

炭黑生产技术的发展

Charles A. Grag 著 陈继红译 涂学忠校

过去 15 年里,世界轮胎工业发生了巨大变化,炭黑制造业也随之发生了重大变化。轮胎业发生的主要变化有以下几方面:

- (1) 轮胎子午化;
- (2) 全天候轮胎胎面;
- (3) 超低压备用轮胎;
- (4) 美国政府公布的油耗标准(CAFE)法规和绿色运动;
- (5) 低断面轮胎;
- (6) 提高耐磨性的高性能轮胎;
- (7) 越野轮胎市场扩大。

轮胎工业和炭黑工业内均发生了兼并,组成大型跨国公司。

在此期间,所有类型车辆轮胎胎面中所用的炭黑都发生了显著变化,而轮胎除胎面外的其它部件所用的炭黑与 15 年前所用的大致相同。Vulcan® 7-H(N234)(美国卡博特公司注册商标)炭黑发展特别快,而且在轮胎胎面用炭黑市场上,还出现了 Vulcan 8-H 和 Vulcan 10-H(N134)炭黑。目前由于执行 CAFE 法规和绿色运动的促进,炭黑业已针对高性能轮胎市场和低滚动阻力轮胎市场开发出大量的新产品和改进产品。

甚至在 1991 年向市场供应的轮胎用炭黑就远比 1975 年或 1985 年的同一种产品好得多。轮胎制造质量标准的提高,必然需要质地均匀的原材料。对此,炭黑业积极给予响应。在最近 10 年中,所有大型供应厂商提供的炭黑 CpK 都有很大的改进(图 1,略)。为此,炭黑制造业以下 3 项变化是必不可少的:

- (1) 供应厂工人重视产品质量和均匀性的素养方面的变化;
- (2) 采用了计算机程序控制;
- (3) 大大改进了工艺参数及炭黑性能的制定方法。

为了保证产品的均匀性及质量,上述 3 项缺一不可。卡博特花了很大力量寻找在炭黑主要性能测量中出现差异的原因,而且现在依然继续这样做。目前,我们能够定期地测定炭黑的碘值和 CATB 比表面积,精度与 ASTM(美国材料试验学会)方法相比高 1 倍。这是通过认真控制影响测量结果的各种变量,以及通过自动化消除操作者人为因素实现的。要提高工艺控制能力,使精度高于 ASTM 方法,就必须进行这项改进。公司要继续工作以改进其它主要变量的精度。用老方法进行工艺控制将使控制过严,会牺牲有可能达到的均匀性。

在这同一时期内,轮胎设计技术已成为轮胎设计科学。同样,在这个时期内,炭黑工业对产品复杂化的认识也有很大提高。

1975 年,我们开始掌握了很多有关炭黑形态学的知识,了解到在一种炭黑中,各个聚集体的性质均围绕表现这种炭黑特征的平均值分布。研究这种现象的测定方法很费时间。当时,圆盘式离心机沉降法已得到广泛的应用。甚至在今天,圆盘式离心机也是炭黑工业中测定炭黑聚集体尺寸分布的重要仪器。

我想花一些时间来了解炭黑形态学方面取得的进展,因为在这方面进行了大量的工作,而且目前仍在进行中。今天,我们处的地位是我们正开始了解炭黑形态巨大的复杂性,并且把生产工艺过程的变化和产品性能与炭黑形态微妙变化联系起来。我们开始认识到,圆盘式离心机虽然是一种研究炭黑中聚集体性质分布的简便设备,但它至少与其显示的一样使人很难理解。

今天,用透射电子显微镜对单个炭黑聚集体图像进行分析的技术已经开发成功。可以进行这项工作的有 ASTM 标准方法。更为

重要的是,能够进行此种分析的还有更为复杂、高级的图像分析仪。用今天的技术,鉴定一种炭黑 2000 个聚集体的图像记录分析可以在 1h 内完成。如果在环路中不用人监控操作过程,以保证排除意外出现的现象,更快的速度也是可以实现。在此分析中,限制时间步骤是进行分析用的透射电子显微镜照片的准备。一旦对组成一种炭黑的各个聚集体鉴定完毕,它们就形成了一个可以以多种方式进行加工处理的数据库。

炭黑可以通过下列性质的分布表征:

- 原始粒径;
- 聚集体尺寸;
- 聚集体结构。

就绝对信息含量而言,上述每项的维数均大于 1。

我们采用了一个简单的假设:在一个聚集体中原始粒子尺寸是均匀的。对于大多数炭黑来说,实际上聚集体直径为粒子的 2 倍。然而质量却为 8 倍。显然在聚集体内 PSD 以及聚集体间 PSD 中存有信息,但图像分析方法局限性又使得此信息很难获得。

聚集体尺寸维显然是由维分布以及其自配的形状系数构成的。同样,单凭一个维不能描述一个极其复杂的结构,这种结构由很多粒子串在一起,而且有时卷曲缠绕或分岔。显然这种结果是一个几乎有 2 个独立维的参数。

要了解一种炭黑的整个特性,就需要知道其大约 5 个互不相关维的分布情况。卡博特公司的经验是,最有用的信息不是来自它们各维分布的本身,而是来自这些分布是怎样相互关联的。

将此与所有这 5 个维中的每一维都通过“直径”,或者通过阻力系数对粒子斯托克斯定律行为有影响的圆盘式离心机对比。今天我们知道,有许多在圆盘式离心机上测定时,其斯托克斯直径分布很宽的炭黑,然而用图像分析时这些炭黑聚集体尺寸分布却相当窄。增宽是由于其它参数分布宽造成的。这

些炭黑在应用中的行为会与聚集体尺寸分布宽的炭黑的预期行为有很大差异。再以斯托克斯直径假设为例,根据图象分析所得的聚集体中间直径常常与圆盘式离心机测量的斯托克斯中间直径差二三倍。

在现实中,考虑 3 维或同时考虑 2 维都是难以做到的。这还需要进行大量的数据计算和处理,以便使数据转变为能够容易地被人脑理解和加工的形式。高级计算机对此问题提供了一些解决办法。

图 2—8(均略)示出了一种普通专用炭黑 Vulcan 7-H(N234)的数据,显示出通过图像和数据处理所能做的一切。图 2 是这种炭黑的圆盘式离心机测量结果。图 3—5 为粒子尺寸、聚集体尺寸(D 圈)和结构(Np,每个聚集体的粒子数)维的数频分布。最后,我们看到以 3 种不同方式显示的 Np 与 D 圈的相互关系。

第 1 种为散射图,其中每个点都表示一个聚集体(图 6)。第 2 种为气象图,轮廓线表示数量密度(图 7)。第 3 种为一个频率表面的等角图(图 8)。

这些表面传出的大量信息,能帮助我们了解一种给定炭黑是:①什么类型的;②怎样生产加工的;③具有什么样的特性。

1975 年,我们还了解到炭黑的“表面活性”有很大差异。这一发现是“结合橡胶”试验的精度获得提高的必然结果。当时,我们对炭黑表面化学做了很多研究工作,以探求上述发现意味着什么。在此期间,我们取得了很大进展。目前,对炭黑表面的酸性基团、羰基和过氧化物基团都已有试验方法。但我们关于如何定指标和怎样控制这些基团的知识仍然不够完善。最近发现,进行常规测量时,在那些能够用结合橡胶使三烷基膦氧化的基团之间已有可能建立一个相当紧密的关系。这种膦试验不受炭黑表面上的酚基、内酯、羰基或羧酸的影响。消去后,留给我们的可能是滴定剂的过氧化物,氢过氧化物和游离基。卡博特公司认为,我们测量的可能是氢过氧化物。

显然,对炭黑新认识所获得的好处要付出同等的代价。目前,至少有两个炭黑跨国公司把大约 2% 的销售额用在研究与开发方面。以此判断为基础的研究工作,正在这两个公司中进行着,我们认为其它公司也在这样做。尽管在从事与人体健康有关的大量化工产品公司中,用于研究与开发的费用占销售额的 2%,具有相当代表性,然而炭黑决不是一种与人体健康有关的产品。纵观全球,目前炭黑企业的利润率,如同轮胎工业一样,是不令人满意的。他们认为,用这么多研究与开发

代价获得这样的结果不合算;而且还认为,为满足轮胎工业新产品和高质量的需要而继续投资也是不合算的。

在卡博特公司注视着今天的轮胎世界时,我们看到有两类用户。一类是那些愿意对我们的开发努力提供合理利润率的用户,另一类是不愿意的用户。通过研究对炭黑的新认识,使我们能通过将其与轮胎设计和改进轮胎用橡胶结合起来,最有效地应用于轮胎工业中,显然,这需要与第一类用户合作。

译自《1991 年柏林轮胎技术会议论文集》