



粒径分布法测试条件对白炭黑 WK 分散系数的影响

张香兰, 张宏伟, 彭雪枫, 苗晓鹏

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了准确测定白炭黑的分散性, 将市售白炭黑超声分散后采用激光粒度仪进行分析, 研究分散液种类、超声功率、超声时间等对白炭黑 WK 分散系数的影响。结果表明: 随着超声功率的增大和时间的延长, 白炭黑 WK 分散系数开始减小幅度较大, 随后变缓; 表面性能不同的白炭黑要在不同种类分散液中分散后测试, 疏水性白炭黑需要在疏水介质中分散; 具有稳定 WK 分散系数的白炭黑测试条件为超声功率为 840 W, 超声时间为 10 min, 系数误差小于 10%。

关键词: 白炭黑; 分散系数; 分散性

中图分类号: TB14

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)01-0007-05

Effect of Measurement Conditions for Particle Size Distribution Method on WK Dispersion Coefficient of Silica

ZHANG Xianglan, ZHANG Hongwei,
PENG Xuefeng, MIAO Xiaopeng

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: To measure the dispersion of silica accurately, the effect of type and concentration of solutions, ultrasonic power and time in dispersion process on WK dispersion coefficient of silica were studied by laser granularity analyzer after ultrasonic dispersion. The results show that WK dispersion coefficient of silica decreases with the increase of ultrasonic power and time. The dispersion solution should be selected according to the surface property of silica. The hydrophobic silica should choose hydrophobic dispersion solution. The measurement conditions for WK dispersion coefficient of silica include that the ultrasonic power is 840 W, the ultrasonic time is 10 min, and the error of the coefficient is less than 10%.

Keywords: silica; dispersion coefficient; dispersion

白炭黑是轮胎的主要补强材料, 它的分散性能直接影响其在轮胎胶料中的分散情况。如果白炭黑能够

很好地分散在胶料中, 就可以降低轮胎的生热、滚动阻力和油耗, 提高轮胎的抗刺扎性、抗崩花掉块性和抗湿滑性^[1-2]。目前, 白炭黑分散性的表征方法主要是光学显微镜法^[3-4]和粒径分布测定法^[3,5]。光学显微镜法是根据炭黑分散性的表征方法而来的, 需要与橡胶制成胶料, 将制成的胶料切成胶片, 通过观察胶片的灰度, 计算出分散系数, 这种方法需要白炭黑的量较大, 测试时间长。粒径分布测定法将白炭黑配置成一定浓度的悬浮液, 然后用超声波处理, 超声波处理的能量模拟橡胶混炼过程中输入的能量, 最后采用激光衍射法测定悬浮液中白炭黑附聚体的粒径分布, 通过粒径分布呈现的双峰计算 WK 分散系数(简称 WK 系数): $\gamma_{WK} = H_0/H_d$, 其中 H_0 为初始附聚体的峰高, H_d 为解聚后附聚体的峰高。

粒径分布测定法中虽然白炭黑用量较少, 测试方法简单, 但是文献报道的测试条件各不相同。王启国等^[6]利用激光衍射法测定高分散性白炭黑的粒径分布, 得出测试条件如下: 超声功率为 600~675 W, 超声时间为 10~15 min, 停放时间为 25~35 min; 庄艺伟等^[4]利用激光粒度分析仪测定白炭黑的粒径分布, 得出测试条件如下: 超声时间为 810 s, 超声探头直径为 10 mm, 超声功率为 475 W, 超声间隔为 2 s, 重现性的相对偏差约为 12.8%; 李炳炎^[3]和刘建路等^[7]都在白炭黑的表征中提到用粒径分布法测 WK 系数, 但均未给出测定条件; 周新木等^[8]采用激光粒度分析仪对白炭黑进行粒度测定, 得出的条件如下: 相水体系中固体的质量浓度为 0.50~1.00 g/L, 分散剂的质量浓度为 0.1~0.3 g/L, 超声功率为 650 W, 超声时间为 600 s; Oleg Stenzel 等^[5]利用 WK 系数的定义式, 通过测出的粒径分布双峰计算 WK 系数。由此可知, 粒径分布测定法表征白炭黑分散性的 WK 系数测试条件不统一, 不同的研究者制备的白炭黑分散性没有可比性, 因此, 研究测定条件对 WK 系数的影响规律, 确定 WK 系数的测试条件, 有利于比较不同研究者和不同实验室制备的白炭黑分散性能, 对高分散性白炭黑的制备具有指导作用。本文将市售白炭黑超声分散后采用激光粒度仪进行分析, 研究分散液种类、超声功率、超声时间等对 WK 系数的影响。

收稿日期: 2014-02-28, 修回日期: 2014-04-09。

基金项目: 山西省“十二五”重大专项子项目, 编号: 20111101060; 中国矿业大学(北京)2011级本科生创新训练项目, 编号: Y20131324。

第一作者简介: 张香兰(1968—), 女, 博士, 教授, 研究方向为多孔炭和硅材料的制备、烟气脱硫脱硝等。电话: 13521703609, E-mail: zxl311@sohu.com。

1 实验

1.1 原料与仪器

采用 2 种市售的高分散性 1165MP 型白炭黑, 根据来源不同, 分别命名为 1165MP(a) 和 1165MP(b)。

主要化学试剂包括: 无水乙醇, 优级纯, 北京化工厂; 氨水, 分析纯, 北京化工厂; 聚乙二醇辛基苯基醚 (简称曲拉通 X-100), 化学纯, 广东汕头市西陇化工有限公司; 六偏磷酸钠, 分析纯, 广东省西陇化工股份有限公司。

实验所用仪器包括: FS-1200N 型数控超声波处理器, 上海生析超声仪器公司; Mastersizer 2000 型激光粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 配制分散液

配制以下 2 种分散液^[4]: 1) 亲水分散液。准确称取 20 g 六偏磷酸钠溶解于蒸馏水中配成溶液, 定容至 1 000 mL, 备用。

2) 疏水分散液。准确量取 200 mL 无水乙醇、2.0 mL NH_3 质量分数为 25% 的氨水、0.5 mL 曲拉通 X-100, 配制成溶液, 用蒸馏水定容至 1 000 mL, 备用。

1.2.2 测定分散系数

将少量白炭黑样品分散于去离子水中, 如果样品被水润湿则选用亲水分散液, 如果疏水即不被水润湿则选用疏水分散液。取一定量白炭黑样品, 加入 150 mL 分散液, 在超声波处理器中进行超声处理, 用激光粒度仪测样品的粒径分布, 通过累积粒径分布计算 WK 系数 γ_{WK} 。计算公式为

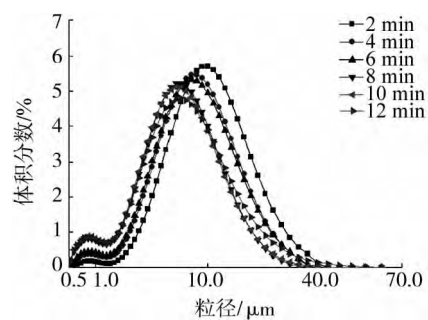
$$\gamma_{\text{WK}} = \frac{\varphi_0}{\varphi},$$

式中: φ_0 为粒径 $\geq 1.0 \mu\text{m}$ 的初始附聚白炭黑的体积分数, %; φ 为粒径 $\leq 1.0 \mu\text{m}$ 的解聚后白炭黑的体积分数, %。

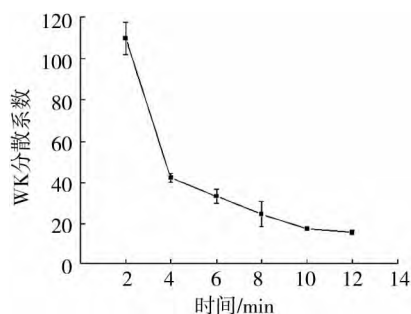
2 结果与讨论

2.1 超声时间对白炭黑粒度分布与分散性的影响

取 1 g 样品 1165MP(a) 分散于亲水分散液中, 在超声功率为 840 W 时超声分散不同时间, 测定粒径分布, 计算 WK 系数, 结果如图 1 所示。由图 1(a) 可知, 随着超声分散时间的延长, 样品在粒径约为 $1 \mu\text{m}$ 的峰逐渐增大, 粒径约为 $10 \mu\text{m}$ 的峰向小粒径方向偏移且体积分数减小。由图 1(b) 可知, WK 系数随着超声时间的延长呈减小趋势, 在超声时间 4 min 之前, 随超声时间的延长, WK 系数减小很多; 超声时间从 4 min 延长到 10 min 后, WK 系数随着超声时间呈线性减小, 变化幅度较小; 但是超过 10 min 后, WK 系数变化较小, 趋于稳定。平



(a) 粒径分布



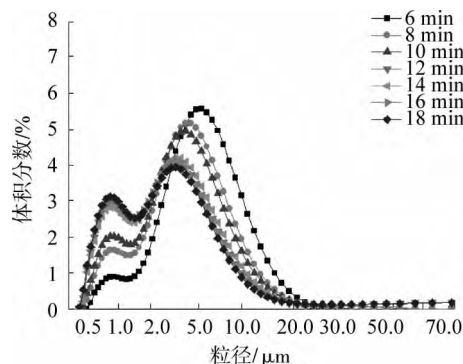
(b) WK 分散系数

图 1 不同超声时间时样品 1165MP(a) 的粒径分布与 WK 分散系数

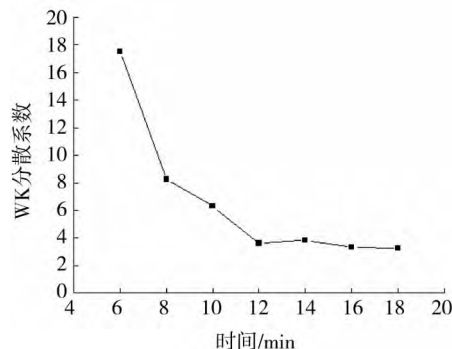
Fig. 1 Particle size distribution and WK dispersion coefficient of sample 1165MP(a) with different ultrasonic time

行测试的 WK 系数的实验误差大部分小于 10%。

同样将 1 g 样品 1165MP(b) 分散于蒸馏水中, 恒定超声功率为 840 W, 改变超声时间, 测定白炭黑粒径, 计算 WK 系数, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 2



(a) 粒径分布



(b) WK 分散系数

图 2 不同超声时间时样品 1165MP(b) 的粒径分布与 WK 分散系数

Fig. 2 Particle size distribution and WK dispersion coefficient of sample 1165MP(b) with different ultrasonic time

种样品随超声时间的变化趋势相近。样品 1165MP(b)中粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒的体积分数比样品 1165MP(a)的大,并且随着超声时间的延长,在 8、10 min 时出现 2 个突越增大,粒径约为 $8\ \mu\text{m}$ 的峰随着超声时间的延长,向左偏移且峰高减小,但是超声时间达到 12 min 后,基本上不再变化。由图 2(b)可知,WK 系数随着超声时间的延长呈减小趋势,超声时间超过 10 min 后,WK 系数趋于稳定,变化较小。

2.2 超声功率与分散液对白炭黑粒度分布与分散性的影响

将 0.5 g 样品 1165MP(a)或 1165MP(b)分别分散于蒸馏水、亲水分散液和疏水分散液中进行超声处理,恒定超声时间为 10 min,改变超声功率,测得的白炭黑粒度分布分别如图 3、4 所示,WK 分散系数及其误差如图 5 所示。

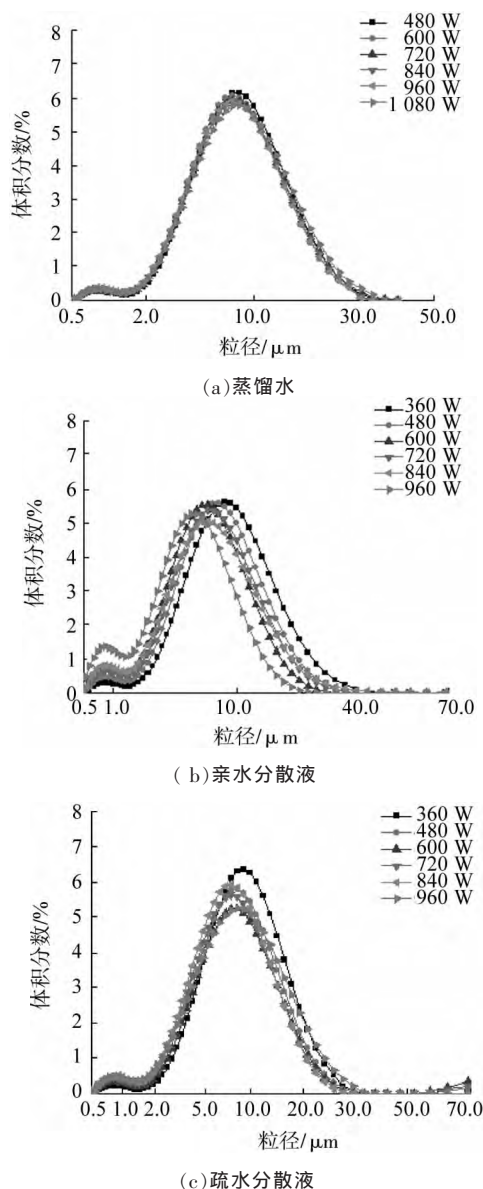


图 3 样品 1165MP(a)在不同超声功率时不同分散液中的粒径分布
Fig.3 Particle size distribution of sample 1165MP(a) with different ultrasonic power and dispersion

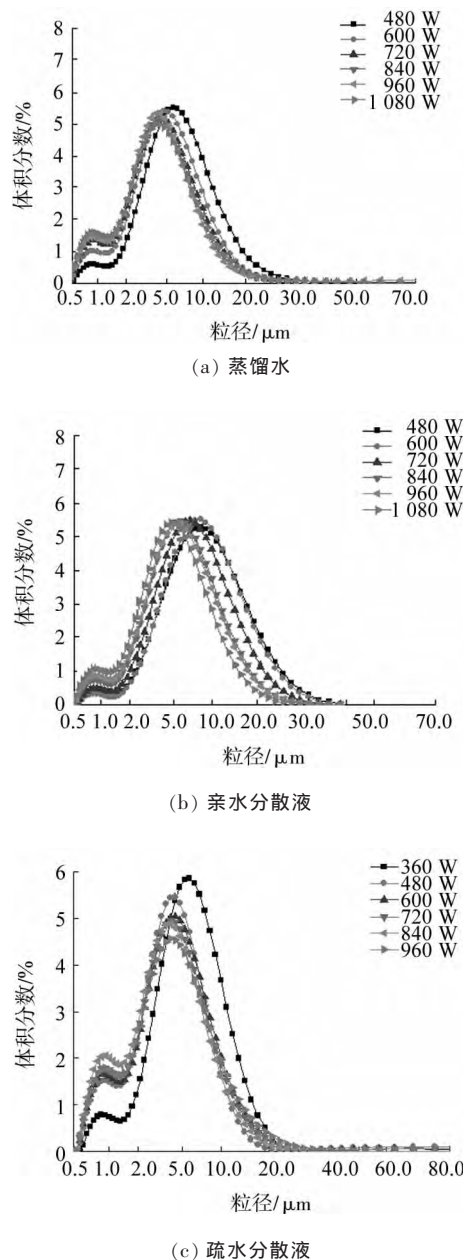
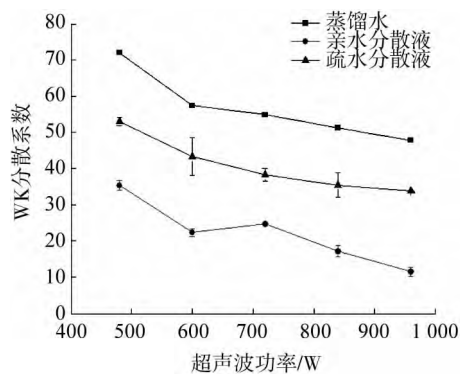
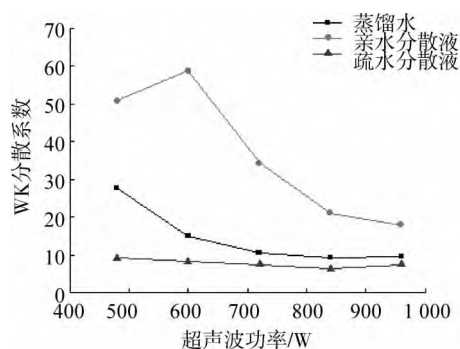


图 4 样品 1165MP(b)在不同超声功率时不同分散液中的粒径分布
Fig. 4 Particle size distribution of sample 1165MP(b) with different ultrasonic power and dispersion

由图 3、4 可知,样品 1165MP(a)在蒸馏水中的粒径变化很小,而在亲水分散液和疏水分散液中的粒径变化较大;在亲水分散液中,粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒体积分数随着超声功率的增大而逐渐增大,粒径约为 $10\ \mu\text{m}$ 的峰向小粒径方向移动;疏水分散液中的情况与前两者差别较大,粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的峰几乎不变,粒径约为 $8\ \mu\text{m}$ 的颗粒的体积分数随着功率的增大而减小,出现了粒径约为 $100\ \mu\text{m}$ 的大粒径峰。样品 1165MP(b)在亲水分散液中的粒径变化与 1165MP(a)相似,但是在蒸馏水和疏水分散液中有较大差别。在蒸馏水中,随着超声功率的增大,粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒的体积分数增大,粒径约为 $8\ \mu\text{m}$ 的颗粒的体积分



(a) 样品 1165MP(a)



(b) 样品 1165MP(b)

图 5 样品在不同超声功率时不同分散液中的 WK 分散系数

Fig. 5 WK dispersion coefficient of samples with different ultrasonic power and dispersion

数随着功率的增大而减小,并向小粒径方向偏移;在疏水分散液中,粒径约为 $1\ \mu\text{m}$ 的颗粒的体积分数在超声功率为 360~480 W 时增大的幅度较大,随着功率的增大,粒径约为 $8\ \mu\text{m}$ 的颗粒的峰高减小并向小粒径方向移动。

由图 5 可知,分散液对白炭黑 WK 系数的测定有较大影响。在同一功率下,样品 1165MP(a) 在亲水分散液中的 WK 系数较小,因此应在亲水分散液中测其 WK 系数;与样品 1165MP(a) 相比,1165MP(b) 在疏水分散液中的 WK 系数较小,因此应在疏水分散液中测其 WK 系数。超声功率对白炭黑 WK 系数的测定影响较大,无论在何种分散液中,随着超声功率的增大,样品 1165MP(a) 和 1165MP(b) 的 WK 系数总体呈减小趋势。在蒸馏水中,1165MP(a) 的 WK 系数在超声功率为 480~600 W 时减小幅度较大,600 W 以后变化较缓;在疏水分散液中的变化幅度较小;在亲水分散液中,WK 系数在功率为 480~600 W 时大幅度减小,600 W 后缓慢变化,840 W 时基本不再变化。1165MP(b) 与 1165MP(a) 有一些不同:在蒸馏水和疏水分散液中,1165MP(b) 的 WK 系数随着功率的增大变化较缓;在亲水分散液中的变化较大;在疏水分散液中,功率大于 600 W 后 WK 系数基本不再变化,趋于稳定。

2.3 白炭黑浓度对分散性的影响

取不同质量的样品 1165MP(b) 在超声时间为 8 min 及超声功率为 840 W 的条件下超声分散,测定样品粒径分布,计算 WK 系数,结果如表 1 所示。由表中数据可知,超声功率和超声时间相同时,对于同一样品,在相同的分散液中,改变白炭黑的加入量,WK 系数变化很小,几乎恒定。由此可知,样品浓度的大小对 WK 系数的测定影响较小,可以忽略。

表 1 不同浓度时样品 1165MP(b) 的 WK 分散系数

Tab. 1 WK dispersion coefficients of sample 1165MP(b) with different concentrations

白炭黑质量/g	0.5	0.8	1.0	1.5
WK 分散系数	15.29	14.41	13.18	12.94

2.4 测试条件的确定

1) 时间的确定。由图 1 可知,样品 1165MP(a) 在亲水分散液中,超声功率为 840 W,超声时间大于等于 8 min 时,WK 系数趋于稳定,变化较小;由图 2 可知,样品 1165MP(b) 在蒸馏水中,超声功率为 840 W,超声时间大于等于 12 min 时,WK 系数趋于稳定,变化较小。由此可知,超声时间应定为 12 min。

2) 功率的确定。由图 5(a) 可知,样品 1165MP(a) 在亲水分散液中,超声时间为 10 min 时,功率大于 600 W 后,WK 系数变化较缓,样品的分散性较好;由图 6(b) 可知,样品 1165MP(b) 在疏水分散液中,超声时间为 10 min,功率大于 600 W 后,WK 系数变化较小,趋于稳定,样品的分散性较好。由此可知,功率应定为 600 W。

样品 1165MP(b) 在蒸馏水中,超声功率为 840 W、超声时间为 12 min 时的 WK 系数与在疏水分散液中,超声功率为 840 W,超声时间为 10 min 时的 WK 系数相差较小。综合功率与时间对样品 1165MP(a)、1165MP(b) 的 WK 系数的影响,最终确定测定 WK 系数的超声功率为 840 W,超声时间为 10 min。

3 结论

1) 随着超声功率的增大和超声时间的延长,白炭黑的 WK 分散系数减小,分散性较好,当超声功率大于 840 W 后,WK 系数变化较小;当超声功率为 840 W,超声时间为 10 min 时,WK 系数减小的趋势平缓。

2) 对于亲水白炭黑,分散液应选用亲水分散液;对于疏水白炭黑,分散液应选用疏水分散液。

3) 在实验范围内,确定白炭黑具有稳定的 WK 系数的测试条件如下:超声功率为 840 W,超声时间为 10 min, WK 系数误差小于 10%。

(下转第 15 页)

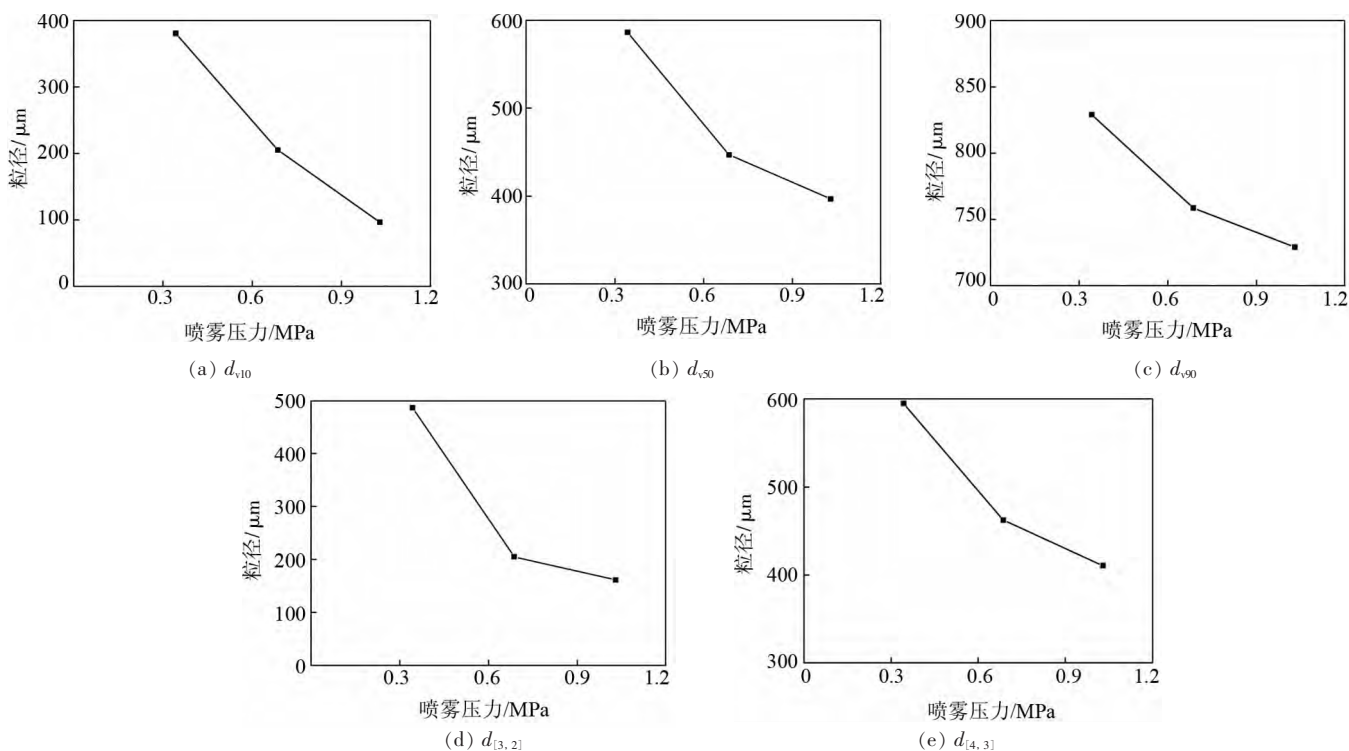


图 5 不同喷雾压力时油料雾滴粒径参数

Fig. 5 Particle size parameters of atomized drops at different spray pressures

碰撞聚合等。在以上气、液 2 相不断融合扩散过程中,燃料液滴进一步碎裂、雾化,最终稳定^[10-11]。

5 结论

1)对喷嘴雾化粒度的指标和雾化粒度的测定方法进行了分析,设计了喷嘴雾化实验系统,能较好地探究模拟油品喷雾燃烧爆炸效果。

2)对不同压力下的煤基柴油雾化粒度进行测定,柴油雾化过程可分为形成阶段、扩散阶段、稳定阶段。

3)喷雾压力越大,雾滴特征平均粒径 d_{v10} 、 d_{v50} 、 d_{v90} 、 $d_{[3,2]}$ 、 $d_{[4,3]}$ 参数值越小,雾化效果越好,且随着喷雾压力的增大,液滴雾化粒径减小的趋势变缓。

参考文献(References):

- [1] 李诚炜,田松柏,弓爱君,等. 仪器分析技术在油品分析中的应用[J]. 分析仪器, 2004 (4): 1-5.
- [2] 孔丹,何清,张瑞军. 应用 Malvern MS2000 激光粒度仪分析沙尘粒度[C]// 中国气象学会 2007 年年会大气成分观测、研究与预报

分会论文集, 2007: 798-807.

- [3] 李文凯,吴玉新,黄志民,等. 激光粒度分析和筛分法测粒径分布的比较[J]. 中国粉体技术, 2007, 13 (5): 10-13.
- [4] 杨刚,唐亚鸣,赵磊. 干雾抑尘喷嘴雾化粒径与气压关系实验[J]. 液压与气动, 2012 (9): 126-128.
- [5] 杨震铭,李毅,张强. 水雾雾滴粒径的分析与研究[J]. 消防科学与技术, 2007, 26 (4): 409-411.
- [6] 程卫民,周刚,左前明,等. 喷嘴喷雾压力与雾化粒度关系的实验研究[J]. 煤炭学报, 2010, 35 (8): 1308-1313.
- [7] 张茂根,翁志学,黄志明. 颗粒统计平均粒径及其分布的表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (5): 1-4.
- [8] 梁孟洋. 气动雾化重油粒径的影响因素[J]. 陶瓷研究, 1998, 13 (3): 9-11.
- [9] 吴德义. 爆炸冲击波作用下液体抛撒不同阶段运动规律分析[J]. 爆破器材, 2005, 34 (2): 4-7.
- [10] 席志德. 高速运动液体燃料爆炸抛撒数值模拟[D]. 南京: 南京理工大学, 2003.
- [11] SANTANGELO P E. Characterization of high-pressure water-mist sprays: experimental analysis of droplet size and dispersion [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2010, 34: 1353-1366.

(上接第 10 页)

参考文献(References):

- [1] 杜孟成,陈宝喜,李剑波,等. 白炭黑分散性的改善及白炭黑分散剂的应用[J]. 橡胶科技市场, 2011 (6): 18-23.
- [2] COCHET P, PETIT D, BARRIQUAND L, et al. 高分散性沉淀法白炭黑在轮胎中的应用研究[J]. 轮胎工业, 2001, 21 (8): 482-489.
- [3] 李炳炎. 高分散性白炭黑的性能特征和生产工艺(一)[J]. 橡胶科技市场, 2008 (4): 10-13.
- [4] 庄艺伟,胡晓慧,汤道英,等. 粒径分布法测定白炭黑的分散性能[C]// 中国无机盐工业协会第三届会员代表大会暨无机硅化物分

会 2010 年全国无机硅化物行业年会论文集, 2010: 140-142.

- [5] STENZEL O, UHRLANDT S, LUGINSLAND H D, et al. Highly dispersible precipitated silica having a high surface area: the United States, US7628971B2[P]. 2009-11-08.
- [6] 王启国,董文武,杨益文. 高分散沉淀白炭黑的粒径分布研究[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39 (11): 36-39.
- [7] 刘建路,张启林,梁金龙,等. 基于微观结构的白炭黑性能分析[J]. 中国粉体技术, 2012, 18 (4): 39-44.
- [8] 周新木,曾慧慧,张丽,等. 激光粒度仪在超细白炭黑粒度分析中的应用[J]. 无机盐工业, 2007, 39 (5): 55-62.