其它轮胎企业也颇为关注, 目前第二套机组的合同已经签订, 并将于年末完成制造。另外, 还有 4 家轮胎企业正在洽谈订货。

钱伯章

## 益阳橡机双螺杆挤出机又添新品

为解决硬度大、粘度高橡胶制品胶料的挤出问题, 近日, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司又自主创新开发出  $\Phi 200$  单挂式双锥双螺杆挤出压片机新品。

该机采用单电机驱动, 锥齿轮结构, 相比同规格双电机驱动双螺杆挤出机功率大, 并实现同步传动, 运转平稳。该机主要为 GK-90E 90N 110N 110E F120 等密炼机配套的下辅机, 是该公司目前生产的最小型号挤出机。

李中宏