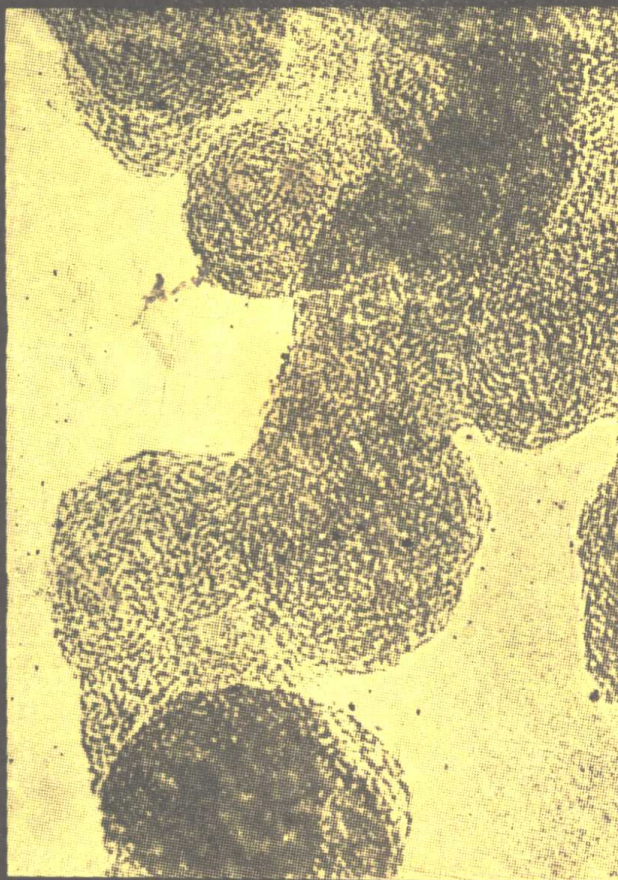


化学

工业

[法] J.B.道奈 著
A.沃埃特



化学工业出版社



炭 黑

〔法〕 J. B. 道 奈 著
A. 沃埃特

王梦蛟 李显堂 龚怀耀 译
郭雋奎 张效慈 刘权葵

化 学 工 业 出 版 社

这是一本对炭黑有关知识进行系统全面总结的专著。

本书首先论述了炭黑的生产方法和生成机理。然后作者以其在炭黑方面进行长期研究的丰富经验对炭黑的物理性质、化学性质、几何特性以及它们的测试方法作了全面的介绍。书中还以较大的篇幅从实践和理论两个方面阐述了炭黑在橡胶中的行为、对橡胶的补强作用以及应用特性。本书可供从事炭黑制造和橡胶加工的技术人员阅读,也可供有关院校师生和油墨、涂料、造纸、电池等炭黑使用部门的有关人员参考。

Jean-Baptiste Donnet Andries Voet

CARBON BLACK

—*Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*

MARCEL DEKKER, INC,

New York and Basel 1976

炭 黑

王梦蛟 李显堂 龚怀耀 译

郭尚奎 张效慈 刘权葵

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{7/8}$ 字数217千字印数1—4,000

1982年11月北京第1版1982年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3411定价1.05元



译 者 的 话

炭黑的制造和应用与人类的文明历史一样悠久，但只是随着印刷业和橡胶工业的出现和发展，炭黑对人类生活的重要性才日益为人们所了解。尤其是近代橡胶工业的突飞猛进，使炭黑经验知识的宝库大大丰富，基础理论的研究也十分活跃。道奈和沃埃特两博士的这一专著就是对炭黑经验知识和理论研究比较全面而系统的论述。因此我们翻译了该书供我国炭黑工作者和橡胶工作者参考。在翻译过程中欣逢日本高桥浩教授等人的日译本问世，我们又根据日译本对原书增订的个别地方进行了补译。

本书一至四章由李显堂、郭隽奎和张效慈同志译，五至九章由龚怀耀、刘权葵和王梦蛟同志译，最后由王梦蛟同志对全书作了校订。

由于译者水平有限，错误不当之处在所难免，望读者提出批评指正。

前 言

炭黑是一种不寻常的物质。由于其制造简单，古来即为人所知，并用作颜料。目前它是轮胎不可缺少的重要原料，没有炭黑，就不可能有今天的汽车运输和航空运输。

以前认为炭黑是“惰性”的，但现在对炭黑化学和物理的研究甚为活跃。在这一方面，不仅其制造工艺和应用引起人们的兴趣，而在世界许多大学和研究机构中也进行了大量纯基础理论的研究工作。

因此，有关炭黑及其应用的文献如此之广是毫不奇怪的。这些文献既见于橡胶、涂料、印刷油墨杂志，又见于一般科学技术杂志，在胶体化学、流变学、高分子物理学等专门杂志中也常有发表。

本书的目的在于将炭黑物理和化学以及制备方面的大量重要论文汇于一册，并着重论述炭黑对橡胶的补强作用。显然本书不可能将所有论文无所不包地加以罗列，而是强调那些在我们看来是比较重要的论点。诚然，由于作者一生中大部分时间从事炭黑的研究工作，所以书中自然要介绍自己的工作并阐述自己的观点。

我们研究所的许多科学家、各个领域的专家对本书的撰写作出了重大贡献，在此深表谢忱。他们是：J. 拉埃博士（第二章）、A. 塞文斯特博士（第三章）、P. 埃博格博士（第三章和第四章）、J. 舒尔茨博士（第四章）和 E. 帕皮尔博士（第五章）。

几位科学家，特别是E. M. 丹南伯格博士和A.I.梅达利厄博士(卡博特公司)曾提出宝贵意见，一些同事，特别是 P. A. 马奇先生 (J. M. 休伯公司) 为我们提供了底图 和电镜照片，作者表示衷心感谢！

J. B. 道奈

A. 沃埃特

目 录

第一章 炭黑的生产	1
1.1 定义	1
1.2 炉法	1
1.3 槽法	12
1.4 热解法	15
1.4.1 热裂炭黑	15
1.4.2 乙炔炭黑	17
1.5 灯烟炭黑	18
1.6 品种和分类	18
1.7 应用	20
1.8 经济动态	22
参考文献	31
第二章 炭黑生成机理	34
2.1 引言	34
2.2 炭黑生成理论	35
2.2.1 C_2 自由基理论	35
2.2.2 C_3 自由基理论	36
2.2.3 乙炔理论	36
2.3 烃类聚合理论	37
2.4 成核和增长过程	40
参考文献	46
第三章 炭黑的物理性质	49
3.1 粒子形状、粒径和粒径分布	49
3.2 比面积、孔隙度和吸附性质	56

3.2.1 总说	56
3.2.1.1 表面积	56
3.2.1.2 孔隙度	61
3.2.2 在炭黑中的应用	67
3.2.2.1 表面积	67
3.2.2.2 孔隙度	76
3.3 微观结构	83
3.3.1 X射线衍射	83
3.3.2 电子显微镜	88
3.3.3 相衬电子显微镜	93
3.4 电、磁性能	104
3.4.1 电阻率	104
3.4.2 磁性能	107
3.5 其他物理性质	108
3.5.1 密度	108
3.5.2 热导率	109
参考文献	110
第四章 炭黑的化学性质	118
4.1 元素组成和杂质	118
4.2 表面基团化学	119
4.2.1 酸性氧化物	122
4.2.2 碱性氧化物	134
4.2.3 其他化学官能团	136
4.3 氧化反应	137
4.3.1 气相氧化	138
4.3.2 液相氧化	140
4.3.3 氧化炭黑	142
4.4 炭黑对单体聚合的影响	143
4.5 炭黑的催化作用	146

4.6 炭黑在聚烯烃热氧化中的作用	147
参考文献	148
第五章 分散炭黑的性质	156
5.1 炭黑分散体的应用	156
5.2 炭黑分散体的制备	156
5.3 炭黑分散体流变学	158
5.4 炭黑分散体的电性质	165
5.4.1 介电常数	165
5.4.2 电导	168
5.5 光学性质	172
参考文献	183
第六章 干炭黑结构的测定	185
6.1 炭黑空隙体积	185
6.2 吸液法	186
6.3 比容	187
6.4 电子显微镜法	192
6.5 聚结体形态对炭黑结构测定的意义	195
参考文献	196
第七章 炭黑补强弹性体的粘弹性	198
7.1 未硫化胶的流变性	198
7.1.1 炭黑对粘度的影响	198
7.1.2 炭黑对压出的影响	202
7.1.3 炭黑对蠕变和应力松弛的影响	205
7.2 硫化胶的性能	207
7.2.1 炭黑对静态应力-应变行为的影响	207
7.2.2 炭黑对硫化胶动态特性的影响	210
7.2.2.1 温度和频率的影响	210
7.2.2.2 振幅的影响	211
7.2.3 硫化胶的电性能	217

7.2.4 在补强硫化胶中炭黑的暂时结构	226
7.2.5 硫化胶的应力松弛和电阻松弛	230
7.2.6 炭黑对应力软化和溶胀的影响	238
参考文献	247
第八章 炭黑对橡胶的补强	250
8.1 引言	250
8.2 弹性体和炭黑之间的结合	251
8.3 炭黑粒子和弹性体之间粘着的实验证据	252
8.4 结合胶的意义	255
8.5 炭黑和弹性体之间的力学作用及其对补强的影响	258
8.6 炭黑和弹性体之间的物理作用及其对补强的影响	265
8.7 炭黑和弹性体之间的化学作用	267
8.8 补强作用的分子滑动机理	272
8.9 在硫化过程中炭黑和弹性体的相互作用	274
8.10 弹性体在炭黑表面上的接枝	275
参考文献	277
第九章 炭黑对硫化胶性能的影响	281
9.1 炭黑分散度对弹性体性能的影响	281
9.2 炭黑类型和硫化胶的性能	283
9.3 炭黑和并用弹性体之间的相互作用	291
9.4 流变性和炭黑与不饱和弹性体的相互作用	296
参考文献	297
索引	299

第一章 炭黑的生产

1.1 定 义

炭黑是由许多有机物质（固态、液态或气态）不完全燃烧生成的。炭黑的制造是如此简单，以至在古代就为人们所熟知。公元三世纪，中国人和印度人就已采用炭黑作墨汁的着色剂了。

目前，“炭黑”这一术语，通常系指由炉黑、槽黑、热裂黑和灯烟黑所构成的一组工业产品。炭黑是烃类不完全燃烧或热解的产物，它主要由元素碳组成，其形状是近乎球形的胶体粒子，这些粒子大都熔结成聚结体。

炉黑是烃类在反应炉中不完全燃烧制取的。槽黑是天然气火焰与槽钢接触制造的。热裂炭黑是由天然气热解制得的，乙炔炭黑则是热裂炭黑的特殊品种，它是由乙炔放热热解制得的。灯烟炭黑是在敞口浅盘中燃烧烃类制取的。

1.2 炉 法

炉法是炭黑工业中最重要的生产方法。旧式的气炉法用来生产粒径较大（50毫微米以上）的炭黑。它是美国通用爱特勒斯公司^[1]（General Atlas Co）首先采用的。粒径较小的炉黑是用油炉法生产的，该法是克雷奇（J. C. Krejci）在1942年研制成功的^[2]，此法可生产绝大多数品种的炉黑。

在气炉法^[3]中，一部分天然气同加入的空气燃烧产生扩

散火焰，其余的天然气则在火焰中热解，生成合乎要求的炭黑。天然气的主要成分是甲烷。产品的质量与收率取决于火焰的温度。火焰温度是由天然气和空气的比例（通常约为1:5）以及混合气的湍流程度来调节的，一般为1260~1420℃。衬有耐火砖的绝热反应炉可砌成长方形（截面尺寸为1.20×3.00米，长为9.80米）也可砌成圆柱形（通常直径为1.50米，长9.80米）。每台炉子通常装有六个喷燃器，这些喷燃器把空气-天然气混合气喷入火焰中。图1.1是气炉法的示意图^[4]。

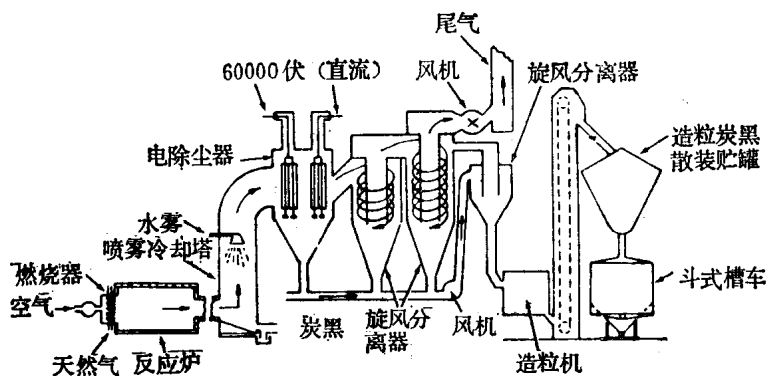


图 1.1 气炉法炭黑生产流程图

烟气中炭黑的收集方法以及炭黑的造粒过程与下述的油炉法相同。制造粒径较大的炭黑，如SRF（半补强炉黑），收率为25~40%（120~190克/米³天然气）；生产FF（细粒子炉黑），其收率可降至20%。油炉法^[4~8]是把液态燃料喷射到火焰中生产炭黑的一种方法。火焰通常是由天然气产生，有时也用液态燃料产生。炉法炭黑的单元操作是由喷燃

器、反应炉、急冷和收集系统等构成的。反应炉采用卧式或立式，炉形为长方体或圆柱体，衬有耐火砖和保温砖。图1.2是油炉法炭黑生产流程示意图。图1.3是一家气炉法和油炉法炭黑厂的鸟瞰图。

常用的一种卧式圆柱形炉，其内径约1米，长约10米。炉子衬里是含氧化铝为90~99%的特种富铝红柱石衬里，衬里外面筑有可浇铸的高温耐火材料和绝热材料。燃料和空气（往往还有蒸汽）一起送至喷燃器。火焰温度可达1200~1600℃，视生产炭黑的品种不同而异。炭黑的粒径越细，则要求火焰温度越高。较高的燃烧比可获得较高的火焰温度。通常，把预热至250℃的烃原料喷入火焰区，以便热解形成炭黑。用特殊设计的喷嘴使原料在加压下雾化。在油炉法生产中，通过炉型设计，如常用的切向喷入方式来获得所要求的湍流程度。

火焰区内生成的炭黑以预定的高速度通过反应炉，其停留时间为数毫秒。高温炭黑烟气喷水急冷。依照所生产品种的不同，要精确确定急冷点同火焰间的距离。急冷之后，烟气温度降至650℃。

通常，6台反应炉共用一套收集系统。炭黑烟气先经直流电压为60000伏的Cottrell型静电除尘器，然后再经过一级、二级和三级旋风分离器。其余的炭黑在袋滤器中收集，袋滤器使用硅油处理的玻璃纤维滤袋。然后，经微粉粉碎机粉碎，除去粗粒子。再用磁选机除去磁性渣子。

有时也采用油-气混合体系，其原料一部分为天然气，一部分为油。

低结构炭黑的特点是，炭黑粒子聚结成永久（一次）聚结体的程度较低。向火焰区加入微量的碱金属（最好是钾的

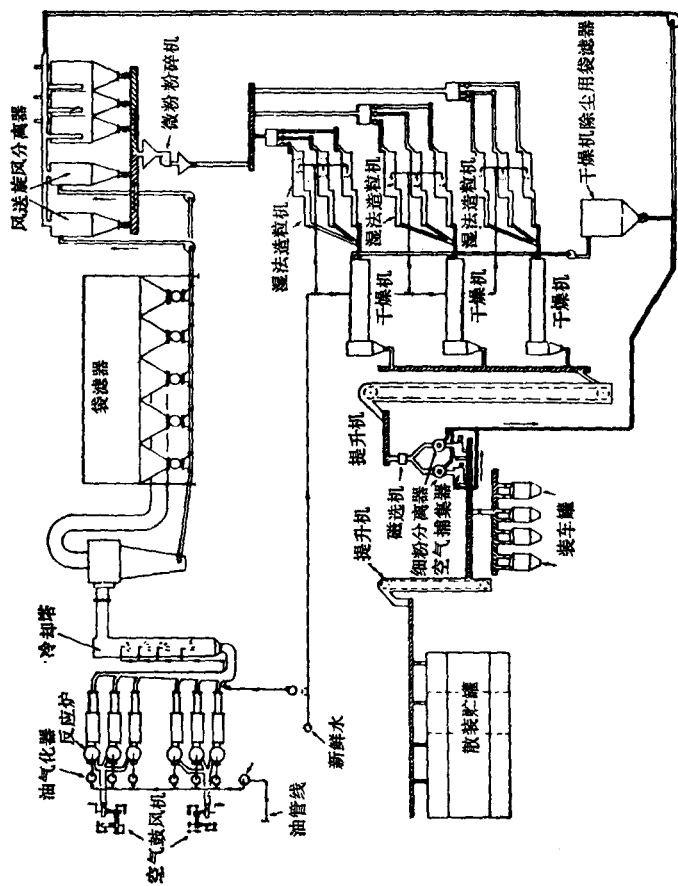


图 1.2 油炉法炭黑生产过程

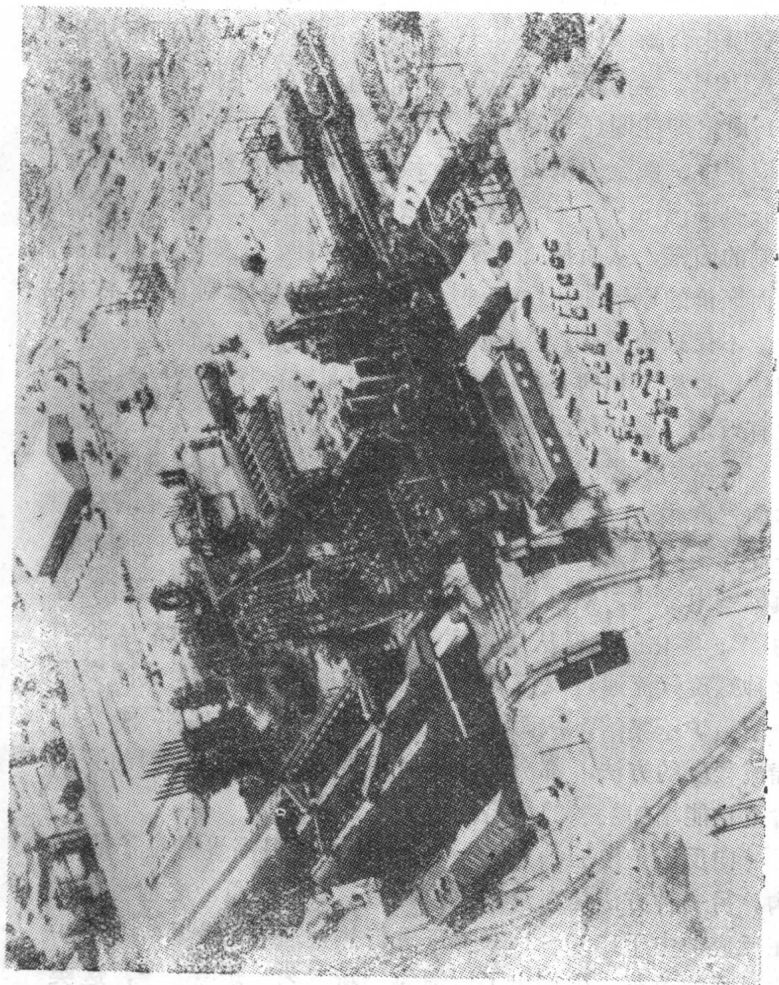


图 1.3 炭黑厂的鸟瞰图

衍生物)有利于生成低结构炭黑^[9~10]。碱金属的加入方式有几种,可把水溶性盐溶液直接喷入反应炉中,或用油溶性碱金属化合物(如2-乙基己酸的碱金属盐^[11]),也可用其他方式^[12,13]。金属钾含量低至5~25ppm(以单位重量炭黑计)时,即能明显地降低炭黑粒子的结构。在炭黑生产的质量控制中,碱金属浓度一般低于5ppm,在大多数情况下为0.5~1.5ppm^[9]。目前的油炉法生产中尚有一些不能严格控制的因素,从而使质量控制成为大难题。例如,当采用易购而廉价的原料油(由多种烃类组成的石油炼制副产物)时,不仅来源不同,甚至同一来源的原料,其各种烃的数量和结构也极不相同。把精确计量的微量碱金属加入原料油中能有效地克服油料组成变动对炭黑生产的影响。

高结构炭黑的特点是,粒子聚结成永久的、熔融的聚结体的程度很高。控制反应炉中可燃混合物的湍流程度,对生产高结构炭黑是有利的。例如,原料在比较平静、已加热的预燃室中雾化,然后迅速通过燃烧区,可以提高炭黑的结构^[14]。雾化的原料从切向喷入预燃室,使气流呈螺旋状,这种螺旋气流通过反应室时因离心力的作用,使生成的炭黑粒子沿炉壁集结,从而提高了结构程度^[15]。其他各种控制湍流程度的方法,都会大大提高炭黑结构。提高原料的芳烃含量也能增加炭黑的结构。

向反应炉中加游离氧^[16]或硫^[17]也可提高炭黑粒子的结构。另一种方法是在炭黑生成之后,紧接在急冷之前将炭黑在反应炉中于1300~1430℃下进行热处理^[18]。最近,由于炉法过程的改革,生产出了所谓的“新工艺”炭黑^[18a],这类炭黑对橡胶有优良的补强性能^[18b]。鲍威尔(Powell)^[19]曾发表了有关高、低结构炭黑最新进展方面的综述文章。

炭黑原料油应满足下列必要条件，诸如：

1. 芳烃含量要高；
2. 沥青质含量要少；
3. 游离碳含量要低；
4. 硫含量要低；
5. 碱金属化合物含量要低；
6. 水分要少；
7. 沉淀物含量要低；
8. 沸程要窄。

芳烃含量是油品质量最重要的指标，因它在很大程度上控制着最重要的参数——收率。表征原料油特性的典型参数是相关指数 (BMCI)，其定义如下^[20]：

$$\text{BMCI} = 100 \left[\frac{876}{\text{BP}_{50} + 460^{\circ}\text{F}} + \frac{670}{131.5 + ^{\circ}\text{API}} - 4.568 \right]$$

式中 BP_{50} ——760毫米汞柱下馏出50%的沸点， $^{\circ}\text{F}$ ；
 $^{\circ}\text{API}$ —— $141.5 / (D_{60}^{60} - 131.5)$ 美国石油学会重度指数；

D_{60}^{60} ——60 $^{\circ}\text{F}$ 时的比重。

凭经验导出的 BMCI 是原料油比重和沸程的函数。它强调了芳烃含量的重要性，因为芳烃含量直接与原料密度有关。它也说明了沸点的重要性，因为优质的原料在反应炉中于高温气氛下能在零点几秒的时间内完全气化。因此，沸程在180~350 $^{\circ}\text{C}$ 的油品是符合要求的。从实用观点来看，最好用 BMCI 值大于120的油品作为原料。

从化学的角度来看，分子量高达500的高芳烃能满足这