

橡胶原材料分析的现状

倉增一等著 周青山译 刘登祥校

橡胶制品一般是由橡胶胶料与有机纤维或金属等通过硫化粘合而成的一种复合体。其橡胶胶料除含有主要成分橡胶外,一般还含有炭黑等补强填充剂、硫黄和促进剂等交联剂、防老剂及油类等多种成分。因此橡胶制品的性能不仅受各种原材料自身性质的影响,而且还受复合体结构、粘合界面、交联密度、制品承受的作用力和环境条件等多种因素的影响。橡胶制品在生产和使用过程中发生的种种故障,也多与上述诸因素错综复杂地联系在一起。

由此可见,橡胶原材料的分析范围与配方成分本身的结构也有关。所以其分析的项目非常之多,其中有并用聚合物分散形态和炭黑在橡胶中分散形态的分析,有交联密度和交联结构的分析,有有机纤维和钢丝帘线高次结构或组分的分析,还有补强材料与胶料之间粘合界面的分析等。在进行上述分析时,不仅要将在使用的分析方法适当地组合,更重要的是要依据分析数据去理解问题的本质。随着原材料和配方的不断改进,分析项目越来越细。另一方面,由于电子技术的飞速发展,近年来分析仪器进步很快,基本上适应了分析的需要。

本文把这些分析方法进行分类,大致可分为橡胶制品用主要原材料的分析法和影响橡胶复合体性能的分析法和粘合界面的分析法。特别对以后一类为中心介绍分析方法的现状,并就这些方法在提高产品质量和解决技术故障方面会起何种作用,以及今后应采取的措施加以阐述。

1 橡胶

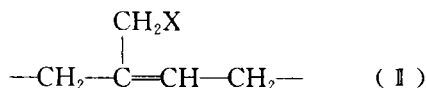
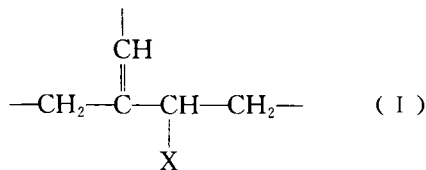
1.1 原材料

原料橡胶的特性评价是橡胶合成、加工

以及制品的物性、老化、变质过程的解析基础。橡胶聚合物有的是由一种单体均聚而成的,如聚异戊二烯橡胶和聚丁二烯橡胶;有的是由两种单体共聚而成的,如丁苯橡胶和乙丙橡胶。橡胶聚合物中单体的结合形式往往是非常复杂的。此外,还有在聚合时添加微量二烯类作为第三单体的聚合物,如三元乙丙橡胶。因此,橡胶聚合物分子结构的分析一般应包括以下几个项目:

- (1)单体的种类,共聚比;
- (2)构型(几何异构和头-尾结构);
- (3)链节和链节分布;
- (4)立体异构;
- (5)支链(短链和长链);
- (6)共聚物结构;
- (7)末端结构;
- (8)分子量和分子量分布;
- (9)化学组成分布。

最近,由于超导核磁共振波谱仪(NMR)的应用,几乎所有的橡胶聚合物都可以进行详细的结构分析。该仪器的高磁场带来了分辨力的提高,使之可用于连锁反应分析和合成反应的分析;该仪器的高磁场提高了仪器自身的灵敏度,使之可进行微量成分的结构分析和定量测定。例如,Cheng, D. M 等^[1]用¹H-NMR 和¹³C-NMR 分析氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶的卤化结构。该研究表明,氯化丁基橡胶的氯化结构是氯原子结合在双键的 α -碳原子上(见结构式 I),而溴化丁基橡胶的溴化结构则不同,其溴原子大量结合在异戊二烯的甲基上(见结构式 II)。可以认为,这种结构的不同造成了两种橡胶在硫化时反应性的差异。



以往主要用于聚合物鉴定的裂解气相色谱(PGC),由于裂解器的改进和毛细管柱的采用,大大地提高了仪器的分离能力和重现性。现在PGC已可用于聚合物的微观结构分析;用于对三元乙丙橡胶进行特性评价(已在《日本橡胶杂志》1993年第8期作过详细介绍),还探讨了用于二烯烃含量的测定、连锁反应分析和交联结构分析等。

在原料橡胶中除聚合物外,还有合成时残留的催化剂、未反应的单体、溶剂和防老剂等。这些非橡胶成分的分析也是原料橡胶分析的重要部分。

田中等已对天然橡胶的生化合成过程及结构进行了多年的研究,并已发表过论文。他最近发现,天然橡胶中非橡胶成分之一的高级脂肪酸的存在对天然橡胶的物性有很大的影响^[2]。天然橡胶中的高级脂肪酸除一部分以混合物的形式存在外,还有一部分与聚合物的分子链结合(形成酯键)而存在,它们对天然橡胶的结晶速度有显著地影响。这表明,产地不同会导致天然橡胶性能的不同。

此外,傅立叶红外光谱(FTIR)的普及和应用,提高了对物质的分析鉴别能力。它便于进行微量分析,而且在杂质分析方面也能发挥作用;它和PGC组合的PGC-IR可测定单体组成与分子量之间的关系。众所周知,在溶聚丁苯橡胶中有若干苯乙烯嵌段存在,用PGC-IR分析发现,在分子量成分中苯乙烯含量较高。由此可以推断,在合成的最后阶段才生成苯乙烯嵌段^[3]。大家知道,当将这种丁苯橡胶用于胎面时,苯乙烯嵌段的存在会使滚动阻力增大,油耗增高,因此合成时需要

控制苯乙烯嵌段的生成,以便合成节油型丁苯橡胶。

1.2 交联结构

自从C. Goodyear发现橡胶的硫黄硫化以来,许多学者不断地采用化学的、物理的和机械的方法去研究橡胶的交联结构,并发表了不少论文,从而使橡胶制品的物理性能和耐热性等得到不断提高。但是这些以往采用的方法不仅试验操作繁杂,而且只能获得间接的信息,难以对橡胶的交联结构作出完整的分析。

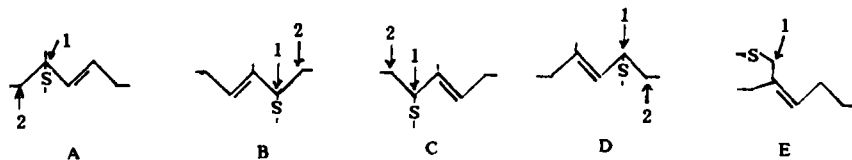
最近由于采用了高磁场且具有固体高分辨力的NMR分析仪,因此可方便地直接进行橡胶交联结构的分析。用固体高分辨力的NMR不仅可识别单硫键和多硫键,而且可识别聚合物中的交联点。用固体高分辨力的NMR分析仪的最大优点是可以定量测定用其它化学方法不能测定的单硫键结构,同时也能得到有关C—C键和氧化结构等信息。

Koenig等用固体高分辨力的NMR研究了天然橡胶^[4]、顺丁橡胶^[5]和丁基橡胶^[6]多种硫化体系的交联结构,Gronski等^[7]和Hirst^[8]也分析了天然橡胶的交联结构。这里仅列举其中的一例。天然橡胶的交联结构与化学位移如表1所示,改变硫化体系和硫化时间,测定交联结构数据,将所得的数据与用脉冲NMR法和溶胀网络法测定的数据进行对比,发现波峰的位置尚不能清楚确定,可见将其用于定量分析尚不充分,但可以期待它在分析硫化反应和老化机理方面能提供有用的信息。

PGC法一般不需要进行预处理,可用于交联橡胶的分析。而通过采用毛细管柱实现高分辨力和灵敏化,随着元素选择性检测器的发展,可望其用于交联结构的分析。中川等^[9]采用FID和FPD检测器,及借助PGC对硫化天然橡胶进行了分析。由于FPD检测器对硫化物具有较高的灵敏度,可用于硫化

表1 天然橡胶的交联结构和化学位移

结构	C 原子	多 硫				单 硫		
		计算值	Koenig	Gronski	Hirst	计算值	Koenig	Hirst
A	1	58.3	57.9	57.4	57.5	51.0	—	51.7
	2	44.1	44.6	44.3	—	—	—	—
B	1	62.7	—	58.6	—	55.4	56.8	—
	2	34.2	—	34.6	—	—	—	—
C	1	57.7	56.8	58.0	54.8	50.4	57.9	48.6/48.4
	2	33.3	34.2	33.6	—	33.8	36.4	—
D	1	51.9	—	50.7	50.6	44.6	44.6	43.6
	2	39.1	—	37.2	—	39.6	40.1	—
E	1	48.8	44.6	44.9	44.7	41.5	—	37.1



反应分析。最近出现的可同时或选择性地检测出多种元素的检测器 AED, 除可用于测定硫化物的特征峰值外, 还可用于检测含氧和含氮的化合物。虽然其用于分析硫化胶的实例尚未见报道, 但可期望它今后用于硫化反应和氧化老化反应等方面的分析。

1.3 并用聚合物

两种橡胶并用的硫化胶样品可用透视镜(TEM)直接观察胶相形态。结构不同的聚合物之间本质上是微观非相容的, 因此在两种橡胶的并用体系中, 两种橡胶对硫黄等配合剂的溶解是不同的, 且炭黑在两种橡胶中的分配也是不同的, 由此引起了硫化速度的不同, 从而导致了交联密度的差异。最近在高倍率的 TEM 上配备了高倍率的 XMA, 用 TEM 的图像来观察相态, 可进行任意方位的特性 X 射线的测定和绘制图像, 从而推知特定元素的分布。例如, 作者应用上述分析方法, 通过测定硫化胶的游离硫、结合硫浓度, 以及溶剂所引起的微观溶胀度得出, 天然橡胶的硫化速度比顺丁橡胶、丁苯橡胶快, 而其硫化胶的交联密度比天然橡胶/顺丁橡胶、天然橡胶/丁苯橡胶并用体系低。究其原因, 大概是天然橡胶对硫黄的溶解度较其它橡胶低

的缘故。

1.4 硫化制品

一般常用显微红外光谱法和激光拉曼分析法对橡胶制品表面的微量附着物及喷霜物进行分析。显微红外光谱法是在显微镜下直接测定试料的红外光谱, 或是用金刚石池将试料压碎制取红外光谱。最近又开发了显微衰减全反射红外光谱(ATR)法。激光拉曼分光法对于橡胶试料来说, 还存在荧光问题和激光损伤试料问题, 因此目前难于实际应用。

ATR 法是分析橡胶制品表面附着物和喷霜物最常用的方法。用 ATR 法测定试料表面的红外吸收光谱后, 用适当的溶剂轻轻擦试表面, 再次测定 ATR 光谱, 若能求得两者之差的谱图, 则可以获得比 ATR 潜入深度还小的表面附着物的光谱(能排除基体的影响)。作者采用的简便测定法具体操作如下: 把喷霜的橡胶表面紧密地压贴在棱镜上, 待喷霜物转移到棱镜上后, 即可测得棱镜上喷霜物的光谱图。

红外分光法可测得主要官能团的信息。但当有同系物存在时, 则难于进行定性分析, 而这时试料可采用质谱法进行分析, 与显微 ATR 法一样, 在光学显微镜下取样, 用直接

导入法测定其质谱光谱。此外还有报道将试料直接附着在金属丝上,然后快速加热使试料气化的 μ -MS法^[10]。

有关质谱光谱的分析法,最引人注目的还有采用激光脱离法的LDMS和二次离子质谱光谱(SIMS)等。用静态SIMS法分析的结果表明,硫化胶表面的氧化结构多于硫交联结构^[11]。也有用LDMS直接分析橡胶表面而弄清了防老剂抗臭氧老化作用机理的报道^[12]。

透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)常用于形态观察^[13,14],借以检测橡胶制品的质量,并分析其生产中的技术故障。对于由杂质和炭黑凝块等引起的破坏,往往会很容易分析确认引起破坏的物质。然而对于由多种胶料层贴而成的多层橡胶制品,生产过程中有时会发生粘合不良或在使用中产生层间界面剥离的现象。这种现象即使在非粘着性物质很少的情况下也常发生。但运用现有的分析手段,并不一定能查明全部的原因。

2 填充剂和其它配合剂

炭黑作为弹性体的填充剂已有数十年的应用历史,但到目前为止,还没有出现比炭黑更好的补强填充剂。因此,其在填充剂中仍处于领先的地位。虽然炭黑作为补强剂的应用技术已取得了高度的发展,但是有关炭黑的补强机理还不能说已经十分清楚。

炭黑因其粒子小、具有非常大的比表面积而能与周围的物质发生相互作用,因此炭黑比表面积是体现炭黑特性的最重要参数。用于描述炭黑表面物理特性和化学特性的参数较多,如氮吸附、CTAB吸附和DBP吸附等胶体特性,黑度指数,甲苯抽出物的透明度及氢和氧含量等参数。但是这些特性值未必与硫化胶的力学性能有普遍的相关性。

Donnet^[15]等最近的研究认为,用反相气相色谱测定法(以下简称IGC)测得的炭黑表面能与硫化胶的各种力学特性具有良好

的相关性。

所谓“IGC”就是以炭黑为填充剂做成色谱柱,将甲烷-辛烷作流动相注入色谱柱,测定其保留时间,然后由保留时间计算炭黑的表观表面能的方法。Donnet等测定了几种商品炭黑的各种特性值,研究了其填充的丁苯橡胶和异戊橡胶硫化胶的力学特性关系,结果发现,用IGC测定无限稀释时表面能高的炭黑的硫化胶动态弹性模量和撕裂强度高;而进一步将具有相同胶体特性但力学特性不同的同一级别的炭黑相互比较时,其强力性能仍然取决于表面能的不同。

王梦蛟等^[16]用扫描隧道显微镜(STM)观察了炭黑表面,结果发现炭黑表面确实是凹凸不平的,但是并不是人们所想像的那种多孔质,而是由于石墨化的结果,其表面几乎是平滑的。另外,STM技术今后将如何在橡胶原材料分析中应用,是众多人士关心的问题。

2.1 炭黑分散

炭黑是由若干粒子集合而形成的聚集体,在混炼工段,炭黑的聚集状态遭到破坏,并分散于橡胶基体中。炭黑的分散程度对橡胶的补强影响很大。炭黑分散一般采用光学显微镜分析凝集块的方法测定。若炭黑分散不好,硫化胶会发生由凝集块引起的破坏。

作者在实验室还采用过一种称为微分散的测定方法(所谓微分散就是与传统的宏观分散相对应的方法)。该法如图1(略)所示,它是用高倍电子显微镜拍摄照片,并把橡胶基体中炭黑粒子的分散度用画像解析法进行数值处理的方法。使用高倍电子显微镜进行微分散分析,能有效地说明在微小变形区域内橡胶的粘弹性行为。

2.2 二氧化硅

由于配合二氧化硅的轮胎耐磨性较差,所以迄今它还不能应用于轮胎。为了提高二氧化硅的补强性,需要对其进行表面改性。王梦蛟等^[17]用IGC考察了二氧化硅表面特性

的变化。与炭黑相比,在二氧化硅的表面能构成中,由分散性形成的比例非常低,由极性形成的比例很高;由于改性的结果,其分散性形成的比例又进一步减小,然而由于导入的官能团在硫化中与橡胶生成共价键,其补强效果能得以弥补;进而由于改性降低了表面能的极性成分,提高了二氧化硅与烃类弹性体的相容性,使二氧化硅的分散性缺点有所改善。

有关炭黑、二氧化硅与弹性体之间结合状态的直接观察分析方法未见报道。

2.3 其它配合剂

橡胶制品含有硫化剂、硫化促进剂、防老剂、油类和增塑剂等多种配合剂。了解这些配合剂的作用机理,弄清它们随制品使用时发生的变化,是橡胶制品分析上非常重要的课题。配合剂分析一般是采用适当的溶剂将要分析的配合剂抽提出来,再用色谱和光谱法进行定性和定量分析的。因为这些方法已有成书或综述发表,所以本文不再阐述。

3 增强材料

3.1 纤维

有机纤维是橡胶常用的骨架材料,现在主要使用的是聚酯和聚酰胺纤维。在此,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为例简单地阐述一下有关合成纤维问题。

合成纤维的高次结构(见图2,略)是具有结晶部分和非结晶部分的二相模型。结晶部分是在纤维制造过程中,由于纺丝和延伸工艺的取向而产生的,而非结晶部分也同时发生取向。结晶度、结晶部分和非结晶部分的取向度与纤维的强力、模量和热收缩等物理特性有关。此外,热老化、氧化老化和力学疲劳老化等也与纤维的这些高次结构有关。尽管这些物理性质从本质上讲是很难彼此兼容的,但也可进行种种改进。某些场合下,用过去的二相模型理论不能十分清楚地解析力学特性,因此,有必要建立 Wunderlich^[18]提出

的将非结晶部分进一步细分的模型以及有关结晶部分和非结晶部分相互适应的新的模型,以便使其与纤维的物性相对应。

3.2 钢丝帘线

钢丝帘线的分析是讨论橡胶原材料分析存在问题的好题材,在此将较详细地加以讨论。子午线钢丝轮胎的耐久性能取决于钢丝帘线与橡胶间的硫化粘合强度及其耐久性。为了保持钢丝帘线与天然橡胶优良的粘合性,钢丝帘线应进行镀黄铜(铜-锌)处理。据称,某些金属或合金只要含有黄铜(包括与钴等的三元合金)就和橡胶具有良好的粘合性。有关镀铜的组成和厚度,从60年代钢丝帘线开发初期到70年代已进行了各种深入的研究和优选。

采用70年代左右开发的X光电子能谱法(XPS)、俄歇电子能谱法(AES)、二次离子质谱仪(SIMS)等表面分析方法与透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)等形态分析方法并用,可有效地评价钢丝帘线的镀铜特性,并解析其与橡胶的粘合及粘合老化机理。此后许多研究者进行了有关粘合界面生成和老化机理的研究,各种研究成果在 Van Ooij^[19]的总论中有详细的介绍。

钢丝帘线通过环形模、经过几次拉伸过程后,直径变细,这时需再进行钢丝镀铜,并在最后的拉丝工序调整钢丝直径和镀铜厚度。处理完毕,钢丝的结晶组织结构变化又会使得钢丝表面出现凹凸不平的现象。分析结果表明,镀层厚度极不均匀,其平均厚度可从0.3g 钢丝帘线用元素分析求得,Lehrle 等^[20]用XMA方法测得镀层平均厚度为 $(0.2 \pm 0.06)\mu\text{m}$,最薄部位为 $0.05\mu\text{m}$ (有些局部的镀层厚度甚至难以测出),最厚部位为 $1\mu\text{m}$ 以上。由此可见,钢丝镀层厚度的变化是非常大的。

在此之前,Giuffria 等^[21]将钢丝帘线切成断面试片,用SEM观察轿车轮胎的帘线(直径为0.25mm)和拖拉机轮胎的帘线(直

径为 0.175mm),发现镀层厚度的变化非常大,已超过一般所谓“层”的概念。为便于参考,作者在实验室用同样的方法观察了帘线直径为 0.23mm 的帘线断面,其镀层断面图如图 3(不清,略)所示。

此外,黄铜表面的组成与整体的组成不一样,为使其适合于粘合反应,表层的铜浓度应低,随着向内部深入,铜浓度逐渐升高,也就是说铜浓度分布应具有一定的梯度。最表面的组成及其分布相同,而在帘线内部则随镀铜厚度的波动发生相应变化。

在钢丝帘线镀铜的评价上也存在着这种问题,根据表面分析结果可以认为,镀铜钢丝表面氧化物层的分布状态具有图 4 所示的 (Van Ooij^[19]) 典型结构。

在最表面非常薄的氧化亚铜膜下有氧化锌层,该氧化锌层含有极细的金属铜。AES 和 XPS 的测定认为,随拉伸条件的变化,氧化锌的量及其均匀性或金属铜的含量也会发生变化。其下层为镀铜层,镀铜的上层仍含有部分氧化锌。镀层中铜的浓度在氧化锌层的一侧较高。

氧化锌薄层的厚度对粘合反应,即对粘合性能有影响。上述的镀层厚度,在不同的部位变化很大,因此可以推测氧化锌层和镀铜层中铜浓度的分布在不同部位也是非常不均匀的。由此可以预测到硫化粘合反应性也是随部位不同而不同的,所以实际配方是根据反应性差异的经验而设计的(在原来的使用条件下已基本没问题)。然而今后轮胎的使用条件会更加苛刻,若要提高行驶里程,就要求更严格地控制镀层厚度的波动。因此对钢丝帘线进行分析时,在各种分析项目中,不但要给出平均值,而且还要给出最大和最小值,有时还要给出铜浓度的分布情况。

3.3 钢丝帘线和橡胶的粘着界面

根据 Haemers^[22]的观点,橡胶与钢丝帘线粘着界面中的反应物是可以由 Cu_xS (x 为 1.8—2.0) 表示的硫化物。此硫化物薄层的组

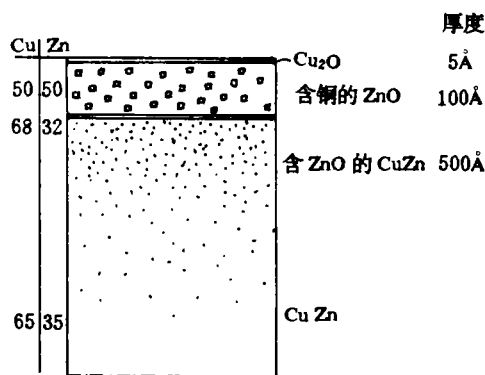


图 4 镀铜钢丝表面氧化物层的典型结构^[19]

成和厚度受镀层铜含量、镀铜表面氧化锌含量及帘线表面存在的阻粘剂以及粘粘增进剂在橡胶中存在的影。硫化物薄层不宜太薄,也不宜太厚。经 SEM 和 X 射线衍射分析表明, Cu_xS 的形态及其结晶结构与橡胶配方组成有关。而且可以确定,热老化导致粘合力下降的原因是由于 Cu_xS 向非结合性 Cu_2S 转变所致。Haemers 还认为,粘合界面中硫化物与天然橡胶间生成化学键。

后来,不少研究者进行了粘合界面的生成与老化机理的研究, Van Ooij 在上述的总论^[19]中综合了众多的研究结果,提出了一种可能性较高的最新粘合模式。根据 Van Ooij 的观点,在天然橡胶发生交联反应之前,存在于黄铜表面的氧化锌薄层中的金属铜先发生硫化反应,生成比表面积较高的树脂状 Cu_xS 结晶,随后结晶向橡胶中生长,使橡胶与黄铜牢固粘合。换句话说,粘合性的获得来源于 Cu_xS 结晶的“投锚”效果,它否定了 Haemers 的硫化物与橡胶的化学结合理论以及硫化与硫化反应同时进行的学说。由于 Cu_xS 形成的界面不是致密的结晶层,而是有许多空隙的结晶层,因此能保持粘合性。这是根据硫化锌和硫化铁可形成致密的均匀薄层,然而不与聚合物结合的结果得出的。图 5 是 Van Ooij 描述的典型粘合界面图。

3.4 粘合老化与腐蚀作用

橡胶-黄铜的粘合部位,由于热的作用发

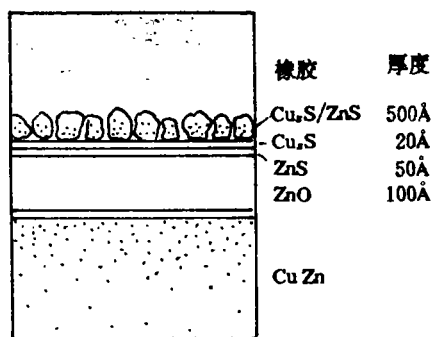


图5 橡胶-黄铜典型的粘合界面图^[19]

生老化,并因湿度的升高而加快老化。Van Ooij 的理论认为,氧化锌薄层中未反应铜的存在是橡胶-黄铜粘合部位老化的原因之一。加热后铜发生反应,促进了Cu₂S结晶的成长,使粘合界面层变形增大,导致龟裂现象的发生。当Cu₂S成长期结束后,Zn²⁺从所谓脱锌黄铜层中开始扩散,穿过ZnO层和Cu₂S层,在和橡胶粘合的界面处,在有水和氧存在的情况下,生成Zn(OH)₂,随后扩散到橡胶胶料中去。也就是说,将产生以橡胶为阴极、以铜为阳极组成的电池(腐蚀)反应。

Van Ooij 由于没有观察到湿热老化引起的铁腐蚀现象,因此他假定粘合老化的位置在界面层本身。Lievens^[23]分析了新胎和使用后的载重轮胎的帘布胶,发现只有经过长期行驶的轮胎,才在卷绕钢丝处产生摩擦,并有黄铜粒子和氧化铁的摩擦粉末生成。此氧化铁到底是帘线摩擦露出的钢丝生成的氧化产物,还是因电池反应先引起铁腐蚀,从而引起

粘合界面剥离的剥离物呢?这个问题目前还不十分清楚。腐蚀现象的解释仍是今后研究的课题。

最近,表面分析仪器的分辨能力已取得惊人的进展,例如采用高分辨力的AES和XPS,可分别进行50nm和30μm微小区域试样分析,对于像钢丝帘线那样表面厚度和组成经常有很大变化的试样,可用这些最新装置进行分析评价,这对提高粘合性能,特别是提高粘合的耐久性是非常必要的。

4 结语

以“用分析方法解决橡胶制品亟待解决问题”的观点来评述橡胶原材料的分析现状,讨论的对象很广,本文仅涉及了其中一小部分。尽管原材料有所不同,但分析手段却是一样的,因此可以通过分析手段,为解决实际问题提供参考资料。

总之,在解决实际问题上,分析只不过是一种工具。本文并未涉及今后分析技术人员还要确立的新的分析技术及其技术的更新问题,而是要求分析者能够理解问题的本质,具有从分析结果去解释原材料产生的现象和有关机理的能力。

参考文献(略)

译自“日本ゴム協会誌”,
66[12],48—55(1993)

N351 新工艺炭黑开发成功

河北宣化钢铁公司炭黑厂以市场为导向,不断开发适销对路的产品,今年开发生产的N351 新工艺炭黑150余吨,投放市场受到用户青睐。

N351 新工艺炭黑是一种高结构、粒径中等、补强性较高的橡胶用炭黑。它能赋予胶料较高的拉伸和撕裂强度,挤出性能优良,可用

于橡胶轮胎的胎面胶、缓冲胶、胎体,运输带,挤出和压延机械橡胶制品。

该厂现已开发出的橡胶用炭黑有混气炭黑、N220、N330和N351 新工艺硬质炭黑、N539和N660 新工艺软质炭黑,可满足不同用户的需要。

(摘自《中国化工报》,1995,5,15)