



● 吴立峰 丁丽萍 主编

炭黑应用手册

TANHEI YINGYONG SHOUC



化学工业出版社

● 吴立峰 丁丽萍

ZWWJ
2008
TQ12
wlf

炭黑应用手册

TANHEI YINGYONG SHOUCE



化学工业出版社

· 北京 ·



3 1851 1085 9

本书介绍了炭黑的行业发展趋势、炭黑的生产工艺及性质等内容,详细阐述了炭黑在橡胶、塑料、涂料、化纤、油墨以及造纸等行业中的应用,其中包括了炭黑在各种制品中的作用、各个行业如何选择炭黑、应用实例、可选用的主要牌号等内容。

本书侧重于炭黑的应用技术,实用性强,对炭黑生产以及应用企业的技术人员及销售人员有一定的指导作用。

图书在版编目(CIP)数据

炭黑应用手册/吴立峰,丁丽萍主编. —北京:化学工业出版社, 2008.7

ISBN 978-7-122-03272-0

I. 炭… II. ①吴…②丁… III. 炭黑-技术手册
IV. TQ621.2-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 099732 号

责任编辑:白艳云 李胤
责任校对:陶燕华

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张10 $\frac{1}{4}$ 字数272千字
2008年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

编写人员名单

主 编：吴立峰 丁丽萍

编写人员：范汝新 于庆津 李炳炎

赵 平 王定友 吴立峰

郭鸿霖 陈尔凡 郭隽奎

于宝林 刘海明 丁丽萍

何福辉 王其杰 李嘉耀

彭建军

审 核：郭隽奎

前 言

炭黑是一种具有广泛用途的化工原材料，其主要成分是碳，除需求量很少的热裂法炭黑外，其基本粒子尺寸均在 $10\sim 100\text{nm}$ 之间，是人类最早开发和应用的纳米材料。炭黑具有优良的橡胶补强、着色、导电或抗静电以及紫外线吸收功能。炭黑主要用作橡胶补强填充剂，是仅次于生胶的第二位橡胶原材料。炭黑也作为着色剂、紫外光屏蔽剂、抗静电剂或导电剂，广泛用于塑料、化纤、油墨（包括复印机墨粉、喷墨打印墨水等）、涂料、电子元器件、皮革化工和干电池等很多行业的制品中。炭黑作为高纯碳材料还可用于冶金及碳素材料行业中。

我国的炭黑工业是在建国以后开始建立和发展的。改革开放以来，随着国民经济的飞速发展，我国炭黑工业也迅速成长壮大。近十年来，我国炭黑产量平均增长速率达到 16% 。2007 年全国炭黑消费量和产量已达到 230 万吨，居世界第一位。今后 $10\sim 20$ 年我国炭黑工业仍将随着我国国民经济，特别是汽车和轮胎工业的发展而继续快速发展。

炭黑产品品种繁多、性能多样。在不同行业、不同的最终制品中，需要采用不同的配方和加工工艺，才能取得最佳的应用效果，为促进炭黑的应用开发，需要相关行业的共同努力。炭黑生产企业也应加强新品种开发、新工艺研究和应用性能研究，以更好地为各行业服务。

关于炭黑，国内曾先后出版过几本专著，但均侧重论述炭黑的性质和生产技术，对应用技术介绍不够。为使广大炭黑用户能够更好地应用炭黑，得到最佳的制品性能，获得较好的经济效益和社会效益。中国橡胶工业协会炭黑分会和中国染料工业协会色母粒专业委员会特邀请有关专家共同编写了这本手册，以服务于相关企业的需求。希望它能成为有关读者喜欢和实用的手册。

范汝新

2008 年 6 月 16 日

目 录

第一章 绪 论

第一节 炭黑简介	1
一、概述	1
二、炭黑的制造方法和命名分类	2
第二节 炭黑发展简史	6
第三节 国外炭黑现状和趋势	10
一、世界炭黑市场现状和发展预测	10
二、国外炭黑生产技术和品种进展	12
第四节 国内炭黑行业现状和发展趋势	19
一、“十五”期间的主要进展	19
二、国内炭黑市场趋势预测	24
三、存在的主要问题	26
四、努力方向	27

第二章 炭黑的生产工艺与性质

第一节 炭黑的生产工艺	29
一、生产工艺简介	29
二、油炉法炭黑的生产工艺和设备	37
第二节 炭黑的性质	44
一、微观结构和形态	44
二、炭黑形态与聚集体	51
三、炭黑的基本性质	57
四、其他性质	92
五、炭黑的不纯物	97
六、粒状炭黑特性	100
第三节 炭黑的产品标准	101
一、橡胶用炭黑	102

二、色素炭黑标准	111
三、乙炔炭黑标准	114

第三章 炭黑在轮胎中的应用

第一节 轮胎概述	117
一、轮胎的概念、分类、组成与标识	117
二、轮胎的作用及要求	121
三、国内外轮胎工业的发展现状及趋势	122
第二节 炭黑在轮胎中的作用	125
第三节 炭黑对轮胎性能的影响	128
一、胶料工艺性能	129
二、硫化胶性能	132
第四节 轮胎用炭黑	138
第五节 炭黑在轮胎中的应用举例	140
一、炭黑在半钢子午胎中的应用	140
二、炭黑在全钢载重子午胎中的应用	148
三、炭黑在斜交轮胎中的应用	153
四、其他配方	160

第四章 炭黑在橡胶制品中的应用

第一节 简介	162
一、概述	162
二、橡胶制品用炭黑发展趋势	163
第二节 炭黑在橡胶制品中的作用及功能	165
一、炭黑的补强作用	165
二、炭黑的填充（增容）作用	171
三、炭黑的稳定化作用	173
四、炭黑的导电功能	174
五、炭黑的其他功能或作用	175
第三节 炭黑在橡胶制品中的应用	175
一、胶管	175
二、胶带	182
三、橡胶减震（阻尼）制品	186

四、密封制品	193
五、胶辊	201
六、导电及防静电橡胶制品	203
七、胶鞋	205
八、其他制品	208

第五章 炭黑在塑料中的应用

第一节 炭黑在塑料中的着色作用	209
一、影响塑料性质的炭黑特性	210
二、炭黑母粒技术	212
三、炭黑在色母粒中分散应注意的问题	226
第二节 炭黑在塑料中的紫外线防护作用	230
一、紫外线防护作用	230
二、防止紫外线老化的机理	233
三、紫外线防护用炭黑的选择	234
第三节 炭黑在塑料中的导电作用	234
一、导电作用	234
二、导电机理	235
三、炭黑在电力电缆中的应用	237
四、炭黑在抗静电塑料制品中的应用	238
第四节 塑料用炭黑品种和牌号	240

第六章 炭黑在涂料工业中的应用

第一节 涂料基础知识	249
一、涂料的概念	249
二、涂料的分类和组成	249
三、涂料的作用和特点	251
四、涂料用着色剂简介	253
第二节 炭黑在涂料中的作用及种类	253
一、炭黑在涂料中的作用	253
二、涂料用炭黑的种类	254
第三节 炭黑的基本性能与涂料应用的关系	255
一、炭黑的基本性能	255

二、炭黑性能与涂料应用的关系	256
第四节 炭黑在涂料中的应用及用量	264
一、色素炭黑的特性及适用范围	264
二、炭黑与主要树脂的混溶性	266
三、炭黑与常用颜料的配伍禁忌	266
四、色素炭黑的用法与用量	266
第五节 涂料用炭黑的分散	269
一、分散过程	269
二、分散设备	269
三、分散及分散稳定性机理	270
第六节 炭黑在涂料中的应用实例	271
一、炭黑在飞机蒙皮涂料中的应用	271
二、炭黑在汽车涂料中的应用	272
三、炭黑在船舶涂料中的应用	276
四、炭黑在铁路车辆涂料中的应用	278
五、炭黑在建筑涂料中的应用	279
六、炭黑在防腐涂料中的应用	281
七、炭黑在木器家具涂料中的应用	283
八、炭黑在地坪涂料中的应用	285
九、炭黑在其他涂料中的应用	286

第七章 炭黑在化纤中的应用

第一节 化纤行业概况及发展趋势	287
一、概述	287
二、炭黑在化学纤维中的应用情况	288
第二节 化纤用炭黑的质量要求	289
一、抗静电、导电纤维用炭黑的质量要求	290
二、纤维染色用炭黑的质量要求	291
第三节 炭黑在化纤中的应用	292
一、炭黑在抗静电纤维中的应用	292
二、炭黑在导电纤维中的应用	293
三、炭黑在纤维着色中的应用	297
第四节 化纤用炭黑的主要品牌及应用	298

一、卡博特纤维用炭黑	298
二、哥伦比亚纤维用炭黑	299
三、德固赛纤维用炭黑	299
四、国内炭黑厂家及纤维用炭黑性能指标	300

第八章 炭黑在油墨和造纸中的应用

第一节 炭黑在油墨中的应用	302
一、油墨的分类及主要成分	302
二、炭黑的性质对油墨的影响	303
三、油墨的品种不同对炭黑的要求也不同	306
四、油墨用炭黑今后的发展方向	307
第二节 炭黑在造纸中的应用	307

参考文献

炭黑除了其能赋予被涂物以一定的特殊的装饰性外，在许多领域中还起着不可忽视的作用。例如在橡胶补强填充剂，是仅次于生胶的第二重要组成材料。炭黑也作为着色剂，除升光色颜料外，还经电润或导电炭黑，可应用于塑料、涂料、油墨（包括其印刷油墨）等。在印刷油墨中，炭黑是主要成分。在电子元器件、微电路工艺中，炭黑也常用作导电材料。炭黑还可用于制造炭黑填充塑料行业，作为高性能材料。

根据近年我国的统计，按使用炭黑品种来看，所占炭黑总量的比例如下：油墨用炭黑占 18.5%，再生炭黑用炭黑占 9.5%，其他炭黑用炭黑占 12.5%，橡胶用炭黑（即补强用炭黑或特种炭黑）占 16.5%，涂料用炭黑占 3.5%，导电炭黑占 3.5%，农林用炭黑占 1.5%。

炭黑在我国最先制造和使用的，早在 20 世纪 50 年代，就已掌握了制造炭黑的基本技术，但长期停留在手工生产方式的状态。1978 年，我国炭黑工业开始实现机械化生产，20 世纪 80 年代，炭黑工业有了显著的发展作用。随着国内汽车和橡胶工业的发展，炭黑工业也得到了迅速发展，2005 年全中国炭黑产量为 100 万吨，并继续快速增长。

我国炭黑工业是在德国以高炉法造炭黑技术为基础，最早在 20 世纪

第一节 炭黑简介

一、概述

炭黑的主要成分是碳，其基本粒子尺寸在 $10\sim 100\text{nm}$ 之间，因此具有优良的橡胶补强、着色、导电或抗静电以及紫外线吸收功能，是人类最早开发和应用的纳米材料。炭黑作为一种功能材料，能够赋予其他材料或制品一些特殊的使用性能，在许多领域中有着不可替代的作用。炭黑是橡胶补强填充剂，是仅次于生胶的第二位橡胶原材料。炭黑也作为着色剂、紫外光屏蔽剂、抗静电剂或导电剂，广泛用于塑料、化纤、油墨（包括复印机墨粉、喷墨打印墨水等）、涂料、电子元器件、皮革化工和干电池等很多行业的制品中。炭黑还可用于冶金及碳素材料行业中，作为高纯碳材料。

根据世界范围的统计，橡胶用炭黑的消费量约占炭黑总量的 89.5%，其中轮胎用占 67.5%，汽车橡胶制品用占 9.5%，其他橡胶制品用占 12.5%。非橡胶用炭黑（亦称专用炭黑或特种炭黑）约占 10.5%，其中塑料用占 4.5%，油墨用占 3.8%，涂料用占 0.9%，其他制品用占 1.3%。

炭黑是我国最先制造和应用的，早在 3000 年前，就已掌握了烧烟制墨的技术，但长期停留在手工业生产方式的阶段。1872 年在美国首先实现了槽法炭黑的工业化生产，20 世纪初，在英国首先发现了炭黑在橡胶中的补强作用。随着世界汽车和轮胎工业的发展，炭黑工业也随之发展，2006 年全球炭黑的年消费量为 886 万吨，并仍在较快发展。

我国的炭黑工业是在建国以后开始建立和发展的，改革开放以

来,特别是近十年来发展很快,2006年产量达到185.2万吨,已超过美国居世界第一位。今后10~20年仍将随着我国汽车和轮胎工业的发展而快速发展。

二、炭黑的制造方法和命名分类

(一) 制造方法

炭黑是由烃类化合物(液态或气态)经不完全燃烧或热裂解生成的,主要由碳元素组成,以近似于球体的胶体粒子及具有胶体大小的聚集体形式存在。炭黑的外观为黑色粉末,橡胶行业为了减少飞扬和污染,一般采用直径约1~2mm的粒状产品,而塑料、油墨和涂料行业为了便于分散,常常采用粉末状态的产品。

“炭黑”一词,实际上是包含着许多种不同制造方法、不同性能和用途的炭黑产品的总称。每一个炭黑品种都有其特定的物理化学性质,这种性质与所采用的原料、制造方法和生产工艺紧密相关。

炭黑制造方法可分为两大类,即不完全燃烧法和热裂解法。不完全燃烧法是在有氧参与的条件下,将烃类化合物进行热裂解的,这种方法是主要的制造方法。热裂解法是在无氧的条件下进行的,采用这种方法生产的炭黑产量仅占炭黑总产量的1/100左右。

不完全燃烧法又可以再分为在密闭的湍流系统中和在开放的扩散火焰系统中生成炭黑两类,然后再细分为若干小类,见表1-1。

表 1-1 炭黑按制造方法分类

化工过程	制造方法	主要原料
热氧化裂解		
密闭的湍流系统	油炉法	芳烃重油(催化裂化澄清油、乙烯焦油、煤焦油馏出物)
	气炉法	天然气、煤层气
	灯烟法	芳烃重油
开放的扩散火焰系统	槽法	天然气
	滚筒法	芳烃重油、载体气(焦炉煤气等)
	混气法	芳烃重油、载体气(焦炉煤气等)
热裂解		
不连续	热裂法	天然气
连续	乙炔法	乙炔
连续(研究开发中)	等离子体法	烃类化合物(固、液、气均可)
废轮胎热裂解炭黑	热裂解法	废轮胎

在表 1-1 列出的制造方法中,油炉法是最主要的方法,其需求量和产量均占总量的 90% 以上,因此在介绍制造方法时着重介绍油炉法,其他方法仅做简略介绍。

不同制造方法的炭黑产品,按用途可分为两大类,即橡胶用炭黑和非橡胶用炭黑。

(二) 橡胶用炭黑的分类命名

1. 硬质炭黑和软质炭黑

根据填充炭黑胶料的补强性能,可将炭黑分为硬质炭黑(hard black)和软质炭黑(soft black)两大类。

硬质炭黑对橡胶补强作用较大,填充硬质炭黑的胶料,硬度较高、强伸性能和耐磨性能较好,主要用于轮胎的胎面,故亦称为胎面炭黑(tread black)。

软质炭黑对橡胶补强作用较小,填充软质炭黑的胶料,硬度较低、弹性较好、生热较低、强伸性能和耐磨性能不如硬质炭黑,主要用于轮胎的胎体和各种橡胶制品,故亦称为胎体炭黑(carpass black)。

2. 炭黑品种的传统命名

炭黑品种的传统命名是和炭黑各个品种的基本性质、在橡胶中的补强和加工性能,以及品种的发展过程相联系的。

槽法炭黑是最先工业化的炭黑产品,其基本粒子越小,补强性能越好,但是混炼困难,反之亦然,故曾被分为难混炭黑(HPC)、可混炭黑(MPC)和易混炭黑(EPC)等品种。

气炉法炭黑是在槽法炭黑之后生产的产品,其基本粒子较大、补强性能不如槽法炭黑,故被称为半补强炉法炭黑(SRF)。以后又曾经生产基本粒子较小、补强性能较好的高定伸炉法炭黑(HMF)和细粒子炉法炭黑(FF)等品种。

油炉法炭黑最初生产的产品品种,因其耐磨性能比槽法炭黑好,故被称为高耐磨炉法炭黑(HAF)。随后又生产出基本粒子很小、耐磨性能更好的超耐磨炉法炭黑(SAF),以及基本粒子大小在 HAF 和 SAF 之间的中超耐磨炉法炭黑(MAF)。然后又生产出

基本粒子较大、加工性能较好的快压出炉法炭黑 (FEF)、通用炉法炭黑 (GPF) 和油炉法半补强炭黑等。

炭黑的结构是和基本粒子大小同样重要的基本性质, 它表征炭黑聚集体的不规则性和偏离球体状态的一种形态特征。炭黑的结构高, 即聚集体的不规则性高。填充高结构炭黑的胶料, 黏度较大、较易分散, 硬度较高、耐磨性较好。但是在 20 世纪 50 年代以前, 人们还不能控制炉法炭黑的结构, 生产的品种都是后来被称为标准结构的品种。以后发现了可以降低结构的添加剂, 并开发出被称为低结构的品种。

直到 20 世纪 70 年代初, 开发出“新工艺炭黑反应炉”以后, 采用新工艺炭黑反应炉不仅可以生产出多种聚集体大小分布窄的、结构高的“新工艺炭黑”品种, 同时还可以生产原来就有的油炉法炭黑各个品种。因此人们在原有品种的名字上加上“高结构”(HS)、“低结构”(LS) 或者“新工艺”(new technology 或 improved) 等前缀或后缀来命名这些新增加的品种。

由于油炉法炭黑的品种越来越多, 采用上述命名方法的品种名称越来越繁琐, 而且不容易区分。例如, 现在不论是在名称上加了“新工艺”的品种, 还是没有加的品种, 都是在“新工艺炭黑反应炉”上生产出来的。因此人们曾经提出多种改进的命名方案。目前世界各国已普遍采用了美国试验与材料协会标准 ASTM D 1765《橡胶用炭黑分类命名系统》。

3. ASTM 的橡胶用炭黑分类命名系统

ASTM D 1765 采用了一个拉丁字母加上三个数字的分类命名法。

字母 N 或 S 代表填充这种炭黑胶料的硫化速度, 其中 N 表示正常的硫化速度, S 表示缓慢的硫化速度。槽法、滚筒法和混气法制造的炭黑, 其表面被烟气中含有的氧氧化, 呈酸性, 硫化速度缓慢, 属于 S 系列。在现行的 ASTM D 1765 列出的 42 个品种中属于 S 系列的只有两个品种, 而且都是油炉法炭黑经过氧化后处理的品种。油炉法、气炉法和热裂法制造的炭黑, 除经过氧化后处理的

品种以外, 都有正常的胶料硫化速度, 属于 N 系列。

三个数字的第一个数字表示比表面积 (1996 年前为粒径) 范围, 划分成 0~9 等十个组, 见表 1-2。第二、第三个数字可以任意选定。

表 1-2 ASTM D 1765 橡胶用炭黑分类命名系统的分组

组序	平均氮吸附 表面积/(m ² /g)	平均粒径/nm	炭 黑 品 种	英文缩写符号
0	>150	1~10	—	—
1	121~150	11~19	超耐磨炭黑	SAF
2	100~120	20~25	中超耐磨炭黑	ISAF
3	70~99	26~30	高耐磨炭黑	HAF
4	50~69	31~39	细粒子炭黑	FF
5	40~49	40~48	快压出炭黑	FEF
6	33~39	49~60	通用炭黑	GPF
7	21~32	61~100	半补强炭黑	SRF
8	11~20	101~200	细粒子热裂炭黑	FT
9	0~10	201~500	中粒子热裂炭黑	MT

在 ASTM D 1765 中虽然规定第二、第三个数字可以任意选定, 但是也存在着大体上的规律性。例如 N110、N220、N330、N550、N660 等, 第一、第二个数字相同的都是标准结构的品种, 第二、第三个数字小于以上数字的如 N219、N326、N539 都是低结构的品种, 第二、第三个数字大于以上数字的如 N234、N339、N347、N375 和 N582 都是高结构的品种。

在 ASTM D 1765 列出的 42 个品种中, 约有一半是橡胶行业常用的品种, 其中 N100~N300 为硬质炭黑, N500~N700 为油炉法软质炭黑, N800~N900 为热裂法炭黑。

近年来, 由于轮胎和橡胶制品的发展, 对炭黑性能的新要求不断增加, 因此炭黑生产厂商开发生产了不同功能、不同用途的专用炭黑品种。例如能够降低轮胎滚动阻力的低滞后炭黑, 适用于高性能轮胎的高性能炭黑, 能够提高气密性的气密层专用炭黑, 适用于工业橡胶制品的专用炭黑, 以及能够改善制品表面光洁度的高纯净

炭黑等品种。这些品种大多数都由生产厂商自行命名，没有申请纳入 ASTM 标准。

(三) 非橡胶用炭黑的命名

非橡胶用炭黑（或称特种炭黑、专用炭黑），主要按其性能或用途进行分类，包括色素炭黑、导电炭黑、塑料用炭黑以及各种专用炭黑等。

1. 色素炭黑

色素炭黑主要用作涂料、油墨、塑料、化纤和皮革化工的着色剂，常按其黑度和制造方法分为：高色素槽黑（HCC）、高色素炉黑（HCF）、中色素槽黑（MCC）、中色素炉黑（MCF）、普通色素槽黑（RCC）、普通色素炉黑（RCF）和低色素炉黑（LCF）。

2. 导电炭黑

导电炭黑具有较低的电阻率，能够使橡胶或塑料具有一定的导电性能，用于不同的导电或抗静电制品，如抗静电或导电橡胶、塑料制品、电缆料；还可以做干电池的原材料。

导电炭黑常按其导电性能和制造方法分类：如导电炉法炭黑（CF）、超导电炉法炭黑（SCF）、特导电炉法炭黑（XCF）等。乙炔炭黑也是导电性能很好的炭黑，但是其视比容较大，胶料加工性能不好，故在橡胶行业的应用已较少，目前主要用做干电池的原材料。

3. 塑料用炭黑

炭黑在塑料制品中作为着色剂、紫外光屏蔽剂和抗静电剂。常按其用途进行分类，如色母料专用炭黑、护套料专用炭黑、屏蔽料专用炭黑等。

第二节 炭黑发展简史

炭黑是人们最早知道的石油化工原料之一。我国是世界上生产炭黑最早的国家。距今 3000 年前，我们的祖先就掌握了烧烟制墨的技术。炭黑的生产、发展，与我国古代文字的产生、纸和印刷术的发明，有着密切联系。我国古代称炭黑为“炆”或“烟炆”。由

于古代的炭黑是用松枝作原料烧制而成的，故又称为“松烟”。这些名称一直沿用到19世纪末，自从1892年近代炭黑工业出现以后，才逐渐被“炭黑”这一名词所取代。

炭黑的早期应用是制造墨汁和黑色颜料。我国殷代的甲骨文就是利用烟炱制墨记载的文字。古代有数量庞大的竹简和木简，仅《史记》就有130卷，计526550字，都是用墨写成的。汉代，我国出版了一本字典《说文解字》，其中“墨”字的解释为“从黑从土，黑者烟煤所成，土之类也”。

我国古代炭黑的制造历史源远流长。魏代的韦诞（公元176～257年）是制造炭黑、用以制墨的能手。三国时魏国的曹植（公元192～232年）就写有“墨出青松之烟”的记载。到了公元三世纪的晋代，松烟炭黑的应用已十分普及。这说明我国烧松制烟的手工业生产已相当发达。公元十世纪唐代时，我国开始用桐油及其他动植物油，在空气不足的情况下点燃，使油不完全燃烧，烟炱沉积在陶质的碗下，加以收集，以此制取优质炭黑。

我国古代学者贾思勰、沈括、晁贯之、宋应星等，在他们的著作中总结了古代炭黑在不同时期的生产实践经验。公元六世纪后魏贾思勰撰写的《齐民要术》一书，是世界上最早记载炭黑性质、用途的科学史料。他在该书中对炭黑的性质作了如下的描述：“此物至轻微，不宜露筛，喜失飞去，不可不慎。”这与近代科学技术认为，炭黑具有高度分散性、粒子尺寸属于胶体范畴的结论相吻合。北宋学者沈括在《梦溪笔谈》著作中，首先提出了从石油中制取炭黑的方法，因为他发现民间把石油作为燃料燃烧时，产生大量炭黑。他在书中写到“烟甚浓，所沾帷幕皆黑”。他还亲自作试验，证实这种炭黑比松枝、桐油所制取的炭黑质量更好，以其制墨“黑光如漆，松烟不及也”。而且他还科学地预测，用石油制取炭黑，前景广阔。他提出“此物后必大行于世”。这一科学论断，已被现代油炉法炭黑的大量发展所证实。宋代晁贯之著有《墨经》一书，他对制造松烟的方法有详细的叙述，而且把生产技术作了概括的总结。明末学者宋应星所著的《天工开物》曾系统总结了炭黑生产的

经验，对炭黑的生产设备和影响炭黑质量的因素都作了论述。他在书中明确提出，工艺操作必须及时，若“制取怠慢，则烟老，火燃质料并丧也”。这说明在那个时代，人们已认识到反应时间对炭黑生产的重要性。他还对松烟炭黑的设备作了较为详细的介绍，烟窑上部为圆顶，“如舟中雨篷式”，“每隔位数节”开有“小孔出烟”。这样的结构方式很合理，圆顶雨篷结构有利于均匀散热和气流流动，相隔一定距离开小孔，一方面防止出现气流停滞而形成死区，而且使气流速度分段逐渐下降，为不同大小的炭黑粒子分级沉降创造条件，所制取的炭黑分为三级，“靠尾一、二节者为清烟”，是最后沉降的粒子最细的优质炭黑；中节者为混烟，这就是说，中间收集的是中等质量的炭黑，而近炉口处，粒子最粗，供一般用途。宋应星所论述的这些生产原理和设备结构，可以说是近代炭黑工业的雏形。

总之，我国古代人民在炭黑生产技术方面取得了极为丰富的经验，为世界文明作出了卓越的贡献。

据日本及欧美各国文献记载，国外炭黑的制造，是由我国传入日本及东方其他国家，然后传到希腊、罗马，最后传入欧洲的。公元十六世纪后，德、法、英等国开始以煤焦油、动物油、天然树脂等为原料制取“炆”（soot）。1864年美国开始用人造煤气，经燃烧，以石板为收集面，用刮板刮下而制取优质“炆”。这和我国古代所用的方法基本相似。

直到1872年，世界上才首次出现了炭黑的工业规模生产，同时产生了“carbon black”（炭黑）这一术语，这就是近代炭黑工业的开端。1892年美国发明了用天然气制造槽法炭黑，当时主要用作着色剂。1912年英国人莫特（S. C. Motter）发现了炭黑对橡胶的补强作用，特别是显著提高轮胎耐磨性能以后，炭黑的需求量迅速增长。20世纪20年代出现了热裂法炭黑和气炉法炭黑，它们也都是以天然气为原料，能赋予橡胶较低模量、低生热和低补强能力，广泛用于轮胎胎体。

20世纪上半叶，大多数炭黑是用天然气制造的。油田和天然

气井大都远离工业城市，在远距离输气管线尚未建成以前，天然气几乎没有其他用途。因此，天然气价格很低，往往就近用于生产炭黑，如美国得克萨斯（TEXAS）的南部天然气产地，相继建立起几家槽法炭黑厂。那个时代全世界所需用的炭黑，几乎都是这个地区的炭黑生产厂家，即如今的卡博特（Cabot）、哥伦比亚（Columbian）等公司提供的。

随着天然气工业的发展，采用了高压远距离输气后，天然气用途越来越广，其价格随之上涨。这就促使科技工作者研究开发新的炭黑原料和新的制造方法。到了20世纪30年代，美国斯诺（R. D. Snow），后为克列西（J. C. Krejci）致力于以油为原料制造炭黑，开发成功了油炉法炭黑。1943年，世界上第一座工业化规模的油炉法炭黑生产装置在美国鲍格（Boger）投入生产。由于油炉法生产的炭黑十分适用于合成橡胶，时值第二次世界大战期间，合成橡胶工业迅猛发展，油炉法炭黑的需求量迅速增长，而且各种性能的油炉法炭黑相继问世。1944年生产出了高耐磨炉黑（HAF），而后中超耐磨炉黑（ISAF）、通用炉黑（GPF）和快压出炉黑（FEF）等相继问世。与此同时，由于天然气价格上涨，槽法炭黑生产成本大幅度提高，环境污染严重，而油炉法炭黑在许多应用领域中可以替代能耗大、空气污染严重的槽法炭黑。因此，油炉法炭黑的需求量不断增加，而槽法炭黑的产量急剧下降，至60年代中期，槽法炭黑几乎不生产了。70年代，油炉法新工艺炭黑的生产技术崛起，并迅速取代了传统的油炉法炭黑的生产技术。全世界炭黑的产量在1930年仅有17万吨，到2006年已高达886万吨，并将继续发展。

虽然我们的祖先曾对炭黑制造有杰出的贡献。但在半封建半殖民地的旧中国，一直没有自己的炭黑工业。1949年，我国只在东北有少量生产，产量仅252吨。新中国成立后，国家十分重视发展我国的炭黑工业，从无到有，从小到大，主要依靠自己的力量，迅速建立和发展起来。回顾我国炭黑工业五十多年的发展历史，经历了以下几个阶段。

50年代：我国炭黑工业从无到有，槽法炭黑、滚筒法炭黑、混气炭黑、喷雾炭黑、油炉法炭黑和气炉法炭黑先后开始了生产。

60年代：油炉法炭黑生产技术较快发展，由只能生产耐磨炭黑，到能生产高耐磨炭黑、中超耐磨炭黑和通用炭黑，乙炔炭黑也开始生产。

70年代：开始应用乙烯焦油为原料，利用尾气烧锅炉、发电，开发成功了燃烧和裂解分工的新工艺反应炉。

80年代：新工艺炭黑反应炉快速推广，炭黑品种迅速增加，质量显著提高，油耗大幅降低，实现了第一次技术飞跃。与此同时，在规模较大的企业中推广了尾气发电。1987年天津引进的1.5万吨/年新工艺炭黑生产装置开始投产。

90年代：万吨级新工艺炭黑生产技术较快实现了消化吸收和国产化，2000年底，万吨级装置的年生产能力已达62.2万吨，约占当年总能力的一半。使我国炭黑工业实现了第二次技术飞跃。在此期间，卡博特和德固赛两家国外炭黑公司以合资方式在上海和青岛开始进行炭黑生产，台资炭黑企业台湾中橡也在马鞍山开始生产。2000年全国炭黑产量达到68.6万吨，居世界第三位。

2001~2006年：随着我国国民经济、汽车和轮胎工业的快速发展，炭黑生产发展也很快速。2006年全国炭黑生产能力达到277万吨，其中万吨级装置生产能力已在200万吨以上，炭黑产量达到185.2万吨，跃居世界第一位。

第三节 国外炭黑现状和趋势

一、世界炭黑市场现状和发展预测

据美国NOTCH咨询集团的统计和预测：2006年世界炭黑生产能力为1016万吨，和2001年的900万吨比，年均递增2.5%，消费量为886万吨，和2001年的730万吨比，年均递增3.9%；预测2010年世界炭黑生产能力将增加到1160万吨，年均递增3.4%，见表1-3。

表 1-3 世界炭黑生产能力统计和发展预测

单位: 万吨

地 区	2005 年	2006 年	2010 年	2015 年	2025 年	2005~ 2015 年净增	2005~ 2025 年净增
合计	983	1016	1160	1382	1970	399	967
北美	226	225	229	237	255	11	29
欧盟 25 国	144	144	165	188	225	44	80
东欧	92	93	106	120	167	28	75
亚洲	438	467	553	719	1176	281	738
中国	160	180	230	330	650	170	490
其他亚洲国家	278	287	323	389	526	111	248
南美	51	56	69	74	93	23	42
非洲和中东	32	32	40	44	55	12	22

世界炭黑市场竞争十分激烈, 表 1-4 中的 10 家炭黑公司占据了世界市场 76.8% 的份额, 其中卡博特、德固赛和哥伦比亚三家公司占据了世界市场 47.3% 的份额。由于炭黑的视比容大, 不适于远程运输, 因此这些公司主要采用在靠近用户的地区设厂或向周边国家出口的办法来占领市场。近年来, 由于世界轮胎工业着重在低工资的亚太和南美地区发展, 这 10 家炭黑公司也随之在这些地区发展。

亚太地区, 特别是我国是世界炭黑需求量发展最快的地区, 因此也是跨国炭黑公司争夺市场的重点地区。美国卡博特等 6 家公司已先后进入中国, 2006 年该 6 家公司的生产能力共 62.3 万吨, 并正在继续扩展。

表 1-4 世界十大炭黑公司的生产能力

公 司 名 称	2005 年生产 能力/kt	集中度/%	2006 年在中国的 生产能力/kt
美国卡博特	2084	21.8	241
德国德固赛	1382	14.4	80
美国哥伦比亚	1062	11.1	20
中国台湾中橡	629	6.6	191
印度伯拉集团	630	6.6	51
美国理查德森	398	4.2	0
日本东海炭	302	3.2	40
日本日铁/旭炭黑	291	3.0	0
印度飞利浦炭黑	268	2.8	0
韩国 DC 化学	200	2.1	0
其他	2319	24.2	0
总计	9565	100	623

2006 年, 美国的 CTC INTERNATIONAL 咨询公司列出了世界生产能力最大的炭黑公司, 除表 1-4 中的 10 家外, 增加的企业及其 2006 年生产能力分别是: 俄罗斯的鄂木斯克 (OMSK) 炭黑厂 240kt、亚罗斯拉夫 (YALROSLAVI) 炭黑厂 200kt, 我国的江西黑猫炭黑有限公司 240kt, 苏州宝化炭黑有限公司 90kt, 日本的三菱化学公司 138kt。

二、国外炭黑生产技术和品种进展

(一) 国外炭黑生产技术

目前, 约有 98% 的炭黑采用油炉法生产。工厂规模平均约 7 万吨, 最大的为 24 万吨。每套装置的年生产能力为 2 万~6 万吨, 各大炭黑公司的反应炉型各有其特点, 但是都属于“新工艺”反应炉的范畴, 装置的工艺流程和设备已趋同, 多数工厂采用 650℃ 空气预热, 湿法造粒和 DCS 计算机控制。炭黑装置中的关键设备和材料由一些专业公司开发和制造。许多工厂已经利用尾气热能产生蒸汽或发电。橡胶用炭黑的产品主要还是纳入 ASTM 标准的常用品种, 产品质量一般比较稳定并接近于 ASTM 规定的目标值和典型值。

近几年, 炭黑生产工艺和设备正在向高效、节能和环保方向发展, 主要进展如下。

1. 改进反应炉型结构和反应工艺, 提高产量和原料油收率

① 提高单炉能力, 以减少单位生产能力的装置建设投资和运转费用, 降低炭黑生产成本, 最近新建装置最大的单炉年产能力为 6 万吨。

② 提高火焰温度, 可以加快炭黑核心的生成, 提高产品质量和收率, 有的装置已经达到 2100℃。

③ 采用富氧空气取代过程空气, 减少烟气和尾气生成量, 提高装置生产能力和收率, 减少急冷水用量, 提高尾气热值。

④ 改进原料油雾化, 多点喷油, 不规则喷油, 添加各种添加剂或活化剂, 以改变产品性能和提高收率。

2. 炭黑生产节能技术

炭黑生产的节能，除改进反应炉型和工艺提高收率的节能外，主要是充分利用烟气的物理和化学热。

① 提高空气预热温度，降低反应炉燃料消耗，减少二次急冷水用量，减少尾气量，提高尾气热值，800~900℃级空气预热器已在推广应用。

② 采用急冷锅炉取代部分急冷水，以减少急冷水用量和尾气量，提高尾气热值，目前尚在试用。

为了进一步节能，正在开发或酝酿的新技术有：将燃料气预热到500~600℃；将尾气通过水洗塔，使其温度降低到40℃，以脱除尾气中的大部分水蒸气，提高尾气热值。尾气水洗后不仅可以脱除尾气中的硫和炭黑粉尘，还可以利用热效率高的燃气轮机发电，收到环保和节能的双重效果。

3. 环保安全和卫生

环保、安全和卫生方面的进展主要表现为如下。

① 一些工厂开始采用聚四氟乙烯覆膜滤袋，在过滤时可防止炭黑微粒进入滤材孔隙内部，从而降低过滤阻力、增加气流流量。在提高收集效率，进一步消除烟尘污染的同时，可以提高炭黑装置的生产能力。

② 有的新建装置安装了炭黑生产废气脱硫装置，消除了废气含硫对大气的污染。

③ 有的公司研究开发了将粉状炭黑挤压成大块，再用真空塑料袋包装的包装方式，使用时可将整包的炭黑投入研磨机，以消除在运输和使用时可能产生的污染，并防止因炭黑吸附空气中的水蒸气而影响其使用性能。

(二) 国外炭黑新品种

20世纪90年代以来，由于市场对汽车轮胎、汽车用橡胶制品以及塑料、油墨和涂料等应用炭黑的制品性能要求愈来愈高，各大炭黑公司在对炭黑的生成过程、微观结构、表面性质及其补强机理的研究不断深化的基础上，开发和生产了低滚动阻力炭黑等许多系列的新品种，以适应不同轮胎、不同橡胶制品和其他应用领域的不

同要求，这些新品种的共同特点是技术含量高、精细化和专用化。由于其专用性很强，一般不再申请列入 ASTM 标准，为了保密，有些品种只宣传其应用性能，而不公布其理化性能指标，具体可分为如下几类。

1. 轮胎用炭黑

轮胎用炭黑新品种主要有低滚动阻力炭黑和高性能炭黑两类。

(1) 低滚动阻力炭黑 降低轮胎滚动阻力，发展“绿色轮胎”是当今轮胎产品发展的必然趋势。

汽车给人类生活带来巨大的方便，而汽车大量耗油并产生大量废气也给人类带来巨大的污染。因此，在确保轮胎耐磨性和牵引性基础上使汽车能进一步节油的低滚动阻力轮胎，或称之为“绿色轮胎”、“环保型轮胎”迅速发展。欧盟和美国已将轮胎的滚动阻力列为轮胎使用质量分级和油耗限制的依据。我国也制定并开始执行汽车油耗限额的国家标准，因此降低轮胎滚动阻力势在必行。

影响汽车油耗的三大因素是车体的空气阻力、轮胎的滚动阻力和发动机动力传输的阻力，在时速为 100km 的情况下，轮胎滚动阻力是动力传输阻力的 3 倍，车体空气阻力的 1/2，即轮胎滚动阻力占汽车行驶阻力 1/3 以上。实践表明：当轿车轮胎滚动阻力减少 7.3% 或载重汽车轮胎滚动阻力减少 3.6% 时，汽车燃料油消耗可下降约 1%。

降低轮胎滚动阻力有如下途径：子午线轮胎的无内胎化和超扁平化；采用溶聚丁苯胶；采用高分散性白炭黑或低滚动阻力炭黑；轮胎的小型化和轻量化。

轮胎的滚动阻力来自于轮胎行驶时因滚动变形而产生的胶料滞后损失、轮胎和路面的摩擦和轮胎本身的空气阻力。除非路面特别不好或行驶速度过快，在正常情况下因滚动变形而产生的胶料滞后损失是影响轮胎滚动阻力的主要因素。

在降低轮胎滚动阻力的同时，必须兼顾轮胎的综合性能，使轮胎保持良好的行驶安全性，即抗湿滑性、抗冰滑性或共称之为牵引性，还必须要有较长的使用寿命，即耐磨性、抗刺扎和切割性等，

其中耐磨性是决定使用寿命的主要因素。

橡胶是典型的黏弹性材料，当其处于交变应力、应变作用下要发生滞后现象和力学损耗，其动态模量由两部分组成，即弹性模量和损耗模量，损耗模量是用于克服黏滞阻力的，损耗模量和弹性模量之比称为损耗因子或损耗角正切 ($\tan\delta$) 或称“内耗”，损耗因子越大则胶料的生热性越大。

研究表明：当胎面胶料在 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 时， $\tan\delta$ 如较大（即低温滚动阻力较大）则抗湿滑性较好；而在 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 时， $\tan\delta$ 如较小（即在轮胎行驶时的胎面温度下）则滚动阻力较小。

传统的胎面炭黑品种，粒径较小时，胶料的耐磨性和抗湿滑性较好，但胶料的滞后性也就是滚动阻力随之增加。粒径较大时，胶料弹性好、生热低，滚动阻力降低，但抗湿滑性和耐磨性则下降。

沉淀法水合二氧化硅具有和炭黑相近的补强性能，故亦称白炭黑。白炭黑能使胎面胶料的 $\tan\delta$ 和温度有较好的相关性，即温度较低时 $\tan\delta$ 较高，温度较高时 $\tan\delta$ 较低，同时还能赋予胶料较高的物理机械性能。但是由于白炭黑粒子之间的强相互作用，白炭黑很难分散，加以白炭黑胶料的门尼黏度大、定伸应力高、混炼加工比较困难。为此，直至 Si69 等含硫新型硅烷偶联剂出现后，法国的米其林公司才率先制成了滚动阻力低、综合性能较好、全用白炭黑的“绿色轮胎”，并曾与某些品牌的豪华型轿车配套。为解决白炭黑分散不好的问题，又出现了易加工的高分散性白炭黑。在胎面胶中单用硅烷偶联白炭黑轮胎的滚动阻力，比用传统炭黑品种可下降 30%，抗湿滑性基本不变，但耐磨性下降约 7%。然而由于白炭黑混炼加工过程仍较炭黑复杂、要用较昂贵的偶联剂、抗静电性能较差以及白炭黑本身价格高等问题，目前仍多采用白炭黑和炭黑并用的方式。据报道，在胎面胶配方中并用 35 份白炭黑和 25 份炭黑可使滚动阻力降低 18%，而抗湿滑性和耐磨性仍能保持全用炭黑的水平。在胎面胶中采用白炭黑以西欧的厂商为主，2006 年全球高分散性白炭黑用量约 15 万吨，并有继续增加的趋势。

为了适应低滚动阻力轮胎对炭黑的需求，也是为了和“白炭黑”竞争，国外几大炭黑厂商从提高炭黑结构、加宽炭黑聚集体分布和提高炭黑表面活性等入手，已开发出能适应不同用途不同规格型号轮胎的低滚动阻力炭黑系列，卡博特公司还开发出炭黑-白炭黑双相填料，或称为“双相炭黑”的品种系列。

低滚动阻力炭黑具体又可分为如下的几种类型。

① 低滞后炭黑 低滞后炭黑品种的特征是粒径和聚集体分布较宽、着色强度较低、结构较高。这类炭黑胶料的滞后损失较低，可以降低轮胎的滚动阻力，但抗湿滑性和耐磨性稍差。

② 超高结构炭黑 超高结构炭黑是 DBP 吸收值和压缩 DBP 吸收值分别为 $170\text{cm}^3/100\text{g}$ 和 $120\text{cm}^3/100\text{g}$ 的炭黑品种。超高结构炭黑拥有较多的链枝状聚集体，在这些聚集体内部及其相互之间，提供了相当大的、可容纳吸留橡胶和软化油的空隙，而且这种聚集体在胶料混炼加工过程中，基本不被破坏。因此，在炭黑链枝状结构内吸留的橡胶，部分地被屏蔽而不受变形的影响，加之有聚合物和炭黑之间的强相互作用而被固定住，因而如同炭黑的一个组成部分，使胶料如同含有比实际高得多的炭黑填充量，其最终结果是使胶料模量提高。因此，在轮胎胶料中与常规品种炭黑相比，超高结构炭黑可以在较低填充量水平下产生最佳的补强性能。从而可以在降低滚动阻力的同时，保持较好的耐磨性。超高结构炭黑的另一个特征是聚集体分布相对较宽，使小的聚集体嵌入大的聚集体之间，产生更有效的填充密度，有助于降低滞后损失，即滚动阻力。

研究开发较早的低滞后炭黑和超高结构炭黑可以降低轮胎的滚动阻力，并已在轮胎中推广应用，但其耐磨性和综合性能尚不理想，因此又研究开发了新一代的品种即反向炭黑和双相炭黑。

③ 反向炭黑 反向炭黑 (inversion black) 是德固赛公司开发的新品种，之所以称为反向炭黑，系因填充这种炭黑的胶料，在其温度与损耗因子 ($\tan\delta$) 的关系曲线中， $\tan\delta=0$ 和 $\tan\delta=60$ 的性

能与常规 ASTM 炭黑品种的走向相反。这种炭黑的微晶排列不规则，呈现出明显的乱层构造，具有较多的微晶棱边和缺陷，即具有高表面能的活性点。原子力显微镜的观测表明，其表面有尺度为 $1\sim 2\text{nm}$ 的粗糙度。因此，这种炭黑又被称为纳米结构炭黑。这种炭黑的表面可与聚合物产生较强的相互作用。炭黑填充硫化胶在外力的作用下，聚合物分子会沿着炭黑表面产生滑移现象。这种滑移是导致胶料出现滞后作用的主要原因。基于这种炭黑表面和聚合物的强相互作用，这种滑移现象得到抑制，从而降低了胶料的滞后损失，并保持较好的耐磨性和综合性能。

④ 双相炭黑 双相炭黑是在炭黑生产过程中添加有机硅化物，使炭黑微晶中镶嵌有硅原子。这些硅原子干扰了炭黑微晶的生长，增加了微晶的缺陷，从而改变了粒子的表面化学性质。

双相炭黑的硅含量在 $3.5\%\sim 6.0\%$ 之间，白炭黑分散在炭黑连续相中。该产品可以提高橡胶与填料之间的相互作用，降低填料和填料之间的相互作用，从而使胶料在降低滚动阻力的同时，改善了胶料的牵引性能，并具有较好的综合性能。

(2) 高性能炭黑 高性能炭黑适用于高性能轮胎和赛车轮胎的胎面胶。高性能轮胎包括超高里程子午线轮胎、高速度级的子午线轮胎和赛车轮胎，它们都要求具有高强度、高耐磨性和最佳的操纵性能和干路面抓着力。高速度级的子午线轮胎通常是指允许最高行驶速度在 S 级以上的轮胎，如 H 级 (210km/h)、V 级 (240km/h) 和 ZR 级 (240km/h 以上) 的低断面乘用车胎。高性能炭黑品种的粒径比 N110 还小，其典型值为：氮吸附表面积 $172\text{m}^2/\text{g}$ ，吸碘值 180mg/g ，吸油值 $138\text{mL}/100\text{g}$ 。赛车轮胎用的高性能炭黑，粒径更小、结构更高，其典型值为：氮表面积 $190\text{m}^2/\text{g}$ ，吸碘值 200mg/g ，吸油值 $150\text{mL}/100\text{g}$ 。只有这样，才有利于在极端苛刻的行驶条件下，保持轮胎的操纵性能和力学的稳定性能。

2. 工业橡胶制品专用炭黑

工业橡胶制品通常泛指除轮胎以外的各种机械设备和汽车用的

橡胶制品，其种类繁多，但用量最大，质量要求最高的主要是汽车用橡胶制品，如门窗密封条、雨刷、空调管、油封、传动带、减震垫和密封圈等不同功能的橡胶零部件。不同工业橡胶制品对其使用的胶料质量和炭黑要求不同，如门窗密封条要外形尺寸稳定、表面光洁疵点少；空调管要在高温下耐制冷剂腐蚀、老化性能好；燃油管要耐油性好不渗漏；传动带要强度高、热老化性能好；减震垫和密封圈要耐热、耐溶剂和老化性能好等。不同加工方式如压出、注射和模压成型的橡胶制品，对其使用的胶料质量和炭黑要求也不同。但是也有共同的要求：

- ① 炭黑的分散性好、使胶料性能保持一致；
- ② 胶料黏度较低容易压出和成型；
- ③ 筛余物低，使制品表面光洁度高；
- ④ 可填充炭黑量大，以降低胶料成本；
- ⑤ 一般不像轮胎那样要求胶料有很高的强度和耐磨性。

炭黑粒径较大、比表面积较低时，较易分散、胶料黏度较低、弹性和耐疲劳性较好，且可大量填充。炭黑结构较高时，较易分散、尺寸稳定性好，但胶料黏度较高。因此工业橡胶制品用炭黑，多采用不同结构的软质炭黑品种。

按照不同工业橡胶制品的要求，国外工业橡胶制品用炭黑新品种又可分为两类。一类是筛余物和杂质含量很低的高纯净度炭黑品种系列；另一类是“量身订制”的专用炭黑品种系列。

(1) 高纯净度炭黑 高纯净度炭黑的 $45\mu\text{m}$ 筛余物 $\leq 20 \times 10^{-6}$ ，可显著提高橡胶油封、高压电缆护套的使用寿命，改进橡胶、塑料制品的外观和气密性，以及提高涂料涂层的表面光洁度，并适用于化纤着色。

另有一种被称为低筛余物炭黑品种系列，其 $150\mu\text{m}$ 筛余物 $\leq 0.5 \times 10^{-6}$ ，在日本的软质炭黑需求量中约占一半。

还有一种石墨化炭黑品种系列，这种炭黑不仅灰分和硫的含量很少，而且表面吸附的多环芳烃和苯并芘含量极低，适用于和食品接触的橡胶塑料制品；另一方面，它们的微晶排列和石墨相近，具

有较高的导热性和导电性,适用于要求导热性和导电性的橡胶制品。

(2) 工业橡胶制品专用炭黑 注射成型专用炭黑,其比表面积和结构比常规 N700 系列炭黑品种还低,填充这种炭黑的胶料黏度低,适用于注射成型的汽车用橡胶零部件。

水箱胶管及其他和金属接触的汽车用橡胶零部件专用炭黑,人们发现,水箱胶管的电阻率低时,其内管容易发生龟裂,为此,开发生产了可提高填充胶料电阻率的炭黑品种。

3. 非橡胶用炭黑新品种

非橡胶用炭黑亦称特种炭黑或者专用炭黑,近年来根据不同用户行业的需求,研究开发和生产了许多新的专用品种。

① 化纤着色专用炭黑具有较好的着色强度、蓝色色相、过滤性(可延长筛网寿命)、稀释性和分散性。

② 液晶显示器滤色器用黑色基膜专用炭黑可以满足遮光性优异、表面平滑、膜层极薄、导电性低等特殊要求。

③ 高压电缆的半导体屏蔽料专用导电炭黑纯净度高、导电性和分散性好,可使屏蔽层表面光滑、容易剥离。

④ 接触食品的塑料制品专用炭黑特点是硫、灰分(重金属)、苯并芘含量极低。

⑤ 喷墨打印墨水专用炭黑黑度高、色相好、在水中的分散性好,和其他组分相容性好,能够形成稳定的分散体系。

第四节 国内炭黑行业现状和发展趋势

一、“十五”期间的主要进展

1. 炭黑产量快速增长

“十五”期间,随着我国汽车和轮胎工业的快速发展,炭黑的市场需求十分旺盛,炭黑生产也随之快速发展。

根据国家统计局(2003 年以前)和中国橡胶工业协会炭黑分会(2004 年以后)的统计,2000~2005 年炭黑产量快速增长,年平均递增 19.6%,见表 1-5。2006 年的产量达到 185.2 万吨,比

2005 年又增长了 14.7%。

表 1-5 2000~2006 年我国炭黑产量

项 目	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年
炭黑产量/万吨	68.6	76.6	85.8	101.8	138	161.5	185.2
比上年增长/%	14.3	11.7	12.0	18.6	35.6	17.4	14.7

注：数字来源，2003 年以前为国家统计局统计，2004 年开始国家统计局不再统计，为中国橡胶工业协会炭黑分会统计。

2. 炭黑生产能力快速增长、工厂规模扩大、生产集中度提高

根据中国橡胶工业协会炭黑分会的统计，我国炭黑企业按其生产能力大小的分布情况见表 1-6，和 2000 年相比，生产能力大于 5 万吨的企业已经由 2 家增加到 14 家，它们的生产能力已占全国总能力的 52.4%，这表明炭黑企业的集中度已明显增加，规模也比前五年有所扩大。

表 1-6 2000 年和 2005 年炭黑企业生产能力分布

项 目	2000 年			2005 年		
	企业 个数	生产能力 /(万吨/年)	其中湿法 能力 /(万吨/年)	企业 个数	生产能力 /(万吨/年)	其中湿法 能力 /(万吨/年)
统计企业合计	87	122.3	62.2	68	218.7	158.7
其中：>5.0	2	14.3	12.5	14	114.6	97.5
2.0~4.9	18	56.1	35.7	27	76.6	50.7
1.0~1.9	25	33.1	14.0	17	22.8	10.5
<1.0	41	18.8	0	10	4.7	0

3. 以装置大型化为主要内容的技术改造基本完成

以万吨级新工艺炭黑生产技术为主要内容、即装置大型化的技术改造基本完成，炭黑工厂的技术装备水平显著提高，导致产品品种增加、质量提高，基本满足了橡胶工业发展的需要；与此同时，原料油和动力消耗降低，对环境的污染也明显减少（见图 1-1，图中没有包括少数工厂使用天然气或者焦炉煤气为燃料，应当折算为原料油消耗量）。

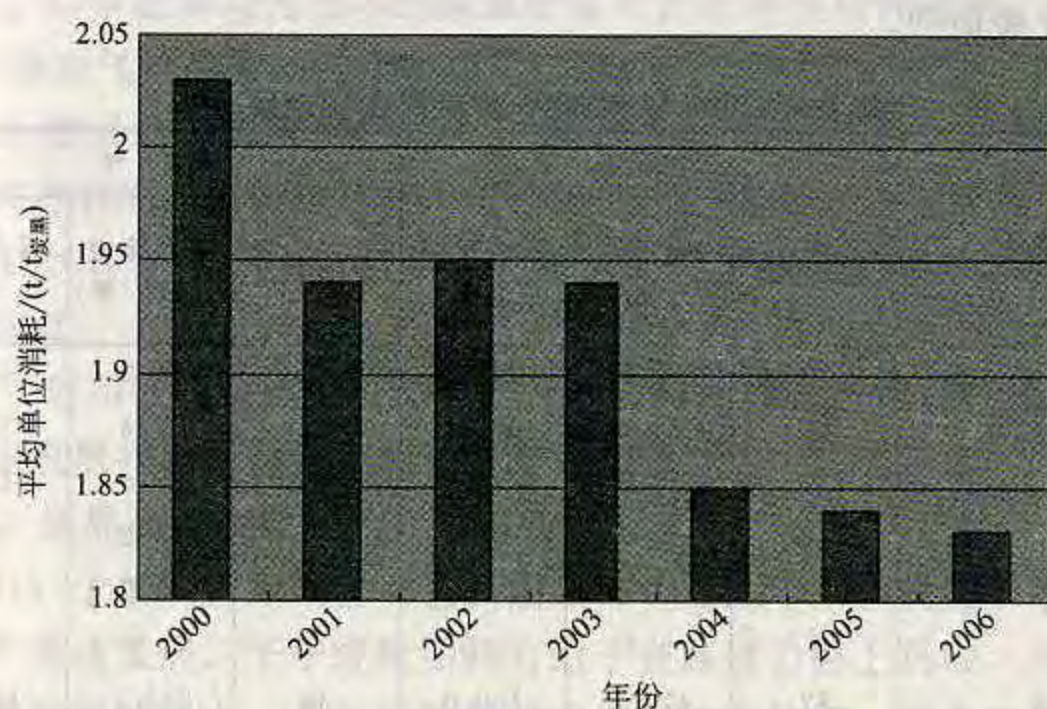


图 1-1 炭黑原料油平均单位消耗

4. 产业结构变化、民营企业的生产能力已居首位

表 1-7 为炭黑企业按经济性质分布的情况，其中民营企业发展最快，其生产能力已经超过了国有企业，外资控股和台资企业发展也很快。

表 1-7 2000 年和 2005 年炭黑企业经济性质分布

经济性质	2000 年		2005 年		2005 年/ 2000 年
	企业个数	生产能力 (万吨/年)	企业个数	生产能力 (万吨/年)	生产能力以 2000 年为 100
统计企业	86	122.3	68	218.7	179
国有、集体	46	73.2	21	72.1	97
民营	37	34.0	42	108.4	319
外资控股和台资	3	15.1	5	38.2	253

国有企业数虽然减少，但其生产能力基本持平，而且还有一批在国内领先地位的企业仍然起着一定的主导作用。

5. 炭黑工业的地区分布变化

表 1-8 为炭黑企业按地区分布的情况，可见炭黑工厂更加集中于靠近原料油产地和橡胶厂的华北和华东地区，其中盛产煤焦油的

山西发展最快。

表 1-8 2000 年和 2005 年炭黑企业地区分布

地区	2000 年			2005 年		
	企业个数	生产能力 (万吨/年)	所占比例 /%	企业个数	生产能力 (万吨/年)	所占比例 /%
华北	22	27.8	22.8	26	78.2	35.7
华东	18	41.9	34.2	19	77.4	35.4
中南	12	19.9	16.3	6	26.6	12.2
东北	14	15.7	12.8	7	16.2	7.4
西南	14	11.8	9.6	6	15.7	7.2
西北	7	5.3	4.3	4	4.6	2.1
统计企业	87	122.4	100.0	68	218.7	100.0

6. 炭黑出口量增长较快

根据海关总署的统计,我国炭黑进出口量见表 1-9。由于国产炭黑品种和质量与用户的要求尚有一定差距,2000~2003 年进口量不断上升。在国产炭黑质量改进的基础上,从 2002 年开始出口增长较快,2005 年和 2006 年进、出口量已经接近。

表 1-9 2000~2006 年炭黑进出口量

项 目	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年
炭黑进口量/万吨	8.3	9.6	12.2	13.0	11.4	12.8	12.1
炭黑出口量/万吨	1.6	1.4	2.7	5.7	8.9	12.1	11.9

7. 炭黑生产技术取得显著进展

“十五”期间,我国炭黑生产技术正在从追赶型向追赶、创新型转变,主要进展如下。

① 万吨级硬质和软质新工艺炭黑生产技术已经普遍推广,单炉年生产能力已由 1.5 万吨增加到 3 万吨,3.5 万吨以上的装置已在建设。

② 万吨级装置的配套专用设备和材料如微米粉碎机、湿法造粒机、干燥机、耐火材料、滤袋等已经实现国产化。

③ 以节能降耗为目标的炭黑装备开发取得实质性进展, 800~950℃级空气预热器的制造和应用已经处于世界领先地位。

④ 能量综合利用和环境保护受到重视, 尾气锅炉、尾气发电、废水综合利用和达标排放技术已在迅速推广应用。尾气发电总能力已达 $18 \times 10^4 \text{ kW}$ 以上, 部分企业污水处理后回收利用, 实现了污水零排放。

⑤ 利用我国煤焦油资源生产优质炭黑的技术已取得显著进展, 为快速发展我国炭黑生产创造了有利条件。

8. 炭黑品种发展情况

(1) 子午线轮胎用新工艺炭黑品种 近几年来, 我国子午线轮胎生产快速发展。子午线轮胎具有适于在高速公路上行驶, 并可降低汽车油耗的特点。子午线轮胎要求使用性能较好, 质量稳定和湿法造粒的新工艺炭黑品种, 如 N115、N121、N234、N375、N326、N330、N550、N660 等。由于万吨级新工艺炭黑生产技术的普遍推广, 湿法造粒产品已经达到 83%, 基本上满足了子午线轮胎生产发展需要。

软质炭黑反应炉容易结焦、筛余物偏高, 影响轮胎和工业橡胶制品的质量。通过改进工艺, 开发生产了低筛余物的软质炭黑, 其 $45 \mu\text{m}$ 筛余物在 200×10^{-6} 以下 (国家标准合格级为 1000×10^{-6} 以下), 为提高轮胎和工业橡胶制品的质量创造了条件。

(2) 低滞后炭黑 中橡集团炭黑工业研究设计院已开发出 DZ 系列低滞后炭黑, 其代表性的品种为 DZ-13, 填充 DZ-13 胶料的生热比常规炭黑低 15%~25%, 制成的子午线轮胎具有低滚动阻力、低生热、低油耗, 轮胎耐久性和耐磨性显著提高等优点, 达到国外同类产品水平。将 DZ-13 应用于斜交胎, 可以解决斜交载重轮胎生热高、散热难的问题, 从而可以提高斜交载重轮胎在高速、高载时的使用性能。DZ 系列低滞后炭黑的开发为今后“绿色轮胎”的发展, 奠定了良好基础。

(3) 导电炭黑 中橡集团炭黑工业研究设计院在 20 世纪 90 年

代,采用油炉法开发生产了 V 系列导电炭黑产品,已用于防静电运输带、导电胶辊、防静电胶板、电缆屏蔽料等导电或防静电的橡胶或塑料制品。但也存在着导电性和纯净度不能充分满足用户需求的问题,为此近几年在改进工艺的基础上又研制出了表面积更大、孔隙度更高、导电性更好的 SL 系列导电炭黑产品。除了上述用途外,已经在锂电池的电极材料、导电涂料、防静电周转箱等领域开始推广应用。

(4) 色素炭黑 近几年,在混气法色素炭黑方面,上海焦化商社在改进氢蒽工艺和改性处理的基础上开发生产了黑度高、流动性好的上焦特黑 1、上焦特黑 2 和黑度适中的 SJR30 和 SJR45 等新品种。

在油炉法色素炭黑方面,中橡集团炭黑工业研究设计院为塑料行业研发了 CM、103、R3 等 10 个塑料专用炭黑品种,为油墨、涂料行业研发了 Q 系列易分散炭黑新品种,已经推广应用。

二、国内炭黑市场趋势预测

1. 相关行业市场现状及发展趋势

(1) 汽车、轮胎和橡胶 随着国民经济和公路,特别是高速公路的快速增长,我国的汽车工业也在快速发展。2000~2005 年我国汽车产量由 202 万辆增加到 586 万辆,年均增长 23.1%。2006 年达到 739 万辆,比上年增长 26%。

随着汽车工业的快速发展,我国轮胎工业也快速发展。轮胎产量(包括部分摩托车轮胎),2000~2005 年由 1.21 亿条增加到 3.18 亿条,年均增长 21.2%,2006 年达到 4.33 亿条。据中国橡胶工业协会炭黑分会测算,其中汽车轮胎产量 2000~2005 年由 1.12 亿条增加到 2.5 亿条,年均增长 17.3%,2006 年达到 2.8 亿条。

与橡胶工业特别是轮胎工业的发展相适应,我国橡胶消费量为 2001~2005 年由 279 万吨增加到 400 万吨,年均增长 10.9%,2006 年达到 450 万吨,见表 1-10。

表 1-10 2000~2006 年我国汽车、轮胎产量和橡胶消费量

项 目	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	增长 /%
汽车产量/万辆	202	233	325	444	508	586	739	26.1
其中:轿车/万辆	60.5	70.4	109	202	231	277	387	39.7
轮胎产量/亿条	1.22	1.40	1.61	1.88	2.48	3.18	4.33	36.1
其中汽车轮胎产量/亿条	1.12	1.23	1.40	1.65	2.10	2.50	2.80	12.0
橡胶消费量/万吨	—	279	296	310	340	400	450	12.5

根据中国橡胶工业协会 2007 年 4 月的预测, 2007~2010 年我国汽车、轮胎产量和橡胶消费量增长情况见表 1-11。

表 1-11 2006~2010 年我国汽车、轮胎产量和橡胶消费量

项 目	2006 年	2007 年	2008 年 (预测)	2009 年 (预测)	2010 年 (预测)	年均递 增/%
汽车产量/万辆	739	820	900	1100	1200	23.7
汽车轮胎产量/亿条	2.80	3.22	3.70	4.07	4.48	17.3
橡胶消费量/万吨	450	505	565	621	683	10.9

(2) 塑料制品、油墨和涂料 随着我国国民经济的增长, 我国塑料制品、油墨和涂料生产发展也很快。2000~2006 年我国塑料制品、油墨和涂料产量增长情况见表 1-12。

表 1-12 2000~2006 年我国塑料制品、油墨和涂料产量

项 目	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	增长/%
塑料制品产量/万吨	1036	1185	1401	1651	1847	2199	2802	18.7
油墨产量/万吨	18.5	20.5	22.0	24.6	27.0	31.6	34.2	9.1
涂料产量/万吨	176	182	202	242	347	404	508	25.7

2. 炭黑需求量和产量的发展预测

由于橡胶用炭黑约占炭黑消费总量的 90%, 而且我国塑料制品、油墨和涂料工业的发展速度和橡胶工业相近, 因此可以根据橡胶消费量来预测炭黑需求量和产量。根据中国橡胶工业协会的橡胶消费量统计数字, 考虑炭黑进出口量的炭黑表观消费量, 测算出的我国炭黑/橡胶消费量比例见表 1-13。

表 1-13 2000~2006 年我国炭黑/橡胶消费量比例

项 目	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年
橡胶消费量/万吨	—	279	296	310	340	400	450
炭黑表观消费量/万吨	75.3	84.8	95.3	109.1	140.5	162.2	185.3
炭黑产量/万吨	68.6	76.6	85.8	102.0	138.0	161.2	185.2
炭黑/橡胶/吨	—	0.3	0.32	0.35	0.41	0.41	0.41

从表 1-13 可以看出：2001~2003 年我国每吨橡胶炭黑用量为 0.30~0.35 吨，逐步在提高，但是比美国的 0.50 吨和日本的 0.42 吨低得多。其原因，除了我国胶鞋和自行车胎等不用或者少用炭黑的橡胶制品产量较多以外，主要是还有一些炭黑企业的产量当时没有被纳入统计。2004 年以后，我国炭黑的产量统计数字比过去较完全，每吨橡胶炭黑用量均为 0.41 吨，已经接近日本的水平，由于轮胎产量在橡胶制品中的比重逐步增加，每吨橡胶炭黑用量趋于继续上升。表 1-14 为 2006~2010 年我国炭黑产量及预测，是按照中国橡胶工业协会预测的橡胶消费量，每吨橡胶平均炭黑用量为 0.41 吨，以及炭黑进出口量基本平衡测算的。

表 1-14 2006~2010 年我国炭黑产量及预测

项 目	2006 年	2007 年	2008 年 (预测)	2009 年 (预测)	2010 年 (预测)	年均递 增/%
橡胶消费量/万吨	450	505	565	621	683	10.9
炭黑产量/万吨	185	207	232	255	280	10.9

三、存在的主要问题

综上所述，近几年我国炭黑工业取得较好进展，今后 5~10 年市场前景良好，但仍存在以下问题，影响我国炭黑产业的今后发展和竞争力的提高。

① 原料油特别是优质原料油供应不足，并日趋紧张和短缺。

② 产品品种还不能充分满足用户要求，部分企业的产品质量稳定性较差。

③ 炭黑生产技术和装备水平，与国外先进水平比尚有差距，部分企业能耗较高，环保和安全卫生状况欠佳。

④ 生产能力大于需求，行业集中度低，多数企业规模仍太小，竞争力低。

四、努力方向

(1) 开源节流，大力解决炭黑原料油供应问题 积极推广高温空气预热器等节能降耗措施，降低炭黑原料油的消耗。

推广油-气路线新工艺炭黑生产技术，采用天然气、焦炉煤气或煤层气炭黑为反应炉燃料，减少原料油的用量。

研究开发以煤焦油为原料生产优质炭黑的新工艺、新技术，以适应我国煤焦油是主要炭黑原料来源及煤焦油加工产业发展后，软沥青的比例将逐步增加的情况。

乙烯焦油和煤焦油的热值均较低，作为燃料烧掉，是宝贵资源的浪费。应限制将其作为燃料、鼓励将其作为原料。

在质量和价格适宜的前提下，采用国产或者进口的催化裂化澄清油。

(2) 提高产品质量，增加产品品种更好地满足用户的需要 改进生产工艺、加强产品质量管理，努力提高橡胶用炭黑产品质量的稳定性，提高产品的一次合格率和优级品率，更好地满足橡胶工业，特别是子午线轮胎生产的需要。开发和推广滚动阻力更低、综合性能更好的低滚动阻力炭黑新品种，适应绿色轮胎的发展。

在提高现有专用炭黑品种的产品质量和加强炭黑应用研究的基础上，开发生产出使用性能更好，例如适用于油墨、墨粉、涂料等行业的黑度更高、色相更好、分散性和流动性优良的色素炭黑品种，适用于塑料行业着色和紫外线屏蔽用的黑度适宜、色相好、分散性好和纯净度高的品种，以及适用于高压动力电缆、导电塑料行业的导电性好、分散性好、纯净度高的品种。

(3) 节约能源、保护环境，实现清洁生产 开发推广节能减排新技术、新设备。重点是能研究开发进一步提高产品质量、降低原料油消耗的新型反应炉，效能更高、使用寿命更长的高温空气预热器，干燥机等专用设备。

开发推广使用寿命更长、收集效率更高的新型滤袋和袋滤器，

消除炭黑烟尘的排放。

充分利用炭黑生产过程的余热和可燃的尾气，建立尾气电站，供热或发电。研究开发和推广应用适合于炭黑尾气燃烧废气的脱硫、脱氮等新技术，减少 SO_2 和 NO_x 的排放量。

推广应用炭黑污水处理和回收利用技术，实现污水的零排放。

推广炭黑设备特别是包装设备的密封和吸尘新技术，推广大袋包装、槽车发送炭黑方式，消除炭黑粉尘污染。

加强炭黑工厂环保、安全和职业卫生的管理，搞好工厂的绿化，实现清洁生产。

(4) 提高自主创新能力、优化产业结构、实现科学发展 以行业技术开发中心和大企业为主，加强产学研结合，提高自主创新的能力，更广范围地拥有具有自主知识产权的核心技术和产品，促进行业整体技术进步和产品升级换代。

通过改制和重组，实现炭黑企业和炭黑企业之间，炭黑企业和原料油供应企业之间，炭黑企业和轮胎生产或经销企业之间的强强联合，提高炭黑生产的集中度和竞争能力。

炭黑企业努力提高产品质量，加强品牌建设，争取成为我国和世界的知名品牌。

合理配置资源，提高资源利用效率，节约原材料，节约能源，循环利用，保护环境，使炭黑工业实现可持续发展。

第二章

炭黑的生产工艺与性质

第一节 炭黑的生产工艺

一、生产工艺简介

(一) 炉法

将气态烃、液态烃或其混合物作为原料，供以适量的空气，在反应炉内形成密闭的湍流系统，将一部分原料烃和空气燃烧产生高温，使另一部分裂解产生炭黑。生成的炭黑悬浮在烟气中，经冷却、过滤、收集、造粒为产品。这种生产方法称为炉法。其中，使用气态烃为主要原料的称为气炉法，使用液态烃为主要原料的称为油炉法。气炉法的生产工艺流程见图 2-1。

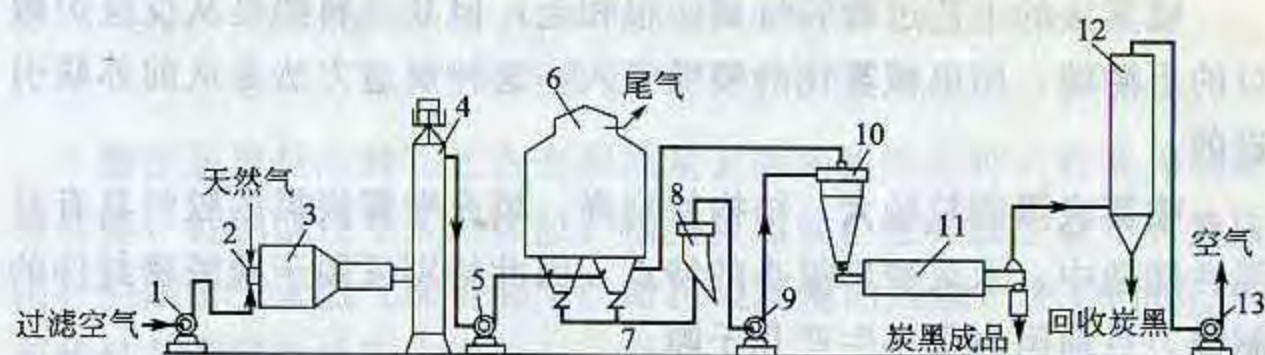


图 2-1 天然气半补强炉法炭黑生产工艺流程

1—鼓风机；2—火嘴箱；3—反应炉；4—冷却塔；5—排风机；6—袋滤器；

7—收集器；8—筛选机；9—精制风机；10—风送旋风分离器；

11—造粒机；12—吸尘袋滤器；13—排风机

油炉法和其他的炭黑制造方法相比，具有工艺调节手段多、能制造性能各异的许多炭黑品种，热能利用率高、原料消耗和综合能耗低、成本低等特点，因此已经成为炭黑制造的主导方法。目前

95%以上的炭黑都是采用油炉法制造的，故在下一节将做比较详细的介绍。

气炉法的产品曾经是橡胶用软质炭黑的主要品种，但是和油炉法相比，原料消耗和综合能耗都较高，在天然气价格提高以后，已经被油炉法的产品取代。然而在有廉价天然气的地区，制造气炉法炭黑还是有利的，在我国仍然保留着每年约（3~4）万吨的气炉法炭黑生产，并在许多橡胶制品中被应用。

（二）灯烟法和喷雾法

灯烟法和喷雾法与炉法的制造工艺过程很相近，主要区别是其反应炉的上游端是敞口的，空气依靠炉后的排风机抽入；而油炉法是密闭的，空气依靠炉前的鼓风机压入。

灯烟法是在反应炉的上游端，把原料油加入炉口的浅盘中，在限制空气量的条件下，进行大火焰燃烧，将一部分原料油和空气燃烧产生热能，使另一部分原料油裂解生成炭黑。

灯烟炭黑的基本粒子直径大，补强性能不好，故没有被橡胶行业采用。但是它有良好的蓝色相和分散性，是涂料行业的调色剂，目前国外尚有小量生产。

喷雾法的工艺过程和灯烟法很相近，但其原料油是从反应炉敞口的上游端，用机械雾化的喷嘴喷入，这种制造方法是从前苏联引进的。

喷雾炭黑的粒径大，结构特别高，填充喷雾炭黑的胶料具有补强性能适中、永久变形很小的特点，因此特别适用于橡胶密封件的制造，目前国内每年生产几千吨。

（三）槽法、滚筒法和混气法

槽法、滚筒法和混气法，都是将含有烃类的原料气在空气中燃烧，使之形成开放的扩散火焰系统，然后将在火焰的还原层中裂解生成的炭黑冷却、收集、造粒为产品。

槽法和滚筒法是使火焰同温度较低的收集面（槽钢或钢制水冷滚筒）接触，收集裂解生成炭黑的，故又称为接触法。

1. 槽法

槽法是以天然气为原料，通过数以千计的瓷质火嘴，在自然通风的“火房”内与空气进行不完全燃烧，形成鱼尾形的扩散火焰，其还原层与缓慢往复运动的槽钢相接触，使裂解生成的炭黑沉积在槽钢表面，通过设置在漏斗上的刮刀，将炭黑刮下，落入漏斗内，而后用螺旋输送机输出、造粒为产品。因其原料主要使用以甲烷为主的天然气或煤层气，故又称为天然气槽法炭黑。槽法炭黑的生产工艺流程见图 2-2。

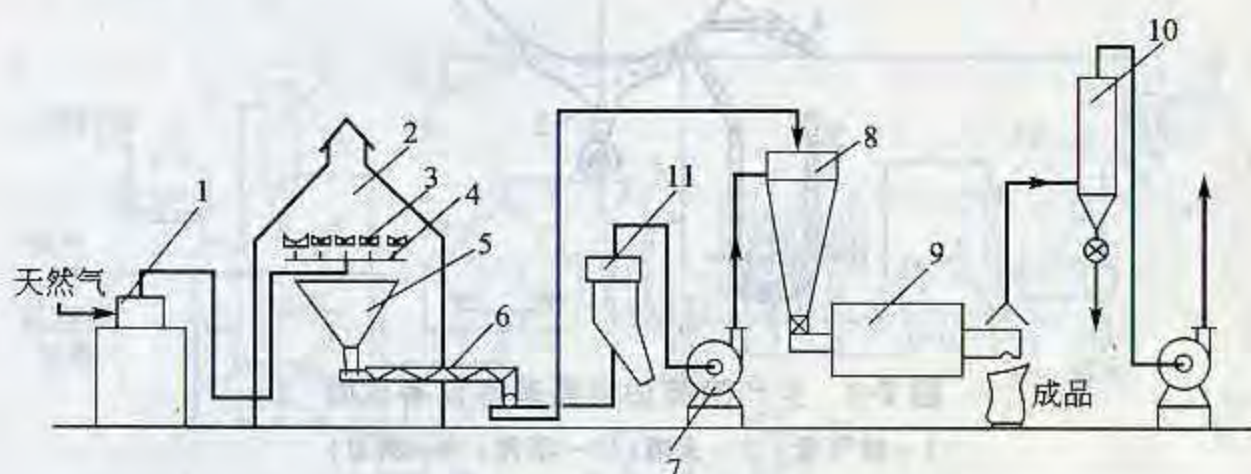


图 2-2 槽法炭黑生产工艺流程

- 1—脱硫后的天然气贮罐；2—火房；3—槽钢；4—火嘴；5—炭黑收集斗；
6—螺旋输送机；7—风送风机；8—旋风分离器；9—造粒机；
10—吸尘袋滤器；11—风筛机

槽法炭黑是一种工艺古老而质量上乘的炭黑品种，有优异的补强性能，特别适用于天然橡胶。槽法炭黑曾经在橡胶工业中大量应用，但是由于天然气涨价和生产时污染环境的问题，在 20 世纪 70 年代已基本停止生产。

槽法炭黑是唯一可以用于和食品接触的橡胶制品的炭黑品种，因此，目前在亚美尼亚还有一家工厂在生产。

2. 滚筒法

滚筒法是以气化的、富含芳烃的烃类物质，如粗蒽、蒽油或防腐油为主要原料，以焦炉煤气或氢气为载体，通过在被称为“灯管”的管子上，数以千计的圆形小孔，在火房内与空气进行不完全燃烧，形成鼠尾形的扩散火焰，其还原层与旋转的钢制水冷滚筒的

筒壁相接触，使裂解生成的炭黑沉积在滚筒表面，通过刮刀，将炭黑刮下，落入漏斗内，而后用螺旋输送机输出、造粒为产品。生产滚筒法炭黑的基本设备见图 2-3。

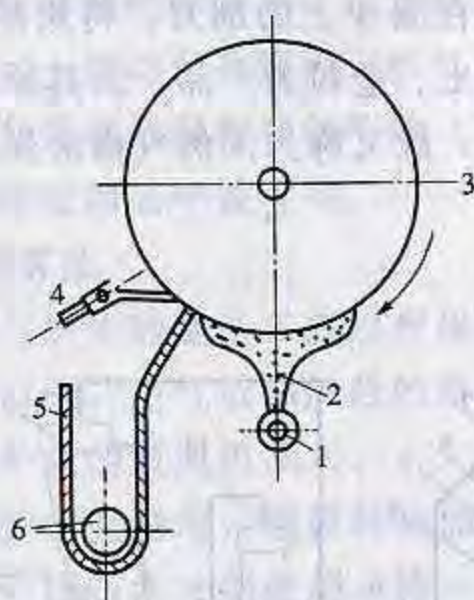


图 2-3 生产滚筒法炭黑基本设备示意

1—输气管；2—火嘴；3—滚筒；4—刮刀；
5—炭黑贮斗；6—螺旋输送机

与槽法相比，滚筒法的原料芳烃含量高，浓度也大，在火焰中生成的炭黑多，因此，除了沉积在滚筒表面的炭黑以外，在烟气中还悬浮着许多炭黑。这些悬浮的炭黑，最早是随烟气排放到大气中，后来采用袋滤器过滤回收，与沉积在滚筒表面的炭黑混合在一起、造粒为产品。

滚筒法炭黑也有优良的补强性能，填充滚筒法炭黑的胶料强伸性能稍低于槽法炭黑，但耐磨性能优于槽法炭黑，因此曾在橡胶工业中大量应用，但是由于价格高于油炉法产品，目前国内外都只有少量生产，主要作为色素炭黑在非橡胶工业中应用。

滚筒法的工艺调节手段比槽法多，能制造粒径很小的高色素炭黑和中色素炭黑的许多色素炭黑品种。另一方面，滚筒法炭黑生成之后，在温度较高的含氧气氛中停留时间较长，表面含氧官能团较多，在涂料、油墨中的流动性比较好，因此特别适用于涂料和油墨行业。由于槽法和滚筒法都属于接触法，而槽法生产在先，因此国

外有的厂商把采用滚筒法生产的炭黑叫做“槽法炭黑”。

3. 混气法

最早利用混气法制造的是槽法混气炭黑，它是在“槽法火房”中，以粗蒽、蒽油或防腐油为主要原料，以焦炉煤气或煤层气为载体，通过数以千计的鱼尾形扩散火焰，进行不完全燃烧和裂解生成炭黑。然后收集槽钢表面和烟气中悬浮的炭黑，再造粒为产品。混气炭黑的生产工艺流程见图 2-4。

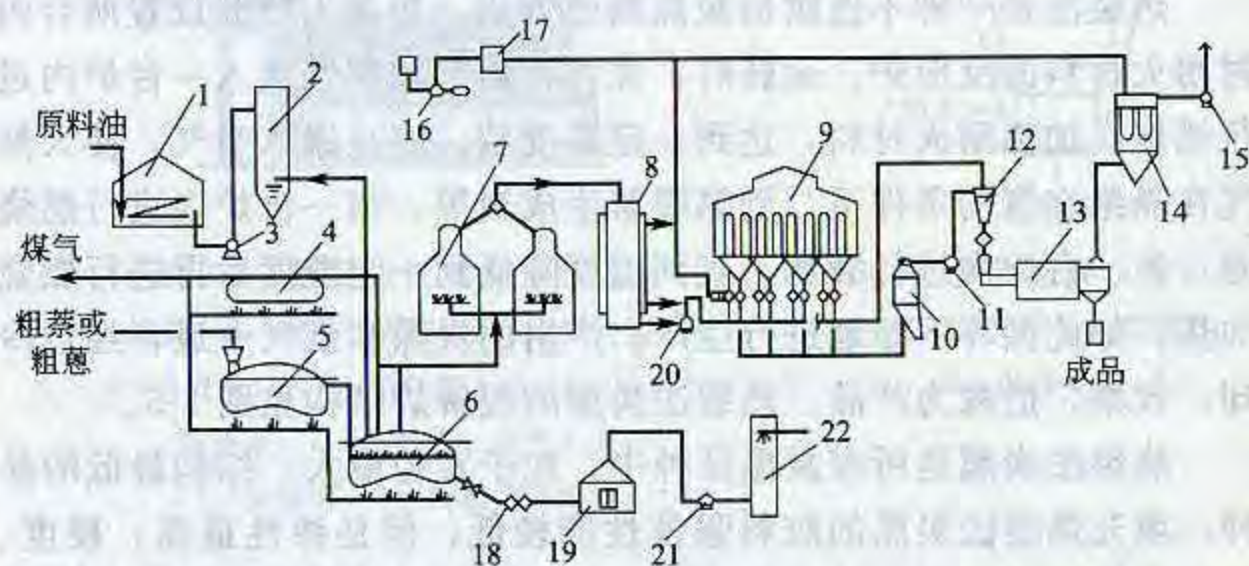


图 2-4 混气炭黑生产流程

- 1—贮油器；2—预热罐；3—油泵；4—载燃气预热器；5—熔化釜；6—气化釜；
7—火房；8—冷却塔；9—袋滤器；10—风筛机；11—反吸风机；12—旋
风分离器；13—造粒机；14—吸尘袋滤器；15—吸尘风机；16—空
气压缩机；17—空气净化设备；18—沥青泵；19—沥青池；
20—排风机；21—风机；22—沥青洗涤塔

槽法混气炭黑是我国最先开发生产的，其补强性能和槽法炭黑相近但稍低，也适用于天然橡胶，其成本比槽法炭黑低得多，但高于油炉法炭黑。因此目前只有小量生产，主要作为色素炭黑在油墨行业中应用。

无槽混气炭黑的工艺过程和槽法混气相似，但是取消了“槽法火房”中的槽钢，只收集烟气中悬浮的炭黑。这种制造方法和“有槽混气法”相比，单位“槽法火房”的生产能力较大，但是原料油消耗较高，补强性能也稍差。目前也只有少量生产，并在油墨行业

中应用。

还有一种混气法，其工艺过程和火焰形状和滚筒法相似，但是取消了滚筒，也只收集烟气中悬浮的炭黑。这种方法比滚筒法的生产效率高，可以制造中色素炭黑和普通色素炭黑，适用于涂料和油墨行业，目前也只有少量生产。

(四) 热裂法、乙炔法和等离子体法

1. 热裂法

热裂法是一种不连续的炭黑制造方法，每条生产线设置两台内衬耐火材料的反应炉。运转时，先将天然气和空气通入一台炉内进行燃烧，加热耐火材料，达到一定温度后，停止通入空气，使天然气在隔绝空气的条件下，受热裂解生成炭黑。当一台炉内进行燃烧时，另一台炉内进行裂解，直到温度降低到一定温度后再进行燃烧加热，如此循环不断地进行生产。产出的炭黑和烟气一道，经过冷却、收集、造粒为产品。热裂法炭黑的裂解炉结构见图 2-5。

热裂法炭黑是所有炭黑品种中，粒子直径最大、结构最低的品种。填充热裂法炭黑的胶料强伸性能较低，但是弹性最高，硬度、生热和电导率最低，并可大量填充。因此适用于轨枕垫等要求高弹性、低生热和高绝缘性的橡胶制品，以及硅橡胶和氟橡胶制品。另一方面，热裂法炭黑也是所有炭黑品种中，碳含量较高、不纯物较少的品种，因此在硬质合金、碳素制品中做碳质原料。

2. 乙炔法

乙炔法是先将乙炔和空气通入乙炔炭黑反应炉中燃烧，在反应炉预热到一定温度后，停止通入空气，使乙炔在隔绝空气的条件下，裂解为氢气和乙炔炭黑。由于乙炔裂解为氢气和炭黑的反应是放热反应，因此反应可以连续进行，并且需要用水冷却炉壁以防过热。生成的乙炔炭黑，经过冷却、输送、捣磨、收集、压缩包装为粉状产品。乙炔法炭黑的裂解炉结构见图 2-6。

乙炔炭黑的结构很高，因此导电性能很好，可用于抗静电或导电橡胶制品，但是它的视比容较大，胶料加工性能不好，故在橡胶行业的应用已较少，目前主要用做干电池的原材料。

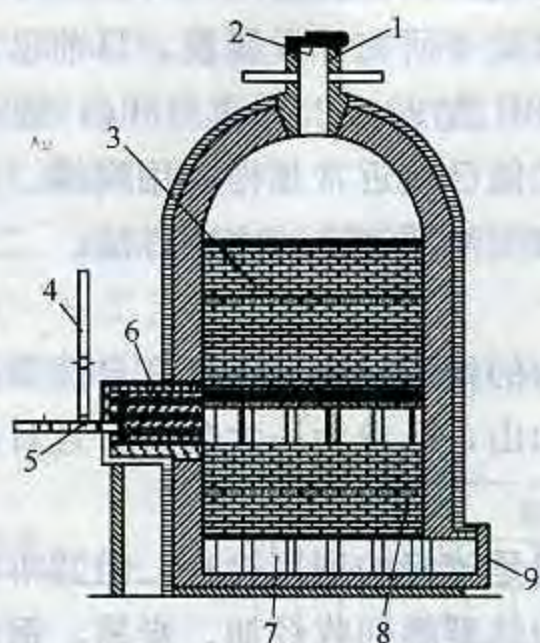


图 2-5 热裂法炭黑反应炉结构

1—烟囱；2—稀释气入口；3—稀释气预热室；
4—空气入口；5—原料气入口；6—原料气
预热室；7—燃料气、空气入口；
8—分解室；9—炭黑烟气出口



图 2-6 乙炔法炭黑反应炉结构

1—乙炔入口；2—石墨硅；
3—水冷夹套

3. 等离子体法

以等离子体发生器产生的极高温，取代油炉法以燃料油（或气）和空气混合燃烧产生的高温，来裂解原料烃以生产炭黑，有如下的优点：

① 原料烃的收率高，而且能够使用芳烃含量不高的油，可以缓解原料油短缺问题；

② 裂解时产生的氢气可以用做化工生产的原料，或清洁的汽车燃料；

③ 不产生和排放 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 等有害废气，有利于环境保护；

④ 裂解反应产生的尾气量少，从而可以降低炭黑收集系统的投资和运转费用；

⑤ 等离子体的温度高，范围宽，有利于产品炭黑品种的多样化。

然而，等离子体法生成炭黑的氛围和常规方法有较大差异，导致产品质量也有较大差异，因此尚处于研究开发阶段。目前已经制出了比表面积为 $52\sim 90\text{m}^2/\text{g}$ ，DBP 为 $90\sim 250\text{mL}/100\text{g}$ ，表面没有孔隙的炭黑。其橡胶物理机械性能已接近常规橡胶用炭黑。

等离子体法今后有可能发展成为炭黑制造的主要方法。

（五）废轮胎热裂解炭黑

废弃的橡胶制品特别是废轮胎的处理，由于不能在自然条件下降解，废旧制品与日俱增，堆积如山，已成为一大公害，且日趋严重，被人们称之为黑色污染。

利用废轮胎制取再生胶和胶粉是较好的利用途径，但其市场需求有限，因此近年来发展了废轮胎热裂解回收烃油、炭黑、钢丝和可燃气体的方法。

在废轮胎热裂解过程中，轮胎的碎块是在无氧条件下高温热解，通常是在间接加热的回转式裂解炉或者立式裂解釜中进行。轮胎中的橡胶和增量油裂解成各种烃油，经收集、分馏和精制之后，作为燃料或石油化工原料出售。气态的裂解产物，作为燃料用于过程本身。裂解后的固体残渣为钢丝帘线和炭黑，通过磁选除去钢丝后，剩余的残渣经粉碎之后即为“热裂解炭黑”。

通过热裂解可回收约 45% 的烃油、35% 的炭黑、10% 的钢丝和 10% 的可燃性气体。

我国的废轮胎热裂解尚处于发展阶段，原有采用间歇法立式裂解釜的许多装置，生产效率低、能耗高、可燃气体放空及其废水有污染。最近开发成功了万吨级、采用回转式裂解炉、连续进行生产、可燃气体回收利用的装置，已在推广。在开发中的技术改进还有：以整条轮胎取代碎块为裂解原料，节省破碎设备；在裂解反应器中加入保护气体和催化剂，以降低裂解温度，提高烃油的收率；采用耙式裂解反应器提高裂解效率等。

这种热裂解炭黑，含有胶料中已有的炭黑、白炭黑和其他金属氧化物，以及在废轮胎热裂解过程中产生的焦状物质，其灰分含量常为 8%~10%，并含有许多较粗的残渣。这类产品大都很难造

粒。它们的补强性能低于或近于 N300 系列炭黑，由于它们是 N600 和 N700 炭黑与 N100 和 N200 炭黑的混合物，显然不适合用作胎面胶的补强填料。但是它们可以在相对要求不高的制品以及轮胎的次要部位中应用。

二、油炉法炭黑的生产工艺和设备

(一) 工艺流程

典型的万吨级新工艺油炉法炭黑装置的工艺流程见图 2-7。

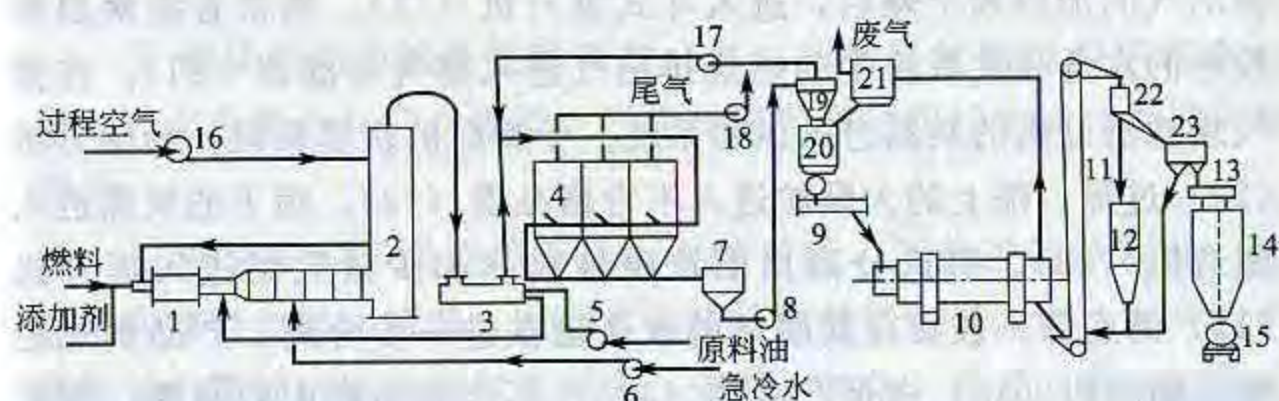


图 2-7 新工艺油炉法炭黑生产工艺流程

1—反应炉；2—空气预热器；3—原料油预热器；4—主袋滤器；5—原料油泵；

6—急冷水泵；7—微米粉碎机；8—风送风机；9—湿法造粒机；10—干燥机；

11—斗式提升机；12—不合格品罐；13—螺旋输送机；14—产品罐；

15—槽车；16—主供风机；17—回流风机；18—尾气风机；

19—收集旋风分离器；20—粉状炭黑贮罐；21—排气

袋滤器；22—筛分机；23—磁选机

炭黑生产用燃料、添加剂和经空气预热器（2）预热过的过程空气一起进入反应炉（1）的燃烧段燃烧，产生高温燃烧气流（火焰）。高温燃烧气流进入反应炉的混合段（喉管），剪切、气化由原料油泵（5）经原料油预热器（3）预热后送至混合段、经过油喷嘴注入的原料油。气化的原料油 and 高温气流混合后，进入反应炉的反应段，裂解生成炭黑。从原料油注入点后的可调整距离处，喷入由急冷水泵（6）送来的急冷水，终止炭黑的生成，并冷却炭黑烟气。在换热设备（2）、（3）进一步冷却后，炭黑烟气进入主袋滤器（4）。在主袋滤器过滤分离炭黑后的净化尾气，一部分送干燥机尾气燃烧炉燃烧，产生的燃烧排出气作干燥机（10）干燥湿法炭黑的

热源，其余的尾气送尾气锅炉作为燃料燃烧，以处理尾气中的有害气体并回收利用尾气的热能。由主袋滤器分离出来的炭黑，进入风送系统，经微米粉碎机（7），由风送风机（8）送至收集旋风分离器（19）。在收集旋风分离器分离炭黑后的风送气体，由回流风机（17）送回主袋滤器。分离的炭黑进入粉状炭黑贮罐（20），再进入湿法造粒机（9），与造粒水混合、润湿、造粒后，进入干燥机（10）。湿的炭黑颗粒在干燥机内受到来自干燥机尾气燃烧炉的燃烧排出气的加热和干燥后，进入斗式提升机（11）。携带着湿炭黑颗粒中的水分和炭黑粉尘的燃烧排出气进入排气袋滤器（21）。在排气袋滤器分离的炭黑进入风送系统。干燥后的炭黑颗粒，经筛分机（22）过筛，筛上的大颗粒进入不合格品罐（12），筛下的炭黑进入磁选机（23）。磁选分离出的铁磁性物质和少量炭黑进入提升机（11）的底部，被装在其底部的永久磁铁进一步分离。产品炭黑经螺旋输送机（13）送至产品罐（14）。不合格品罐中的炭黑，细水长流地由再处理风机送至再处理袋滤器（图中未示），分离的炭黑再进入生产系统。产品罐中的炭黑，由包装机（图中未示）装袋，或用汽车槽车散装后，发运给用户。

不同炭黑厂商，或同一厂商的不同装置的工艺流程会有些变化。

（二）主要设备或工序

1. 炭黑反应炉

油炉法炭黑装置的核心部分是反应炉，早期使用的反应炉结构比较简单，通常是钢制外壳内衬耐火材料的圆筒形结构。通过反应炉上游端的喷燃器，进入空气和喷入原料油，在反应炉中，一部分原料油和空气燃烧产生热能，使另一部分原料油裂解生成炭黑。这种炉型原料油的雾化状况和热能利用不够好，工艺调节手段较少，因此能够生产的品种较少，原料油的消耗较高。

从20世纪70年代开始，开发和应用了新工艺炭黑反应炉。

新工艺炭黑反应炉可分为燃烧段、喉管段、反应段、急冷段、停留段5个具有不同功能的区段（图2-8）。



图 2-8 新工艺炭黑反应炉分段示意

① 燃烧段的功能是使燃料油（气）和预热过的过程空气在此段内，充分混合并完全燃烧，形成高温和高动能的燃烧气流进入喉管段。

② 喉管段位于燃烧段下游。在喉管段，预热过的原料油，通过轴向或径向雾化喷嘴，喷到高温高动能的燃烧气流中，在气流中原料油的雾滴被迅速和气流混合、分散、气化，并开始裂解脱氢生成核心。

由于在喉管段生成的核心浓度很高，会使产品炭黑的结构偏高，因此在燃烧段的上游端喷入添加剂以降低产品炭黑的结构。

③ 反应段位于喉管段的下游。在反应段，继续并基本完成炭黑的核心生成、增长和聚集体的生成、增长。

反应段的气流温度决定了产品炭黑的粒径大小，反应气流温度较高时，原料烃裂解速度较快，生成的核心较多，粒径较小，反之亦然。

④ 急冷段位于反应段的下游。在急冷段，喷入急冷水，以迅速降低烟气温度，终止反应。

⑤ 停留段位于急冷段的下游。烟气在此段停留一段时间，使喷入烟气中的急冷水能充分气化。

炭黑反应炉燃烧段和喉管段接触高温气流的一层，通常使用高纯刚玉和铬刚玉质耐火材料。但是工作温度一般只能达到 1900°C 。为此也有采用带有冷却设施的全金属结构燃烧段和喉管段，工作温度可以达到 2100°C 甚至更高。

2. 空气预热器和油预热器

空气预热器为列管式换热器，通过列管管壁，将来自反应炉的烟气热能，传输给过程空气。预热空气可以强化燃烧过程，降低燃料油消耗，提高反应炉的总体热效率，也就是炭黑的收率。同时，还降低了急冷水量，从而降低了进入袋滤器的烟气量，提高了尾气热值。过去普遍采用 650°C 的空气预热器，近几年已在推广应用 800°C 或 900°C 的空气预热器。

原料油预热器位于空气预热器下游，也是利用烟气热能的换热设备。

原料油预热器的作用是：降低原料油的黏度，改善原料油的雾化，使其气化和裂解能更好地进行。原料油预热的温度，视油品质量而定，通常为 $150\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。

3. 袋滤器

在炭黑装置中需要使用三种作用不同的袋滤器：

- ① 主袋滤器，从反应炉流出的烟气中收集炭黑；
- ② 排气袋滤器，从干燥机转鼓排出气体中收集炭黑；
- ③ 再处理袋滤器，收集来自再处理系统、吸尘系统的炭黑。

袋滤器必须有很高的收集效率，这不仅是因为收集到的炭黑是产品，更主要的是因为环境保护的要求。如果随尾气逸出的炭黑过多，将严重污染环境。为此，必须精心设计袋滤器，选用优质的滤袋，并正确进行操作，才能得到高收集效率。为使放空尾气含炭黑量达到标准，收集效率必须达到 99.96% 以上。

炭黑装置的袋滤器，通常使用以硅油、石墨和聚四氟乙烯进行表面处理的玻纤滤袋，正在推广应用聚四氟乙烯覆膜滤袋。

4. 风送系统和微米粉碎机

气力输送或简称风送。由袋滤器收集的炭黑，经出料斗下的气密阀，进入风送管道，通过微米粉碎机，输送到湿法造粒机上的粉状炭黑贮罐。

微米粉碎机是一种高速冲击锤式粉碎机，其作用是粉碎在炭黑气流中，可能存在的、块状炭黑或焦粒，使产品中的 $45\mu\text{m}$ 筛余物

符合质量标准要求。

5. 湿法造粒和干燥

为了便于输送和混炼，减少对作业环境的污染，橡胶用炭黑必须进行造粒。炭黑的造粒方法有干法造粒和湿法造粒两种。

干法造粒是将炭黑连续通过一个卧式旋转圆筒，使粉状炭黑在缓慢移动过程中，逐步排出吸附的气体，并因其物理附聚力的作用附聚成为球状颗粒。干法造粒设备简单，造粒成本低，耗能少，容易分散，适用于非橡胶用炭黑。但造出的粒子强度低，细粉含量高，在散装输送中，粒子易破坏，易堵塞橡胶厂内的炭黑气力输送管道，并容易飞扬和造成污染。

湿法造粒是将炭黑同加有少量黏结剂的造粒水混合，在湿法造粒机中搅拌成粒后，再进入回转干燥机除去水分，成为粒状炭黑产品。这种方法造出的粒子强度高，细粉含量少，可散装运输，能消除炭黑在运输和使用过程中的污染，便于产品贮运和使用过程的机械化和密闭化，适用于大量使用炭黑的橡胶厂。湿法造粒方法，设备较多，能耗较高，只有在万吨级炭黑装置上采用，才是比较经济的。

6. 产品贮存和包装

造粒和干燥后的炭黑，经筛分机、磁选机后提升到产品贮罐，然后进行包装。炭黑产品包装发货的形式有：每袋 20~25kg 的纸袋或塑料袋包装，500~1000kg 的大袋包装，以及采用汽车或者铁路槽车散装运送等方式，取决于用户的需求。如果用量较少，宜采用 20~25kg 袋装方式。如果用量较大，而且拥有相应的贮存和输送设备，宜采用大袋包装或槽车运送方式，既清洁又可节省包装运输费用。

（三）影响炭黑产品质量的主要因素

1. 原料油

炭黑工业常用的原料油有催化裂化澄清油、乙烯焦油和煤焦油的馏出油等芳烃含量高的重质油料。我国的催化裂化澄清油，因芳烃含量较低、价格较高而未被采用。国内炭黑厂家目前主要使用乙

烯焦油、蒽油和未经分馏的煤焦油。

炭黑生产对原料油的要求如下。

① 密度在 $1.05 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ 之间。当油品的密度较高时，其碳含量、芳烃含量和相关指数均较高，有利于提高炭黑产品的质量和收率，但密度过高时，油品的沥青质含量和黏度将过高，会影响原料油的雾化，并容易结焦，而影响产品质量。

② 沥青质是分子量很大的多环芳烃，在反应炉中容易结焦，故其含量宜较少。不同油品的沥青质含量不同，蒽油的含量小于 10%，乙烯焦油的含量约 20% ~ 30%，煤焦油的含量为 35% ~ 60%。

③ 水分低于 0.5%。含量过高时，将影响生产工艺的稳定，从而影响产品质量，并降低炭黑收率。

④ 灰分低于 0.05%。含量高时，将使产品的灰分含量偏高。

⑤ 硫含量低于 0.5%。原料油中的硫约有 30% ~ 50% 转化到产品炭黑中，其余则以 SO_2 的形式存在于尾气燃烧后产生的废气中。因此，硫含量高时，对产品质量和环境均有不利影响。国产原料油的硫含量一般低于 0.5%，国外催化裂化澄清油的硫含量较高，原来的规格是 2% 以下，现在已经在使用 4% 以下的油品。

⑥ 碱金属含量。原料油中碱金属的存在，将影响产品炭黑的结构，在生产高结构炭黑品种时，钠含量应低于 20×10^{-6} ，钾含量应低于 2×10^{-6} 。

2. 生产工艺条件

① 燃烧气流的温度和流速。取决于进入反应炉燃烧段的燃料油（气）和空气的流量及其预热温度。燃烧气流的温度越高，流速越快，原料油的气化和裂解越快，生成的炭黑粒径越小，分布也越均匀，对产品质量和收率都有利，但受到反应炉用耐火材料和系统动力消耗的限制，燃烧气流的温度最高为 2100°C ，喉管的工况流速为 $300 \sim 500 \text{ m/s}$ 。

② 原料油的雾化和气化。原料油的雾化状况取决于入炉原料油的温度、压力和黏度，油喷嘴的结构和雾化载体的性质、流量、

压力和温度，燃烧气流的温度和流速，以及原料油喷入反应炉内的位置等。原料油雾化和气化状态良好时，产品炭黑的粒径和聚集体分布均匀，质量好。原料油雾化和气化状态不好时，不仅产品炭黑的粒径和聚集体分布不均匀，而且会在反应炉内结焦，影响系统正常运转，导致产品质量波动，并使产品中有焦粒、筛余物超标。

③ 反应温度和停留时间。在原料油雾化和气化以后，裂解反应温度越高，停留时间越短，生成的产品炭黑粒径和聚集体越小，分布越均匀。因此，在生产粒径较小的硬质炭黑品种时，反应温度较高，停留时间较短。反之，在生产粒径较大的软质炭黑品种时，反应温度较低，停留时间较长。控制反应温度的方法是：在将入炉空气量和燃料油量控制为一定时，增加原料油量可以降低反应温度，产品炭黑的粒径增大，表面积减小，吸碘值降低。反之，减少原料油量，吸碘值升高。控制停留时间的方法：一是控制进入反应炉内的物料总量，总量多时，则停留时间短；二是调节急冷水喷入反应炉内的位置，喷入位置距离原料油喷入反应炉内的位置越近，则停留时间短。

④ 添加剂及其加入量。炭黑的结构高低，取决于反应炉内生成炭黑晶核的浓度和碰撞的速度，晶核浓度和碰撞的速度越大，晶核碰撞并生成复杂聚集体的机会就越多，炭黑的结构就越高。在反应炉的结构和处理量确定以后，调节产品炭黑结构的方法主要是增减添加剂溶液的流量。添加剂一般采用 K_2CO_3 ，带正电的钾离子附着在晶核上，可使晶核带有正电荷而互相排斥，使生成的炭黑结构降低。

⑤ 生产工艺的稳定。为了保证橡胶制品质量的一致性，要求同一或不同批次的炭黑产品质量均匀和稳定。因此大型炭黑生产装置已经普遍采用计算机对生产工艺进行自动控制，以保证炭黑生产工艺和产品质量的稳定。

3. 造粒和干燥

① 在湿法造粒过程中，造粒机的转速较快，或造粒时间较长，则炭黑的二次结构将降低，DBP 和 CDBP 的差值将较大。

② 在造粒水中，添加粘接剂较多时，单个炭黑粒子强度将增大，细粉含量将降低，但是较难分散。反之单个炭黑粒子强度将降低，细粉含量将增多，但是较易分散。

③ 干燥温度较高，停留时间较长时，炭黑表面氧化程度增加，吸碘值将提高。干燥温度较低，停留时间不足时，产品的水分将偏高。

第二节 炭黑的性质

一、微观结构和形态

(一) 碳及其晶体结构

自然界中，由碳组成的固态物质可以分为晶体和无定形体两类。木炭、煤和骨炭（均含有一些杂质）属于无定形炭。这些物质内部的碳原子排列不规则，所以没有一定的结晶外形。碳的晶体有金刚石、石墨及1985年发现的富勒烯（Fullerenes），亦称球烯。

金刚石的晶体结构见图2-9(a)。金刚石的碳原子呈交错整齐排列的立方体结构，属立方晶系，每个碳原子都以等键长（0.154nm）的共价键与另外4个碳原子相连接，构成一个正四面体。由于金刚石晶格中碳原子这样有规则的排列，所以成为最硬的物质。

石墨中碳原子的排列与金刚石不同，如图2-9(b)所示。石墨在晶体学分类上属于六方晶系，理想的石墨是由许多叠合的层面所

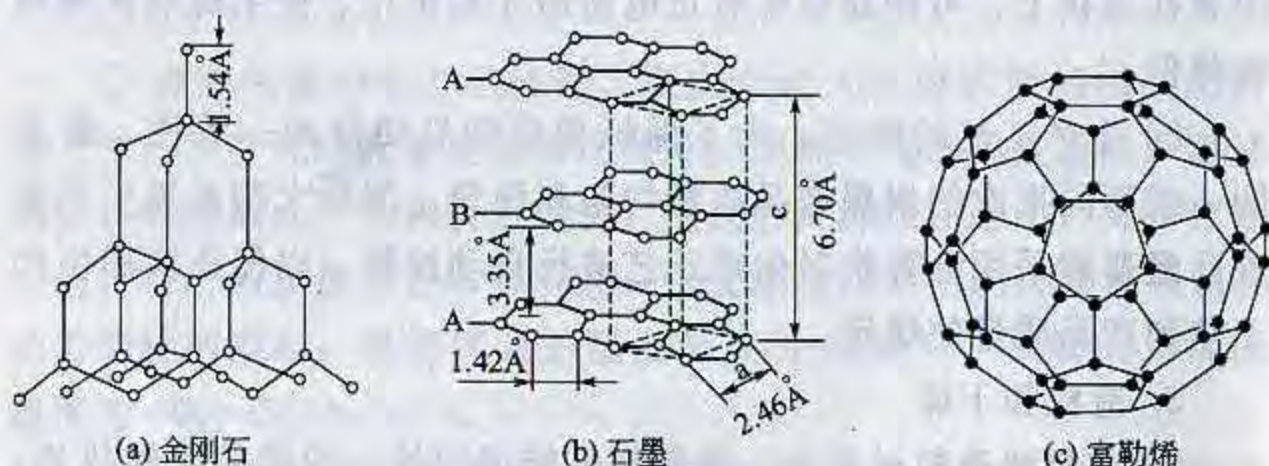


图2-9 金刚石、石墨和富勒烯的晶格结构

组成，每一层碳原子分布在正六角形平面的顶角上，三个相邻的碳原子以共价键连接，成为一个二维的平面网，称为基面。叠在一起的相邻基面互相错开，即每层基面的每个碳原子刚好处在下一层碳原子六角网络的中央，每隔一层碳原子的位置相同，成为 AB-ABAB……的三维排列。每层之间的结合力很小，很容易滑动，因此石墨的硬度很小。石墨的层间距为 0.335nm，基面上的原子间距为 0.142nm。

富勒烯是碳的第三类同素异形体，其中 C_{60} 是最早发现和获得的富勒烯晶体，它含有 60 个碳原子，是由 12 个五元环和 20 个六元环构成的笼形多面体。因其外形酷似足球，所以称它为足球烯。除 C_{60} 之外，现已发现 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{80} 、 C_{120} ……以及小分子 C_{44} 、 C_{50} 等多种富勒烯。

C_{60} 的晶体结构可以看作一个直径为 1.000nm 的圆球进行立方最密堆积。从球心到每个碳原子中心的平均距离为 0.350nm，即碳原子围成直径为 0.700nm 的球形骨架。圆球中心有一直径为 0.360nm 的空腔，它可容纳其他原子， C_{60} 的晶体结构见图 2-9(c)。

碳的三种晶态同素异形体的比较见表 2-1。

表 2-1 碳的三种晶态同素异形体的比较

结构和性质	金 刚 石	石 墨	富勒烯 ^①
碳原子成键的几何形式	四面体形	平面三角形	球面形
碳原子的杂化轨道	sp^3	sp^2	$\sigma: s^{0.305} p^{0.695}$ $\pi: s^{0.088} p^{0.912}$
原子连接形式	无限三维骨架	无限二维平面层	球形有限分子
C—C—C 键角	$109^{\circ}28'$	120°	116° (平均)
C—C 键长/nm	0.1544	0.1418	139.1(6/6) 145.5(6/5)
密度/(g/cm ³)	3.514	2.266	1.678

① 按球烯 C_{60} 计。

(二) 炭黑的微观结构

对炭黑的微观结构人们做了大量研究工作，并随着科学研究和仪器的进步，对炭黑微观结构的认识也越来越明确。早期人们使用 X 射线衍射方法研究炭黑粒子内部结构，提出炭黑是由微小的平行排列的石墨层构成的。石墨层内碳原子也位于对称的六角形平面上，构成二维有序的层平面（基面）的网状排列。以后的研究发展了 X 射线衍射理论，并详细研究了不同的炭黑，结果表明炭黑微晶的层平面中六角形排列的原子间距为 0.142nm ，与石墨相同，但平行层间距通常在 $0.350\sim 0.365\text{nm}$ 范围，比石墨对应的层间距 0.335nm 要大。这些层平面依炭黑品种的不同而异。层平面大致是平行等距的，但也存在随机取向、扭曲和某一层插在两层之间的无序堆积状态，或通常所说的“乱层排列”。X 射线衍射数据可用来估算微晶尺寸。对典型的炭黑而言，微晶的平均直径 L_a 约为 1.7nm ，平均高度 L_c 为 1.5nm 。这相当于每个微晶平均有 4 个层平面，含有大约 375 个碳原子。

用电子显微镜研究炭黑的微观结构，改变了早期人们普遍接受的炭黑微观结构概念，使用暗场透射式电子显微镜比较热裂法炭黑和其他大粒子炭黑的结晶取向，否定了微晶随机堆砌的说法。但当时由于受电子显微镜分辨能力的限制，难于对其他粒子较小炭黑得出确切结论。

另外，用透射式电子显微镜研究氧化炭黑，发现氧渗入到炭黑粒子内部，将中心部分的碳完全氧化掉的现象，留下未被破坏的外壳，称为“空壳”或“胶囊”结构。表明炭黑粒子外部的结晶比较有序，而粒子内部的有序性较差，容易被氧化。

炭黑微观结构研究的重大进展是高分辨率相衬电子显微术的采用。这种显微技术使用的电子显微镜的分辨能力优于 0.5nm ，可在电子显微镜的荧光屏上直接观察炭黑粒子内部结构细节。图 2-10 为加热 2700°C 的 N220 炭黑样品 (a) 和未处理样品 (b) 的相衬电子显微镜照片。该样品通过 X 射线衍射测量的 $d(002)$ 为 0.344nm ，图像中每一亮线到另一亮线（或一暗线到另一暗线）为



图 2-10 一种 N220 炭黑的高分辨率相衬电子显微镜照片

一石墨层，可清晰地看到外壳边缘围绕着无规则分布于粒子中的不同中心弯曲取向。并且，明显地看到由于炭黑石墨化，表面逐渐形成多面体结构。

1968 年赫斯和班思以及哈林和赫克曼用相衬电子显微镜研究了未处理的炭黑，这些炭黑包括油炉法、槽法、乙炔法和热裂法生产的炭黑。所有商品炭黑的相衬电子显微镜图像都清晰地表明，炭黑中石墨层围绕一个或几个中心形成连续的同心取向网络，见图 2-11。



图 2-11 同心取向微观结构模型

在不考虑粒径和结构的情况下，通过相衬电子显微镜测量得出，炭黑 N220~N990 的层间距 $d(002)$ 约为 0.35~0.41nm，分布较宽。其中炉法炭黑的层间距为 0.383~0.392nm，较 X 射线衍射测量的层间距 0.350~0.365nm 为大，且分布较宽。一般来说，炭黑 N990 和乙炔炭黑的层间距均值分别为 0.363nm 和 0.355nm，均比炉法炭黑和槽法炭黑小。用 X 射线衍射测量的 $d(002)$ 只是平直部分的 $d(002)$ ，而相衬电子显微镜测量的 $d(002)$ 包括了弯曲部分的 $d(002)$ 。因此，用相衬电子显微镜测量的 $d(002)$ 比用 X 射线衍射测量的更为准确。

近年来，分辨率更高的扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 用于炭黑表面微观结构的研究，对深入探讨炭黑对橡胶的补强机理十分有利。

Donnet 等人使用具有 STM 和 AFM 双重功能的扫描探针电子显微镜 (SPM) 观察发现，炭黑粒子表面具有许多局部性的晶体结构，呈凹凸不平的台阶 (高度为 2~3nm，宽度为 3~5nm) 形貌，见图 2-12。分析得出，炭黑粒子表面的纳米级凹凸台阶对于炭黑的体积效应或炭黑与聚合物间的相互作用影响很大，聚合物分子链吸附在炭黑粒子表面的模型见图 2-13。

Goritz 等人对炭黑粒子表面的 AFM 图像及炭黑对橡胶补强性能进行系统研究后得出，炭黑表面由叠置的石墨晶体构成，石墨晶



图 2-12 炭黑 N110 和 N762 粒子的表面微晶体模型



图 2-13 聚合物分子链吸附在炭黑粒子表面的模型

体呈不规则的倾斜排列，炭黑 N110 和 N762 粒子的表面晶体结构见图 2-12。从图可以看出，补强性能好的炭黑 N110 的粒子表面晶体较小，且倾斜角度较大，这种晶体作为聚合物分子链的吸附点吸附力更大，能更好地有效阻碍聚合物分子链滑动。

Donnet 通过计算机图像分析程序（Vislog 4, Noasis）对 STM 图像进行数理统计处理，提出了用原子尺度度量炭黑粒子表面 STM 图像的两个参数，即表面结晶度和表面粗糙度。图 2-14 示出了炭黑粒子的 STM 原始图像及其用图像分析程序分析后处理的图像。图中，亮区为结晶区，暗区为无定形区。炭黑粒子表面的结晶度可通过复制图像中的亮区和暗区数量计算得出。表面粗糙度为粒子表面平均局部最高点与平均局部最低点之差，它与表面结晶度密切相关。这种用原子尺寸度量炭黑表面结晶度和粗糙度，对深入研究炭黑粒子表面性能，探讨炭黑与橡胶间的界面作用有重要意义。

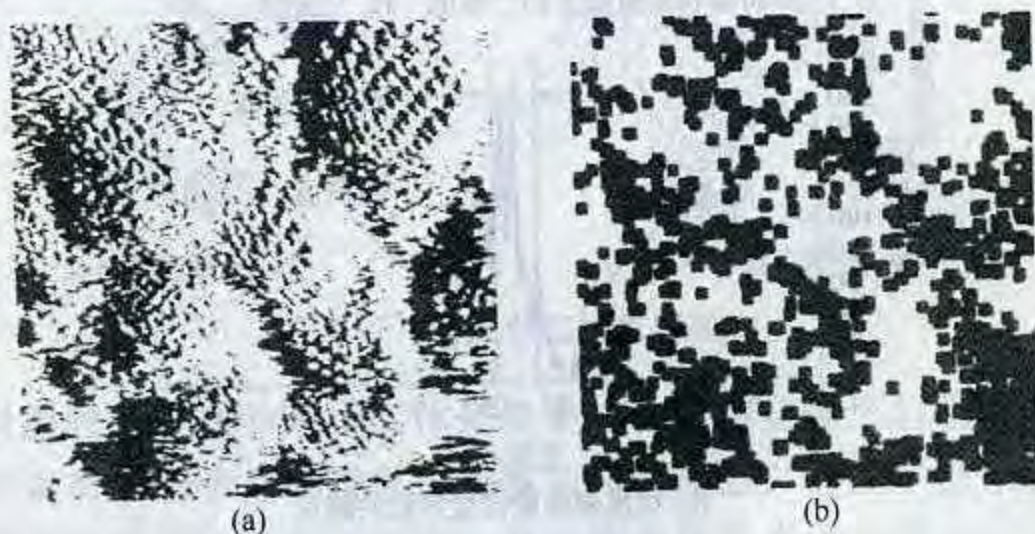


图 2-14 炭黑粒子的 STM 原始图像 (a) 及图像分析程序分析之后图像 (b)

T. K. Wang 和 Donnet 等人用扫描隧道显微镜拍摄了粒子表面纳米尺度的三维图像（见图 2-15），并用数学方法进行分析，得到了炭黑表面粗糙度的一些结果。以图像剖面的“峰值”和“谷值”数据的平均差表示表面粗糙度，见图 2-16。

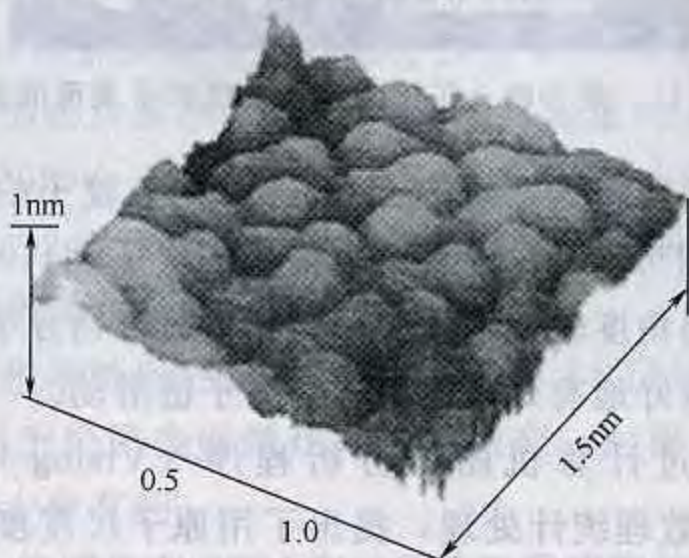
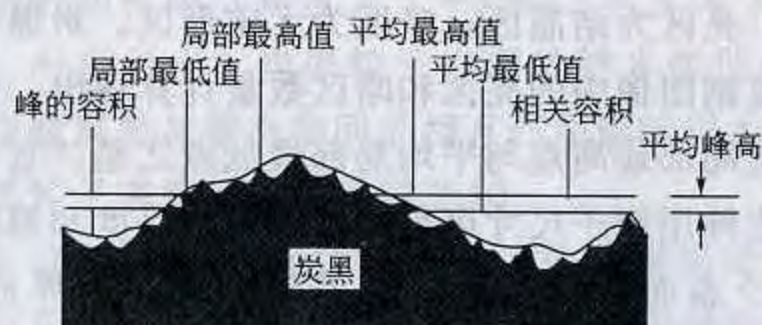
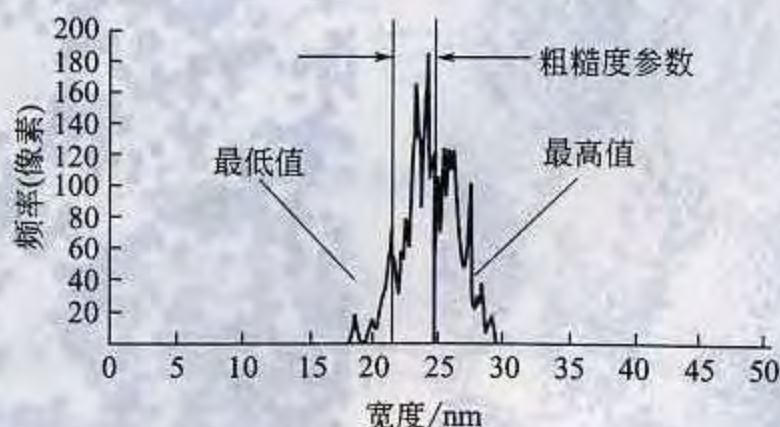


图 2-15 炭黑表面的扫描隧道显微镜（STM）三维图像



(a) 炭黑表面粗糙度的“峰值”和“谷值”



(b) 炭黑表面粗糙度参数的确定

图 2-16 表面粗糙度的“峰值”和“谷值”

二、炭黑形态与聚集体

(一) 一般概念

过去人们常以“粒径”和“结构”描述炭黑的形态，认为炭黑是由球形或近球形粒子单个的或几个聚结成链枝状聚集体组成的，如图 2-17(a) 所示。

高分辨率电子显微镜问世之后，人们可以清晰地看到炭黑粒子内部的精细结构，从而建立了炭黑形态的新概念。新形态概念认为只有热裂炭黑呈单个球形或椭球形粒子存在，石墨层面围绕一个核心分布，其余炭黑则是由层平面围绕多个生长核心分布，各层常常是弯曲的、连续的。也可以看到一层挤在某两层之间的情形，而较外层则连续地围绕聚集体内所有核心分布，形成完整的聚集体，称为准石墨单元（简称单元）。过去称之为原生“粒子”的则定义为旋转石墨层取向区域（简称区域），图 2-17(b) 为炭黑新形态概念模型。



图 2-17 炭黑形态的新旧概念

炭黑独立存在的最小实体是聚集体，而不是球形粒子，所以也可以说炭黑形态学主要研究炭黑聚集体的形态。另外，由于聚集体是炭黑可单独存在的最小实体，并以聚集体的形式存在于所应用的体系中，所以它的形态特性直接影响炭黑的应用性能。

一些学者对炭黑形态的研究做了大量工作，提出了不同的炭黑聚集体模型，力图客观、确切地表征聚集体的形态特征。比较典型的聚集体形态模型有梅达利（Medalia）椭球模型、赫斯（Hess）形态概念模型和 D_e 、 D_a 、 D_{st} “三球”模型。

（二）几种形态模型

1. 梅达利（Medalia）椭球模型

梅达利（Medalia）椭球模型是将不同形状的聚集体均看成椭球。对电子显微镜图像手工摹图或用计算机进行统计分析，测量炭黑聚集体几个主要形态参数：二维投影面积、不等轴度、轮廓比、聚集体中平均粒径 d 和每个聚集体中粒子数 N_p 等，见图 2-18。

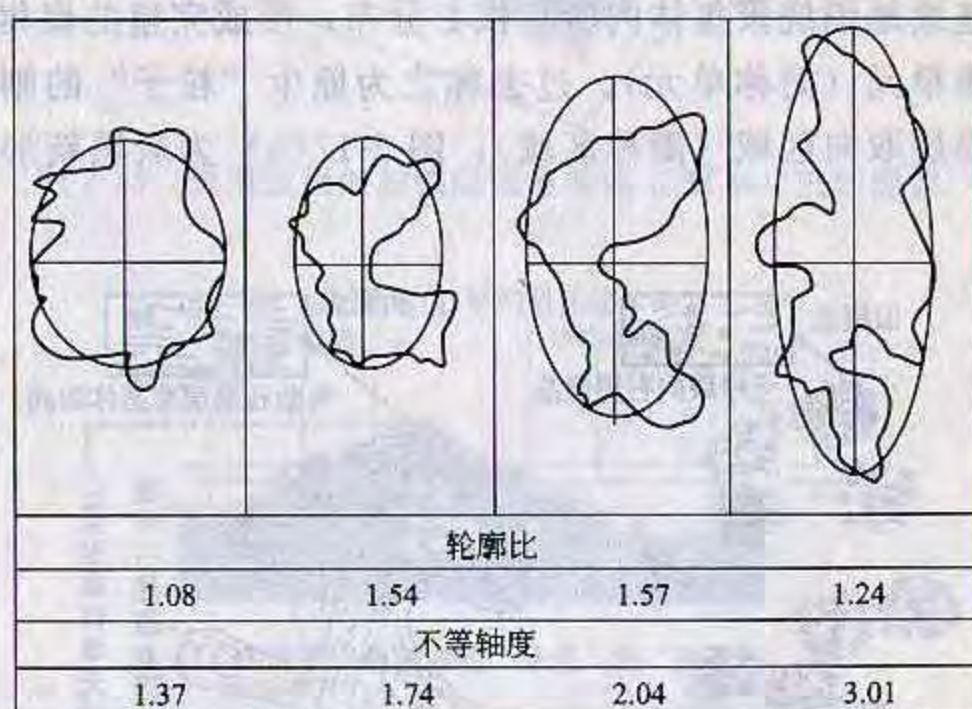


图 2-18 聚集体的轮廓比与不等轴度

投影面积： A

不等轴度： $Q = K_A / K_B$

轮廓比： $B = \text{投影面积} / \text{椭球面积} = \frac{4\pi K_A}{K_B / A}$

结构因素： $I = QB - 1$

式中， K_A 、 K_B 分别为围绕等值椭球中心主轴回转的长半径和短半径。

梅达利认为, 炭黑形态的最主要特征是平均粒径 d 和每个聚集集体中的粒子数目 N_p , 它相当于通常的粒径和结构。

梅达利用比图法把炭黑聚集体的形态分成球形、椭球形和纤维形三大类和八小类, 见图 2-19。各种炭黑的各类聚集集体分布频率见表 2-2。

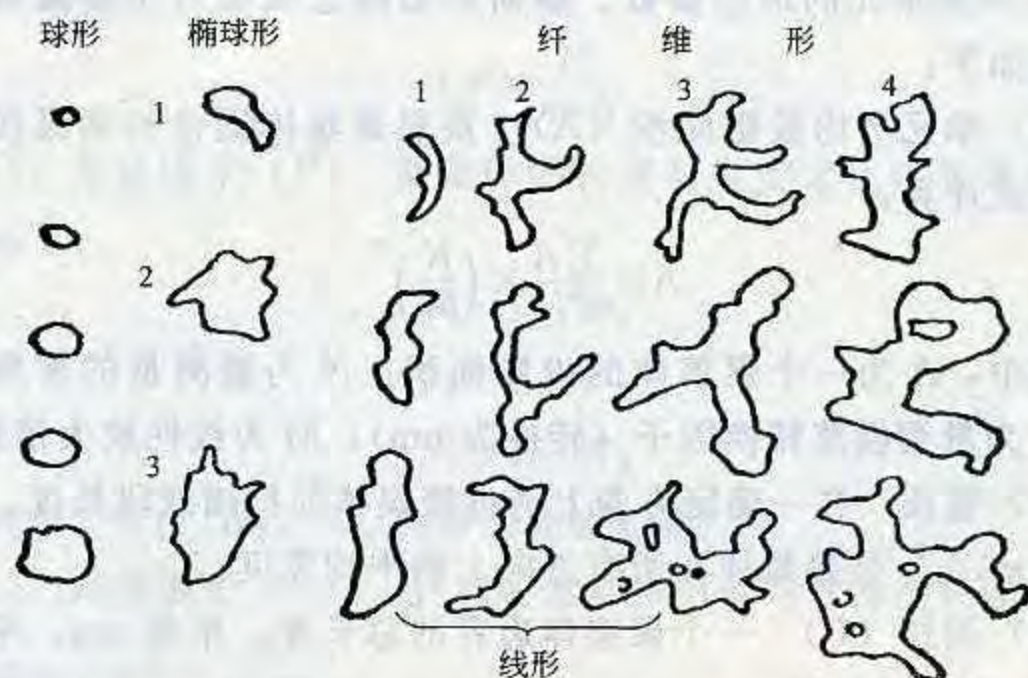


图 2-19 炭黑聚集体的形态分类

表 2-2 五种炭黑各类聚集体的分布频率

炭黑品种	球 形	椭 球 形			纤 维 形			
		1	2	3	1	2	3	4
N347	1.4	1.6	14.2	11.3	5.5	33.4	12.8	19.8
N330	8.6	5.8	23.4	8.4	5.3	26.5	7.5	14.5
N327	15.4	7.5	40.7	11.1	8.2	14.5	0.7	1.9
N472	2.5	1.5	15.1	3.4	30.7	21.2	4.9	19.7
N990	85.5	10.3	3.8	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0

梅达利用炭黑聚集体的形态参数算出的空隙容积与用吸油值法所测定的 DBP 吸收值是非常一致的, 而炭黑的空隙容积, 即结构性与未硫化胶料的压出性能有良好的相关性。

2. 赫斯形态概念模型

赫斯主张真实地测量炭黑聚集体的区域和单元。采用 Quantimet 自动图像分析仪测量炭黑的形态参数，它可与电子显微镜联机直接扫描聚集体图像。该法已列入 ASTM 标准 (ASTM D 3849)。使用 QTM720 自动图像分析仪系统，可在 15 min 内测定 500~1000 个炭黑单元的形态参数。赫斯形态概念模型的主要聚集体形态参数如下：

(1) 单元平均投影面积 (A) 炭黑聚集体图像的两维投影面积按下式计算：

$$A = \frac{\sum A}{N} \times \left(\frac{K}{M}\right)^2 \quad (2-1)$$

式中， A 为一个聚集体的投影面积； N 为被测量的聚集体总数； K 为量纲换算转换因子（转换为 nm）； M 为线性放大倍数。

(2) 弦长 在一确定方向上跨过聚集体的扫描线段长度。平均弦长 ($\pi A / \rho$) 是聚集体在所有方向上的平均宽度。

(3) 周长 (P) 一个聚集体边界的总长度，单位 nm。平均周长 (P) 按下式计算：

$$P = \frac{\sum P}{N} \times \frac{K}{M} \quad (2-2)$$

(4) 炭黑的 Feret 直径 在一指定的方向上聚集体的两条相互平行的切线间的距离。平均 Feret 直径 (L) 是在特定增量下多次测量结果的平均值。

(5) 长度 (L_1) 一个聚集体的最长 Feret 直径，其平均值 L_1 计算如下：

$$\overline{L_1} = \frac{\sum L_1}{N} \times \frac{K}{M} \quad (2-3)$$

(6) 宽度 (W) 垂直于聚集体最长投影方向的平均弦长。平均宽度 (W_1) 是指平均弦长 ($\pi A / P$)，即 $W_1 = \pi A / P$ 。

$$\overline{W} = \frac{\sum W_1}{N} \times \frac{K}{M} \quad (2-4)$$

(7) 体积 (V) 指炭黑聚集体的空间大小。可用扫描显微密

度计直接测量 V ，也可以用几何学公式计算几何体积 V_1 ：

$$V_1 = \frac{8A^2}{3P} \quad (2-5)$$

聚集体的无因次形状参数：

(1) 圆度系数 (CF) 两维投影的聚集体面积与圆的偏差量，以下式表示：

$$CF = \frac{P^2}{4\pi A} \quad (2-6)$$

(2) 形状因子 (F) 聚集体的长度与宽度之比，常用的形状因子如下：

$$F_1 = L_1/W_1 \quad (2-7)$$

$$F_2 = L_2/W_2 \quad (2-8)$$

$$F_3 = L_3/W_3 \quad (2-9)$$

式中， W_1 、 W_2 、 W_3 为不同处的宽度。

(3) 球度因子 (SF) 投影的聚集体图像与球体的偏差量，以下式表示： $SF = \frac{P^3}{6\pi^2 V}$ 。

$$\overline{SF} = \frac{\sum (P^3/6\pi^2 V)}{N} \quad (2-10)$$

几种炭黑形态学参数文献值列于表 2-3。

表 2-3 几种炭黑形态学参数文献值

炭黑品种	面积/ m^2	长度/ nm	宽度/ nm	形状因子 F	体积/ $\times 1000nm^3$
SAF-HS	—	151.4	37.6	4.03	259.5
SAF	5943	127.4	35.8	3.56	179.7
ISAF-HS	7620	160.4	40.3	3.98	295.1
ISAF	6760	144.6	40.2	3.60	261.7
HAF-HS	10884	203.5	49.6	4.10	553.0
HAF	8739	158.1	46.7	3.39	375.6
IRB2 [#] (HAF)	8314	172	44.0	3.92	—

3. D_e 、 D_a 、 D_{st} “三球”模型

D_e 、 D_a 、 D_{st} “三球”模型是在假定炭黑聚集体的密度（真密度）是相同的、均匀的基础上，用三种“当量球”模型表示由不同方法测定的球形直径，如图 2-20 所示。

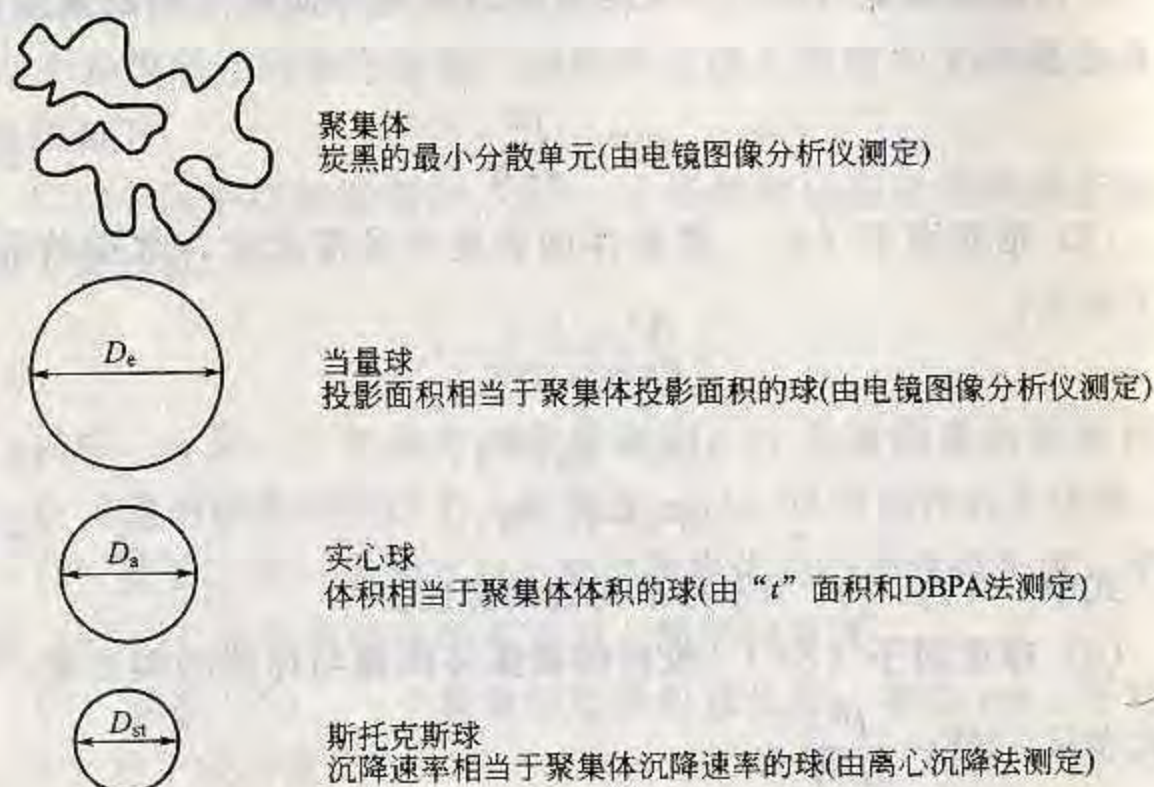


图 2-20 D_e 、 D_a 、 D_{st} “三球”模型

图 2-20 中， D_e 、 D_a 、 D_{st} 分别表示当量球、实心球和斯托克斯球的直径。三种球直径的测量和计算方法不同。同一炭黑用三种方法测定的球形直径不同，其含义也不完全相同。一般来说，由电镜-图像分析仪测定的聚集体投影面积相当的当量球直径 D_e 较大。其次是“ t ”值法测定的“ t ”表面积和 DBPA 法测定结果计算的“实心球”直径 D_a ，它可按式(2-11) 计算：

$$D_a = \frac{2540 + 71 (DBPA)^2}{“t”} \quad (2-11)$$

三种当量球中，直径最小的是斯托克斯球直径 D_{st} 。该种当量球直径 D_{st} 是根据斯托克斯定律和基于离心沉降仪测定的结果。该技术的主要原理是将炭黑分散于一种悬浮液中，在离心力的作用下炭黑沉降。由于聚集体的大小及形状不同，沉降速度亦不相同，

从而,可测定炭黑聚集体大小分布和形态差异。这一技术在 20 世纪 70 年代,对鉴定新工艺炭黑和传统炭黑曾起到重要作用。它也是目前研究和分析炭黑聚集体大小和分布的主要方法之一。

炭黑形态和聚集体的研究和表征方法除上述方法外,近几年也出现了纯数学分析的分数维(fractal)模型。它是基于分数维几何学的原理和方法,将不规则的形体量化为分数维(fractal dimension)函数来表达。目前用于炭黑表征形态的分形参数有表面分数维(surface fractal dimension)、周长分数维(perimeter fractal dimension)和质量分数维(mass fractal dimension)三种。由于这种方法目前实际应用的不多,这里不作介绍。

三、炭黑的基本性质

(一) 粒子大小及其分布

在炭黑形态一节中已经提到炭黑原生粒子,并谈到除热裂法炭黑外,几乎所有炭黑的球形粒子都不是单独存在的,而是在炭黑生成过程中聚融在一起形成的炭黑聚集体的一个区域。聚集体是炭黑单独存在的最小单元。但尽管如此,炭黑粒子大小与分布仍然是炭黑的重要基本性质之一,粒径直接影响炭黑的其他性能和使用性能。炭黑粒径主要是通过电子显微镜法测定的。

1. 电子显微镜法

电镜法是直接观察和测定炭黑粒径的主要方法。通常测定粒子的平均几何直径,简称粒径,以 nm 作单位。测定步骤包括制备试样、成像拍摄、放大倍数校正以及统计计数。电子显微镜测定可以先拍摄照片,然后用粒径分析仪或其他显微测定装置测量照片或底片上粒子直径大小,再统计算术平均粒径,也可以直接与图像分析仪联机使用,在成像时直接测量。由于分布不均,无论采用哪种方法,都需要测量几百个甚至上千个粒子的直径才有代表性。

电子显微镜可以测量以下几个重要参数:

$$\text{平均算术直径 (nm)} \quad d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n} \quad (2-12)$$

$$\text{平均表面直径 (nm)} \quad d_A = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2-13)$$

$$\text{电镜比表面积 (m}^2/\text{g)} \quad S_A = \frac{60000}{d_A \rho} \quad (2-14)$$

式中, ρ 为炭黑的真密度, 通常采用 1.86 g/cm^3 。

图 2-21 为四种炭黑的电子显微镜照片。

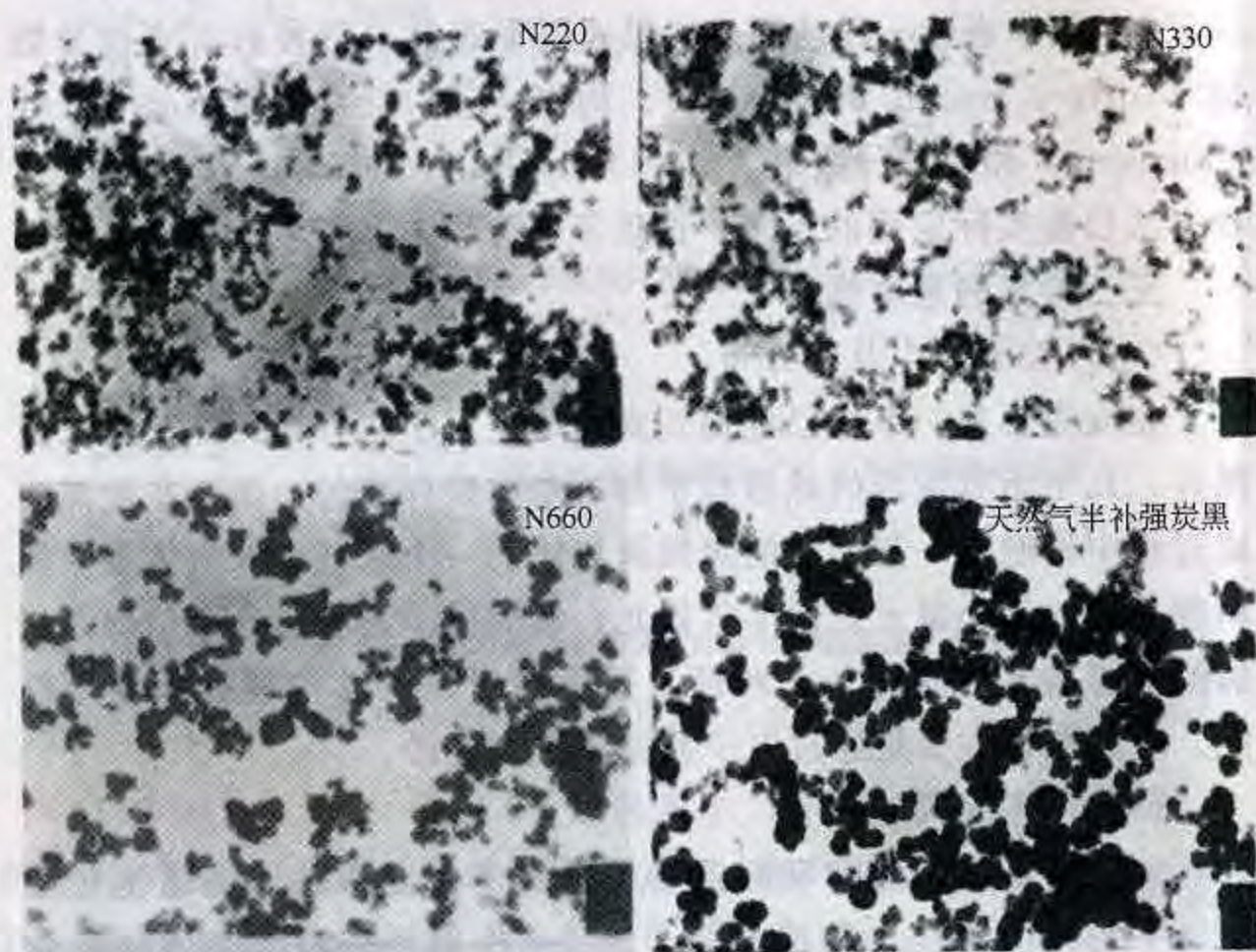


图 2-21 四种炭黑的电子显微镜照片

电子显微镜不仅可以测量炭黑的粒径, 而且还可以测量炭黑的粒径分布曲线, 见图 2-22。

从图 2-22 粒径分布曲线可以看出, 粒径越小的炭黑, 粒径分布范围越窄, 说明粒径较小的炭黑粒子大小较均一。反之粒子较大的炭黑, 粒径分布较宽, 粒子不均一。另外, 也可以看出, 大多数炭黑, 特别是粒径小的炭黑的粒径分布曲线不呈完全对称的正态分布, 而是向着粒径较大方向偏斜, 也就是说峰值的右侧所占的粒子

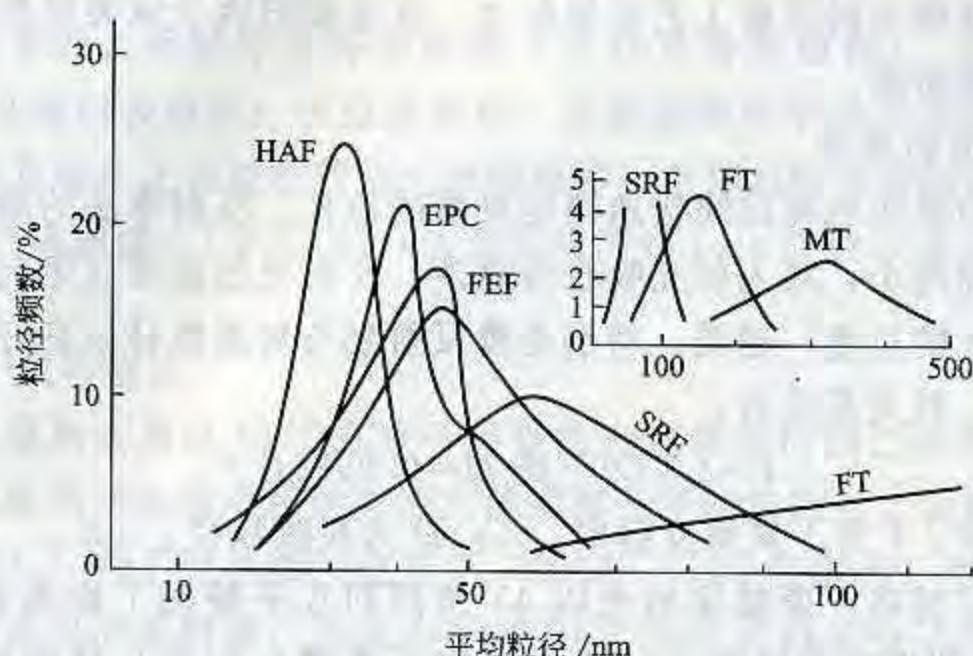


图 2-22 各类炭黑的粒径分布曲线

较多，这种现象称之为“右偏斜”。

炭黑的粒子大小及其分布对其使用性能有较大的影响。如在橡胶应用中，粒子越小，填充橡胶硫化胶的强度如拉伸强度、定伸应力、抗撕裂性能越好，耐磨性能越高，反之上述性能降低。但随着炭黑粒子直径增加，胶料的弹性提高、生热降低。所以，可根据橡胶工业的不同使用要求选用不同品种炭黑。轮胎的胎面胶要求采用粒子较细的炭黑品种，以提高轮胎的耐磨性和抗撕裂性能，延长轮胎的使用寿命和行驶里程。

胎侧、内胎胶料则要用粒子较粗的一些品种炭黑，以适应这些部位胶料的弹性好、屈挠性能好、低生热等要求。在涂料工业和塑料工业中，炭黑是最好的黑色着色剂和导电剂，炭黑粒子越小，黑度越高，导电性能越好。

粒径分布对炭黑在不同使用中产生一定影响。如在橡胶制品中，炭黑的粒子小、分布窄，则胶料的强伸性能和耐磨性能好，新工艺炭黑的特征之一是粒径分布较相同平均粒径的传统炭黑窄。粒径分布窄也有助于着色强度的提高。但是，近年来新开发的低滞后炭黑却与之相反，低滞后炭黑粒子和聚集体直径分布较宽，胶料的滞后性能好、生热低，有效地降低了轮胎的滚动阻力，降低油耗。

而耐磨性却与同类新工艺炭黑相当，这主要归因于该类炭黑的表面活性更高所致。

2. 反射率法

反射率法也可以间接地测定炭黑的粒径。反射率法的原理是炭黑的粒径越小，对入射光吸收得越多，反射光的强度（定向反射和漫反射光的总量）越弱。特别是漫反射光与炭黑粒径呈良好的幂函数关系，其关系式为：

$$I=4.7D^{0.65} \text{ 或 } D=0.0925I^{1.34} \quad (2-15)$$

式中， I 为干炭黑反射率，%； D 为炭黑粒径，nm。

测定时将一束稳定的光以 45° 角照射在平整的干炭黑表面上，在 90° （即平面法线方向，此方向主要是漫反射光）接收反射光，反射率一般采用反射率测定仪进行测定。反射率法测定炭黑粒径简便易行，不需要贵重仪器，可代替电子显微镜间接和方便地测定炭黑的粒径。

（二）比表面积

炭黑的比表面积是指单位质量或单位体积内炭黑粒子表面积的总和，单位为 m^2/g 或 $10^3\text{m}^2/\text{kg}$ 。比表面积与粒径一样是炭黑的基本性能之一，由于其测试方法较方便，已取代粒径成为炭黑分类的依据。对表面光滑的炭黑来说，比表面积与粒径成反比，即粒径越小，比表面积越大，反之亦然。所以，如把炭黑粒子假定为球形，可由粒径的数据计算比表面积。

炭黑的粒子很小，因此炭黑的比表面积是很大的。不同品种的炭黑具有不同的比表面积，在橡胶用炭黑中，粒子最细的超耐磨炭黑 N115 的氮吸附表面积为 $145\text{m}^2/\text{g}$ ，而粒子最大的中热裂炭黑比表面积仅为 $7\text{m}^2/\text{g}$ ，其他各种炭黑也具有相应的比表面积值。橡胶用炭黑粒子表面一般是比较光滑，无孔或少孔的。但粒子较细的中超耐磨炭黑和超耐磨炭黑表面微孔稍多。色素炭黑由于生成条件不同，或经后处理，表面因有一定程度氧化而微孔较多，粒子表面积大于相同粒径的橡胶用炭黑，如高色素炭黑的粒子大小与超耐磨炭黑相当，但其比表面积却在 $150\sim 710\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

炭黑的表面积分为外表面积（或称光滑表面积）、内表面积（或称孔隙内表面积）和总表面积。总表面积等于外表面积和内表面积的总和。比表面积的测定方法很多，常用的有氮吸附法（BET法）、吸碘值法、CTAB法（大分子吸附法）、 t 值法以及电子显微镜法等。

1. 氮吸附法

氮吸附法是以 BET 多分子层吸附理论和导出的二常数方程为基础测定物质比表面积的方法。使用氮分子作吸附质，在液氮温度（ -196°C ）和不同氮蒸气比压下（0.05~0.35 范围内）测定 4~6 点炭黑对氮的吸附量，并且由下述 BET 公式求出单分子层饱和吸附量 V_m ：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2-16)$$

式中， P 为平衡压力； P_0 为在测定温度（ -196°C ）下，被吸附气体（氮）的饱和蒸气压； V 为平衡压力为 P 时被吸附气体的吸附量（以体积计）； V_m 为单分子层饱和吸附量（以体积计）； C 为与吸附热有关的常数。

若以 $P/[V(P_0 - P)]$ 对 P/P_0 作图，则得一直线，其斜率为 $(C-1)/(V_m C)$ ，截距为 $1/(V_m C)$ ，由直线的斜率和截距可求出 V_m 值。比表面积 S 则由下列公式计算：

$$S = \frac{N A V_m}{M_v W} \quad (2-17)$$

式中， N 为阿伏加德罗常数，等于 6.023×10^{23} ； A 为单个吸附分子所占的面积，氮分子截面积为 0.162 nm^2 ； M_v 为 1mol 吸附质的体积（22.4L）； W 为样品质量，g。

式(2-17)可简化为：

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = V_m \times 4.35 \quad (2-18)$$

式中， $V_m = \frac{1}{B+M}$ ， B 为直线截距（ $\pm 10^{-5}$ ）， M 为直线斜率（ $\pm 10^{-5}$ ）；4.35 为 1 cm^3 氮占据的面积，由 $\frac{(6.023 \times 10^{23}) \times (16.2 \times 10^{-20})}{22400}$

计算所得, 6.023×10^{23} 为阿伏加德罗常数, 22400 为 1mol 气体所占的体积 (cm^3) (标准状态下)。

低温氮吸附法有完整的吸附理论, 测定物质的比表面积准确可靠, 特别是近代采用了气相色谱技术, 有精密的仪器, 简化了测定操作, 加快了测定速度, 现已成为炭黑比表面积测定的主要方法, 并列入国际标准和我国炭黑国家标准 (GB 3778)。炭黑的低温氮吸附法有 BET 一点法 (Ni-count-1 一点法)、多点氮吸附测定炭黑总比表面积方法和炭黑外表面积测定的统计吸附层厚度法。后两种方法已列入 ASTM D 6556 标准。

低温氮吸附法使用氮作吸附质, 氮分子直径很小 (0.5nm), 几乎可进入炭黑表面的所有孔隙, 测定的比表面积为包括炭黑外表面积和孔隙内表面积的总比表面积。但是, 也可以在多点氮吸附量的基础上, 用“t”值法的经验公式转化为统计吸附层厚度, 再通过作图求斜率, 计算外比表面积。下面简要介绍 Ni-count-1 一点法和多点氮吸附统计吸附层厚度法的基本原理。

(1) Ni-count-1 一点法 (BET 一点法) 该法为多点氮吸附法的简化方法, 由于在原 ASTM D 3037 标准中, 使用一种专用的 Ni-count-1 氮吸附装置, 所以亦称为 Ni-count-1 法。

按 BET 常数方程式 (2-16), 单分子层饱和吸附量 V_m 可由下式求出:

$$V_m = V(1-x) \left(1 + \frac{1-x}{C^x}\right) \quad (2-19)$$

式中, $x = \frac{P}{P_0}$ 。当 $C \gg 1$ 时, $\frac{1-x}{C^x} \approx 0$, 则式 (2-19) 可变为

$$V_m = V(1-x)。$$

从上式可以看出, 对 BET 常数 C 较大的样品, 炭黑曲线的截距很小, 接近通过原点。所以, 可在一定比压范围内只测定一点比压下的吸附量, 然后在 BET 的 $P/[V(P_0 - P)]$ 与 P/P_0 的坐标中, 将此点直接与坐标原点相连, 则该直线斜率的倒数即为单分子层饱和吸附量 V_m , 再按式 (2-20) 计算 BET 比表

面积:

$$S=V_m \times 4.35 \quad (2-20)$$

(2) 统计吸附层厚度法 (“ t ” 值法) 统计吸附层厚度法亦称为 “ t ” 值法, 目前已广泛用于测定炭黑的外比表面积, ASTM D 6556 列入了该法的计算程序。该法也是以 BET 多分子层吸附理论为基础, 利用氮吸附表面积测定装置在 0.05~0.5 比压 (P/P_0) 范围内测定 5~6 点吸附量, 计算其单分子层吸附量 (V_m), 再根据 “ t ” 值法的经验公式 (2-21) 计算炭黑的统计层厚度 t :

$$t=0.088(P/P_0)+0.645(P/P_0)+0.298 \quad (2-21)$$

式中, 比压 P/P_0 为 ASTM D 6556 标准规定在 0.2~0.5 范围内。

以 t (x 轴) 对 V_a (y 轴) 作图 (V_a-t) 曲线, 求斜率 M 再按下式计算统计吸附层厚度法比表面积 (STSA):

$$\text{STSA}=M \times 15.47 \quad (2-22)$$

统计吸附层厚度法早期由 Smith 等人用于研究测定炭黑的表面积和孔隙分析。他们选用表面性质与大多数炭黑相近的无孔细粒子热裂法炭黑作为基准样品, 并推导统计吸附层厚度 “ t ” 值经验公式, 利用标准 (ASTM D 6556) 规定的比压 (P/P_0) 范围和经验公式计算出的橡胶用炉法炭黑的统计层厚度表面积为炭黑的外表面积。

2. 吸碘值法

吸碘值法为橡胶用炭黑常用的比表面积测定法。单位以每克 (或每千克) 炭黑吸附碘的质量 (mg 或 g) 表示。该法仪器简单、操作方便、快速, 所以常用作炉法炭黑生产质量的控制方法, 方法标准为 GB/T 3780.1 和 ISO 1304、ASTM D 1510。

炭黑对碘分子吸附主要是物理吸附, 吸附等温线为郎格缪尔单分子吸附层类型。在较低的碘浓度范围内, 曲线呈很长的平坦段, 所以可以选用平坦段内一点浓度测定炭黑的吸碘值。根据早期 C. W. Snow 的研究, 如碘液浓度为 0.0473mol/L, 碘化钾与碘之

比为 9.5 : 1 时, 炭黑表面每吸附 1mg 碘刚好相当于 BET 法测定的 1m^2 表面积, 所以可直接用吸碘值表示炭黑的比表面积。碘分子吸附截面积为 0.353nm^2 , 大于氮分子的吸附截面积 0.162nm^2 , 但远小于十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 分子, 可进入炭黑表面较大的孔隙。当测试表面存在微孔的炭黑时, 吸碘值稍低于氮吸附表面积, 而大于 CTAB 表面积的测试值。炭黑表面的含氧复合物和残留的焦油状物质会干扰碘的吸附, 使测定结果偏低, 所以碘值测定法不适用于测定氧化炭黑和接触法炭黑。这些炭黑的表面积一般采用 BET 法测定, 如采用吸碘值法必须先进行脱除挥发分的处理, 对表面含有焦油状物质的炭黑应先用有机溶剂抽提, 再进行吸碘值测定。

3. CTAB 比表面积测定法

CTAB 比表面积测定法亦称表面活性剂法、大分子吸附法。CTAB (十六烷基三甲基溴化胺) 在炭黑表面上吸附等温线属朗格缪尔单分子吸附层类型, 有较长的平坦段。平坦曲线的高度相应于形成单分子吸附层时的吸附量, 所以可选取平坦区内一点的溶液浓度测定炭黑的 CTAB 表面积。

CTAB 分子较大, 分子量为 364.47, 分子截面积为 0.616nm^2 , 在一定浓度范围内又会形成胶束, 以胶束的形式吸附在炭黑表面上。胶束粒很大, 不能进入炭黑表面的孔隙, 因此, 测定的 CTAB 表面积为炭黑的外表面积或称光滑表面积。橡胶烃分子也很大, 不能接近炭黑孔隙内表面, 所以, 对橡胶用炭黑来说, 外表面积相当于橡胶与炭黑的真实界面, 因此 CTAB 表面积和胶料性能有较好的相关性。CTAB 表面积法作为测定炭黑外表面积的重要方法, 已列入国家标准 (GB/T 3780.5) 和国际标准 (ISO 6810、ASTM 3765)。

炭黑的比表面积测定除上述几种气体或液体吸附法外, 也可以通过电子显微镜法测定, 如前面所述。它是在假定炭黑粒子完全为球形时, 通过测得的平均表面直径和炭黑密度计算的比表面积, 见式(2-14)。因为没有考虑炭黑表面的孔隙。电子显微镜法比表面积

也是炭黑外表面积,与 CTAB 法、“ t ”值法所测比表面积较为一致。但是,它包含了炭黑粒子融接部分实际上不存在的表面积,所以除了热裂炭黑(完全为球形粒子,并单独存在)外,其余炭黑品种的电镜比表面积与吸附法所测外表面积都存在一些差异。几种方法测定的炭黑比表面积见表 2-4。

表 2-4 几种方法测定的炭黑比表面积

炭 黑 品 种	电镜法比 表面积/(m^2/g)	CTAB 比表 面积/(m^2/g)	氮吸附比 表面积/(m^2/g)	吸碘值 /(mg/g)
超耐磨炉黑	123	135	148	152
高结构超耐磨炉黑	108	127	146	145
代槽炉黑 S212	99	111	121	97
低结构超耐磨炉黑	99	109	115	118
高定伸中超耐磨炉黑	92	121	122	129
高结构中超耐磨炉黑	108	117	128	131
代槽炉黑 S315	80	93	90	69
低结构高耐磨炉黑	86	85	83	82
高耐磨炉黑	83	81	79	82
高结构高耐磨炉黑	80	83	85	86
低结构快压出炉黑	53	46	45	43
快压出炉黑	56	49	47	44
通用炉黑	42	37	31	—
高结构半补强炉黑	42	31	28	28.5
非污染高定伸半补强炉黑	37	34	32	32

(三) 结构

1. 结构概念

如前所述,炭黑聚集体呈链枝状,形状是非常复杂的。聚集体之间又相互吸引形成更大的附聚体团块,统称为炭黑的结构。“结构”一词,随着炭黑聚集体形态研究和表征的进展,已显得不够确切,但其测试方法简便,并与实际应用和加工性能相关性较好,故

仍将其列为炭黑性能的主要表征方法之一。

炭黑的结构主要取决于聚集体的形状、大小（即聚集体中的粒子数），以及聚集体之间的附聚程度，是传统的炭黑链枝复杂程度或炭黑聚集体不规整性的表征方法。炭黑结构分为一次结构或称原生结构和二次结构，亦称为暂时结构两种。一次结构是指原生聚集体形成的结构，原生结构是比较牢固的，在通常的橡胶混炼加工中不易破坏。所以，一次结构是炭黑在橡胶配合体系中实际存在的结构。二次结构是炭黑聚集体通过范德华力凝聚形成的附聚体。二次结构不牢固，易受压缩、造粒或混炼加工影响而变化。

炭黑聚集体形状复杂，并形成附聚体，所以炭黑中存在大量的空隙，其容积称为空隙容积。炭黑结构越高、其空隙容积越大，反之，低结构炭黑的空隙容积较小。大多数刚收集的粉状炭黑的密度在 $30 \sim 48 \text{ kg/m}^3$ ，此时空隙容积达 $97\% \sim 98\%$ （炭黑的密度按 1860 kg/m^3 计算）。造粒对炭黑起增密作用，如造粒炭黑的密度为 384 kg/m^3 时，其空隙容积为 80% 。

橡胶用炭黑，粒子最大的热裂法炭黑（FT、MT）结构最低，接近于球形粒子堆积密度，空隙容积约为 36% ，其他各类炭黑结构均有高、低之分。高结构炭黑赋予填充硫化胶以较高的定伸应力，较好的耐磨性；而结构较低的炭黑填充的胶料的拉伸强度和扯断伸长率较高。结构对橡胶混炼和分散也有影响，结构高的炭黑混炼动力消耗较高，但较易分散，结构较低的炭黑分散性较差。对涂料、油墨用色素炭黑而言，炭黑结构较低，分散性较好，黑度较高，流动性较好。

炭黑结构的测定有两种方法，即吸油值法和压缩比容法。两种方法都是基于测定炭黑中的空隙容积而表征炭黑结构的高低。

2. 吸油值测定法

传统的吸油值测定使用邻苯二甲酸二丁酯（DBP）。近年来，标准规定可选用石蜡油，两种吸收剂测定结构之间稍有差异，在试验结果中要注明所选用的吸收剂。

吸油值法是基于测定充满炭黑链枝结构的空隙及表面浸润所需

的最低邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的量, 称之为 DBP 吸收值或吸油值 (OAN)。高结构炭黑比低结构炭黑的聚集体具有较发达的链枝结构, 堆积时更松散, 因此具有较高的吸油值, 反之亦然。炭黑的吸油值与比表面积也有一定关系。在相同结构程度的情况下, 比表面积大 (粒子小) 的炭黑具有较高的吸油值, 换言之, 只有在比表面积相同时, 吸油值才能客观反映炭黑的结构性。

测定吸油值可采用手工法或吸油计法 (或称自动滴定法)。手工吸油值测定法是将一定量的炭黑试样放在玻璃板上, 然后用滴定管滴加邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 或石蜡油, 并用玻璃棒不断均匀轻轻调和碾压, 使炭黑试样润湿。继续滴加 DBP, 直至所有炭黑-DBP 混合物滚在玻璃棒上, 而玻璃板上不留油迹时为终点。此时所耗油量除以试样质量即为该炭黑吸油值。手工操作法具有操作简便, 试样量少, 测试结果基本与吸油计法一致等优点, 缺点是受操作人员熟练程度及用力不同等人为因素影响。

自动滴定法是使用吸油计代替手工操作。该仪器由带有转矩测量装置的混合室和一个自动滴定管组成。测定时, 先将一定量炭黑试样加入混合室, 然后启动仪器, 混合叶片开始搅拌, 与此同时恒速自动滴定管滴入 DBP 液体。随着 DBP 的加入, 炭黑-油混合物从自由流动粉末状态变成半塑性流体, 黏度增加, 力矩急剧上升。当达到最大转矩的 70% (相当于 DBP 刚好充满炭黑试样空隙) 时, 联动开关关闭自动滴定管和搅拌器, 此时即为终点。DBP 吸油值以 cm^3/g 或 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 为单位。自动滴定法以仪器代替手工操作, 消除了不同操作者之间的系统误差, 测定结果重视性好, 为国际标准 (ISO 4656/1) 和美国 ASTM D 2414 标准采用的方法。我国国家标准 (GB 3778) 同时采用上述两种方法。

实践表明, 在测试粒径较大的炭黑时, 手工法测试结果偏低, 这时需要采用几种炭黑标准样品的吸油值的标准值和实际测试值作出曲线, 进行校正。

吸油值法所测定的值代表炭黑一次结构和二次结构的总和。如将炭黑在一定的压力下压缩, 消除聚集体附聚作用产生的二次结

构, 则测定的吸油值为炭黑的一次结构。这种方法称压缩试样吸油值测定法。它是由 Dollinger 1967 年首先提出来的。他将炭黑试样在 165MPa 压力下压缩 4 次, 每次压缩后都将试样用小铲破碎。压缩试样吸油值可以表征炭黑的一次结构。此法列入国际标准 (ISO 6894) 和美国 ASTM 标准 (ASTM 3493)。表 2-5 列出了一些橡胶用炭黑的典型聚集体特性和压缩前、后的吸油值。从表 2-5 中可以看出, 低结构炭黑品种, 如 N326 和 N990 压缩前后试样的 DBP 吸收值变化较小。结构的破坏程度随粒径增加和结构增加而增加。然而, 像 N550、N650 及其相近粒径的其他橡胶用炭黑品种, 在压缩前后结构变化较大, 这可能是因为在这种粒径较大的炭黑品种中, 线型聚集体所占的份数较高所致。

表 2-5 橡胶用炭黑典型聚集体特性及试样压缩前后 DBP 吸收值

炭黑品种	聚集体直径			DBP 吸收值 /(cm ³ /100g)	压缩试样 DBP 吸收值/(cm ³ /100g)
	D_w /nm	M /nm	W_m /nm		
N110	85	68	135	113	101
N121	—	77	151	133	110
N220	—	78	158	114	99
N234	97	80	164	125	109
N299	—	93	181	124	104
N326	98	87	177	71	68
N330	133	105	225	101	85
N339	104	103	211	121	104
N351	126	129	253	120	92
N358	153	136	275	155	110
N550	240	234	482	122	81
N630	—	220	440	77	69
N650	—	271	566	126	83
N660	283	252	535	91	73
N762	—	255	482	65	62
N774	261	228	470	77	67
N990	436	483	811	38	34

3. 比容测定法

炭黑的比容是指单位质量炭黑的容积，通常是在特定的条件下测定的。比如，对炭黑试样施加一定的压力测定其比容值。所以炭黑的比容称为压缩比容，并指明所施加的压力。炭黑的压缩比容与结构有关，所以炭黑的压缩比容也作为炭黑结构的量度。Studebaker 在 5.06 MPa 的压力下测定了不同橡胶用炭黑的比容值，其结果与 DBP 吸收值呈良好的相关性。Voet 和 Whitten 应用英格佐夫斯基的方法，在更宽的压力范围内对橡胶用炭黑和其他炭黑进行比容研究。他们发现，除在小于 0.07 MPa 以下的低压或在大于 69 MPa 以上的高压外，炭黑比容与外加压力的对数呈线性关系。大多数炉黑从 N200~N700 的直线能外推到一个公共点，该点为 90MPa，此时空隙容积接近于球体无序堆积的空隙容积，如图 2-23 所示。可以在线性范围内选择一点压力比较炭黑的比容值，即结构性。

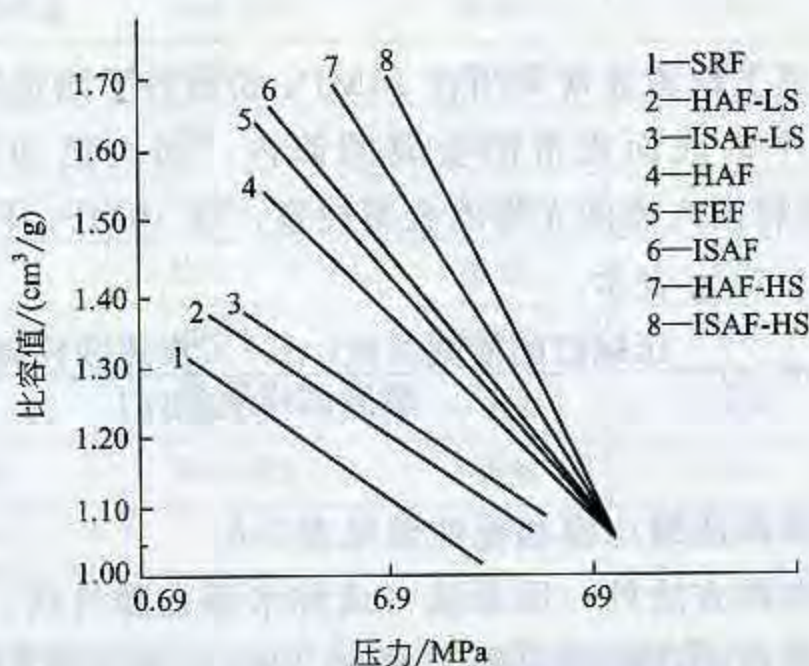


图 2-23 炭黑的压缩比容与压力相关曲线

Voet 等人认为 9.79MPa 是比较不同炭黑压缩比容最合适的压力。梅达利则选用多点压力（直至 51.7MPa），在一不锈钢的压缩缸中压缩炭黑测其空隙比 σ ：

$$\sigma = A - B(\lg P) \quad (2-23)$$

式中， P 为压力； A ， B 为常数，分别代表线性曲线的截距和斜率。斜率 B 与吸油值相关性很好，而截距 A 等于大约 0.007MPa 下的空隙比，代表未压缩的成粒炭黑的空隙比。

炭黑压缩研究表明，炭黑受到压缩能破坏二次结构，将压缩炭黑的饼状物重新破碎时又有一部分二次结构暂时恢复，但炭黑的一次结构大体上是不被破坏的。因为将炭黑重新弄成粉状物后再压缩时，其比容与压力的对数关系和原来的直线十分接近。从压力与比表面积的研究发现，多孔的导电炭黑（CF）在大约 5.3MPa 的压力下，由于压碎效应，其空隙性似乎丧失，形成了平滑表面。当压力达到 210MPa 时，炭黑的粒子已被压碎。较低表面面积的无孔炭黑在高压下压缩产生的影响是很小的。炭黑水分含量和含氧基团对压缩数据没有明显影响。炭黑加热到 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 时，其比容先是出现极大值，随后下降。热处理温度曲线的极值是由于从炭黑内部挥发出气体产物所致，曲线下降是炭黑在高温下烧结作用造成的。

我国炭黑工作者通常采用在 10MPa 的压力下测定炭黑比容值。测定时在一个内表面光滑的金属圆筒内，加入已知质量的炭黑（ $4\sim 5\text{g}$ ），然后插入表面光滑的金属柱塞，在 10MPa 下测定其比容值，结果以 cm^3/g 表示。

$$\text{比容}(\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{\text{压缩缸的横截面积}(\text{cm})^2 \times \text{炭黑圆柱高度}(\text{cm})}{\text{炭黑试样质量}(\text{g})} \quad (2-24)$$

不同炭黑的压缩比容和吸油值见表 2-6。

除上述两种方法外，压汞法（或称水银孔隙计法、汞渗透法）也是一种有价值的孔隙容积测定方法。由于该法主要用于催化剂或炭黑的表面大孔测定，而较少用于测定由于炭黑结构所形成的孔隙，所以不再介绍。

（四）孔隙性

一般来说，绝大多数炭黑表面是光滑无孔的，特别是炉法炭黑和热裂法炭黑。接触法炭黑、氧化后处理炭黑，存在较多的孔

表 2-6 不同炭黑的压缩比容和吸油值

炭黑品种及代号		粒子形状	压缩比容 /(cm ³ /g)	吸油值 /(mL/100g)
细粒子热裂法炭黑	FT	造粒	0.861	45
半补强炉黑	SRF	造粒	1.088	68
高定伸炉黑	HMF	造粒	1.158	71
通用炉黑	GPF	造粒	1.203	77
快压出炉黑	FEF	造粒	1.413	117
低结构高耐磨炉黑	HAF-LS	造粒	1.176	76
正常结构高耐磨炉黑	HAF	造粒	1.359	101
高结构高耐磨炉黑	HAF-HS	造粒	1.535	131
低结构中超耐磨炉黑	HAF-LS	造粒	1.214	82
中超耐磨炉黑	ISAF	造粒	1.381	111
高结构中超耐磨炉黑	ISAF-HS	造粒	1.671	166
低结构超耐磨炉黑	SAF-LS	造粒	1.300	72
超耐磨炉黑	SAF	造粒	1.359	101
导电炉黑	CF	造粒	1.459	225
乙炔炭黑	ACET	不造粒	1.740	413
易混槽法炭黑	EPC	造粒	1.269	81
易混槽法炭黑	EPC	不造粒	1.346	88
高耐磨炉黑	HAF	不造粒	1.455	143
中超耐磨炉黑	ISAF-RS	不造粒	1.550	157
Carbolac1		不造粒	1.530	160

隙。较细的炉法炭黑，如中超耐磨炉黑和超耐磨炉黑表面也含有少量微孔。炭黑中的孔可分为两类，即开口孔和封闭孔。炭黑经过氧化，聚集体粒子（亦称区域）中心形成空洞，此时较小的气体吸附质可进入，此种内部的孔亦属于开口孔。多孔性物质的孔，按孔径大小可分为三类： $>50\text{nm}$ 的孔，称为大孔； $<50\text{nm}$ 和 $>2\text{nm}$ 的孔为中孔； $<2\text{nm}$ 的孔称为微孔。炭黑表面的孔隙

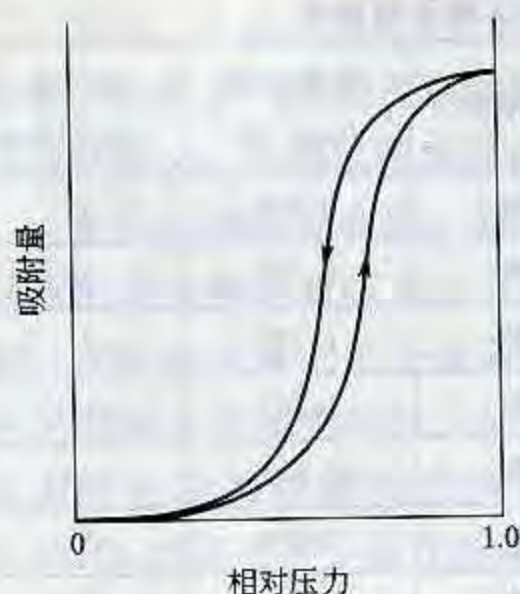


图 2-24 吸附-脱附等温线

多属于微孔。具有微孔的物质的吸附等温线，其形状与无孔物质没有什么不同。当有中孔和大孔时，其吸附-脱附等温线形成滞后环，如图2-24所示。它是由毛细管凝结作用产生的。由于吸附质在孔壁上凝结成液膜，孔被凝结的液体吸附质充满。但脱附时，凝结液是从孔隙开口处液面蒸发出来的，两者机理不同，因此，在相同比压下，吸附和脱附量不同，形成了封闭的滞后环。

利用有孔物质在一定比压范围内的吸附和脱附产生的滞后，可以研究有孔物质的孔形、大小及分布。凯尔文 (Kelvin) 方程确立了凝结的吸附质与其蒸气间的平衡关系：

$$\ln(P/P_0) = -2\gamma V \cos\theta / rRT \quad (2-25)$$

式中， P 为压力； P_0 为温度为 T 时吸附质的饱和蒸气压； γ 为液体吸附质的表面张力； V 为液体吸附质的摩尔体积； θ 为液体和孔壁间的接触角； r 为孔隙半径； R 为气体常数。

凯尔文方程是一个基本方程式，它已把吸附质蒸气压和孔隙半径联系起来。由它可以导出气体吸附和孔隙直径之间的所有定量关系。多孔材料的吸附-脱附等温线滞后环，一般在比压为 0.3 左右时闭合，依据凯尔文方程，相对应的孔径为 1.5nm。DeBoer 研究了孔隙材料的孔结构表明，滞后环与孔形有关。他认为 5 种不同的滞后环代表 5 种不同类型的孔，即槽形、楔形、细颈楔形、瓶颈形等。对炭黑而言，绝大多数炭黑，包括高度氧化炭黑，如高孔隙性的高色素炭黑 (HCF)，吸附-脱附等温线滞后环不明显，证实炭黑表面的孔隙主要在微孔范围，即小于 2nm 的孔。

对炭黑有价值的一种微孔分析法为“ t ”值法，亦称统计层厚度法 (statistic thickness, ST)，在前面介绍中已用该法测定“ t ”

表面积。此节将介绍通过 V_a-t 曲线分析炭黑表面微孔。

以氮吸附容积 V_a 对氮统计层厚度 t 作图, 求 V_a-t 曲线。 t 值可由下式计算:

$$t=0.354(V_a/V_m) \quad (2-26)$$

式中, t 为氮统计吸附层厚度, nm; 0.354 为氮的单分子层厚度, 假定 N_2 在 -196°C 时的密度为 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$, 并具有几何球形和六角形堆积; V_a 为某一比压下的氮吸附体积; V_m 为单分子层吸附时体积; V_a/V_m 为某一比压下氮吸附层数。

对一个理想的、光滑的平坦表面, 其层厚度与吸附体积 V_a 成正比。因此, V_a-t 曲线可用通过原点的直线表示。但有孔隙时, 如能产生毛细管凝结的孔隙, 由于吸附的气体比单纯因吸附层增加所需的气体多, 所以, V_a-t 直线即成为向上弯曲的曲线, 如图2-25所示。

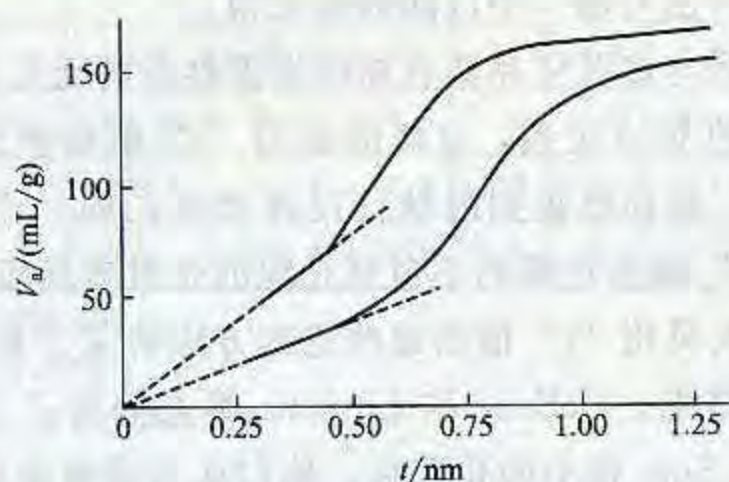
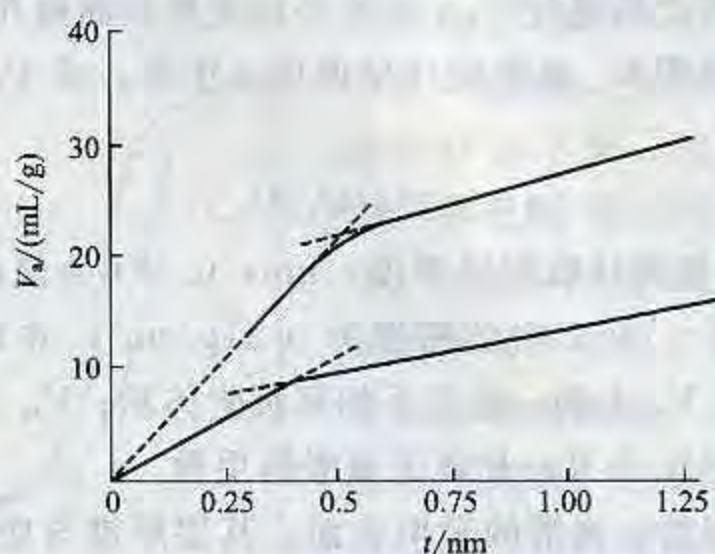


图 2-25 呈毛细管凝结的 V_a-t 曲线

当物质表面有不呈毛细管凝结的孔隙, 诸如狭缝形等微孔时, 在一定孔径的孔充满后, 吸附的表面积急剧下降, 如图 2-26 所示, 曲线向下折。

从 V_a-t 直线的斜率可求得表面积。图 2-25 中, 样品单一尺寸孔的孔隙面积, 可从两直线的斜率差计算出来。孔隙宽度或孔隙直径 d 由方程式(2-27) 求出, 因为孔隙被凝结在孔壁上的吸附层所填满, 而每一吸附层厚度为 t , 如下式:

$$d=2t \quad (2-27)$$


 图 2-26 不呈毛细管凝结的 V_a-t 曲线

若超过某个 t 值后, V_a-t 关系连续改变, 则可把该曲线分成若干小的区间。每一个区间的曲线正切表示它的比表面积, 而每一个区间的表面积可由与前一个区间的差求得。

只要能找到与多孔样品具有相同表面性质的无孔参考物质, 即可确定无孔时的 V_a-t 关系, 这样就能用“ t ”值法测定孔隙大小和孔隙大小分布。前面已提到的统计层厚度法, 即“ t ”值法比表面积, 就是用“ t ”值法计算的不包括孔隙的光滑表面积。

一些研究人员用“ t ”值法或改进的方法研究了炭黑的孔隙度, 取得了有益的结果。DeBoer 和 Lippens 等人分析了 5 种炭黑, 只发现有 0.7~1.5nm 很小的孔存在, 他们认为属槽形孔, 因为 V_a-t 曲线向下折, 氧化槽法炭黑存在 <0.7nm 的孔, V_a-t 曲线不通过原点, 存在截距。然而, 由于“ t ”值法的限制, 他们未能对这些孔大小进行定量。

Voet、Lamond 和 Sweigart 对各类炭黑进行深入的研究, 这些炭黑包括正常炉黑、槽法炭黑、乙炔炭黑、氧化炭黑以及部分石墨化炭黑样品。石墨化炭黑是在 1400℃ 下, 惰性气氛中进行热处理 3h 的样品。氧化炭黑的测定结果, 曲线不通过原点, 存在截距, 这与 DeBoer 的结果是一致的。石墨化炭黑未发现孔隙。氧化炭黑与其处理前相比出现了大量的孔隙。表 2-7 列出了几种常规炭黑和

氧化炭黑的孔隙度数据。表中 S_t 为总 BET 氮吸附表面积, S_x 为外表面积, 或总表面积减总孔隙表面积 S_p 之值。从表 2-7 中数据可见, 孔隙总量在孔隙 $< 0.9\text{nm}$ 时, 随着氧化作用的增加而增加。BET 常数 C 也随着氧化作用增加而增加, 由于出现了孔表面积, 使吸附质与吸附剂相互作用增强了。

表 2-7 常规炭黑和氧化炭黑表面积和孔隙度数据

炭黑品种	S_t /(m^2/g)	S_x /(m^2/g)	不同宽度(nm)的孔面积 ^① / 总面积/%				孔面积/ 总面积/%	BET C 值
			0.55	0.90	1.25	1.60		
N110	133.0	99.3	0	13.9	4.4	7.0	25.3	—
N220	116.9	91.0	0	0	16.9	5.3	22.2	—
N330	88.7	70.2	0	8.6	10.7	3.5	22.8	290
N330(氧化) ^②	97.6	44.1	19.6	10.7	13.1	11.9	55.3	2650
SRF(N700)	22.5	18.6	0	0	9.3	8.3	17.6	260
SRF(N700 氧化) ^②	39.3	24.8	11.5	7.1	10.4	7.9	36.9	700
Mogul A ^③	275.4	107.4	52.4	1.0	0	7.6	61.0	3950
Carbolac ^③	942.0	375.0	48.8	3.2	0	8.2	60.2	2000

① 槽形孔宽度假定为 $2t$ 。

② 氧化温度为 300°C 。

③ 高度氧化、高着色槽法炭黑。

炭黑表面的孔隙性也常用“粗糙度”表示。粗糙度是指炭黑总表面积与光滑表面积（外表面积）的比值。BET 表面积代表总表面积, 电镜或 CTAB 表面积为光滑表面积。如炭黑表面光滑无孔, 两种表面积相同, 粗糙度系数为 1。表面粗糙多孔, 总比表面积大于光滑比表面积, 两者比值大于 1。

值得一提的是, 由炭黑表面孔隙所形成的“粗糙度”与在前面微观结构中由扫描隧道电镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 所揭示的炭黑粒子表面的纳米级粗糙度不是一个概念。后者主要指炭黑粒子表面纳米级微晶所形成的表面凹凸不平。该种粗糙度高, 有利于增强炭黑与橡胶之间相互作用。

炭黑表面孔隙性直接影响使用性能。对橡胶应用来说,要求炭黑表面光滑无孔,因为橡胶烃分子不可能接近炭黑微孔的内表面,孔隙面积对橡胶补强实际上是无意义的。而且,炭黑表面粗糙多孔,使填充硫化胶的压缩生热值明显升高。新工艺炭黑与传统工艺炭黑相比具有表面光滑等特点。与橡胶用炭黑相反,涂料、油墨等工业往往需要对炭黑表面进行氧化后处理,以增加表面含氧基团,提高炭黑与连接料之间的相容性和流动度。经氧化的炭黑表面粗糙多孔。导电炭黑除要求炭黑粒子细、结构高之外,多孔的炭黑有利于提高橡胶或塑料的导电性能。这归因于炭黑表面多孔,单位胶料中炭黑体积增加,而聚集体之间距离减小,从而增加导电通道,提高导电性。

(五) 表面性质

1. 元素组成

炭黑主要是由碳元素组成的,含碳量为90%~99%;也含有少量的氧、氢、氮和硫。这些元素主要来自炭黑的原料,炭黑生成过程及生成后的氧化过程被带入炭黑中。除少量氢存在于炭黑粒子内部外,多数的“杂原子”都键合在炭黑的粒子表面,形成不同的官能团。

槽法炭黑的氧含量最多,在3%~8%范围内,氢含量小于1%,而热裂法炭黑的氧、氢含量均比较少。炭黑中的硫来源于原料油或原料气(如天然气、焦炉煤气),炉法炭黑的硫含量一般在0.6%左右,而热裂法炭黑几乎不含硫。色素炭黑含有大量的氧,这是由于色素炭黑在生成时接触较多的氧或经过后期氧化处理所致,特别是在400℃左右氧化时,最容易形成含氧基团,见表2-8。

X射线衍射研究表明,炭黑的这些“杂原子”主要是键合在碳的稠环晶体结构的边缘和楞角部,或在晶格缺陷部位的碳原子上,极少数渗入内部形成杂环体系。这些少量元素及其在炭黑表面形成的复合物的存在改善了炭黑在橡胶、塑料和涂料中的使用性质。

表 2-8 不同炭黑中氧和氢含量

炭黑品种	氧含量/%	氢含量/%	炭黑品种	氧含量/%	氢含量/%
炉法炭黑			槽法炭黑		
Pelletex	0.22	0.38	Spheron-9	3.49	0.62
Kosmos-40	0.23	0.35	Spheron-6	3.10	0.55
Statex-B	0.43	0.36	Spheron-4	3.28	0.47
Philblack-A	0.58	0.35	Spheron-C	3.14	0.33
Philblack-O	0.79	0.30	色素炭黑		
Philblack-I	1.17	0.29	ELF-O	4.89	0.47
Philblack-E	1.01	0.31	Mogul-A	7.63	0.51
Vulcan-SC	1.18	0.17	Mogul	8.22	0.48

2. 表面官能团

(1) 碳-氧表面基团 在炭黑粒子表面上, 最重要的表面基团是含氧基团, 它影响着炭黑的理化性能, 如湿润性、催化活性以及化学性能。这些含氧基团分为酸性氧化物、碱性氧化物和中性氧化物三类。当碳与氧在温度达 400°C 时处理, 或者在室温下碳与氧化溶液接触, 则生成酸性氧化物。这些表面基团的热稳定性较差, 在 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的惰性气氛中或真空条件下热处理时便会分解, 析出 CO_2 和水蒸气。酸性表面基团主要为羧基、羟基、醌基、内酯基或 CO_2 凝结层, 酸性主要来源于羧基。

当炭黑在 1000°C 的惰性气氛或真空中热处理时, 释放出所有表面复合物之后, 再冷却至室温, 并与氧气接触, 此时生成碱性氧化物。

中性表面氧化物是由于在碳表面上的不饱和区 (烯类) 对氧的不可逆吸附而形成的。氧原子组成 $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ 键, 在真空热处理时, 分解成 CO_2 , 中性表面氧化物比酸性表面氧化物更为稳定, 它在 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时才开始分解。

(2) 碳-氢表面基团 氢是以化学吸附水、部分羟基、酚基和氢醌基团的方式存在于炭黑中, 此外, 也有少量的氢原子直接键合

在碳原子上，构成 C—H 键。炭黑的元素分析表明，氢含量在 0.01%~0.7%（质量分数）范围内。炉法炭黑中，氢含量有随炭黑比表面积降低而增加的趋势。炭黑中的氢主要分布在碳的表面上，仅有少量位于碳的晶格内。

与碳-氧表面复合物相比，碳-氢复合物更为稳定，在惰性气氛或真空中高温热处理时，逸出水和元素氢。当温度约 700℃ 时有少量的氢被解吸。在 1000~1200℃，大量的氢开始解吸。然而，即使在 1200℃ 时，仍然有一定比例的化学吸附氢滞留在炭黑内，直至 1600℃ 时，最后残留的吸附氢才会被排出。

(3) 其他化学官能团 除氧和氢以外，炭黑中也存在其他元素与碳形成的官能团。这些元素有的是炭黑原料如油和气带入的，有的则是炭黑后处理时形成的。

硫在炭黑中的含量可达 1%，并以多种形式存在，如元素硫、无机硫酸盐和有机硫化物。元素硫约占硫含量的 10%，在橡胶应用中，它有助于胶料硫化时的交联。化学吸附的硫，以碳-硫表面复合物的形式出现，热稳定性较高，当用强回流，在 1000℃ 真空或惰性气体中加热时，也不会分解。但是，当在 500~700℃ 用氢作热处理时，可完全解吸为 H_2S 。

3. 炭黑氧化

正常生产的炭黑在存放时，由于与空气和水蒸气接触发生缓慢自然氧化，这种现象在新生产炭黑的前三个月内较为明显，以后比较稳定。自然氧化的结果使炭黑表面高活性吸附点减少，表面复合物增加，炭黑吸碘值和 pH 值稍有降低。

本书所提的炭黑氧化是指为改善炭黑的某种性能，以满足不同使用需要或研究目的进行的氧化。炭黑氧化方法通常分为两类：气相氧化和液相氧化。

(1) 气相氧化

① 热空气氧化。为了改善炭黑在涂料或油墨中的性能，常常应用热空气氧化的方法进行处理。此法是在一定的温度下，让空气与炭黑接触进行氧化。为了使炭黑与加热的氧气充分反应，可以用

沸腾床进行热氧化处理。试验证明,用空气热氧化处理炭黑时,处理温度一般不要超过着火点,以避免发生燃烧使炭黑过多损失,或氧化过度使炭黑表面粗糙多孔,反而不利于在涂料或油墨中的应用。对炉黑分别在不同温度不同时间进行热氧化处理,结果如表 2-9 所示。表 2-9 表明炭黑的比表面积在 300°C 温度以下处理 5h 时,没有什么大的变化,但超过上述处理温度则比表面积显著增加。在 400°C 下处理 10h,炭黑的比表面积比未处理试样几乎增加 5 倍以上。随着处理温度的提高,时间增加,炭黑表面的总酸量、强酸值以及总含氧量增加, pH 值降低,比表面积不断增加。炭黑在气相中的反应速度也受炭黑微晶的有序程度影响,微晶的有序度越高,则氧化速度越慢,石墨化炭黑最慢。炭黑中的无机灰分对氧化也起催化作用。

表 2-9 炉黑热空气氧化处理与表面性质的变化

炉法炭黑		表面性质					
处理温度 / $^{\circ}\text{C}$	处理时间 /h	比表面积 / (m^2/g)	总酸值 / (mol/m^2)	强酸值 / (mol/m^2)	弱酸值 / (mol/m^2)	含氧量 /%	pH 值
未处理	—	91.4	3.4×10^{-4}	0.4×10^{-4}	3.0×10^{-4}	0.20	7.4
200	5	86.8	4.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.9×10^{-4}	1.55	6.0
300	5	99.8	5.6×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	2.16	4.7
300	10	170.2	7.4×10^{-4}	4.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2.97	3.8
400	10	498.7	8.3×10^{-4}	5.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}	6.70	2.9

② 臭氧氧化。臭氧氧化是炭黑气相氧化的主要方法,具有氧化温和、炭黑损失小、工艺容易实现等优点。臭氧 (O_3) 是一种极强的氧化剂,氧化还原电势在水中为 $E = -2.07\text{V}$, 比氧 (-2.8V) 高。氧化用的臭氧是在臭氧发生器中用高压(电压一般应达到 10kV) 放电或电晕放电的原理,使通过的干燥空气中氧电离,并形成臭氧。含臭氧的空气通过沸腾床或滚筒式氧化装置与炭黑充分接触使炭黑氧化。氧化的深度取决于混合气体中臭氧的浓度、接触时间等因素。

(2) 液相氧化 炭黑也可以用各种强氧化剂溶液,如硝酸、过氧化氢、高锰酸钾、次氯酸钠和溴水等进行液相氧化。炭黑液相氧化时产生二氧化碳,并在炭黑粒子表面上生成氧化基团。这些基团主要是羰基、羟基和羧基。此外,还生成降解产物——可溶性酸。

用硝酸溶液氧化处理炭黑是液相氧化的典型代表,当炭黑与硝酸溶液作用时,粒子表面受到氧化,生成降解产物和二氧化碳。降解生成物是一些芳香族多元酸,称石墨酸。氧化的温度、时间、硝酸溶液浓度以及与炭黑比例对氧化的结果都有影响,用硝酸氧化可使炭黑吸油值、吸碘值、pH 值降低,挥发分和羧基含量增加,而粒径则无大的变化。用硝酸氧化可达到臭氧氧化的效果,甚至在色相等方面有更好的效果,但工业化比较困难。

用溴水、过氧化氢的酸性溶液氧化处理也可以达到使炭黑亲水的目的,并能改善其在基料中的性能。

(3) 氧化炭黑 经过不同方法制成的氧化炭黑具有许多良好的使用性能。槽法炭黑在生成时已被空气氧化。高色素炭黑和长流动炭黑是将槽法炭黑或粒子较细的低结构炉法炭黑氧化后处理制成的。这些炭黑用于高级印刷油墨和涂料。槽法炭黑用于某些橡胶有较好的性能,如天然橡胶填充槽法炭黑,能充分发挥天然橡胶的高强伸性能特点。氧化炭黑对饱和橡胶如丁基胶的补强性能也大大优于非氧化炭黑。在钢丝子午胎中使用表面氧化炭黑,其钢丝(表面一般镀有黄铜)与橡胶的黏合力比非氧化炭黑好。鉴于此,性能与槽法炭黑相近的代槽炉黑,曾广泛用于橡胶工业。代槽炉黑就是通过不同氧化方法处理后的炉法炭黑。

4. 表面能

炭黑与橡胶的相互作用主要取决于粒径(或表面积)、结构(聚集体形态)和表面活性。粒径和结构是相互作用的广度和形状因素,而表面活性是相互作用的基础。炭黑与未硫化胶的结合胶含量可反映炭黑表面活性的大小。表面活性从化学角度看,涉及炭黑表面的各种官能团和橡胶分子间的化学反应;而从物理学角度看,炭黑表面能(或称表面自由能)则表示炭黑的吸附能力,对橡胶补

强起重要作用。因此，在生产和应用炭黑过程中应对炭黑的表面能有所了解。

(1) 表面自由能及其测量 表面自由能可定义为产生一个新的界面（液面或固体表面）所需要的功 W_0 。对大多数物质来说，固定表面自由能 γ_s 等于不同的附聚力，如分散力、偶极间力、氢键力等之和：

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (2-28)$$

式中， γ_s^d 为表面能的分散分量； γ_s^{sp} 为表面能的特殊（或称极性）分量。

γ_s^d 为非极性部分，它主要来自于分子间的分散作用力。对同一物质而言，它的作用是共有的特性。炭黑的表面活性主要是指与橡胶的相互作用。烃类橡胶，尤其轮胎用烃类橡胶一般为非极性材料，如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶等。所以，对橡胶补强来说，聚合物与炭黑的相互作用主要由炭黑表面能的 γ_s^d 来决定，而极性分量 γ_s^{sp} 不是主要的。

很长时间以来，对炭黑表面能研究虽然做了大量工作，但因缺乏有效和精确的测量手段而进展不大。最近，使用反相气体色谱法（IGC）研究填料表面能取得了新的进展。

用反相气体色谱法（IGC）研究炭黑时，炭黑为固定相，注入的溶剂称为探针或探测剂（probe）。当对探测剂无限稀释情况下测定时，填料表面对探测剂的吸附能 ΔG° 和附聚能 W_a 可以从净保留体积计算：

$$\Delta G^\circ = NaW_a = -RT \ln \frac{CV_n}{Sg} \quad (2-29)$$

式中， V_n 为对气体压缩率和温度进行校正后的净保留体积； S 为填料比表面积； g 为吸附柱中炭黑（固定相）质量； C 为常数； N 为阿伏加德罗常数； a 为探测剂分子截面积。

王梦蛟和道奈应用 IGC 采用烷烃和苯等做探测剂，在无限稀释条件下直接由净保留体积算出探测剂在炭黑表面上的吸附自由能变化值 ΔG° 。将一系列正烷烃和吸附自由能增量 ΔG 与探测的碳原

子数的对应关系作图，由所得直线的斜率导出每摩尔亚甲基（ $-\text{CH}_2$ ）的吸附自由能增量 ΔG_{CH_2} ，可算出 γ_s^d ：

$$\gamma_s^d = \frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^2}{4N^2 a_{\text{CH}_2}^2 \gamma_{\text{CH}_2}} \quad (2-30)$$

式中， a_{CH_2} 为一个亚甲基所覆盖的面积（ 0.06nm^2 ）； γ_{CH_2} 为一个亚甲基所组成的聚乙烯的表面自由能（ 35mJ/m^2 ， 25°C ）； N 为阿伏加德罗常数； γ_s^{sp} 可由炭黑与极性探测剂交换的比相互作用能 I^{sp} 来测定。王梦蛟等人提出， I^{sp} 可以根据极性探测剂吸附能和具有相同分子表面积的烷烃的吸附能之差计算出来，此吸附能用 $\Delta\Delta G$ 表示：

$$I^{\text{sp}} = \frac{-\Delta\Delta G}{N_{\text{AP}}} \quad (2-31)$$

式中， N_{AP} 为极性探测剂分子表面积。

表 2-10 列出了炭黑的 γ_s^d 和 I^{sp} 。由表 2-10 可见， γ_s^d 随炭黑比表面积增大而升高，如图 2-27 所示。这一关系实质上反映出炭黑表面能显然受微观结构的影响。一般来说，微晶尺寸随比表面积增大而缩小。图 2-28 为 γ_s^d 与炭黑微晶高度 L_c 的关系。由图可见，表面能随微晶尺寸增大而下降。炭黑粒子越细，产生的微晶边缘、晶格缺陷和不饱和电荷越多，也就是表面活性点和高能部位越多。这可由炭黑石墨化后表面能的降低得到证明。湿法造粒炭黑 N375 石

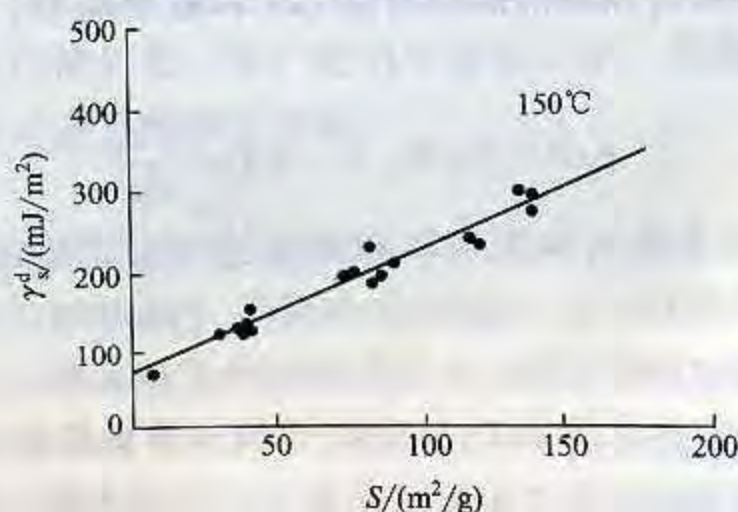


图 2-27 γ_s^d 与干法造粒炭黑吸附比表面积关系

表 2-10 各种炭黑的 γ_s^d 和 I^{sp} 值

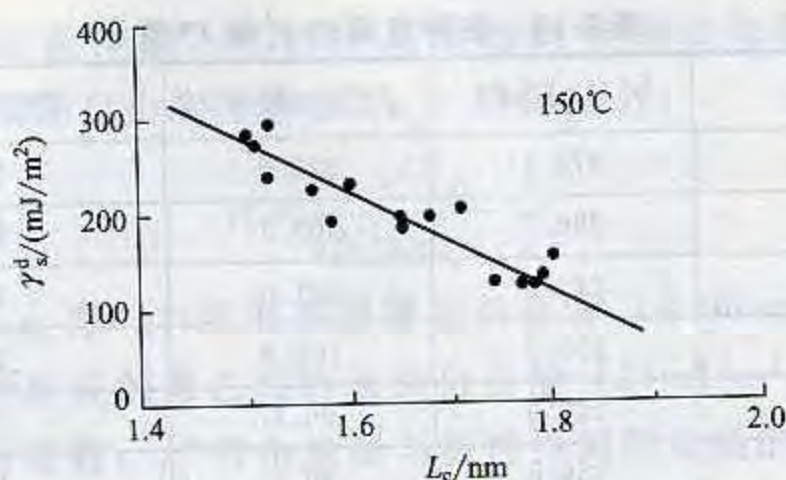
炭黑名称	$\gamma_s^d / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	$I^{\text{sp1}} / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	$I^{\text{sp2}} / (\text{mJ}/\text{m}^2)$
N110	270.4	120.0	212.6
N110HS	296.7	107.7	189.6
N110LS	284.2	101.0	182.2
N220	253.2	103.9	179.1
N234	226.9	90.4	180.5
N326	186.5	90.2	164.8
N330	196.9	85.9	193.7
N332	207.3	91.3	182.6
N339	232.4	100.8	178.0
N347	192.9	87.9	160.7
N375	196.0	90.7	158.2
N539	153.2	77.1	176.4
N550	134.4	75.0	165.0
N660	124.7	71.1	158.0
N683	125.6	70.5	155.9
N762	126.4	77.7	155.6
N765	128.9	77.9	169.8
N990	71.8	56.6	122.0
SiIicaP1 ^①	22.9	64.0	252.0
SiIicaP2 ^①	34.3	71.9	285.0
SiIicaA1 ^①	30.7	45.4	155.9
SiIicaA2 ^①	44.3	55.1	173.0

① 德固赛公司产品：P1 Ultrasil VN2；P2 Ultrasil VN3；A1, Aerosil130；A2, Aerosil200。

注： I^{sp1} 以苯为探测剂； I^{sp2} 以乙腈为探测剂。

墨化处理后， γ_s^d 从 $275.1 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 急剧下降到 $188.9 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。这显然是由于微晶的生长和晶格缺陷等活性点的减少造成的。

(2) 炭黑表面能的不均匀性 炭黑表面能的分布是不均匀的，炭黑表面存在少数高能量的活性部位，而其余大部分表面则表面能


 图 2-28 γ_s^d 与干法造粒炭黑的 L_c 关系

较低。在无限稀释条件下用 IGC 测定的 γ_s^d 值，只代表了探测剂分子在极少数高活性部位的吸附结果。如果用有限浓度下 IGC 测定，则较容易测定烷烃或苯系探测剂的吸附等温线和各种热力学值，计算出炭黑的表面能。

采用有限浓度下 IGC 测定的 γ_s^d ，大大低于无限稀释条件下 IGC 的测定结果，此时 γ_s^d 则代表整个炭黑的表面能状态。

王梦蛟等人采用有限浓度下用 IGC 研究了炭黑表面能的不均匀性。图 2-29 和图 2-30 分别为苯和环己烷在不同炭黑上的吸附能

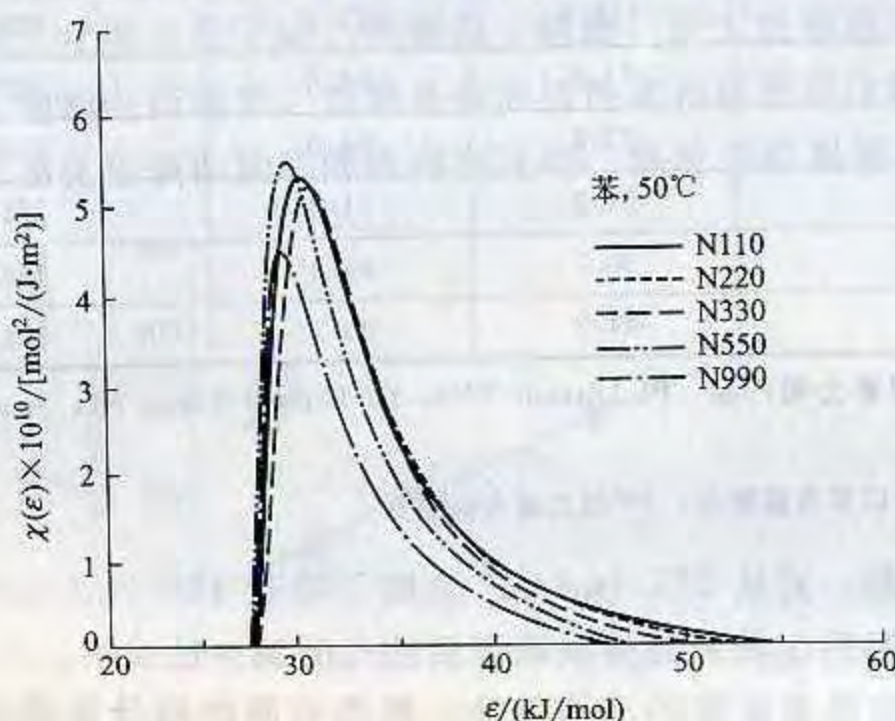


图 2-29 苯在不同炭黑上的吸附能分布函数曲线

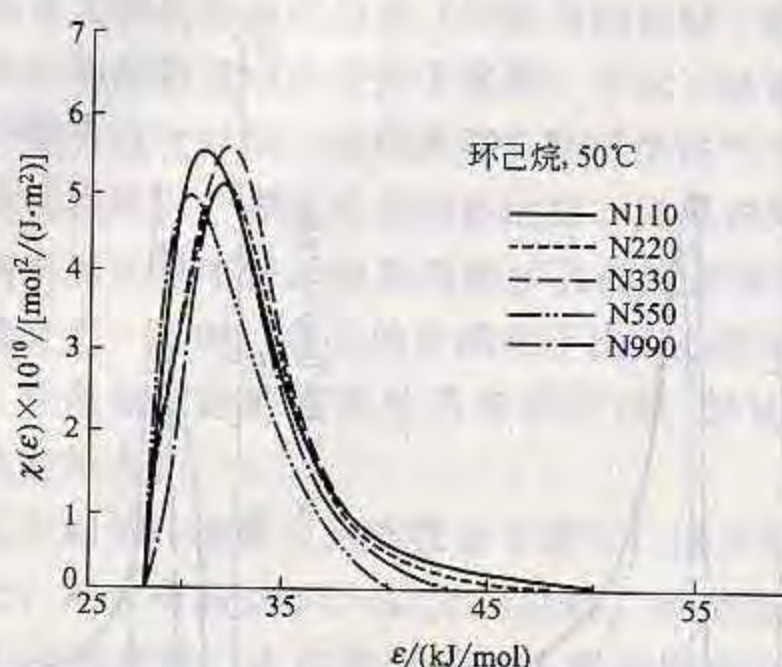


图 2-30 环己烷在不同炭黑上的吸附能分布函数曲线

分布曲线。从图可见，分布曲线呈有偏斜的正态分布，在高能量一侧，曲线的拖尾相当长。炭黑的能量分布曲线范围宽，意味着表面能分布的不均匀性很高。另一方面，除 N990 外，各种炭黑的能量分布峰所对应的能量都很接近，在吸附质为苯时为 31 kJ/mol，而在吸附质为环己烷时为 33 kJ/mol。这说明不同品种炭黑在中、低活性部位浓度相差不大。分布曲线的差别主要在高能量一侧。而且，随着炭黑比表面积增大，高能量部位浓度相应增加。

图 2-31 为 N110 炭黑石墨化和未石墨化苯吸附能分布曲线的比较。明显看出，石墨化后，吸附能分布曲线变窄，表明微晶上的高能量的和低能量的部位消失。高能部位的消失可认为是晶格缺陷和微晶边缘棱角的消失造成的，低能部位的减少可能是由于炭黑表面原有的化学基团的去除所致。从过去对炭黑石墨化的研究看，石墨化使炭黑的补强作用显著降低，因此可以设想炭黑表面的高能部位在炭黑对弹性体补强中起着主导作用。

(六) 导电性

炭黑是一种半导体材料，常用电导率或其倒数电阻率表示其电性能。炭黑的导电性与其微观结构、粒子大小、结构、表面性质等密切相关。

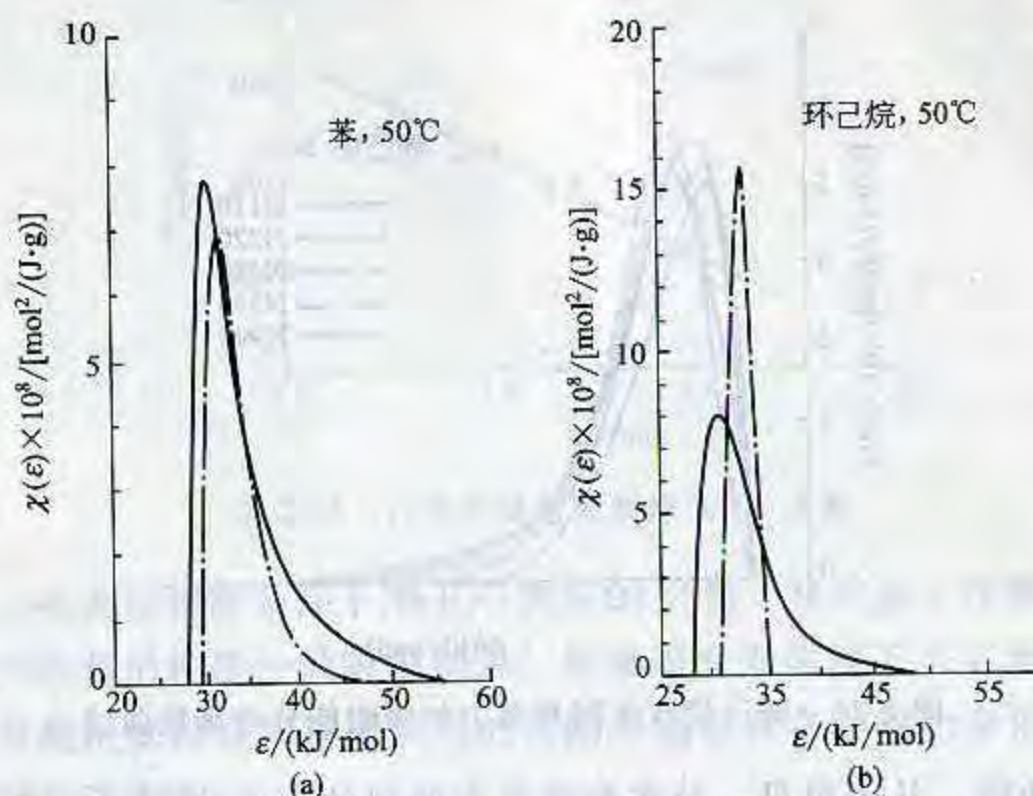


图 2-31 N110 炭黑未石墨化和石墨化对苯 (a)

和环己烷 (b) 吸附能分布的比较

————未石墨化；- - - - -石墨化

炭黑的微观结构赋予炭黑导电性。天然石墨单晶或高度定向的热裂解石墨的电性能类似于半金属性质，即它的价电子与导电电子带之间的能带很低，小于 0.04eV。而且，由于石墨层的取向，在电性能方面也存在着明显的各向异性。石墨单晶在 a 轴方向的比电阻大约为 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，但在垂直于石墨层的 C 轴方向的比电阻则为 $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ，高出 10^4 倍。对炭黑聚集体而言，由于石墨层取向的同心圆性质，绝大部分接触都是沿着 C 轴方向，其电阻率要高于石墨。

炭黑的物理化学性质与其导电性有关。一般来说，粒子越小，导电性能越好，这是由于增加了单位体积内炭黑的粒子数，从而增加了接触点或在分散体系中减小了粒子间距，使电阻减小，导电性增加。炭黑结构也是影响炭黑导电性的重要因素，高结构炭黑较正常结构或低结构炭黑具有较好的导电性。这显然是由于炭黑链枝结构（纤维结构）的存在、交织联结形成了更多的导电通路所致。炭

黑表面挥发物或残留的焦油状物质（即溶剂抽出物）使炭黑表面覆盖一层含氧化合物的膜或油状烃分子薄膜，形成了绝缘层，增加了炭黑的电阻，使导电性降低。将炭黑在真空或惰性气氛中加热除去含氧基团和油状物质后，导电性会明显增加。炭黑表面粗糙度，即孔隙性也影响炭黑的导电性。表面粗糙多孔的炭黑其导电性增加，这是由于当填充量一定时，多孔的炭黑粒子比实心粒子的粒子间距要小。所以，导电性能好的炭黑要具备粒子细、结构高、表面纯净、粗糙多孔的特点。

炭黑电阻的测量一般是在压缩状态下进行。因为未压缩的粉状炭黑体积多变，并含有高达 90% 以上的空隙。经造粒密实的炭黑中仍有 80% 左右的空隙，大多数炭黑如按粒子堆积计算，其空隙容积为 40% 左右。炭黑中存在这么多并易变的空隙，如不经一定程度压缩则无法准确地测量其比电阻。压缩主要是消除炭黑中过多的空隙，并增加聚集体间接触或缩小粒子间距，因此在一定的压力条件下才能比较不同炭黑的导电性。总的来说，压缩炭黑的电阻率随所施加压力（压强）的增加而减小。

电流通过炭黑的导电行为是由内场致发射和电子隧道效应两种机理决定的。沃特指出，电阻不是由导电粒子的链长度决定，而是由链与链之间的间隙决定的，这些间隙在所施加的压力下不到 1nm，因此，在这些局部的间隙可能出现高场强，在足够高的电势差下会引起内场致发射使电子穿过势垒。而在一些情况下，产生电子隧道效应，通过大量的导电通路（隧道）导电。大量填充炭黑的硫化胶的非欧姆特性也是由内场致发射和电子隧道效应引起的。这使得电流密度和场强间呈指数函数关系。但在低场强下，电流呈欧姆特性。炭黑在应用体系中填充量与导电性亦有关。在一定聚合物材料中，中等炭黑填充量，具有高度开放链枝结构的炭黑能产生较高的导电性，结构较低的炭黑则导电性较低。但在很高的填充量下，大部分炭黑都趋于接近极限的同一导电水平。因为在高填充量下或者高压下，炭黑聚集体受到压缩紧密填实，如果接触电阻很低，则此时导电机理近似于石墨，电流呈欧姆特性。

炭黑导电性在实际应用中具有重要的实际意义，在高分子复合材料中炭黑是最好的导电填料，因为炭黑能赋予不同的导电性，增强（橡胶）或不损害塑料复合物的强度，以及其很小的密度等特点，可满足不同制品的使用要求。在橡胶、塑料、电子元件、电池、磁性材料等工业中广泛使用不同品种的导电炭黑。

（七）光学性质

当光通过炭黑分散体时，会产生吸收和散射现象。散射强度取决于观测角度，该角度可定义为对散射光束的偏离角度，消光就是总的光强度的减少，它等于吸收光和散射光的总和。

显然，光的吸收和散射两者都与展色剂中炭黑的动力学单元物理特性，诸如粒子大小、形状、浓度与展色剂折射率之差以及入射光的波长有关。不透光的炭黑浓分散体的漫散射同样取决于分散炭黑粒子的性质。炭黑在涂料和印刷油墨的应用中漫散射也是很重要的。

麦厄（Mie）理论对细粒子分散体的透光性与小分散球形粒子之间的光学行为的关系是比较确切的。但对炭黑而言，必须对麦厄理论做较大修正才能使用。因为炭黑不是以基本球形粒子存在的，而是由不规则大小约 $1\mu\text{m}$ 的附聚体的粒子团组成的。因此，只有对麦厄理论进行修正才能适合炭黑分散体。

Voet、Donnet 和 Hiemenz 等人都对炭黑的光学性质进行了研究。Voet 指出，所有稀释炭黑分散体都符合安斯特罗姆（Angstrom）近似方程：

$$\lg A = b - n \lg \lambda \quad (2-32)$$

式中， A 为光密度（吸收率）； λ 为入射光波长； b 为常数； n 为系数。

常数 b 和系数 n 可以从 $\lg A - \lg \lambda$ 关系曲线（图 2-32）求出。

实际的 n 和 b 值在高色素炭黑的 0.71 和 2.20 到半补强炉黑（N770）的 -0.19 和 -1.65 之间变化。这两个系数与炭黑基本粒子的比表面积（或粒径）的对数呈线性关系（见图 2-33）。同样入射光波长 λ 为 284nm 时，炭黑分散体的吸收率与炭黑比表面积之

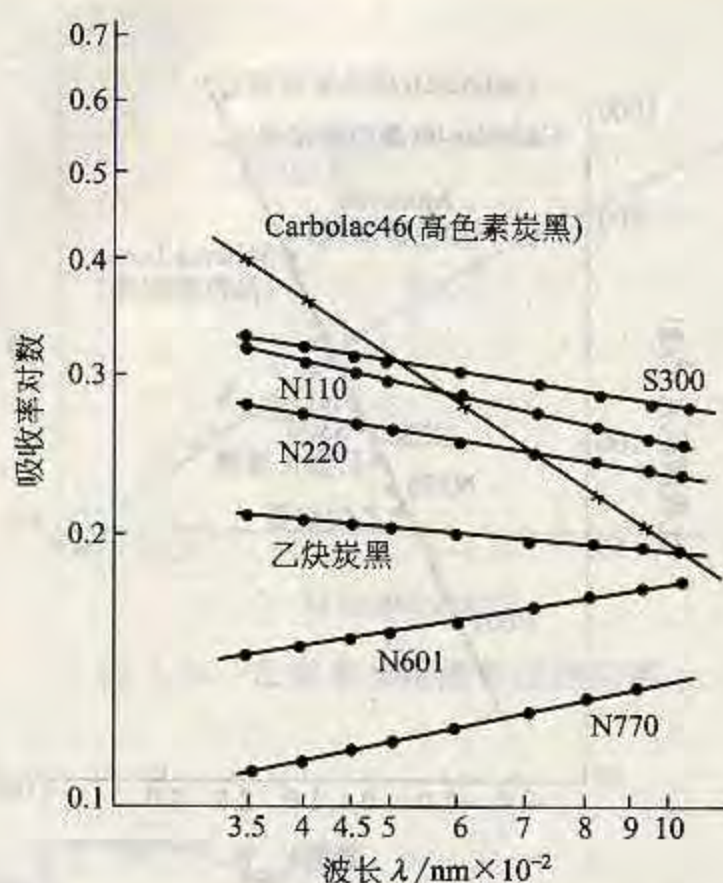


图 2-32 吸收率对数与波长关系曲线

间亦呈线性关系，见图 2-34。

干炭黑粉末的反射率也可以直接测定，并能间接测出炭黑的粒子大小，如前面所述。Rose 证明粉状炭黑的光学性质与炭黑在液体中的分散体的光学性质是相似的，这是因为炭黑粉料通常有 90% 以上的空隙容积，可以认为是炭黑在空气中的分散体。

反射率和炭黑粒径的关系见图 2-35。

作为粒径指标所用的另一个炭黑光学性质是对白色颜料的遮蔽染黑能力，即着色强度，它原是炭黑用于油墨和涂料时最重要的指标。由于它与炭黑的粒子大小及其分布有关，因此是鉴别橡胶用新工艺炭黑的重要方法之一。

炭黑结构对着色强度的影响也是明显的。聚集体可以作为一个含有相同炭黑体积的实心球来处理，结构越高，实心球直径越大，着色强度也越低，反之亦然。

炭黑着色强度与实心球直径的关系见图 2-36。

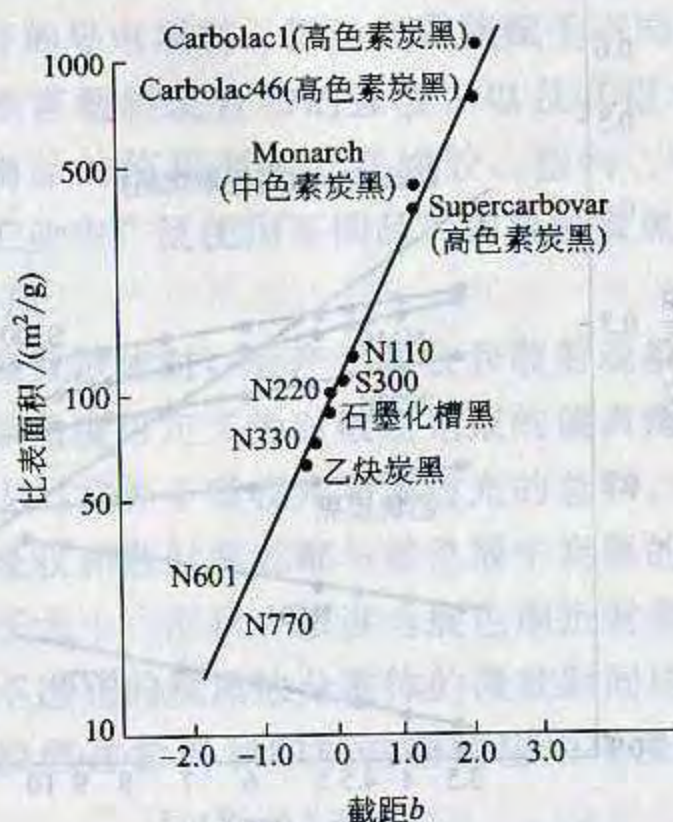


图 2-33 截距 b 与比表面积关系

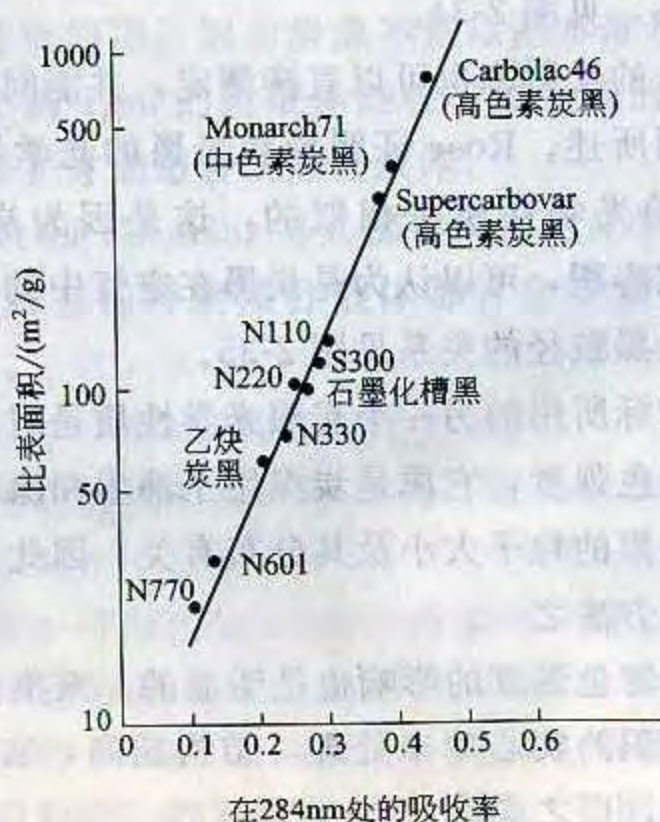


图 2-34 入射光波长 284nm 处吸收率与比表面积关系

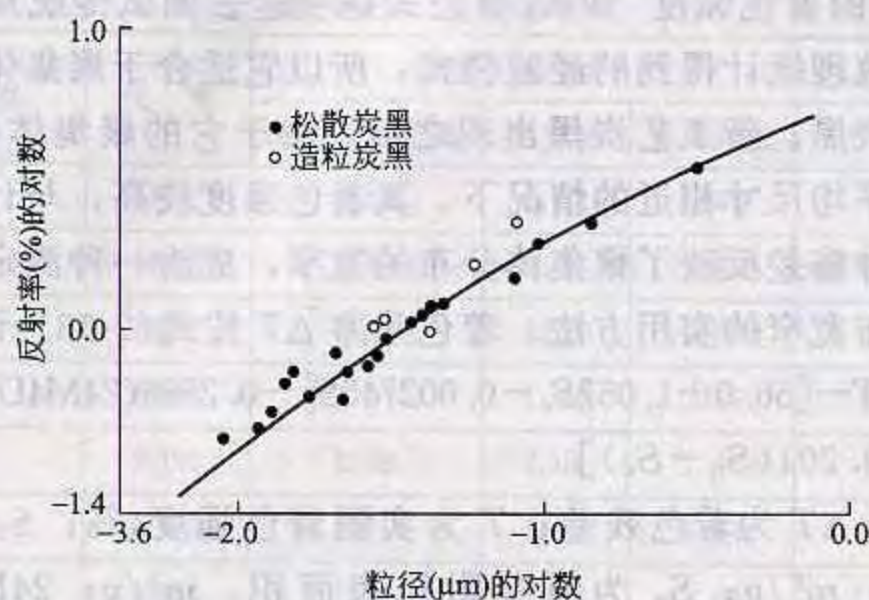


图 2-35 反射率和炭黑粒径的关系

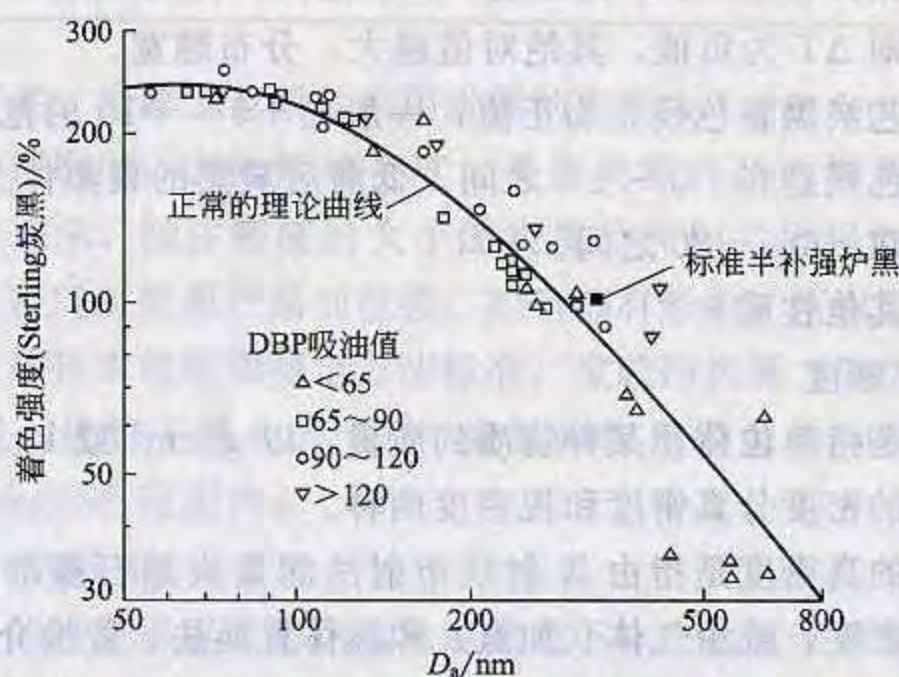


图 2-36 炭黑着色强度与实心球直径的关系

此外，炭黑聚集体的尺寸分布对着色强度也有影响。如果炭黑的聚集体平均尺寸相同，聚集体的尺寸分布较窄，即尺寸比较均一的炭黑则着色强度较高。反之，聚集体分布较宽，则着色强度较低。根据这一原理，利用着色“残差”能较好地反映出炭黑聚集体尺寸分布的宽窄。

着色残差是指“实测的着色强度”与“计算的着色强度”之

差。“计算的着色强度”的计算公式是在过去测试传统炭黑的基础上，通过数理统计得到的经验公式，所以它适合于聚集体分布比较宽的传统炭黑。新工艺炭黑出现之后，由于它的聚集体分布较窄，在聚集体平均尺寸相近的情况下，其着色强度较高，与计算值出现偏差。该种偏差反映了聚集体分布的宽窄，成为一种测定炭黑聚集体尺寸分布宽窄的实用方法。着色残差 ΔT 按式(2-33) 计算：

$$\Delta T = T - [56.0 + 1.057S_c - 0.002745S_c^2 - 0.2596(24M4DBP) - 0.201(S_n - S_c)] \quad (2-33)$$

式中， ΔT 为着色残差； T 为实测着色强度，%； S_c 为 CTAB 比表面积， m^2/g ； S_n 为氮吸附比表面积， m^2/g ；24M4DBP 为 24M4 压缩试样的 DBP 吸收值， $cm^3/100g$ 。

聚集体分布窄， ΔT 为正值， ΔT 越大，分布则越窄；聚集体分布宽，则 ΔT 为负值，其绝对值越大，分布越宽。

新工艺炭黑着色残差为正值，一般在 $+5 \sim +10$ 的范围内；传统炭黑着色残差在 $+5 \sim -5$ 之间。低滞后炭黑的聚集体分布很宽，着色残差在 $-6 \sim -20$ 之间。

四、其他性质

(一) 密度

密度是指单位体积某种物质的质量，以 g/cm^3 或 kg/cm^3 来表示。炭黑的密度分真密度和视密度两种。

炭黑的真密度是指由 X 射线衍射法测量炭黑石墨准晶体参数计算出的密度，或由气体（如氦）和液体置换法、置换介质完全充满炭黑的所有孔隙时所测定的密度。由于真密度是由组成物质的元素及物质结构（或晶体结构）决定的，所以是一个稳定的物理常数，与炭黑粒子大小结构以及压缩程度、表面孔隙性等均无关。各种炭黑不同密度测量结果见表 2-11。

在橡胶工业中，经常采用另一种方法测定炭黑的密度。具体作法是，用已知质量分数的炭黑以常规混炼法配合到已知密度的橡胶中，由测定的胶料密度计算出该炭黑的密度。用此法所测定的橡胶用炭黑的密度在 $1.8 \sim 1.86g/cm^3$ 范围，更接近于炭黑在橡胶胶料

表 2-11 炭黑的密度

炭黑名称	代 号	密度/(g/cm ³)			孔隙度/%	
		X 射线衍射法	氦气法	孔隙计法	闭孔	总孔
Carbolac I	HCC	2.08	2.02	1.43	3	32
Monarch	HCC	2.04	2.04	1.33	0	35
Excelsior	MCC	2.05	2.01	1.38	2	33
Spheron 6	S300	2.07	1.94	1.35	6	35
Vulcan 3	N330	2.08	2.06	1.31	1	37
Sterling S	N770	2.10	1.93	1.64	8	22
Sterling FT	N880	2.11	1.88	1.66	11	21
SterlingMT	N990	2.11	1.84	1.81	13	14
乙炔炭黑	ACET	2.09	1.87	1.42	11	32

中实际密度。橡胶工业通常采用炭黑的密度为 1.86g/cm^3 。

炭黑视密度，亦称倾注密度，是指炭黑产品的堆积密度，以 kg/m^3 来表示，倾注密度的大小随炭黑品种加工历程的不同而变化。倾注密度对炭黑产品的包装、贮运都有影响，所以国内外均制定了相应的技术规格和测定方法标准。橡胶用炭黑（湿法造粒）的倾注密度，从粒子较小的 N110 炭黑到粒子较大的 N787 炭黑在 $335\sim 450\text{kg/m}^3$ 范围内。

（二）热导率

材料的热导率定义为热流稳定状态下，在垂直于等温表面方向上和单位温度梯度下通过单位面积的热流速度，单位为 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。用隔热金属板（ASTM D 175-45）试验法测定炭黑的热导率是比较好的方法。在严格控制测定条件下，可以比较准确地测量从一块热的金属板通过所测物质（如炭黑）到另一块冷金属板的热流量，从而计算出热导率。

炭黑的热导率很小，几乎与静止的空气相同，数值在 $0.023\sim 0.035\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 范围。炭黑的热导率与加工情况有关，造粒炭黑要比粉状炭黑的热导率大得多，因为炭黑密实程度不同导致孔隙

变化，而影响热导率的变化。炭黑的热导率与所施加压力的平方根成正比，未造粒炭黑的热导率甚至比得上理想的绝热材料，比软木的热导率 $[0.045\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ 还要小，因此，炭黑也是一种良好的绝热材料。

上述炭黑热导率都是不同密实程度时的测定值。炭黑基本粒子的“真热导率”还无法直接测定。据推测，炭黑的“真热导率”接近于石墨的热导率 $[0.908\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ 。表 2-12 列出了 Voet 等人在一定压力下测定的不同结构炭黑的热导率。

表 2-12 不同结构炭黑的热导率

炭黑品种及代号		吸油值/(g/100g)	热导率/[W/(m · K)]
N326	HAF-LS	76	0.020
N330	HAF	103	0.027
N347	HAF-HS	138	0.031
实验炭黑	HAF-VHS	165	0.034
实验炭黑	HAF-VHS	264	0.045
N242	ISAF-HS	212	0.028
N472	XCF	257	0.035

从表 2-12 可以看出，结构较高的炭黑比结构较低的炭黑的热导率高。导电炉黑结构非常高，电导率最高，但热导率却不是最高的。这可能是由于这种炭黑的多孔造成的，多孔性对导电是有利的，但对导热却起绝缘作用。

用扫描微量量热计研究炭黑品种和填充量与胶料热导率时发现，不同商品炭黑对胶料的热导率影响并不大。但是，填充量的影响却很显著。例如，当 N299 炭黑的体积分数从 0.02% 增加到 0.17% 时，丁基胶料的热导率从 $0.28\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 增至 $0.59\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。在天然橡胶中填充不同炭黑，可得不同测定结果（填充量 50 份），见表 2-13。相应的在未填充炭黑时，纯橡胶的热导率为 $0.155\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。不同胶料的热导率值范围在 $0.365 \sim 0.425\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。从最低值到最高值增加了 16%。从表中数据可

以看到炭黑粒径对热导率的影响很小。热导率随炭黑结构的提高而稍有增大,表 2-13 中胶料热导率测定时的温度均为 40℃。

表 2-13 炭黑结构和粒径对填充天然橡胶 (NR) 料热导率的影响

炭 黑 品 种	电镜表面积 /(m^2/g)	DBP 吸收值 /($\text{cm}^3/100\text{g}$)	胶料热导率 /[$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
N220	133	114	0.365
N219	127	79	0.357
N293	135	102	0.386
N242	129	123	0.392
N285	119	123	0.392
N234	135	125	0.387
N330	103	103	0.373
N550	68	123	0.425
N660	47	90	0.425
N762	35	62	0.399
N990	7.8	43	0.375

注:炭黑的比热容在 0~1100℃ 范围内为 1.532kJ/($\text{kg} \cdot \text{K}$),但也有 0.854kJ/($\text{kg} \cdot \text{K}$) 的报道。

(三) 炭黑的着火温度与燃烧

当炭黑在空气或含氧气流中加热到一定温度时会发生自燃。在炭黑生产过程中,如外部空气渗入后部的炭黑收集或风送系统中,也极易发生自燃,甚至引起系统中的可燃尾气发生爆炸。在一定条件下,炭黑发生自燃的最低温度称为着火温度。用热天平可以测定炭黑的着火温度和燃烧曲线,图 2-37 为炭黑的燃烧曲线。从图可以看出,开始是一部分水分和部分挥发分逸出,当加热到着火温度时,质量急剧减少,曲线上升。此时,在氧的作用下,炭黑燃烧放出二氧化碳,燃烧结束后,残留灰分而达到恒重。尽管炭黑品种不同,但所有炭黑燃烧曲线的形状均相似。

炭黑燃烧曲线的直线部分的延长线与温度坐标轴的交点称为着火温度。各种炭黑的着火温度不同,炉法炭黑的着火温度为 350~

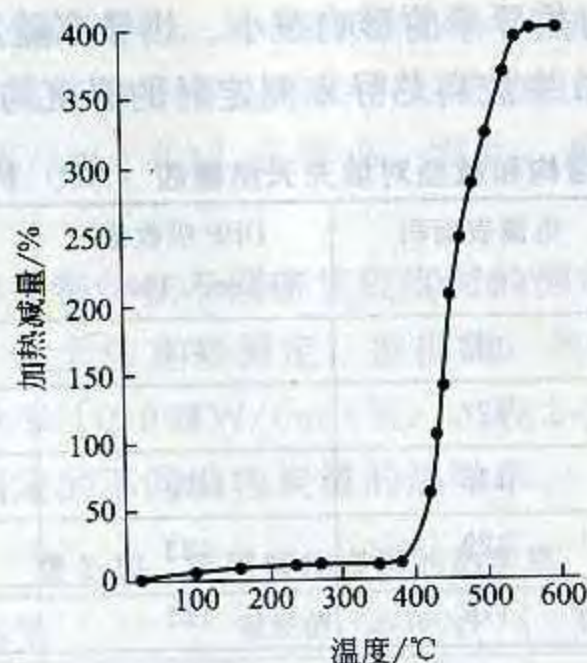


图 2-37 炭黑的燃烧曲线

380℃，槽法炭黑的着火温度一般在 290℃左右。炭黑的着火温度与其密度、挥发分含量、灰分含量以及组成有关。各种炭黑的着火温度如表 2-14 所示。

表 2-14 各种炭黑的着火温度

试样及代号		真密度/(g/cm ³)	热天平法挥发分 (150~1300℃)/%	着火温度/℃
A	HAF	1.813	1.50	380
B	HAF	1.793	1.90	363
C	HAF	1.782	2.73	365
D	HAF	1.792	2.49	353
E	HAF	1.801	3.39	349
F	SAF	1.780	2.83	350
G	FEF	1.797	2.18	385
H	槽法炭黑	1.762	6.11	290
P	ISAF	1.800	2.06	385
R	ISAF	1.782	2.54	355
人造石墨		—	—	575

炭黑具有着火温度较高和燃烧缓慢的特点。如炭黑中残留有“火种”或已发生局部自燃,即使停放较长时间,也不会熄灭;并有进一步扩大、使周围的炭黑温度升高和发生燃烧的可能。在炭黑生产和贮运过程中,为防止炭黑燃烧事故发生,收集系统不能渗入空气,包装炭黑时的温度不能过高,一般应在 80°C 以下才比较安全。

五、炭黑的不纯物

炭黑都含有非炭黑的不纯物,主要有颗粒杂质、水分、溶剂抽出物 and 无机盐类等成分。炭黑中的不纯物虽然含量很少,但对炭黑产品的质量及应用均有不良影响。所以,在炭黑生产中要严格控制,使其含量不能超过指标规定的上限。而在一些应用领域,如高档涂料、印刷油墨、橡胶和塑料薄膜制品以及电缆料、汽车门窗、密封条、油封等制品中,使用的炭黑要求杂质含量更低,以确保制品使用性能和外观。

(一) 杂质与筛余物

炭黑中颗粒状杂质主要有硬炭、铁屑以及包装运输过程中混入的异物等。硬炭是在炭黑生成反应过程中由原料油液滴未经气化直接碳化形成的焦粒状物质。硬炭的多少取决于原料油的品质、雾化和工艺条件等多种因素。炭黑的杂质,一般是通过不同规格的分样筛进行测定的。将不能通过 20 目筛(筛孔直径 $840\mu\text{m}$) 的过大颗粒称为杂质,不能通过 35 目筛(筛孔直径 $500\mu\text{m}$) 的残留部分称为 35 目筛余物,不能通过 325 目筛(筛孔直径 $45\mu\text{m}$) 的部分称为 325 目筛余物。正常的炭黑产品不允许有过大的颗粒杂质($>840\mu\text{m}$) 存在。35 目筛余物不允许超过 0.001%, 325 目筛余物不允许超过 0.10%。炭黑杂质(筛余物)的含量和颗粒大小对制品的性能均有不利影响。史蒂倍克等人研究了不同含量和颗粒大小杂质、筛余物对炭黑填充硫化胶料的影响,见图 2-38 和图 2-39。研究结果表明,随着 325 目筛余物含量的增加,硫化胶的拉伸强度逐渐降低,在降低到一较低水平后,降低趋势变缓。35 目筛余物的影响更加明显,当 35 目筛余物含量为 1.0% 时,拉伸强度显著降低,对屈挠龟裂和扯断伸长率的影响也与 325 目筛余物的影响趋

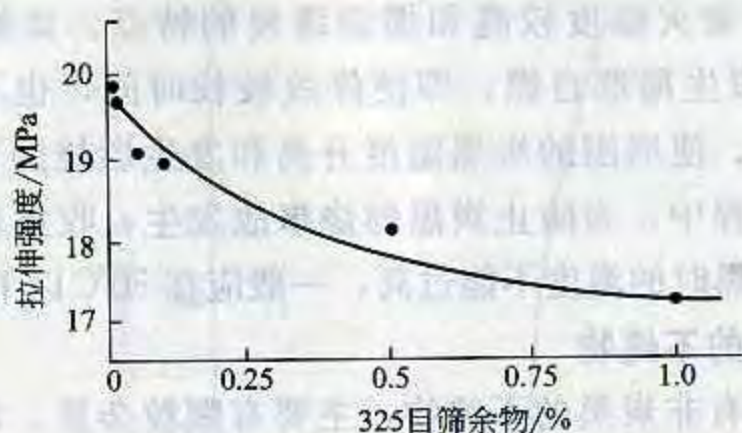


图 2-38 325 目筛余物含量对屈挠龟裂的影响

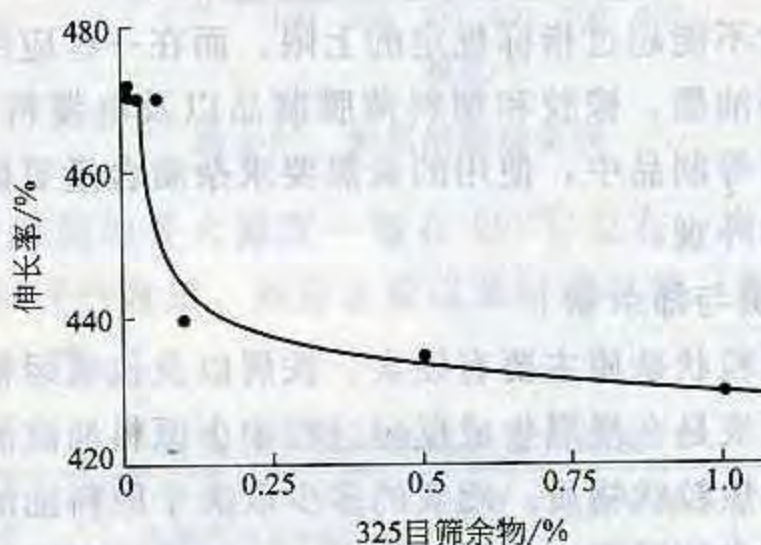


图 2-39 325 目筛余物含量对伸长率的影响

势一致。

为消除杂质、筛余物的不良影响，提高制品性能和外观，近年来一些公司先后研制纯净度更高的炭黑，称为高纯净度炭黑，并扩大高纯净度炭黑的应用领域。高纯净度炭黑比普通炭黑的 325 目筛余物含量，低 1~2 个数量级。

(二) 溶剂抽出物

溶剂抽出物是指在炭黑生成过程中残留在炭黑表面上未完全裂解的烃类物质，其残留量可用丙酮、苯、甲苯等有机溶剂抽提，并进行测定。在正常生产的炭黑中，溶剂抽出物含量很少，对其应用没有影响。但在生产工艺不正常，特别是炉温偏低，裂解不完全时，生产的炭黑会产生过多的溶剂抽出物。溶剂抽出物一般用丙酮

抽提法测定。甲苯抽出物透光率也是炭黑生产日常检验抽出物的标准方法。

(三) 水分

炭黑中的水分主要来自于生产过程中吸附烟气中的水分。在包装、运输和贮存过程中如与空气接触，也会吸附空气中的水分而增加炭黑的水分含量。炭黑中的水分，多数是物理吸附在炭黑粒子表面和空隙内部，极少量水分子则与炭黑表面化学基团结合形成难于挥发的结合水。

炭黑的水分含量随生产方法、炭黑种类及粒子大小不同而不同。一般来说，正常生产的炉法炭黑的水分含量在 2.5% 以下，槽法炭黑或氧化后处理炭黑的水分也在 4% 以下。炭黑粒子越细（表面积越高），表面含氧基团越多，水分含量也越高。

炭黑正常含水量对加工和应用没有不利影响，但水分过高，容易造成加工困难，如在橡胶和塑料加工中产生气泡，影响外观和其他使用性能。所以在炭黑生产包装和贮存过程中要注意预防炭黑吸潮。

(四) 灰分

炭黑的灰分可定义为在高温炉中灼烧后残留物的量。灼烧的温度为 550℃，或以 825℃ 代替。碳在具有充足氧气的空气中燃烧完全，残留物为无机盐构成的灰分。灰分测定选定在 550℃ 灼烧，主要避免灰分中的碳酸盐类分解。在 825℃ 灼烧可缩短灰分测定时间，但由于灰分中的碳酸盐类分解，会使测定结果偏低。

炭黑中的灰分主要来源于原料油和工艺用水（急冷、湿法造粒）中的无机杂质和溶解的无机盐类。通常炭黑的灰分含量小于 0.5%，不会对炭黑的应用产生影响。但在一些特殊应用中，如电缆料中的导电炭黑，则要求杂质和灰分含量都很低，否则会产生放电等事故而损害制品。正如前面所述，近几年开发的高纯净度炭黑的灰分含量很低，小于 0.1%。生产低杂质、低灰分的高纯净度炭黑，首先要严格选择原料，并净化处理，控制急冷和造粒用水的质

量,选用优质的耐火材料砌筑反应炉,后部分离、收集系统也要全部使用不锈钢制造,以防止耐火材料粉末、铁锈以及其他杂质混入炭黑。在生产中严格控制工艺和原料油喷入方式,使其充分雾化,不结焦,不形成硬炭,系统中也要设置超细粉碎设备,对较大的杂质颗粒进行粉碎。

六、粒状炭黑特性

未经造粒的粉状炭黑的表观密度(亦称倾注密度)很小,约在 $80\sim 190\text{kg}/\text{m}^3$ 之间。其体积较大又易飞扬,给炭黑的包装、输送、仓贮以及混炼加工和分散都造成困难,所以除少量色素炭黑要求为粉状外,几乎所有工业生产的商品炭黑都要经过湿法、干法造粒或压缩(乙炔炭黑)。造粒加工的增密作用有效地减小了单位质量炭黑的视比容。经过造粒的粒状炭黑的倾注密度约在 $300\sim 500\text{kg}/\text{cm}^3$ 之间。

造粒不但大大地减少了炭黑的视比容,而且使粒子成为球形,并有一定的机械强度,在收集、包装、输送以及橡胶配料混炼中易流动,不飞扬。经过造粒,特别是湿法造粒,大大改善了炭黑生产和使用时的作业环境,减少了污染。

为控制粒状炭黑的质量,对粒状炭黑制定了一系列检验方法。主要控制粒状炭黑的倾注密度、粒子尺寸分布、堆积密度、单个粒子破碎强度和细粉含量等指标。

① 倾注密度是粒状炭黑的主要指标。美国 ASTM D 1765 列出了所有橡胶用炭黑的典型倾注密度值,可以利用各种炭黑的倾注密度值在运输、装卸以及配料中进行质量和体积之间换算。

② 粒子尺寸大小分布。为便于粒状炭黑的散装运输和分散,对粒状炭黑的粒子大小和分布也有一定要求。ISO 8511 规定了测定方法。主要通过不同分样筛进行测定。5 种分样筛的筛孔分别为: $2000\mu\text{m}$ (10 目)、 $1000\mu\text{m}$ (18 目)、 $500\mu\text{m}$ (35 目)、 $250\mu\text{m}$ (60 目)和 $125\mu\text{m}$ (120 目)。测定 $<125\mu\text{m}$ 、 $125\sim 250\mu\text{m}$ 、 $250\sim 500\mu\text{m}$ 、 $500\sim 1000\mu\text{m}$ 、 $1000\sim 2000\mu\text{m}$ 和 $>2000\mu\text{m}$ 各种尺寸间隔的粒子部分的质量,并计算相应部分的百分数。

③ 粒子堆积强度和单个粒子破碎强度，是反映炭黑粒子对压碎的阻力，也就是粒子的坚实程度的指标。造粒即要求粒子要有一定的强度，在贮运堆放中不易破碎，而又不能太硬，以便于混炼和分散。ASTM D 1937 标准方法是测定刚好使炭黑密集成块时的最小力。如测出的力超过一定界限以上，表明粒子过硬，炭黑在混炼时分散困难；如测出的力过低，说明容易破碎成粉状。这种粒子在气体输送中容易堵塞管道和设备，使输送困难，混炼操作时又容易飞扬。ASTM D 3313 为测定单颗粒子破碎所需的力 (mN)，该法测定 20 个粒子，然后计算平均压碎强度，在结果表示中也要表示最大和最小粒子强度值。商品炭黑的堆积强度一般在 40~70N 范围；单个粒子的平均压碎强度在 10~50mN 之间。

④ 细粉含量。粒状炭黑中也含有少量未成粒或破碎的炭黑粉末，称为细粉含量，细粉含量越少越好，通常不希望超过百分之几。

第三节 炭黑的产品标准

我国炭黑行业的标准经过 50 年的积累与发展，已形成以橡胶用炭黑、色素炭黑、乙炔炭黑为代表的一系列炭黑产品标准、方法标准和基础标准，共计 71 项，标准体系完善、内容先进，极大地促进了中国炭黑行业和相关行业的技术进步。

炭黑系列标准的分类统计见表 2-15。

表 2-15 炭黑系列标准的分类统计

标准类别	国家标准 ^①	行业标准 ^②	累 计
产品标准	6	2	8
方法标准	31	26	57
基础标准	5	1	6
合计	42	29	71

① 国家标准为中国的国家质量监督检验检疫总局颁布实行的标准，代号为 GB 或 GB/T。

② 行业标准为中国的行业主管部门颁布实行的标准，炭黑产品的主管部门为中国石油与化学工业协会，标准代号为 HG 或 HG/T。

我国的炭黑产品主要按国家标准和行业标准组织生产、使用。还有一部分塑料、导电材料等特殊用途的炭黑产品，因其个性化消费特殊显著，只有企业标准。本节只涉及制定了国家标准和行业标准的炭黑类产品。

一、橡胶用炭黑

(一) 国家标准的演变与标准属性

我国于1956年颁布实施了第一个橡胶用炭黑标准，标准号和名称为《石油-2901-56 炭黑暂行统一标准》，其后，先后颁布了《SYB-1801-59 炭黑暂行标准（修订）》、《HGB 4072-61 橡胶用炭黑（部标准）》、《HG 4-78-78 橡胶用炭黑》几版部级标准，为我国炭黑工业的发展起到了阶段性的重要推动作用。

自1983年起，橡胶用炭黑标准发布为国家标准，历次版本情况如表2-16所示。

表 2-16 橡胶用炭黑历次版本标准情况

标准号	标准名称	所列品种数
GB 3778.1—1983	橡胶用炭黑的技术条件(第一部分)	8
GB 3778.2—1985	橡胶用炭黑的技术条件(第二部分)	7
GB 3778—1989	橡胶用炭黑技术条件	30
GB 3778—1994	橡胶用炭黑	45
GB 3778—2003	橡胶用炭黑	48

目前的国家标准有强制性和推荐性两种属性。绝大多数标准为推荐性，只有极少数涉及人身安全、健康、关系国民经济发展的产品的标准才是强制性。强制性又分为全文强制与条文强制。

由于橡胶用炭黑在国民经济中起着重要的、不可替代的作用，历次版本的《橡胶用炭黑》国家标准均被确定为强制性，也就是说，所有境内生产、销售该标准所列各种橡胶用炭黑产品，就应该按该标准组织生产和进行质量考核。

为适应市场的需要，GB 3778—2003《橡胶用炭黑》为条文强制，即该标准中涉及的技术要求、采样方法、检验规则为强制性，

其他内容为推荐性。

根据 WTO 有关协议,我国所有强制性标准均要按 WTO 的规定进行通报和公示。GB 3778—2003《橡胶用炭黑》在报批过程中,严格按有关规定向 WTO 作了通报,因此,该标准在 WTO 框架内得到了广泛认可。

(二) 现行国标 GB 3778—2003《橡胶用炭黑》简介

1. 适用产品品种

GB 3778—2003 共列出了 48 个橡胶用炭黑品种。其中 N 系列品种 44 个、S 系列品种 2 个、中文名称系列 2 个,见表 2-17。

表 2-17 橡胶用炭黑品种

分 类	品种个数	品 种 名 称
N100	7	N110、N115、N120、N121、N125、N134、N135
N200	7	N219、N220、N231、N234、N242、N293、N299
S200	1	S212
N300	11	N326、N330、N332、N335、N339、N343、N347、N351、N356、N358、N375
S300	1	S315
N400	1	N472
N500	3	N539、N550、N582
N600	5	N630、N642、N650、N660、N683
N700	6	N754、N762、N765、N772、N774、N787
N800	0	—
N900	4	N907、N908、N990、N991
中文名	2	天然气半补强炭黑、混气炭黑
合计	48	—

48 个品种又可分为硬质炭黑 27 个品种、软质炭黑 20 个品种、特导电炭黑 1 个品种。

目前国内市场有实物生产的 20 余个橡胶用炭黑品种的指标见表 2-18。这些品种能满足国内橡胶制品行业及部分其他行业对炭

表 2-18 橡胶用炭黑常见品种技术指标

序号	产 品 品 种	吸碘值 (g/kg)	DBP 吸收值 ($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	压 缩 样 DBP 吸收值 ($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	CTAB 吸附 比表面积 ($\times 10^3$ m ² /kg)	STSA ($\times 10^3$ m ² /kg)	氮吸附 比表面积 ($\times 10^3$ m ² /kg)	着色 强度 /%	加热 减量 /%	倾注密度 (kg/m ³)	300% 定伸应力 /MPa
1	N110	145±6	113±5	92~102	120~132	115±5	122~132	118~128	≤3.0	345±40	-3.5±1.0
	合格级	145±8	113±7	89~105	117~135	115±9	120~134	115~131			-3.5±1.6
2	N115	160±6	113±5	92~102	122~134	124±5	131~143	118~128	≤3.0	345±40	-3.4±1.0
	合格级	160±8	113±7	89~105	119~137	124±9	129~145	115~131			-3.4±1.6
3	N121	121±5	132±6	106~116	115~127	114±5	117~127	114~124	≤3.0	320±40	-0.4±1.0
	合格级	121±7	132±8	103~119	112~130	114±9	115~129	111~127			-0.4±1.6
4	S212	—	85±5	77~87	113~125	107±5	115~125	110~120	≤3.0	415±40	-6.7±1.0
	合格级	—	85±7	74~90	110~128	107±9	113~127	107~123			-6.7±1.6
5	N219	118±5	78±5	70~80	101~113	—	111~121	118~128	≤2.5	—	-3.9±1.0
	合格级	118±7	78±7	67~91	98~116	—	109~123	115~131			-3.9±1.6
6	N220	121±5	114±5	93~103	105~117	106±5	114~124	111~121	≤2.5	355±40	-2.3±1.0
	合格级	121±7	114±7	90~106	102~120	106±9	112~126	108~124			-2.3±1.6
7	N231	121±5	92±5	81~91	102~114	107±5	106~116	115~125	≤2.5	400±40	-4.9±1.0
	合格级	121±7	92±7	78~94	99~117	107±9	104~118	112~128			-4.9±1.6
8	N234	120±5	125±5	97~107	113~125	112±5	114~124	118~128	≤2.5	320±40	-0.4±1.0
	合格级	120±7	125±7	94~110	110~128	112±9	112~126	115~131			-0.4±1.6
9	S315	—	79±5	72~82	89~101	86±5	84~94	112~122	≤2.5	425±40	-6.7±1.0
	合格级	—	79±7	69~85	86~104	86±9	82~96	109~125			-6.7±1.6
10	N326	82±5	72±5	64~72	77~89	76±5	73~83	106~116	≤2.5	455±40	-3.9±1.0
	合格级	82±7	72±7	62~74	74~92	76±9	71~85	103~119			-3.9±1.6
11	N330	82±5	102±5	83~93	76~88	75±5	73~83	99~109	≤2.5	380±40	-0.9±1.0
	合格级	82±7	102±7	80~96	73~91	75±9	71~85	96~112			-0.9±1.6
12	N339	90±5	120±5	94~104	87~99	88±5	86~96	106~116	≤2.5	345±40	0.6±1.0
	合格级	90±7	120±7	91~107	84~102	88±9	84~98	103~119			0.6±1.6
13	N375	90±5	114±5	91~101	90~102	91±5	88~98	109~119	≤2.5	345±40	0.1±1.0
	合格级	90±7	114±7	88~104	87~105	91±9	86~100	106~122			0.1±1.6

续表

序号	产品品种	吸碘值 (g/kg)	DBP 吸收值 ($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	压缩样 DBP 吸收值 ($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	CTAB 吸附 比表面积 ($\times 10^3$ m ² /kg)	STSA ($\times 10^3$ m ² /kg)	氮吸附 比表面积 ($\times 10^3$ m ² /kg)	着色 强度 /%	加热 减量 /%	倾注密度 (kg/m ³)	300% 定伸应力 /MPa
14	N539	43±4	111±5	76~86	36~46	38±5	35~43	—	≤1.5	385±40	-1.6±1.0
	合格级	43±6	111±7	73~89	34~48	38±9	33~45	—	—	—	-1.6±1.6
15	N550	43±4	121±5	80~90	37~47	39±5	36~44	—	≤1.5	360±40	-0.9±1.0
	合格级	43±6	121±7	77~93	35~49	39±9	34~46	—	—	—	-0.9±1.6
16	N630	36±4	78±4	58~66	30~40	32±5	28~36	—	≤1.5	500±40	-4.7±1.0
	合格级	36±6	78±6	56~68	28~42	32±9	26~38	—	—	—	-4.7±1.6
17	N650	36±4	122±5	79~89	33~43	35±5	32~40	—	≤1.5	370±40	-1.0±1.0
	合格级	36±6	122±7	76~92	31~45	35±9	30~42	—	—	—	-1.0±1.6
18	N660	36±4	90±5	69~79	31~41	34±5	31~39	—	≤1.5	440±40	-2.6±1.0
	合格级	36±6	90±7	66~82	29~43	34±9	29~41	—	—	—	-2.6±1.6
19	N754	24±4	58±4	53~61	25~33	24±5	22~28	—	≤1.5	—	-6.9±1.0
	合格级	24±6	58±6	51~63	23~35	24±9	20~30	—	—	—	-6.9±1.6
20	N762	27±4	65±4	55~63	25~33	28±5	26~32	—	≤1.5	515±40	-4.9±1.0
	合格级	27±6	65±6	53~65	23~35	28±9	24~34	—	—	—	-4.9±1.6
21	N765	31±4	115±5	76~86	28~38	32±5	30~38	—	≤1.5	370±40	-0.6±1.0
	合格级	31±6	115±7	73~89	26~40	32±9	28~40	—	—	—	-0.6±1.6
22	N990	—	43±4	33~41	5~13	8±5	5~11	—	≤1.5	640±40	-8.9±1.0
	合格级	—	43±6	31~43	3~15	8±7	3~13	—	—	—	-8.9±1.6
23	天然气半 补强炭黑	14±3	47±4	—	—	—	12~18	—	≤1.0	—	-8.9±1.0
	合格级	14±5	47±6	—	—	—	10~20	—	—	—	-8.9±1.6
24	混气炭黑	—	100±5	—	68~80	—	86~94	—	≤3.5	—	-4.4±1.0
	合格级	—	100±10	—	65~83	—	84~96	—	—	—	-4.4±1.6

注：1. 除 N472 炭黑外，其余炭黑的氮吸附比表面积均为推荐性考核指标。

2. 倾注密度仅适用于湿法造粒生产的炭黑样品采用 GB/T 528 规定的 I 型哑铃形裁刀、在相同的试验条件下与标准参比炭黑 3# (SRB3#) 的差值。

3. 300% 定伸应力是指每天的炭黑试样采用 GB/T 528 规定的 I 型哑铃形裁刀、在相同的试验条件下与标准参比炭黑 3# (SRB3#) 的差值。S 系列炭黑的硫化时间为 50min，其余炭黑的硫化时间为 30min，硫化温度均为 (145±1)℃。

黑的需求。

除表 2-18 中规定的指标外，在标准中还规定了如下的技术要求。

① 所有产品应无杂质。

② 混气炭黑的灰分应 $\leq 0.2\%$ ，干法造粒炭黑的灰分应 $\leq 0.5\%$ ，湿法造粒炭黑的灰分应 $\leq 0.7\%$ 。

③ 所有产品的 $500\mu\text{m}$ 筛余物应 $\leq 0.0010\%$ 。

④ 所有优级产品的 $45\mu\text{m}$ 筛余物应 $\leq 0.050\%$ ，所有合格级产品的 $45\mu\text{m}$ 筛余物应 $\leq 0.100\%$ 。

⑤ S212 和 S315 的 pH 值应为 $3.5\sim 5.5$ ，N472 的 pH 值应为 $7.0\sim 9.5$ 。

⑥ 散装湿法造粒炭黑的细粉含量宜 $\leq 7\%$ ，袋装湿法造粒炭黑的细粉含量宜 $\leq 10\%$ 。

与 ASTM D 1765-05a 比较，该国标多出 5 个品种，具体是 N242、N332、N472、天然气半补强炭黑和混气炭黑，其他品种相同。

为便于比较和参考，将 ASTM D 1765-05a 所列炭黑品种、目标值和典型值列于表 2-19 中。

表 2-19 橡胶用炭黑目标值与典型值 (ASTM D 1765-05a)

炭黑品种	目标值 ^①		典型值 ^②					
	吸碘值 /(g/kg)	DBP 值 /($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	压缩 DBP 值 /($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	多点 NSA /($\times 10^3$ m ² /kg)	STSA /(m ² / kg)	着色 强度 /%	倾注 密度 /(kg/ m ³)	300%定伸应力 ^③ (145℃, 30min) /MPa
N110	145	113	97	127	115	123	345	-3.2
N115	160	113	97	137	124	123	345	-3.1
N120	122	114	99	126	113	129	345	-0.4
N121	121	132	111	122	114	119	320	-0.1
N125	117	104	89	122	121	125	370	-2.6
N134	142	127	103	143	137	131	320	-1.5
N135	151	135	117	141	—	119	320	-0.4
S212	—	85	82	120	107	115	415	-6.4
N219	118	78	75	—	—	123	440	—
N220	121	114	98	114	106	116	355	-2.0

续表

炭黑品种	目标值 ^①		典型值 ^②					
	吸碘值 (g/kg)	DBP 值 ($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	压缩 DBP 值 ($\times 10^{-5}$ m ³ /kg)	多点 NSA ($\times 10^3$ m ² /kg)	STSA (m ² / kg)	着色 强度 /%	倾注 密度 (kg/ m ³)	300%定伸应力 ^③ (145℃, 30min) /MPa
N231	121	92	86	111	107	120	400	-4.6
N234	120	125	102	119	112	123	320	-0.1
N293	145	100	88	122	111	120	380	-5.2
N299	108	124	104	104	97	113	335	+0.7
S315	—	79	77	89	86	117	425	-6.4
N326	82	72	68	78	76	111	455	-3.6
N330	82	102	88	78	75	104	380	-0.6
N335	92	110	94	85	85	110	345	+0.2
N339	90	120	99	91	88	111	345	+0.9
N343	92	130	104	96	92	112	320	+1.4
N347	90	124	99	85	83	105	335	+0.5
N351	68	120	95	71	70	100	345	+1.1
N356	92	154	112	91	87	106	—	+1.4
N358	84	150	108	80	78	98	305	+2.3
N375	90	114	96	93	91	114	345	+0.4
N539	43	111	81	39	38	—	385	-1.3
N550	43	121	85	40	39	—	360	-0.6
N582	100	180	114	80	—	67	—	-1.8
N630	36	78	62	32	32	—	500	-4.4
N642	36	64	62	39	—	—	—	-5.4
N650	36	122	84	36	35	—	370	-0.7
N660	36	90	74	35	34	—	440	-2.3
N683	35	133	85	36	34	—	355	-0.4
N754	24	58	57	25	24	—	—	-6.6
N762	27	65	59	29	28	—	515	-4.6
N765	31	115	81	34	32	—	370	-0.3
N772	30	65	59	32	30	—	520	-4.7
N774	29	72	63	30	29	—	490	-3.8
N787	30	80	70	32	32	—	440	-4.2
N907	—	34	—	9	9	—	640	-9.4
N908	—	34	—	9	9	—	355	-10.2
N990	—	43	37	8	8	—	640	-8.6
N991	—	35	37	8	8	—	355	-10.2

① 吸碘值和 DBP 吸收值代表目标值。目标值是生产者为了控制其生产工艺与用户为控制其技术要求, 双方一致同意的数值。其他列出的性能是几个工厂提供的典型值的平均值。

② 典型性能取决于目标值, 并且相同的吸碘值和 DBP 吸收值由于工艺装置不同所致, 不同的生产者可能各不相同。

③ 300%定伸应力 = 试验炭黑的 300%定伸应力 IRBNo. 7 的 300%定伸应力。

2. 检验项目的设置

GB 3778—2003 共设置了 16 个检验项目，见表 2-20。

表 2-20 橡胶用炭黑检验项目

序 号	项 目 名 称	标 准 号
1	吸碘值	GB/T 3780.1
2	DBP 吸收值	GB/T 3780.2
3	压缩样 DBP 吸收值	GB/T 3780.4
4	CTAB 吸附比表面积	GB/T 3780.5
5	着色强度	GB/T 3780.6
6	pH 值	GB/T 3780.7
7	加热减量	GB/T 3780.8
8	灰分	GB/T 3780.10
9	杂质	GB/T 3780.12
10	300%定伸应力	GB/T 3780.18
11	500 μ m 筛余物	GB/T 3780.21
12	45 μ m 筛余物	GB/T 3780.21
13	倾注密度	GB/T 14853.1
14	细粉含量	GB/T 14853.2
15	STSA	GB/T 17022
16	氮吸附比表面积	GB/T 17022

但并不是每一个品种均需要检验所有项目。表 2-20 中 16 个项目依据其工艺过程中的控制难易程度和稳定性，被区分为出厂检验项目和型式检验（例行检验）项目两类。出厂检验项目的规定见表 2-21。

表 2-21 出厂检验项目

分 类	项 数	项 目 名 称
N100~N900	7	杂质、吸碘值、DBP 吸收值、CTAB 吸附比表面积或 ST-SA、45 μ m 筛余物、加热减量、300%定伸应力
S200~S300 及混气炭黑	6	杂质、CTAB 吸附比表面积或 STSA、DBP 吸收值、pH 值、45 μ m 筛余物、300%定伸应力
天然气半补 强炭黑	6	杂质、吸碘值、DBP 吸收值、pH 值、45 μ m 筛余物、300%定伸应力

正常情况下,产品按出厂检验项目进行检验即可。只有要求进行例行检验或型式检验时,才对列明指标的全部项目进行检验,实际检验项目最多可达15项。

GB 3778—2003中设置了CTAB比表面积项目,以评价产品的外表面积。为满足另一部分具备氮吸附比表面积(NSA)测试能力的企业的需要,标准又同时设置了STSA项目,并规定CTAB与STSA两个项目可任选其一进行产品质量评价。长期以来,由于CTAB比表面积的测试精度较低,影响了数据的实际指导意义,所以,ASTM D 1765近年来的版本已不再给出各品种的CTAB典型值,并以STSA代替了该项目。我国的炭黑生产与使用单位广泛具有CTAB比表面积的测试能力,其测试成本大大低于NSA测试,另外,近年来国家炭黑质检中心对CTAB比表面积测试方法的研究取得突破,方法精度显著提高,将重现性从方法标准允许的 $<4.25\%$ 提高到了实际的 $<2.0\%$ 水平,并有望进一步提高,因此,在GB 3778—2003中保留了CTAB比表面积项目。

由于湿法造粒工艺被广泛普及,GB 3778—2003规定了湿法造粒炭黑的两个特征的考核项目:细粉含量、倾注密度。

3. 技术要求与 ASTM D 1765-05a 比较

① 标准内容。GB 3778为一个包含技术要求、采样方法、包装贮运等内容的一个完整的产品标准,可以直接用于炭黑生产与使用的质量控制;ASTM D 1765为分类命名标准,标准中只给出了各品种炭黑的理化指标的目标值或典型值,不能直接用于炭黑生产与使用的质量控制。

② 技术指标水平。GB 3778—2003与ASTM D 1765-05a的相同项目的技术指标中值或限值处于同一水平。

③ 检验方法。GB 3778—2003与ASTM D 1765-01的检验方法处于同一水平。

④ 标准属性。GB 3778—2003符合我国国情,为强制性国家标准;ASTM D 1765-05a为协会标准。

(三) 实施新版国家标准遇到的问题

1. 炭黑生产单位与使用单位执行标准的时间不同步

多年来, 炭黑企业执行历次新版标准均比较及时, 而橡胶企业、特别是中小橡胶企业则相对滞后。解决这一问题的办法之一是标准主管部门加大宣贯力度, 通过各种媒体渠道的报道、举办学习班等形式, 使新标准在较短的时间内被广泛知晓。另一个方法是各炭黑生产企业主动与用户沟通, 必要时由全国橡标委炭黑分技术委员会协助, 使各使用单位正确理解和执行现行有效的国家标准。

2. 单位间检验能力差异

长期以来, 炭黑用户对炭黑的检验能力落后于各炭黑生产企业的检验能力。近年来部分大的橡胶企业加强了对炭黑质量的检验与控制, 检验能力有较大提高。但生产企业与使用企业之间检验技术的交流不充分, 时常出现争议。

3. DBP 吸收值及 CDBP 吸收值手工法与仪器法结果差异

我国目前手工法和仪器法测定 DBP 吸收值和 CDBP 吸收值均在普遍采用, 两种方法之间存在一定的差异。现行国标给出的是仪器法 DBP 吸收值和 CDBP 吸收值。能否处理好这一差异, 将对企业执行标准产生实质性影响。

最近的研究结果表明, 软质炭黑的手工法 DBP 较仪器法平均低 $6.5\text{mL}/100\text{g}$ 左右, 手工法 CDBP 较仪器法平均低 $6.0\text{mL}/100\text{g}$ 左右, 而硬质炭黑的手工法 DBP 和 CDBP 较仪器法均存在不同程度的偏高, 最多可偏高 5.0% 。由于我国企业多采用手工法控制产品质量, 使得软质炭黑 DBP 与 CDBP “虚低” 和硬质炭黑 DBP 与 CDBP “虚高”, 这在一定程度上可以解释为什么我国存在软质炭黑 “不软” 和硬质炭黑 “不硬” 的问题。

由于两种方法的原理不同, 存在系统偏差是正常的。但技术条件本身并没有区分手工法和仪器法, 并行两种结果不一致的方法增加了炭黑产品生产者与使用者之间技术交流的难度, 难免产生产品质量纠纷。

由于仪器法的测试精度高于手工法, 因此, 要想建立一个稳定

的测试技术平台,炭黑生产者与使用者应积极创造条件,建立 DBP、CDBP 吸收值的仪器测定法。

4. 300%定伸应力问题

根据橡胶用炭黑性能指标的实用性要求,GB 3778—2003 中的橡胶物理机械性能只保留了 300%定伸应力一项指标,取消了上一版标准中的拉伸强度和扯断伸长率两项。

为了使我国炭黑产品具有更广泛的市场适应能力,GB 3778—2003 等同采用了 ASTM D 1765-01 的 300%定伸应力值。就 D 1765-01 标准而言,该版标准在 D 1765-99b 版基础上,对 24 种炭黑的 300%定伸应力进行了调整,余下 18 种炭黑暂无变化。24 种调整炭黑中,有 20 种炭黑的定伸应力调高,平均调高幅度为 +0.54MPa;有 4 种炭黑(N121、N134、N293、N343)的定伸应力调低,平均调低幅度为 -0.55MPa;被调整的 24 种炭黑,总的平均调整幅度为 +0.36MPa。按理讲,该版国标的 300%定伸应力更符合我国实物炭黑的质量水平控制,特别是常规生产的 N550、N630、N660、N762 等软质炭黑品种。

但是,长期以来,我国标准与 ASTM D 1765 标准在 300%定伸应力项目上本身存在显著差异,原标准的 300%定伸应力指标较 ASTM D 1765 标准水平偏高,GB 3778—2003 对这种差异有所改善,但改善的幅度有限。具体地讲,GB 3778—2003 的 300%定伸应力指标水平与 GB 3778—1994 标准比较,硬质炭黑指标平均下调 0.68MPa,软质炭黑指标平均下调 0.18MPa,总体指标平均下调 0.45MPa。

国产炭黑原来就存在 300%定伸应力偏高的问题,因此,实施 GB 3778—2003 标准后这一问题在一段时间内变得更加突出。实践表明,炭黑行业经过几年比较充分的技术升级换代,较好地克服了这一问题,行业炭黑质量整体上了一个新台阶。

二、色素炭黑标准

(一) 国家标准的演变与标准属性

我国的第一个色素炭黑标准形成于 1979 年,标准号和名称为

《HG 564—1979 色素炭黑》。自 1986 年起，色素炭黑发布为国家标准，具体情况见表 2-22。

表 2-22 色素炭黑历次版本标准情况

标准号	标准名称	所列品种数
GB 7044—1986	色素炭黑技术条件	6
GB 7044—1993	色素炭黑技术条件	11
GB/T 7044—2003	色素炭黑	11

自 2003 年版标准开始，色素炭黑标准规定为推荐性国家标准。

(二) 检验项目的设置

现行有效色素炭黑标准规定了 11 个检验项目，见表 2-23。

表 2-23 色素炭黑检验项目

序号	项目名称	标准号
1	DBP 吸收值	GB/T 3780.2
2	着色力	GB/T 3780.6
3	pH 值	GB/T 3780.7
4	加热减量	GB/T 3780.8
5	灰分	GB/T 3780.10
6	杂质	GB/T 3780.12
7	45 μm 筛余物	GB/T 3780.21
8	挥发分	GB/T 7047
9	黑度	GB/T 7048
10	流动度	GB/T 7052
11	比表面积	GB/T 17022

其中，出厂检验项目为加热减量、灰分、DBP 吸收值、pH 值、杂质、黑度、着色力、流动度共 8 项。

(三) 标准指标

现行色素炭黑国标 GB/T 7044—2003 规定的分类指标列于表 2-24 中，技术指标列于表 2-25 中。

表 2-24 色素炭黑的分类

分 类	黑 度	粒径/nm
HCC(HCF)	≤ 25	9~17
MCC(MCF)	≤ 25	9~17
RCC(RCF)	≤ 25	9~17

注：1. HCC 即高色素接触法炭黑。

2. HCF 即高色素炉法炭黑。

3. MCC 即中色素接触法炭黑。

4. MCF 即中色素炉法炭黑。

5. RCC 即普通色素接触法炭黑。

6. RCF 即普通色素炉法炭黑。

表 2-25 色素炭黑技术指标

产品 品种	黑度 (反射 率)	着色 力/%	DBP 吸收值 /(mL/g)	加热减 量(质量 分数)/%	挥发分 (质量分 数)/%	灰分(质 量分 数)/%	流动度 (35℃) /mm	pH 值	比表面积 /(m ² /g)
C111	≤ 20	≥ 109	≤ 1.80	≤ 6.0	≥ 3.0	≤ 0.50	≥ 18	2.0~6.0	200~600
C121	≤ 25	≥ 109	≤ 1.80	≤ 8.0	≥ 8.0	≤ 0.50	≥ 28	2.0~6.0	200~600
C311	≤ 32	≥ 109	≤ 1.30	≤ 5.0	≥ 3.0	≤ 0.20	≥ 16	2.0~6.0	150~400
C321	≤ 32	≥ 109	≤ 1.20	≤ 6.0	≥ 4.0	≤ 0.20	≥ 22	2.0~6.0	150~400
C611	≤ 44	≥ 106	≤ 1.20	≤ 4.0	≥ 3.0	≤ 0.20	≥ 23	2.0~6.0	80~200
F111	≤ 25	≥ 100	≤ 1.10	≤ 4.0	≥ 0.5	≤ 1.00	≥ 18	5.0~9.0	200~600
F121	≤ 25	≥ 100	≤ 1.10	≤ 8.0	≥ 2.0	≤ 1.00	≥ 26	2.0~6.0	400~600
F311	≤ 30	≥ 100	≤ 1.05	≤ 5.0	≥ 0.5	≤ 1.00	≥ 18	5.0~9.0	150~300
F315	≤ 30	≥ 100	≤ 0.80	≤ 5.0	≥ 0.5	≤ 1.00	≥ 20	5.0~9.0	150~300
F615	≤ 40	≥ 90	≤ 0.80	≤ 3.0	≥ 0.5	≤ 1.00	≥ 20	5.0~9.0	80~200
F625	≤ 45	≥ 90	≤ 0.80	≤ 5.0	≥ 1.0	≤ 1.00	≥ 22	3.0~6.0	80~200

(四) 标准特点

GB/T 7044—2003 标准中列出了 11 种色素炭黑产品，这些产品又根据其着色能力和黑度水平，分为高色素炭黑、中色素炭黑和普通色素炭黑 3 大类，便于使用者选用。

色素炭黑个性化消费特点突出，每个品种的产量均不大，生产技术含量高。我国没有形成对市场有决定性影响力的生产技术和生产单位，加之现有生产单位间技术相互保密，导致标准本身多年来修订频率偏低。现行标准的内容基本上能适应行业需求。

传统的色素炭黑一般特指用于涂料、油墨着色用，近年来黑色塑料生产用的炭黑发展迅速，用量大大超过传统意义上的色素炭黑，就其用途而言当属色素炭黑，但没有形成专门的产品标准，目前行业内多用橡胶用炭黑标准来代为控制，只是检验项目根据塑料产品的特点作了简化。由于没有国家标准进行规范，这一类产品的质量档次差别较大，在一定程度上制约了相关产品质量的提高。

三、乙炔炭黑标准

(一) 国家标准的演变与标准属性

我国的第一个乙炔炭黑标准形成于 1978 年，标准号和名称为《HG 4-1057—1978 乙炔炭黑》。自 1983 年起，乙炔炭黑发布为国家标准，具体情况见表 2-26。

表 2-26 乙炔炭黑历次版本标准情况

标 准 号	标 准 名 称	所列品种数
GB 3781.1—1983	乙炔炭黑技术条件	2
GB 3782—1993	乙炔炭黑技术条件	2
GB/T 3782—2006	乙炔炭黑	3

自 2003 年版标准开始，乙炔炭黑标准规定为推荐性国家标准。

(二) 标准指标

现行乙炔炭黑国标 GB/T 3782—2006 规定的技术指标列于表 2-27 中。

(三) 检验项目的设置

GB/T 3782—2006 乙炔炭黑标准规定了 9 个检验项目，详见表 2-28。

表 2-27 乙炔炭黑技术指标

项 目	粉状	50%压缩品		75%压缩品
	合格品	优等品	合格品	合格品
视比容/(cm^3/g)	30~50	14~17	13~17	9~12
吸碘值/(g/kg)	≥ 80	≥ 90	≥ 80	≥ 80
盐酸吸液量/(cm^3/g)	≥ 3.9	≥ 3.9	≥ 3.7	≥ 2.9
电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$	≤ 3.0	≤ 2.5	≤ 3.5	≤ 5.5
pH 值	6~8	6~8	6~8	6~8
加热减量/%	≤ 0.4	≤ 0.3	≤ 0.4	≤ 0.4
灰分/%	≤ 0.3	≤ 0.2	≤ 0.3	≤ 0.3
粗粒分/%	≤ 0.03	≤ 0.02	≤ 0.03	≤ 0.03
杂质	无	无	无	无

注：产品用于无线电元件时才考核 pH 值。

表 2-28 乙炔炭黑检验项目

序 号	项 目 名 称	标 准 号
1	吸碘值	GB/T 3780.1
2	pH 值	GB/T 3780.7
3	加热减量	GB/T 3780.8
4	灰分	GB/T 3780.10
5	杂质	GB/T 3780.12
6	粗粒分	GB/T 3781.5
7	视比容	GB/T 3781.6
8	盐酸吸液量	GB/T 3781.8
9	电阻率	GB/T 3781.9

出厂检验项目是依据其用途来规定的：干电池用乙炔炭黑需检验视比容、吸碘值、盐酸吸液量、电阻率和粗粒分共 5 个项目。

无线电元件用乙炔炭黑需检验视比容、吸碘值、盐酸吸液量、电阻率、粗粒分值和 pH 值共 6 个项目。

(四) 标准特点

乙炔炭黑主要作为导电材料使用，由于受到油炉法导电炭黑的冲击，产业规模实际上在近十年来有所萎缩，生产企业从 1995 年前后的 20 家左右，下降到目前的不足 10 家。

产品标准水平与日本标准 JIS K 1469—1984(1989) 处于同一水平，日本标准至今也没有新版标准发布，可见近 20 年来乙炔炭黑标准在世界范围内均无实质性更新。

近年来个别生产单位根据市场需求，进行了大吸液量乙炔炭黑产品的开发，其盐酸吸液量指标达 5.2mL/g 以上，比传统产品要高 30%，这是油炉法技术暂时达不到的性能高度，有可能成为乙炔炭黑重要特性之一，只是目前未见成熟产品推出。

第三章

炭黑在轮胎中的应用

第一节 轮胎概述

一、轮胎的概念、分类、组成与标识

(一) 概念与分类

轮胎是汽车、工程车、拖拉机、飞机的主要部件，是由弹性体和骨架材料组成的复杂结构体。其主要功能是支撑车辆重量，传递牵引力、转向力和制动力，并吸收道路不平所产生的震动。

轮胎按工作原理不同可分为实心轮胎和充气轮胎。按组成又可分为有内胎和无内胎两种，其中有内胎轮胎由外胎、内胎和垫带组成。外胎由胎面、胎体和胎圈三大部分组成。按照轮胎结构可分为子午线轮胎和斜交轮胎。子午线轮胎的胎体骨架材料呈子午线方向排列，并采用刚性的带束层结构。根据带束层和胎体使用的帘线材料不同，子午线轮胎又可分为三种：胎体和带束层全部采用钢丝帘线，称为全钢子午胎，钢丝胎体通常只有一层；胎体用纤维材料，如尼龙、聚酯、人造丝等，而带束层用钢丝帘线的称为半钢子午胎；胎体和带束层全用纤维材料的子午胎称为全纤维子午胎。

斜交轮胎胎体由帘布层和缓冲层组成，帘布层由多层挂胶帘布按一定角度贴合而成，缓冲层是位于胎面和帘布层之间的多层挂胶帘布。

轮胎按照用途分类又可分为工程机械轮胎、载重轮胎、轻卡轮胎、轿车轮胎、航空轮胎等，每种轮胎因使用性能要求不同，结构和配方各不相同。

(二) 组成

通常轮胎由如下几大部件组成。

1. 胎面

胎面是轮胎与地面接触的部件，很多重要的轮胎使用性能要靠胎面胶体现。因此胎面应具有较高耐磨性，以提高轮胎行驶里程；胎面还应具有尽可能低的滚动阻力和高的抗湿滑性，从而降低油耗并提高安全性；胎面胶应具有高强度，以抵抗不同路面作用；因为轮胎胎冠很厚，胎面胶应尽量采用低生热配合。而对于有特殊用途的轮胎，如越野胎、工程胎等还应具有抗刺扎性和抗崩花掉块性。胎面是轮胎十分重要的部件，性能要求很高，但橡胶材料的某些性能往往相互矛盾，就目前材料科学和配合技术的发展水平而言，一种配合满足所有要求不可能实现，所以胎面胶必须从使用条件和用途出发，进行有针对性的设计。

2. 胎侧

胎侧部件主要起保护胎体的作用。轮胎在使用过程中胎侧部位承受持续不断的屈挠疲劳，变形很大。同时胎侧又是直接暴露于阳光、空气和雨水等介质中，因此是耐老化性能和耐疲劳性能要求最高的部件。

3. 带束层

带束层是子午线轮胎主要受力部件，除极少数轮胎采用高模量纤维帘线外，一般均为钢丝骨架材料。因带束层承受巨大剪切应力，胶料应具有高定伸、高强度，并与钢丝帘线实现良好黏合。

4. 胎肩垫胶

载重轮胎尤其是全钢载重轮胎，胎肩部位是从柔软的胎侧到刚性的胎冠的过渡区域，在行驶过程中应变最明显，最容易产生应力集中。同时胎肩部位位于轮胎内部，是使用中生热最高的部位。在带束层下设计胎肩垫胶目的是缓解肩部应力集中，避免疲劳破坏。肩垫胶要求高弹性、低生热。高性能轿车轮胎为提高成型效率，通常采用冠包侧工艺。柔软的胎侧代替肩垫胶深入到带束层下，可以省去肩垫胶部件（见图 3-1）。

5. 胎体胶

不论是全钢子午胎的钢丝胎体还是半钢子午胎的纤维胎体，亦

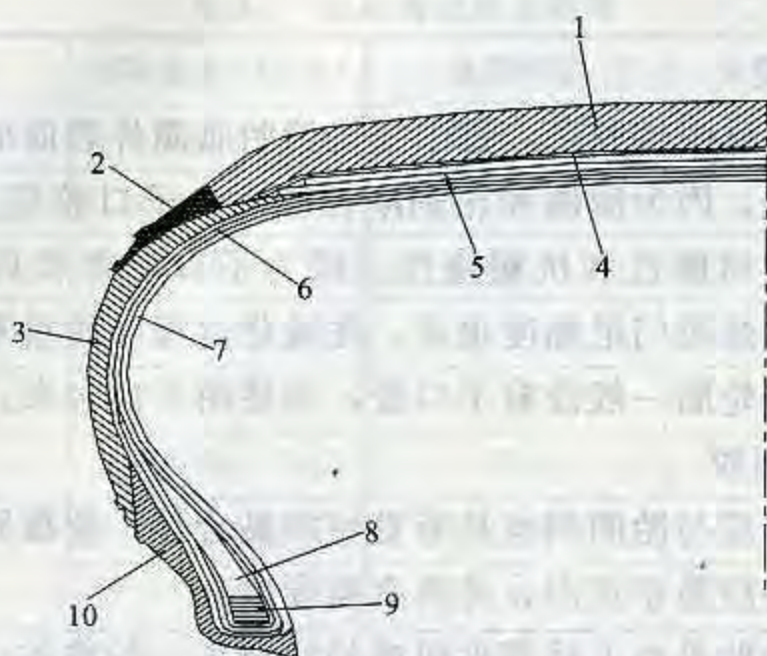


图 3-1 轿车轮胎断面

1—胎面；2—小胎侧；3—胎侧；4—冠带层；5—带束层；6—胎体；

7—内衬层；8—三角胶；9—胎圈；10—子口耐磨胶

或是斜交轮胎的帘布层在轮胎使用过程中都会承受较大的应变，尤其是子午线轮胎胎侧区域变形很大。胎体胶应具有较高强度，较好的耐疲劳、耐热和抗老化性能，同时还应与骨架材料具有良好的黏合性。

6. 气密层胶或油皮胶

无内胎轮胎在胎里设计有内衬层，除了可以保护胎体外，还防止轮胎在使用中漏气。气密层胶必须具有良好的气密性，耐老化而且耐疲劳。油皮胶主要适用于有内胎斜交胎，出于成本考虑，降低了对气密性的要求，单纯保护帘布层。

7. 三角胶

斜交轮胎三角胶只起填充作用，对胶料性能要求不高，往往用一些低成本胶料填充。子午线轮胎由于胎体柔软而胎圈刚性很大，三角胶不仅仅作为填充胶，还应该起到加强胎圈的作用，并在刚性区与柔性区之间过渡。一般轿车胎采用单胶芯，胶料硬度非常高。中型及以上载重轮胎一般采用上下复合胶芯，既保证胎圈部分有足够刚性，又能合理过渡。下胶芯要求高硬度，而上胶芯要求低生

热、耐屈挠。

8. 子口胶

子口胶又称耐磨胶条，是子午线轮胎胎圈外表面的保护层，与轮辋直接接触。因为胎圈和轮辋刚性很高，子口胶应具有高硬度，还应具有一定耐磨性和抗屈挠性。因为子口胶要求具有规整的形状，一般其混炼胶门尼黏度很高，在硫化过程中胶料不易流动，尺寸稳定。斜交轮胎一般没有子口胶，而使用子口包布。

9. 钢丝圈胶

钢丝圈胶应与胎圈钢丝具有良好的黏合性，使覆胶后的钢丝结合成整体，还应易于压出，并具有高硬度。

总之，轮胎是由上述部件组成的协调统一的整体，在设计上不仅要关注每个部件的性能，还必须做到整体匹配，具体来讲就是各部件的刚性必须符合轮胎受力特点，实现合理过渡。同时根据具体的硫化条件，整条轮胎要达到硫化速度匹配。

（三）标识

轮胎规格标识方法有传统沿用和国际标准两种。传统沿用法是以用减号或字母 R 连接的两组数字来标记，其中减号代表斜交轮胎，而字母 R 代表子午线轮胎，第一组数字标明轮胎断面宽度，第二组数字标明轮辋直径。这种标记法起源于美国，故两组数字均采用英制单位——英寸来表示，如 9.00—20、11R22.5、26.5R25 等。由于轮胎规格不断发展变化，传统标识法远不能适应新的要求，国际标准方法应运而生。该方法以轮胎断面宽（mm）、扁平率（%）、结构代号（—/R）和轮辋直径（in）四项表示，如 205/55R16、385/65R22.5 等。

轮胎标识还包含负荷能力和速度级别。传统表示负荷能力的方法是用棉帘线的层数，也就是通常所说的层级表示，随着新型帘线不断应用，这种表示法被负荷指数取代。国际标准将轮胎全部能预计到的负荷量从小到大依次划分为 280 个等级负荷指数，每个指数数字代表一级负荷能力，其差级约为 3%。国际标准化组织（ISO）还对轮胎速度等级有详尽规定，具体内容如表 3-1 所示。

表 3-1 轮胎速度标志符号

速度标志	实际速度/(km/h)	速度标志	实际速度/(km/h)
F	80	P	160
G	90	R	170
J	100	S	180
K	110	T	190
L	120	H	210
M	130	V	240
N	140	W	270
O	150	Y	300

由表 3-1 可知, 轮胎标记应包括规格、结构、负荷和速度, 例如: 轮胎标识 205/55R16 91V 表明该轮胎名义断面宽 205mm; 名义扁平率 55%; 为子午线轮胎; 名义轮辋直径 16in (1in = 0.0254m); 使用负荷 615kgf (1kgf = 9.80665N); 使用速度 240km/h。

二、轮胎的作用及要求

轮胎与轮辋是汽车的重要部件, 其作用是支撑整车重量; 缓冲由路面传递来的震动和冲击; 通过轮胎与路面的附着力来传递驱动力和制动力; 产生侧向力和回正力矩来平衡汽车转向行驶时的离心力; 在保证汽车正常转向行驶时, 使车轮保持直线行驶; 翻越障碍, 提高通过性。

轮胎作为汽车中与路面直接接触的部件, 对汽车的动力性能、燃油经济性、制动性能、操纵稳定性以及平顺性等均有影响。比如汽车的燃油经济性与轮胎的滞后性能、滚动阻力密切相关; 制动性能更多地依赖于轮胎与路面的摩擦系数; 动力性能则与轮胎压力分布、滚动阻力和摩擦系数相关等, 所有这些轮胎性能差异都可以具体到特定的结构和配方。汽车和轮胎的很多性能是相互制约、相互影响的, 轮胎的某一特性可能将影响汽车的诸多性能, 要求轮胎所有性能均十分优越是不现实的, 轮胎与汽车性能匹配是重要的, 具

体设计中应在诸多因素间恰当妥协和平衡。

三、国内外轮胎工业的发展现状及趋势

(一) 国外轮胎工业的发展现状及趋势

在人类历史上最早的车轮是木头的。木轮子行驶能耗大，不灵活，负荷和速度都很低。橡胶的发现使车轮的性能有了明显提高，特别是1839年固特异发明了橡胶硫化技术后，橡胶工业和轮胎工业发展步伐大大加快。最早的橡胶轮胎是实心轮胎，是用木芯外加一层硫化橡胶箍制而成，速度慢，舒适性差是其不可避免的缺点。

1888年英国人邓禄普发明了充气轮胎，这是轮胎工业的第一次技术革命。充气轮胎负荷量、速度和舒适性都显著提高，滚动阻力也降低了。1948年米其林公司研制出第一条工业化的子午线轮胎，标志着轮胎工业的第二次技术革命。子午胎与斜交胎相比耐磨性提高50%~100%，滚动阻力降低30%以上，节油10%，生热更低，适合高速行驶，缓冲性能好，乘坐舒适，在湿路面上的牵引性和抗侧滑性都得到提高，行驶噪声减小。子午线轮胎经过60年的发展，目前在世界范围内已是轮胎工业的主流产品，世界轮胎子午化率达90%，发达国家已达到或接近100%。20世纪90年代米其林公司推出了绿色环保轮胎，其滚动阻力比普通子午胎降低20%，符合世界范围的节能和环保潮流，此为轮胎工业的第三次技术革命。

进入21世纪，轮胎已发展到“全新概念技术”时期，世界轮胎新一轮技术革命已经开始。21世纪是以高科技为中心的环保世纪，世界各大轮胎公司投入巨资，不断开发新技术、新产品，如节能轮胎、绿色轮胎、环保型轮胎、防水滑安全轮胎、跑气保用轮胎、智能轮胎等。尤其是各式各样的智能型轮胎相继出现，轮胎集安全、绿色、环保、智能于一体成为世界轮胎发展的新趋势。

汽车工业和高速公路的发展对轮胎性能不断提出挑战，国外轮胎公司在产品规格上力求日新月异，性能不断提高。轮胎产品发展的总趋势是子午化，并进一步向无内胎化和扁平化方向发展。轿车子午线轮胎由70系列向60、50系列甚至35、25系列发展，载重子午线轮胎由80系列，进一步发展到65、60甚至45系列。

从目前世界轮胎工业发展格局来看,可以归纳出如下特点。

① 集团化的大型跨国轮胎公司占据垄断地位。从全球销售额看,2003年为802.5亿美元,排名前11位的轮胎公司为651.4亿美元,占全球销售额的81%,而前三强米其林、普利司通、固特异占全球的55.6%,尤其米其林无论销售额还是技术都远高于世界平均水平,近三年稳居世界第一。销售额的增长远大于轮胎数量的增长,说明其产品具有科技内涵及附加值。

② 轮胎生产国际化,投资重点逐步转移到亚太地区。亚太地区近年经济发展较快,尤其中国内地的发展更是引人注目。目前世界前11名的大轮胎公司已先后在中国投资兴建轮胎厂,外资企业在中国的市场占有率越来越大。轮胎生产正在由发达国家逐步转向发展中国家,未来几年,亚太地区将成为轮胎子午化的热点地区。

③ 轮胎技术进步进入新时期。世界轮胎工业经过百余年的发展,新一轮技术革命已经开始。一方面轮胎创新产品不断涌现,节能、环保、安全、智能成为主流;另一方面轮胎全自动生产技术的发展,以低温连续混炼和以成型为中心的全自动轮胎生产线的不断涌现,使轮胎生产向低能耗、高效率方向发展,也是“全新概念技术”的体现。

(二) 国内轮胎工业的现状及其发展

我国轮胎生产已有70多年的历史。在1950年前,全国轮胎产量不足3万条;到1980年,全国轮胎产量已达到1146万条,基本是斜交胎。我国对子午线轮胎的研发始于20世纪60年代中期,形成规模的产业化生产始于20世纪90年代初期。随着我国汽车工业的快速发展和高速公路的迅速增加,1990~2000年,子午线轮胎产量年均增长率达到40%左右;2001~2004年,子午线轮胎产量年均增长率仍保持在30%左右,其中全钢载重子午线轮胎产量2002年、2003年、2004年连续3年的增长率都在60%左右。尽管如此,全国轮胎子午化率仍然明显落后于发达国家。预计到2010年我国轮胎子午化率将达到85%,到2015年将达到95%。近年国内轮胎产量见表3-2。

表 3-2 近年国内轮胎产量

年 份	总产量/亿条	子午胎产量 /亿条	其中半钢子午胎 /万条	其中全钢子午胎 /万条	子午化率 /%
2004 年	2.0	1.04	8600	1800	50
2005 年	2.5	1.43	12100	2800	59
2006 年	2.8	1.77	14000	3700	63

我国轮胎生产企业众多,据不完全统计有 360 多家,但大多数企业是生产农业轮胎和部分载重斜交轮胎的小型民营企业。生产子午线轮胎的企业相对比较集中,以 2003 年轮胎销售额为例:排在前 20 位的轮胎公司(含 28 个工厂)全钢载重子午线轮胎产量占全国总产量的 97%,其中本土企业(含国有企业和民营企业)11 家(11 个工厂)的产量占全国总产量的 77%,外资企业 4 家(7 个工厂)的产量占全国总产量的 20%;半钢轿车子午线轮胎和轻型载重子午线轮胎产量占全国总产量的 94%,其中本土企业 10 家(10 个工厂)的产量占全国总产量的 26%,外资企业 7 家(11 个工厂)的产量占全国总产量的 68%;其他轮胎企业产量则分别占全钢载重子午线轮胎总产量的 3%和半钢子午线轮胎总产量的 6%,但这一比例将会逐步上升,预计到 2010 年这 20 家以外的轮胎企业(包括新建企业)子午线轮胎产量将会占全国子午线轮胎产量的 14%~16%,而这 20 家企业所占比例将下降到 84%~86%。这表明,新兴的轮胎企业(包括重组的国有企业、壮大的民营企业以及正在进入中国的外资企业)将会参与到子午线轮胎的市场竞争中。

近年来,中国经济的强劲增长,进一步对外开放和经济全球化趋势的持续升温,加速了国外轮胎厂商向中国转移的步伐。在发达国家汽车消费市场日趋饱和、轮胎产销量逐年下降的全球形势下,中国成了国际轮胎巨头的“世界工厂”。目前,在世界排名前 10 强的跨国轮胎公司中,已有米其林、普利司通、固特异、住友、横滨、库珀、韩泰、锦湖 8 家公司落户中国,最近世界排名第 4 的德国大陆公司也准备在中国投资建厂。

虽然我国轮胎产量及子午化率迅速提高,但与国外大公司相比,存在生产企业过多,研发力量不足的问题,产品普遍同质化,而且以中低档产品为主,难以参与高端产品的竞争,急需技术和品牌的提升。

如同国际轮胎市场的格局,中国轮胎市场目前也分为三大阵营。

第一阵营是世界轮胎前三强(米其林、固特异、普利司通)在中国的独资和合资企业。凭借雄厚的资金加上先进的技术,这三家公司在国内轿车、轻卡子午线轮胎市场以及高档子午线轮胎市场中占据绝对统治地位。

第二阵营是由国际轮胎企业中排名前10位的企业(除三巨头之外)在中国的合资或独资公司以及少数国内强势企业组成。外资的如日本横滨、韩国韩泰和锦湖、印度尼西亚佳通等在国内的几家合资和独资企业,国内品牌如三角、双钱、朝阳等。

第三阵营则是遍布各地的国内中小企业,它们凭借低廉的价格,占领着低端轮胎市场,这些企业面临着研发能力和资金不足的困境,急需提升产品质量和品牌价值。

第二节 炭黑在轮胎中的作用

在轮胎产品中炭黑是一种主要原材料,其用量约占30%,仅次于聚合物列第二位。因为炭黑可以极大地提高橡胶的物理性能,所以是轮胎产品最重要的补强剂,特别是以合成胶为主的体系,不通过补强,其本身的强度没有任何使用价值。橡胶的补强作用可以定义为橡胶产品使用寿命的提高,一般通过补强的弹性体其模量、硬度、耐磨性等均有提高。对于汽车轮胎而言,最有意义的是补强与胶料磨耗之间的相关性。

炭黑具有强大的吸附能力,与烃类橡胶的相互作用是物理性的,不涉及化学反应。炭黑补强橡胶的根本是弹性体分子在炭黑表面的附着,因为炭黑粒子存在微孔,当微孔尺寸非常小,使弹性体分子无法进入时,孔内所包含的面积对补强不起作用;当弹性体分

子非常大无法进入永久结构的空隙中时补强也无法实现。炭黑凝胶的生成是补强的先决条件，这种炭黑凝胶是一种无限大的炭黑-弹性体网络，在玻璃化温度以下的玻璃态，炭黑凝胶不存在，补强作用消失。因此，填料对橡胶的补强只限于弹性体的橡胶态，当弹性体在玻璃态时，填料就很少或没有补强作用。在炭黑凝胶中，结合网络的交联是由填料引起的，补强粒子与弹性体之间的相互作用和结合强度是补强的关键。

炭黑是由碳元素组成的胶态物质，聚集体的大小、形态和表面活性决定了它的补强特性。炭黑聚集体牢固地烧结在一起，在橡胶加工过程中一般的工艺不能将其分开。衡量炭黑对橡胶补强作用时，比表面积、结构和表面活性是重要指标，此外同时还应考虑炭黑中碳质成分（如焦炭）、非碳素（如灰分和水分）以及分散水平等一些重要参数。

1. 粒径（比表面积）

填料粒径是指其初级粒子的大小及分布。离散的单个炭黑粒子很难存在，最小的独立实体为聚集体，它们会通过物理或化学作用聚集在一起。初级粒子的大小及分布被认为是填料的首要可分散因素，对其补强作用有重要影响。一般粒子越细，比表面积越大，补强性能越优越。炭黑的比表面积还包含表面粗糙度也就是表面孔性，这也是补强性的影响因素。填料粒径可用透射电镜直接观察，也可以用低温氮吸附法（BET法）测定。BET法是测定比表面积的标准方法，这种方法对炭黑表面化学变化不敏感，但由于氮分子小，足以进入表面微孔，所以BET法测定的是炭黑的总表面积。对于橡胶补强而言，直径小于2nm的填料表面微孔橡胶无法接近，也就无法发挥补强作用。采用统计层厚度法（STSA）可以排除过小的微孔，反映可与橡胶相互作用的“外表面积”，所以应用越来越多。炭黑的表面粗糙度也就是表面孔性，也对补强行为有影响。

2. 结构（聚集体形态）

填料结构是指其聚集体的形态和尺寸，即聚集体的状态，表明

炭黑不规则球状体的数量、排列和分布。结构越高，其空间容积越大，堆积密度越低，具有更高吸收液体能力。但不同比表面积的炭黑其结构不可比。填料的这一特性可用 DBP 吸收值来测定，而压缩吸油值 (CDBP) 因为经过压缩，受到剪切作用，有些高结构炭黑会发生断裂，因而更接近作用于橡胶中的结构。在橡胶中，填料的结构对其黏度和定伸应力等性能有重要影响。

3. 表面活性

填料表面活性是指其粒子表面的物理化学特性和化学特性，直接决定了填料与橡胶之间的相互作用。表面活性是最难描述的填料特性，从化学角度上说，它与填料表面化学基团的活性有关，大量研究表明炭黑表面的含氧官能团对补强不利；从物理化学角度上，表面活性代表吸附能力。强大的表面吸附能力是炭黑具有补强作用的根源。结合橡胶在某种程度上可以表征表面活性。结合橡胶指未硫化胶中不能被良溶剂抽出的橡胶部分。结合橡胶含量高表明聚合物与填料相互作用强。填料表面活性研究进一步揭示了补强剂补强机理，人们发现炭黑对非极性物质的吸附能远高于另外一种补强剂——白炭黑，说明与非极性橡胶的相互作用明显强于白炭黑，而白炭黑则是与极性物质的相互作用强于炭黑，因此对于普遍采用非极性橡胶的轮胎胶料来说，白炭黑的补强作用远比不上炭黑。白炭黑必须通过表面改性来改善与橡胶的相互作用。白炭黑采用硅烷偶联剂改性，以其特有的动态力学性能在高性能轿车胎中广泛应用，挑战传统的炭黑工业。炭黑表面改性技术也因此在最近十年迅速活跃，以应对白炭黑的挑战，典型产品如碳-硅双相炭黑、接枝炭黑及各种改性炭黑等。

4. 分散结构

填料的分散结构是指其在橡胶中的状态。为了实现对橡胶的补强，填料最好是完全无缺陷地分散在橡胶中。优良的宏观物理性能要求材料结构的均衡，但是粒状填料与橡胶分子的混合不可能达到热力学意义上的均相体系，这是二者的化学本性决定的。胶料中的炭黑粒子会附聚，形成填料网络，混炼不均匀的胶料会形成较

强的填料网络，即使是完成分散的胶料在后序加工及存放的过程中，也会形成附聚。提高填料分散水平是充分发挥其补强作用的关键，聚合物填料相互作用越强，胶料越耐磨；填料网络的形成会影响胶料的滞后性能，然而往往越是补强性强的炭黑却越难于分散。

不同品种的炭黑由于上述参数不同，造成橡胶与炭黑之间相互作用程度、聚集体空隙中吸留橡胶量、炭黑聚集体附聚倾向等方面的差异，最终影响补强效果。

除此之外，炭黑中的其他组分也会对性能产生影响。聚集体上复杂的含氧官能团影响着炭黑的物理化学性质，炭黑表面氧化会降低 pH 值，改变胶料的硫化动力学过程，减慢硫化速度。炭黑中还包含着来自于芳烃原料的硫元素，这些硫大多数键合到炭黑粒子内部，不具备反应性，也不影响交联。

第三节 炭黑对轮胎性能的影响

轮胎是一种非常复杂的橡胶制品。轮胎产品规格品种繁多，部件复杂，每种产品都有其独特的使用性能要求，相应的每种部件都有各自不同的工艺性能和物理机械性能指标。轮胎配方设计就是通过合理地选择橡胶、补强剂和配合剂，使胶料性能达到产品要求的过程。

轮胎设计的出发点是轮胎的使用性能。轮胎的使用性能主要包括：耐磨性、滚动阻力、抗湿滑性、高速性、操纵性、乘坐舒适性等。不同规格品种的轮胎使用条件不同，对使用性能的要求也各有侧重。轮胎的各项使用性能是通过本身的轮廓、结构和各部件的胶料性能得以体现的。对轮胎配方设计者来说，了解各部件胶料的性能要求，以及各种配合剂对这些性能的影响，并设法实现它是非常重要的。硫化胶胶料性能主要包括：力学性能、老化性能、黏弹性能等。轮胎是由多个部件组成的复合材料，每种胶料的性能必须在轮胎成品中体现，这就要求各部件胶料必须具有与工艺装备相配合的工艺性能，确保轮胎制造过程稳定、准确、流畅，最终保证产品

性能。炭黑作为轮胎中非常重要的补强剂，对轮胎的诸多性能具有影响。

一、胶料工艺性能

工艺性能是指生胶或混炼胶硫化前的可加工性，未硫化橡胶在加工过程中均呈现黏弹行为。胶料的工艺性能将影响产品的质量和稳定性，以及生产效率和能源消耗。工艺性能包括如下几方面：胶料混炼特性、黏弹性能、黏性和硫化特性等。

（一）胶料混炼特性

混炼特性是胶料的基本性能，为保证后工序的稳定正常进行，混炼胶必须具有良好的分散性和适宜的黏度。炭黑在橡胶中只有适当充分的份数才能对硫化胶起到应有的补强作用。由于混炼条件不同，分散程度不同，硫化胶的物理机械性能将有很大不同。分散性主要指各种配合剂应在胶料中尽可能均匀分布，炭黑、白炭黑等补强剂只有均匀分散才能充分发挥作用，硫化剂也只有均匀分布在胶料中才能使硫化速度一致，最终保证性能。各种配合剂的分散性是表征混炼性能的重要指标。分散性好坏与混炼工艺和配合剂品种、用量相关。一般炭黑粒径小、结构低、填充量大的胶料比较难于混炼均匀，含大量白炭黑的胶料则更加困难，这就需要合理的混炼工艺相配合，增加混炼段数、提高剪切力、适当延长混炼时间都是改善分散性的有效方法。应该注意的是，为保证炭黑对聚合物的补强作用，在混炼过程中应首先使炭黑和聚合物相互作用，避免一些极性的、分子量较小的配合剂先与炭黑接触，影响补强效果。

轮胎制造工艺要求混炼胶的黏度应稳定地控制在一定范围内，每种胶料因性能要求不同，加工工艺不同，控制的黏度也不同。一般炭黑粒径小、结构高、用量大，胶料黏度高。

以前轮胎厂用可塑度表征黏度，现在已改用更加准确的门尼黏度。含炭黑的混炼胶在剪切速率较低时，弹性体往往呈现牛顿流动，剪切速率较高时，由于链断裂而导致黏度不可逆地下降。填充炭黑的混炼胶由于某些原因会转变为非牛顿体系，如炭黑聚集体形

成附聚体。弹性体链和炭黑粒子的相互作用可形成炭黑-弹性体三维网络结构，这种结构通过剪切作用会逐渐消失。显然炭黑-弹性体复合体的大小和形状在不同剪切应力下将发生变化，因此表现出复杂的流动性。

应该注意的是，在胶料的加工过程中要在保证分散的情况下，尽可能保持高黏度，减少在存放、硫化过程中的填料附聚。

（二）胶料的压延压出性能

混炼胶必须经过压延压出工序，成为具有一定形状的半成品部件才能进行成型。压延是指通过辊筒施加外力于热炼胶，使之具有形状的过程。轮胎制造过程中的压延主要有钢丝帘布压延、纤维帘布压延和胶片压延三种。压延胶料应具有适宜的包辊性，良好的塑性变形能力和低收缩率，以及足够的焦烧时间。这些特性与胶料的门尼黏度、应力松弛能力有关。影响压延质量的内在因素是胶料配方，外在因素是设备及工艺条件。

炭黑用量增加可以在一定程度上提高混炼胶强度，改善包辊性，减小收缩率，但会降低流动性。

压出是指混炼胶通过挤出机作用成为各种形状的轮胎部件的过程。压出胶料应具有良好的流动性和尺寸稳定性，以保证压出效率和压出精度。这两项性能取决于胶料的塑性变形能力和应力松弛时间，与胶料配方关系较大，挤出设备和挤出工艺条件也有影响。

挤出口型膨胀是弹性体固有的现象，炭黑有填充和包容效应，可以降低自由橡胶体积分数。炭黑胶料的口型膨胀取决于炭黑的用量和炭黑结构，而与其补强能力没有关系。炭黑用量大、结构度高，压出物尺寸稳定性好，但流动性差，会带来压出困难。

（三）胶料的硫化性能

胶料的硫化性能包括焦烧性能、硫化速度及硫化返原性等。焦烧性能是指在胶料的各种加工工艺过程中，由于温度的作用使诱导期缩短，最终可能导致胶料早期硫化，使胶料不能使用。胶料所具

有的抑制焦烧现象的能力即为焦烧性能，它可以反映胶料的加工安全性，是重要的工艺参数。

焦烧性能采用门尼黏度计测量，用 t_5 、 t_{35} 表示。 t_5 为黏度值从最低黏度上升 5 个单位所需的时间， t_{35} 为黏度值从最低黏度上升 35 个单位所需的时间。轮胎配方设计人员应根据各自企业的工艺及装备情况，在配方设计时保证胶料有足够的焦烧安全性。

硫化速度是指胶料在特定的硫化温度或热历程下模量增大的速度。硫化时间是指在特定的硫化温度或热历程下达到特定状态所需的时间。用振荡圆盘流变仪可测定硫化时间和硫化速度。轮胎业界通常用 t_{90} （达到设定硫化状态 90% 所需要的时间）表征硫化速度。但实验胶片的最佳硫化时间并不等同于轮胎产品的硫化时间，轮胎为较厚橡胶制品，其硫化过程为变温热历程，在确定轮胎各部件硫化性能时应综合考虑硫化条件、部件位置、胶料的导热性、过硫稳定性等诸多因素，有效平衡硫化效率和物理性能。应注意的是不同流变仪所测得的硫化速度是有差异的，传统的有转子流变仪因为难以排除转子的影响，不是等温硫化，所测结果长于无转子流变仪，也长于实际硫化速度。

炭黑中含有来自原料油的硫，含量一般低于 0.5%，主要以多环芳烃内的结合硫形式存在。这些硫大多数键合到炭黑粒子内部，不具备反应性，也不影响硫化性能。当炭黑中硫含量大于 1.2% 时，会使焦烧时间变短，但对其他性能影响较小。

炭黑表面含氧官能团多，pH 值低，焦烧时间变长，硫化速度变慢。新工艺炭黑粒子较小，分布较窄，结构较高，表面活性大，因而焦烧时间短，硫化速度快。

应该明确的是，与炭黑相比，合理选择硫化促进剂和适当使用防焦剂对于控制硫化速度和焦烧时间是至关重要的，用迟效性或起效温度较高的促进剂，或并用防焦剂可改善焦烧安全性。合理选择促进剂也可以实现制品所需要的硫化性能。在选择炭黑时应重点关注其补强性，对硫化性能的影响可以靠精选硫化体系

弥补。

二、硫化胶性能

轮胎各部件胶料的硫化胶性能决定着轮胎的成品性能。硫化胶性能主要包括硬度、拉伸性能、弹性、耐疲劳性等。轮胎使用条件复杂多变，需要具有多方面的综合性能。不同规格品种轮胎、不同部件对性能要求的侧重点不同，不能以某些性能作为衡量标准。每项性能都与配方中所选择的炭黑品种和用量相关，需要配方设计者根据需要合理匹配。

（一）硬度及定伸应力

硬度和定伸应力都是表征硫化胶刚性的物性指标，均表示胶料抵抗外力作用的能力。硬度与小的压缩变形相关，定伸应力则与大的拉伸变形相关。在轮胎配方中影响硬度及定伸应力的因素主要有：补强体系的品种和用量，操作油和加工助剂用量，以及硫化交联结构。

硫化胶硬度与定伸应力基本上与炭黑填充量成比例增加，但结晶性橡胶的增长幅度比非结晶性橡胶高，例如在同一炭黑配合量下，结晶橡胶硬度及定伸应力更高。虽然添加炭黑可以提高硬度，但随着炭黑用量增加，胶料加工性能变差。在实际应用中，炭黑用量有一定限度，单用炭黑胶料硬度很难达到 85（邵氏 A 型）以上。对于硬度要求很高的胶料，如子午线轮胎三角胶，使用补强树脂是常用而且有效的增硬方法。胶料硬度及定伸应力还与炭黑性质有关，比表面积小的炭黑，硫化胶硬度高。所以人们习惯上把表面积大的高补强性炭黑称为硬质炭黑，而把比表面积小的低补强性炭黑称为软质炭黑。炭黑比表面积对胶料定伸应力影响并不大，炭黑的结构对定伸应力影响较大，结构高的炭黑，胶料定伸高。而使用表面活性高的炭黑，由于橡胶与炭黑相互作用增强，结合胶增多，定伸应力和硬度都会提高。

（二）拉断强度及扯断伸长率

拉断强度表征橡胶抵抗外力作用的极限能力，是橡胶能否满足使用要求，使用寿命如何的重要指标。配方中各组分与拉断强度的

关系是轮胎配方工程师必须重点了解的内容。

补强体系的作用是提高橡胶的强度，所以对拉断强度影响很大。一般炭黑粒径越小、表面活性越大，补强性越好，拉断强度越高。但用量的影响则因胶种而不同，结晶性橡胶具有自补强性，生胶强度较高，拉断强度随炭黑用量增加而下降；非结晶橡胶则随炭黑用量增加而增大，达到峰值后开始下降。炭黑结构与拉断强度的相关性不明显，在轮胎配方常用的配合量下，一般拉断强度随结构的增高而降低。配方中的增塑剂会降低硫化胶的强度，与橡胶本体相容性好的增塑剂影响小一些。

硫化胶的扯断伸长率与拉断强度有很大相关性，只有拉断强度高的胶料，才能保证在拉伸过程中不断裂，因而具有较高的伸长率。一般情况下，胶料定伸应力和硬度高，扯断伸长率低。

（三）弹性

弹性是橡胶特有的宝贵性能。但橡胶并不是理想的弹性体，它既有弹性又有黏性。轮胎的某些部件对弹性要求较高，提高胶料弹性可以通过调整生胶体系、补强体系和硫化体系实现。补强填料用量大对弹性不利，而且越是粒径小、结构高、表面活性大的炭黑，对硫化胶的弹性越不利。提高含胶率是获得高弹性胶料的简单而有效的方法。

（四）耐磨性

耐磨性表征硫化胶抵抗摩擦力作用的能力，是与使用寿命相关的力学性能。橡胶的耐磨性本身机理非常复杂，影响因素很多，涉及机械破坏，如疲劳、撕裂等；还涉及机械-化学-热化学作用，其本质上取决于生胶、交联结构和由填料类型及填充量确定的超分子结构。

对于给定聚合物，磨耗是受到填料强烈作用的性能。比表面积是影响填充硫化胶磨耗性能的最重要的参数，通常填充高比表面积炭黑的胶料具有较高耐磨性，特别是在较低填充量下，耐磨性随比表面积增大而提高。但比表面积对耐磨性的影响有限度，当比表面

积超过一定限度后，耐磨性不会再提高，实际上，比表面积极高的炭黑，耐磨性反而较差，这种现象在高填充量下会更加明显。这与高比表面积炭黑填料-填料之间相互作用较高、难于均匀分散有关。

炭黑结构对胶料耐磨性的影响与磨耗类型有关。研究橡胶的磨耗不能不提及摩擦表面状况，因为橡胶在不同表面上具有完全不同的摩擦机理。橡胶在粗糙表面上摩擦时，凸出的尖锐物不断切割使胶料表面被扯断成无数细小的微粒，形成磨损磨耗。此时胶料的强度越高、弹性越高，耐磨性越好。当橡胶与光滑的表面接触时，由于摩擦力的作用，使硫化胶表面凹凸不平的部分变形，最终成卷地脱落，此谓卷曲磨耗。同时与摩擦表面相接触的硫化胶表面在反复的摩擦过程中受周期性压缩、剪切、拉伸等作用，橡胶表面产生疲劳，并渐渐生成疲劳裂纹。这些裂纹不断发展造成材料表面脱落，这种磨耗称为疲劳磨耗。可见橡胶的磨耗机理十分复杂，不同的使用条件会导致不同的结论。硫化胶的诸多力学性能中，拉断强度和弹性对耐磨性的影响始终是积极的，即随着拉断强度和弹性的增加，耐磨性提高；提高胶料的耐疲劳性对降低疲劳磨耗有利；而定伸应力对不同类型的磨耗有不同的影响，高定伸对磨损磨耗和卷曲磨耗有利，而对疲劳磨耗则刚好相反。

炭黑表面活性也是影响胶料磨耗的重要参数，近年来备受关注。表面活性高的炭黑与聚合物相互作用更强，耐磨性高。炭黑表面含氧官能团对耐磨性不利，若炭黑被化学物质吸附也会使表面活性降低，影响耐磨性。

填充量对磨耗的影响存在最佳值，具体用量依胶种、交联密度和使用条件而不同。天然橡胶体系、交联密度大的体系和使用条件较温和的体系最佳用量较低。白炭黑的耐磨性明显不如炭黑，虽然与偶联剂配合后有所改善，但耐磨始终是白炭黑的弱项。

在胶料中均匀分散是炭黑发挥补强作用的前提，这一点对耐磨性尤为重要，胎面胶混炼过程中一定要保证炭黑良好的分散性。但

值得注意的是,一些能够改善炭黑分散性的助剂,会使炭黑表面活性降低,影响到炭黑与聚合物相互作用,最终使耐磨性下降。在混炼过程中应关注如何充分发挥橡胶和炭黑本身的作用,尽量避免影响相互作用的混炼工艺和配合剂。

(五) 滞后性能

众所周知,橡胶存在滞后损失。滞后实际上是指能量吸收。实际使用中胶料在周期性变化的应力(或应变)作用下均有黏弹性,也就是说橡胶贮存并返回了能量(弹性行为),然后吸收相对小部分能量并转化为热(黏性行为)。在轮胎实际应用中,橡胶吸收能量转化为热是十分有害的,它会导致轮胎较大的滚动损失,使汽车消耗更多的燃料。但因为较高的能量吸收会产生良好的牵引力和高速制动性,所以对赛车及高速轮胎又是非常重要的。

橡胶吸收能量可用多种方法检测,温度的升高可以直接用各种生热实验测得。弹性实验可以直接测量输入能量和返回能量。动态力学实验是胶料滞后性比较准确的表征,它是给样品施加固定周期的应力应变,橡胶在周期性变化的应力作用下,由于其自身的黏阻力,造成变形滞后于应力,应力和应变有相位差 δ 。作用于橡胶上的应力或动态模量可以分解为两部分,实数部分 E' 相当于静态变形时的弹性模量,与变形同相位,其承受的相变能是不损耗的,称为贮能模量或弹性模量;虚数部分 E'' 用于克服橡胶的黏性,是完全损耗并化为热能的,称为损耗模量。橡胶的动态模量和损耗因子具有如下关系式:

$$E^* = E' + iE''$$

$$\tan\delta = E''/E'$$

式中, E^* 为复合模量; $\tan\delta$ 为损耗因子。

橡胶分子结构本身的松弛时间谱决定了其动态力学性能强烈地依赖于测试条件,如温度、频率和变形等。在低频时橡胶缠结点间链段有机会进行重排、消除内应力,弹性模量和损耗模量都很低,损耗因子也很小。随着频率升高,松弛时间大的链段因时间周期缩

短而来不及进行构象重排，一部分链段不能运动，使弹性模量增大；而能运动的链段将会产生内摩擦，使损耗模量和损耗因子增大。频率更高时，作用周期比橡胶分子链中所有的松弛时间都小，分子链来不及改变构象而呈玻璃态。此时弹性模量很高而损耗模量和损耗因子很低。所以在玻璃态和高弹态之间，损耗因子和损耗模量出现峰值，即橡胶在过渡区损耗最大。温度的作用与频率相似，低温时分子链被冻结而成玻璃态，这相当于高频；高温时分子运动自如，表现为高弹态，与低频相当。变形的影响与补强体系有关，纯胶的动态力学性能几乎与形变无关，但炭黑填充胶具有显著的振幅效应，炭黑含量越高振幅效应越明显，损耗因子和模量都对应变显示出强烈的依赖关系。但在振幅很小（低于0.1%）和很大（大于10%）的情况下，炭黑网络未曾破坏或完全破坏，也不存在振幅效应。因此，不同实验条件下测得的动态力学性能没有可比性。对于轮胎胎面胶通常采用频率为10Hz、变形为0.25%~0.5%、温度范围为-100~100℃的实验条件进行比较。

对于给定的聚合物，通常硫化胶的滞后损失和模量对温度的依赖关系主要取决于填料。但填料在不同温度范围的影响受不同机理支配，低温下 $\tan\delta$ 随填料用量增大而减小，而高温下则刚好相反。在橡胶中加入填料都会提高胶料的各种模量，填充胶弹性模量随应变增大而下降，损耗模量则在中等应变下出现峰值。

在轮胎产品中动态力学性能与轮胎的多项重要的使用性能相关，如滚动阻力和抗湿滑性等。高温下（60~80℃）损耗因子 $\tan\delta$ 与轮胎的滚动阻力有良好的相关性。而汽车在启动、转弯、刹车的时候变形频率高达 $10^4\sim 10^6$ ，低温下（-20~0℃）的 $\tan\delta$ 也非常重要，常常被用来表征抗湿滑性。高温下 $\tan\delta$ 较低，而低温下 $\tan\delta$ 较高的胶料具有较低滚动阻力和较高抗湿滑。但是随着白炭黑和新型炭黑的涌现，人们发现抗湿滑性能所涉及的机理远复杂于动态力学性能的模拟，目前又开始用较为直观的方法表征抗湿滑性

能。损耗模量是在恒定变形条件下测定的，因而特别适合于表征轮胎侧性能。

炭黑结构不会影响恒定能量滞后，如 $\tan\delta$ 或简单的回弹性。但炭黑结构会影响模量，因此在恒定应力或恒定应变形式的实验中，结构会起重要作用。例如在恒定应变实验中，模量高的胶料应力值高，即在应力-应变曲线下有较大面积。这些胶料比相同 $\tan\delta$ 而模量低的胶料吸收更多的能量，生热也更高。相反在恒定应力条件下，模量高的胶料变形小，吸收的能量少。在测试中应用恒定应力、应变，模量和炭黑结构就有很大关系。

在能量测试中比表面积对恒定能量测试很重要，而且对恒定应力应变滞后性实验有很大影响。炭黑填充橡胶的滞后远远大于纯胶，事实上炭黑填充量越大其滞后越大。胶料滞后性与填充量的平方成正比，而与比表面积呈线性关系。在炭黑填充量过大的情况下，胶料滞后性大于最佳填充量胶料，而且补强作用降低。

表面活性对滞后的影响较小，理论上较高的表面活性使炭黑与橡胶相互作用更强，橡胶分子与炭黑表面之间的滑移较少，因而其滞后损失较小。然而在正常的表面活性范围内，这一影响很小。

综上所述，对于炭黑补强胎面胶，降低滞后性应选择比表面积小的炭黑和相对低的填充量，但是这些与提高耐磨性相矛盾，因此优化最佳炭黑用量十分关键。另外一种减小滞后的方法是避免使用高结构炭黑，使胶料具有较高拉断强度和较低模量。但是如果综合考虑耐磨性、滚动阻力和牵引性，就会发现传统的炭黑补强技术无法协调上述三项性能之间的矛盾。近年来在高性能轿车轮胎中普遍使用高分散白炭黑，是因为它可以在一定程度上协调滚动阻力和抗湿滑性，但其耐磨性不够理想；而以炭黑-白炭黑双向填料为代表的炭黑改性技术致力于在保证或改善耐磨性的同时降低其滞后性。

炭黑比表面积、结构和填充量增加对性能的影响见表 3-3。

表 3-3 炭黑比表面积、结构和填充量增加对性能的影响

性 能	比表面积增大	结构提高	填充量增大
分散性	下降	上升	达到最佳
黏度	上升	上升	上升
焦烧	下降	下降	下降
挤出膨胀	非主要影响因素	下降	下降
挤出物光滑度	上升	上升	达到最佳
拉伸强度	上升	下降	达到最佳
定伸应力	非主要影响因素	上升	上升
硬度	上升	上升	上升
扯断伸长率	下降	下降	达到最佳
耐磨性	上升	与摩擦表面有关	达到最佳

第四节 轮胎用炭黑

目前轮胎胶料使用的炭黑品种比较集中,这样既可满足各部件性能要求,又方便工业化混炼的自动称量和投料操作。表 3-4 列出了轮胎行业常用的炭黑品种及其主要性能。

表 3-4 轮胎常用炭黑品种及特性

分 类	主要品种	平均粒径/nm	碘吸附量/(mg/g)	STSA/(m ² /g)	DBP 吸收值/(cm ³ /100g)	压缩 DBP 吸收值/(cm ³ /100g)	着色强度/%
超耐磨	N110	11~19	145	115	113	97	123
	N115		160	124	113	97	123
	N121		121	114	132	111	119
	N134		142	137	127	103	131
中超耐磨	N220	20~25	121	106	114	98	116
	N234		120	121	125	102	123
高耐磨	N330	26~30	82	75	102	88	104
	N326		82	76	72	68	111
	N375		90	91	114	96	114
	N339		90	88	120	99	111
	N351		68	70	120	95	100
快压出	N550	40~48	43	39	121	85	67
	N539		43	38	111	81	—
通用	N660	49~60	36	34	90	75	—
半补强	N774	61~100	29	29	72	63	—

轮胎工业中所使用的炭黑以新工艺炭黑为主,选择时应以特定轮胎、特定部件的性能要求为原则。一般制造某一类型轮胎所用的炭黑品种不超过 6 种。表 3-5 列出了轮胎各部件性能要求及应用炭黑品种。

表 3-5 轮胎各部件性能要求及应用炭黑品种

部 件	主要性能要求	应用炭黑品种
轿车轮胎胎面	具有高抗湿滑性和低滚动阻力,以满足安全及环保双重要求,同时具备一定耐磨性、强力及定伸要求。因为轿车轮胎种类繁多,性能侧重点不同,具体应根据特定轮胎的使用要求而定	高速轿车轮胎、普通轿车轮胎及轻卡轮胎以炭黑补强为主;品种为:N234、N220、N375、N121等。原配轿车胎则为炭黑、白炭黑并用,而欧洲市场原配胎则以白炭黑为主
载重轮胎胎面	高耐磨、高强度、高定伸、高弹性、低生热是对载重轮胎胎面胶的普遍要求。但随着高速公路及汽车工业的发展,趋向多样化,逐渐细分为高速货运、高速客运、短途强载货运及越野轮胎等品种	高速型以 N234 为主,也可使用 N121、N134 等突出耐磨性,提高综合行驶里程。短途强载以 N115 为主,也可使用 N110、N234 等降低成本。越野胎补强剂以 N110 系列为主,一般还并用少量白炭黑提高耐刺扎性
工程轮胎胎面	耐刺扎、抗崩花掉块、硫化平坦性好、耐热性好	通常使用 N110、N121、N115、N234、N220 炭黑,并用少量白炭黑提高耐刺扎性
胎侧	耐热、臭氧及天候老化,耐屈挠疲劳,具有一定自黏性	N375、N330
带束层	承受应力的主要部件,应具有高强度、高刚性,与钢丝良好黏合	以 N375 为主
钢丝胎体	耐疲劳、高强度、高硬度,与钢丝良好黏合	以 N326 为主
纤维胎体	耐疲劳、耐热、具有一定强度,与纤维良好黏合	N660、N550
缓冲层	高强度、高定伸、低生热、与帘线良好黏合	N326、N330、N550
帘布层	低生热、耐热老化、较高拉断强度	N660、N550
内衬层	良好的气密性以保护胎体	N660、N774
肩垫胶	具有良好的缓冲性能,避免肩部应力集中。高强度、高弹性、低生热	N375、N330、N326
三角胶	高硬度	N375、N330
子口胶	高硬度、耐磨、高黏度	N375、N330
钢丝圈夹胶	高硬度、易挤出、不易焦烧	N660、N550

第五节 炭黑在轮胎中的应用举例

一、炭黑在半钢子午胎中的应用

1. 胎面胶

配方 1 绿色轮胎胎面胶

组 分	质量份数	组 分	质量份数
溶液聚合丁苯橡胶	75.0	硬脂酸	1.0
顺丁橡胶	25.0	防老剂	2.0
油	32.5	蜡	1.5
高分散白炭黑	80.0	硫黄	1.4
硅烷偶联剂	12.8	促进剂	1.7
(含 6.4 份炭黑 N330)		DPG	2.0
氧化锌	2.0	合计	236.9

配方 2 高速轮胎胎面胶 (替换胎)

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油丁苯胶 ESR1721	55.0	硬脂酸	1.0
(含油 15 份)		防老剂	2.0
充油丁苯胶 ESR1712	82.5	蜡	1.0
(含油 22.5 份)		硫黄	1.4
炭黑 N234	75.0	促进剂	1.8
氧化锌	3.0	合计	222.7

配方 3 高性能轮胎胎面胶 (原配胎) 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁苯橡胶 SBR5025	137.5	防老剂	2.0
(含油 37.5 份)		蜡	1.0
高分散白炭黑	80.0	硫黄	1.4
硅烷偶联剂	12.8	促进剂	1.7
(含 6.4 份炭黑 N330)		DPG	2.0
氧化锌	3.0	合计	242.4
硬脂酸	1.0		

配方 4 高性能轮胎胎面胶 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁苯橡胶 SBR5025	137.5	炭黑 N234	30.0
(含油 37.5 份)		高分散白炭黑	50.0

组 分	质量份数	组 分	质量份数
硅烷偶联剂	8.0	蜡	1.0
(含 4 份炭黑 N330)		硫黄	1.4
氧化锌	3.0	促进剂	1.7
硬脂酸	1.0	DPG	1.5
防老剂	2.0	合计	237.1

配方 5 普通轿车胎面胶 (替换胎)

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油丁苯胶 ESB1712	137.5	防老剂	2.0
(含油 37.5 份)		蜡	1.0
炭黑 N234	80.0	硫黄	1.4
氧化锌	3.0	促进剂	1.8
硬脂酸	1.0	合计	227.7

配方 6 雪地轮胎胎面胶 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油溶聚丁苯橡胶	55.0	硬脂酸	1.0
(含油 15 份)		防老剂	2.0
溶聚丁苯橡胶	60.0	蜡	1.0
炭黑 N375	10.0	硫黄	1.4
高分散白炭黑	50.0	促进剂	1.7
硅烷偶联剂	8.0	DPG	1.5
(含 4 份炭黑 N330)		合计	194.6
氧化锌	3.0		

配方 7 雪地轮胎胎面胶 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	20.0	氧化锌	3.0
充油溶聚丁苯橡胶	55.0	硬脂酸	1.0
(含油 15 份)		防老剂	2.0
溶聚丁苯橡胶	40.0	蜡	1.0
炭黑 N234	40.0	硫黄	1.4
高分散白炭黑	25.0	促进剂	1.7
硅烷偶联剂	4.0	DPG	1.0
(含 2 份炭黑 N330)		合计	195.1

配方 8 轻卡轮胎胎面胶

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	硬脂酸	2.0
丁苯胶 1500	30.0	防老剂	2.5
顺丁橡胶	10.0	蜡	1.0
炭黑 N234	60.0	硫黄	1.5
芳烃油	5.0	促进剂	1.6
氧化锌	4.0	合计	177.6

2. 胎侧胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	50.0	蜡	1.0
顺丁橡胶 BR9000	50.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N330	55.0	硫黄	1.8
芳烃油	7.0	促进剂	0.8
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	177.7
防老剂	3.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	40.0	蜡	1.5
顺丁橡胶 BR9000	60.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N375	52.0	硫黄	1.8
芳烃油	7.0	促进剂	0.8
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	175.2
防老剂	3.0		

配方 3 高性能轮胎黑胎侧胶

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	40.0	蜡	1.5
钕系顺丁橡胶	60.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N375	50.0	硫黄	1.8
芳烃油	6.0	促进剂	0.8
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	172.2
防老剂	3.0		

3. 胎体胶

配方 1 聚酯胎体 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	90.0	RA-65	3.0 (黏合剂 A 2.0 份, 白炭黑 1.0 份)
丁苯橡胶 1500	10.0	防老剂 RD	2.0
氧化锌	5.0	增黏剂 SP1068	2.0
硬脂酸	1.5	噻唑类促进剂	1.0
炭黑 N550	50.0	不溶性硫黄 OT33	4.5
芳烃油	3.0	防焦剂	0.2
间苯二酚树脂	1.0	合计	173.2

配方 2 聚酯胎体 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	RA-65	3.0 (黏合剂 A 2.0 份, 白炭黑 1.0 份)
丁苯橡胶 1500	20.0	防老剂 RD	2.0
氧化锌	5.0	增黏剂 SP1068	2.0
硬脂酸	1.5	噻唑类促进剂	1.0
炭黑 N660	55.0	不溶性硫黄 OT33	4.5
芳烃油	3.0	防焦剂	0.2
间苯二酚树脂	1.0	合计	178.2

配方 3 改性尼龙胎体 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	90.0	防老剂 4020	1.0
丁苯橡胶 1500	10.0	增黏剂 SP1068	2.0
氧化锌	5.0	促进剂	0.9
硬脂酸	1.5	不溶性硫黄 OT33	4.5
炭黑 N550	50.0	防焦剂	0.2
芳烃油	3.0	合计	169.1
防老剂 RD	1.0		

配方 4 改性尼龙胎体 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	炭黑 N326	50.0
氧化锌	5.0	芳烃油	5.0
硬脂酸	1.5	间苯二酚树脂	1.0

组 分	质量份数
RA-65	3.0 (黏合剂 A 2.0 份, 白炭黑 1.0 份)
防老剂 RD	1.0
防老剂 4020	1.0
增黏剂 SP1068	2.0

4. 带束层

配方 1

组 分	质量份数
天然橡胶	100.0
氧化锌	10.0
白炭黑	5.0
炭黑 N326	52.0
预分散间苯二酚	3.0
黏合剂 RA65	5.0

配方 2

组 分	质量份数
天然橡胶	100.0
氧化锌	8.0
炭黑 N326	60.0
预分散间苯二酚	2.0
黏合剂 RA65	5.0

配方 3

组 分	质量份数
天然橡胶	100.0
氧化锌	8.0
炭黑 N326	60.0
黏合树脂 RE	2.0
黏合剂 A	3.5
硼酰化钴 680C	1.0

5. 肩垫胶

配方

组 分	质量份数
天然橡胶	100.0
氧化锌	8.0
硬脂酸	1.0

组 分	质量份数
促进剂	0.9
不溶性硫黄 OT33	4.5
防焦剂	0.2
合计	175.1

组 分	质量份数
硼酰化钴 680C	1.0
防老剂	2.0
促进剂	1.8
不溶性硫黄 OT33	5.2
防焦剂	0.2
合计	185.2

组 分	质量份数
防老剂	2.0
促进剂	1.3
不溶性硫黄 OT33	5.25
防焦剂	0.2
合计	183.75

组 分	质量份数
防老剂	2.0
促进剂	1.3
不溶性硫黄 OT33	5.25
防焦剂	0.2
合计	183.25

组 分	质量份数
炭黑 N660	48.0
防老剂	2.5
增黏剂 SP1068	1.5

组 分	质量份数	组 分	质量份数
芳烃油	3.0	防焦剂	0.2
促进剂	1.4	合计	168.6
不溶性硫黄 OT33	3.0		

6. 三角胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	补强树脂 SP6701	10.0
氧化锌	5.0	促进剂 HMT	1.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.4
炭黑 N375	70.0	不溶性硫黄 OT33	5.0
防老剂	2.0	防焦剂	0.2
增黏剂 SP1068	2.0	合计	200.6
芳烃油	2.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	芳烃油	2.0
丁苯胶	20.0	补强树脂 SP6701	10.0
氧化锌	5.0	促进剂 HMT	1.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.4
炭黑 N375	68.0	不溶性硫黄 OT33	5.0
防老剂	2.0	防焦剂	0.2
增黏剂 SP1068	2.0	合计	198.6

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	硬脂酸钴 (钴含量 9.5%)	5.0
氧化锌	5.0	补强树脂 SP6701	10.0
硬脂酸	2.0	促进剂 HMT	1.0
炭黑 N375	65.0	促进剂	1.4
防老剂	2.0	不溶性硫黄 OT33	5.0
增黏剂 SP1068	2.0	防焦剂	0.2
芳烃油	2.0	合计	200.6

7. 子口胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	70.0	顺丁橡胶 BR9000	30.0

组 分	质量份数	组 分	质量份数
炭黑 N375	75.0	增黏剂 SP1068	3.0
芳烃油	5.0	不溶性硫黄 OT33	3.7
氧化锌	3.5	促进剂	1.0
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.2
防老剂	2.5	合计	196.9
蜡	1.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	50.0	蜡	1.0
顺丁橡胶 BR9000	50.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N375	70.0	不溶性硫黄 OT33	4.2
芳烃油	2.0	促进剂	1.0
氧化锌	4.0	防焦剂	0.2
硬脂酸	2.0	合计	189.4
防老剂	2.0		

8. 密封层胶

配方 1 普通轿车胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	30.0	硬脂酸	1.0
氯化丁基橡胶	70.0	防老剂	1.0
炭黑 N660	65.0	增黏剂 SP1068	4.0
芳烃油	8.0	硫黄	2.2
均匀剂	2.0	促进剂	0.8
氧化锌	3.5	合计	187.5

配方 2 普通轿车胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	30.0	防老剂	1.0
氯化丁基橡胶	70.0	增黏剂 SP1068	4.0
炭黑 N660	60.0	均匀剂	2.0
芳烃油	15.0	硫黄	2.2
碳酸钙	15.0	促进剂	0.8
氧化锌	3.5	合计	204.5
硬脂酸	1.0		

配方 3 高性能轿车胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
溴化丁基橡胶	100.0	防老剂	1.0
炭黑 N660	60.0	增黏剂 SP1068	4.0
芳烃油	8.0	硫黄	0.6
氧化锌	3.5	促进剂	1.4
硬脂酸	1.0	合计	179.5

9. 尼龙冠带胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	90.0	防老剂 4020	1.0
丁苯橡胶 1500	10.0	增黏剂 SP1068	2.0
氧化锌	7.0	促进剂	0.9
硬脂酸	1.5	不溶性硫黄 OT33	4.0
炭黑 N326	45.0	防焦剂	0.2
芳烃油	5.0	合计	167.6
防老剂 RD	1.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	防老剂 RD	1.0
丁苯橡胶 1500	20.0	防老剂 4020	1.0
氧化锌	5.0	增黏剂 SP1068	2.0
硬脂酸	1.5	促进剂	0.9
炭黑 N375	45.0	不溶性硫黄 OT33	4.5
芳烃油	5.0	防焦剂	0.2
黏合树脂 RF90	1.2	合计	170.3
黏合剂 RA65	3.0		

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	50.0	防老剂 RD	1.0
丁苯橡胶 1500	50.0	防老剂 4020	1.0
氧化锌	5.0	增黏剂 SP1068	2.0
硬脂酸	1.5	促进剂	0.9
炭黑 N326	45.0	不溶性硫黄 ●T33	4.5
芳烃油	5.0	防焦剂	0.2
黏合树脂 RF90	1.2	合计	170.3
黏合剂 RA65	3.0		

10. 钢丝夹胶

配方

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油丁苯胶 1712	55.0	防老剂	1.0
丁苯胶 1500	60.0	C5 树脂	5.0
炭黑 N660	95.0	硫黄	4.0
氧化锌	5.0	促进剂	1.0
硬脂酸	1.0	合计	227.0

二、炭黑在全钢载重子午胎中的应用

1. 胎面胶

配方 1 长途货运胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	蜡	1.0
氧化锌	3.0	硫黄	1.2
硬脂酸	1.0	促进剂	1.6
炭黑 N234	50.0	防焦剂	0.3
防老剂	2.0	合计	160.1

配方 2 长途货运胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	蜡	1.0
氧化锌	3.0	硫黄	1.2
硬脂酸	1.0	促进剂	1.6
炭黑 N134 或 N121	50.0	防焦剂	0.3
防老剂	2.0	合计	160.1

配方 3 短途货运及越野胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	防老剂	2.0
氧化锌	3.0	蜡	1.0
硬脂酸	1.0	硫黄	1.0
炭黑 N115	40.0	促进剂	1.7
白炭黑	12.0	防焦剂	0.3
硅烷偶联剂	1.2	合计	163.2

配方 4 全钢轻卡轮胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	70.0	丁苯橡胶	20.0

组 分	质量份数	组 分	质量份数
顺丁橡胶	10.0	蜡	1.0
氧化锌	3.5	硫黄	1.2
硬脂酸	2.0	促进剂	1.7
炭黑 N234	55.0	防焦剂	0.3
防老剂	2.0	合计	166.7

2. 胎侧胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	45.0	蜡	1.0
顺丁橡胶 BR9000	55.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N330	55.0	硫黄	1.8
芳烃油	7.0	促进剂	0.8
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	177.7
防老剂	3.0		

配方 2 胎侧胶

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	40.0	蜡	1.5
顺丁橡胶 BR9000	60.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N375	52.0	硫黄	1.8
芳烃油	7.0	促进剂	0.8
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	175.2
防老剂	3.0		

3. 胎体胶

配方 1 胎体 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	防老剂	2.0
氧化锌	8.0	促进剂	1.1
炭黑 N326	55.0	不溶性硫黄 OT20	5.0
间苯二酚	1.5	防焦剂	0.2
黏合剂 A	3.0	合计	176.3
钴盐 680C	0.5		

配方 2 胎体 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	促进剂	0.9
氧化锌	8.0	不溶性硫黄 OT20	5.0
炭黑 N326	55.0	防焦剂	0.2
钴盐 680C	1.1	合计	172.2
防老剂	2.0		

4. 带束层

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	防老剂	2.5
氧化锌	8.0	促进剂	1.2
炭黑 N375	55.0	不溶性硫黄 OT33	5.5
间苯二酚	1.5	防焦剂	0.2
黏合剂 A	3.0	合计	177.9
硼酰化钴 680C	1.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	防老剂	2.5
氧化锌	8.0	促进剂	1.3
炭黑 N375	45.0	不溶性硫黄 OT33	5.5
白炭黑	8.0	防焦剂	0.2
预分散间苯二酚	2.0	合计	177.4
黏合剂 RA65	5.0		

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	防老剂	2.5
氧化锌	8.0	促进剂	1.3
炭黑 N375	55.0	不溶性硫黄 OT33	5.5
间苯二酚树脂	2.5	防焦剂	0.2
黏合剂 A	3.0	合计	179.0
硼酰化钴 680C	1.0		

5. 肩垫胶

配方

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	芳烃油	3.0
氧化锌	8.0	促进剂	1.4
硬脂酸	1.0	不溶性硫黄 OT33	2.0
炭黑 N375	40.0	防焦剂	0.2
防老剂	2.5	合计	159.6
增黏剂 SP1068	1.5		

6. 下三角胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	补强树脂 SP6701	10.0
氧化锌	4.0	促进剂 HMT	1.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.4
炭黑 N375	70.0	不溶性硫黄 OT33	5.0
防老剂	2.0	防焦剂	0.2
增黏剂 SP1068	2.0	合计	199.6
芳烃油	2.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	芳烃油	2.0
丁苯橡胶	20.0	补强树脂 SP6701	10.0
氧化锌	4.0	促进剂 HMT	1.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.4
炭黑 N330	65.0	不溶性硫黄 OT33	5.0
防老剂	2.0	防焦剂	0.2
增黏剂 SP1068	2.0	合计	194.6

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	芳烃油	2.0
氧化锌	5.0	促进剂	1.4
硬脂酸	2.0	不溶性硫黄 OT33	5.0
炭黑 N375	80.0	防焦剂	0.2
防老剂	2.0	合计	207.6
增黏剂 SP1068	2.0		

7. 子口胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	30.0	蜡	1.0
低顺式顺丁橡胶	70.0	增黏剂 SP1068	2.0
炭黑 N375	80.0	不溶性硫黄 OT33	1.5
芳烃油	5.0	促进剂	2.0
氧化锌	3.5	防焦剂	0.2
硬脂酸	2.0	合计	199.6
防老剂	2.5		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	50.0	蜡	1.0
顺丁橡胶 BR9000	50.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N375	75.0	不溶性硫黄 OT33	3.0
芳烃油	3.0	促进剂	1.0
氧化锌	4.0	防焦剂	0.2
硬脂酸	2.0	合计	194.2
防老剂	2.0		

8. 密封层胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	30.0	硬脂酸	1.0
氯化丁基橡胶	70.0	防老剂	1.0
炭黑 N774	65.0	增黏剂 SP1068	4.0
芳烃油	8.0	硫黄	2.2
均匀剂	3.0	促进剂	0.8
氧化锌	3.5	合计	188.5

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
溴化丁基橡胶	100.0	防老剂	1.0
炭黑 N660	60.0	增黏剂 SP1068	4.0
芳烃油	8.0	硫黄	0.6
氧化锌	3.5	促进剂	1.4
硬脂酸	1.0	合计	179.5

9. 上三角胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	芳烃油	2.0
氧化锌	4.0	促进剂	0.7
硬脂酸	2.0	不溶性硫黄 OT33	3.8
炭黑 N326	45	防焦剂	0.2
防老剂	2.0	合计	161.2
增黏剂 SP1068	1.5		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	增黏剂 SP1068	1.5
氧化锌	4.0	促进剂	0.7
硬脂酸	2.0	不溶性硫黄 OT33	3.8
炭黑 N375	40.0	防焦剂	0.2
防老剂	2.0	合计	154.2

10. 钢丝夹胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油丁苯胶 1712	55.0	防老剂	1.0
丁苯胶 1500	60.0	C5 树脂	5.0
炭黑 N660	95.0	硫黄	4.0
氧化锌	5.0	促进剂	1.0
硬脂酸	1.0	合计	227.0

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	20.0	硬脂酸	1.0
丁苯胶 1500	80.0	C5 树脂	5.0
炭黑 N660	90.0	硫黄	18.0
芳烃油	15.0	促进剂	1.0
氧化锌	3.0	合计	233.0

三、炭黑在斜交轮胎中的应用

1. 胎面胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	70.0	防老剂	2.0
顺丁橡胶	30.0	蜡	1.0
氧化锌	3.0	硫黄	1.5
硬脂酸	2.0	促进剂	1.2
炭黑 N234	54.0	防焦剂	0.3
芳烃油	3.0	合计	168.0

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	防老剂	2.0
顺丁橡胶	40.0	蜡	1.0
氧化锌	3.0	硫黄	1.2
硬脂酸	2.0	促进剂	1.0
炭黑 N220	55.0	防焦剂	0.3
芳烃油	5.0	合计	170.5

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	50.0	防老剂	2.0
丁苯橡胶	30.0	蜡	1.0
顺丁橡胶	20.0	硫黄	1.5
氧化锌	3.0	促进剂	1.2
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.3
炭黑 N234	55.0	合计	169.0
芳烃油	3.0		

配方 4

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	防老剂	2.0
丁苯橡胶	20.0	蜡	1.0
氧化锌	3.0	硫黄	1.5
硬脂酸	2.0	促进剂	1.2
炭黑 N351	52.0	防焦剂	0.3
芳烃油	3.0	合计	166.0

配方 5

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	70.0	防老剂	2.0
顺丁橡胶	30.0	蜡	1.0
氧化锌	3.0	硫黄	1.5
硬脂酸	2.0	促进剂	1.2
炭黑 N234	50.0	防焦剂	0.3
白炭黑	5.0	合计	174.0
芳烃油	3.0		

2. 胎面下层胶

配方

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	防老剂	2.0
顺丁橡胶	20.0	硫黄	1.5
氧化锌	5.0	促进剂	1.5
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.3
炭黑 N330	45.0	合计	162.3
芳烃油	5.0		

3. 胎侧胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	55.0	蜡	1.5
顺丁橡胶 BR9000	45.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N330	50.0	硫黄	1.6
芳烃油	7.0	促进剂	0.7
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	172.9
防老剂	3.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	40.0	防老剂	3.0
丁苯橡胶	30.0	蜡	1.5
顺丁橡胶 BR9000	30.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N330	50.0	硫黄	1.8
芳烃油	7.0	促进剂	0.8
氧化锌	4.0	防焦剂	0.1
硬脂酸	2.0	合计	173.2

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	蜡	1.5
丁苯橡胶 1712	55.0	增黏剂 SP1068	3.0
炭黑 N330	50.0	硫黄	1.7
氧化锌	4.0	促进剂	0.9
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.1
防老剂	3.0	合计	181.2

4. 缓冲胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	95.0	促进剂 H	0.5
丁苯橡胶	5.0	防老剂	2.0
氧化锌	6.0	促进剂	1.4
硬脂酸	2.0	不溶性硫黄 IS-60	2.3
炭黑 N330	45.0	防焦剂	0.2
芳烃油	5.0	合计	165.4
间苯二酚树脂	1.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	防老剂	2.0
氧化锌	6.0	促进剂	1.2
硬脂酸	2.0	不溶性硫黄 IS-60	2.5
炭黑 N330	50.0	防焦剂	0.2
芳烃油	6.0	合计	169.9

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	95.0	间苯二酚树脂	1.0
丁苯橡胶	5.0	促进剂 H	0.5
氧化锌	6.0	防老剂	2.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.5
炭黑 N550	40.0	不溶性硫黄 IS-60	2.3
白炭黑	5.0	防焦剂	0.2
芳烃油	6.0	合计	166.5

5. 外层胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	70.0	防老剂	2.5
顺丁橡胶	20.0	增黏剂 SP1068	1.0
丁苯橡胶	10.0	促进剂	1.0
氧化锌	5.0	硫黄	2.1
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.2
炭黑 N550	45.0	合计	163.8
芳烃油	5.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	95.0	防老剂	2.5
丁苯橡胶	5.0	增黏剂 SP1068	1.0
氧化锌	5.0	促进剂	1.0
硬脂酸	2.0	硫黄	2.3
炭黑 N550	42.0	防焦剂	0.2
芳烃油	5.0	合计	161.0

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	80.0	防老剂	2.5
顺丁橡胶	20.0	增黏剂 SP1068	1.0
氧化锌	5.0	促进剂	1.0
硬脂酸	2.0	硫黄	2.2
炭黑 N326	38.0	防焦剂	0.2
芳烃油	5.0	合计	156.9

6. 内层胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	70.0	防老剂	2.5
顺丁橡胶	20.0	增黏剂 SP1068	2.0
丁苯橡胶	10.0	促进剂	1.0
氧化锌	5.0	硫黄	2.1
硬脂酸	2.0	防焦剂	0.2
炭黑 N660	45.0	合计	165.3
芳烃油	5.5		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	90.0	防老剂	2.5
丁苯橡胶	10.0	增黏剂 SP1068	2.0
氧化锌	5.0	促进剂	1.0
硬脂酸	2.0	硫黄	2.1
炭黑 N660	45.0	防焦剂	0.2
芳烃油	5.5	合计	165.3

7. 肩垫胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	增黏剂 SP1068	1.5
氧化锌	5.0	芳烃油	3.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.4
炭黑 N330	40.0	不溶性硫黄 OT33	2.0
防老剂	2.5	合计	161.4

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	增黏剂 SP1068	1.5
氧化锌	5.0	芳烃油	3.0
硬脂酸	2.0	促进剂	1.5
炭黑 N330	36.0	不溶性硫黄 OT33	2.0
白炭黑	5.0	合计	158.5
防老剂	2.5		

8. 三角胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	增黏剂 SP1068	3.0
丁苯橡胶 1712	55.0	促进剂	1.6
氧化锌	4.0	硫黄	5.0
硬脂酸	3.0	防焦剂	0.2
炭黑 N660	90.0	合计	223.8
防老剂	2.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	防老剂	2.0
丁苯橡胶	40.0	增黏剂 SP1068	3.0
氧化锌	4.0	促进剂	1.6
硬脂酸	3.0	硫黄	5.0
炭黑 N550	70.0	防焦剂	0.2
芳烃油	8.0	合计	196.8

配方 3

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	增黏剂 SP1068	3.0
丁苯橡胶 1712	55.0	促进剂	1.6
氧化锌	4.0	硫黄	5.0
硬脂酸	3.0	防焦剂	0.2
炭黑 N660	100.0	合计	233.8
防老剂	2.0		

9. 油皮胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	30.0	防老剂	1.5
丁苯橡胶 1500	30.0	增黏剂	2.0
丁苯橡胶 1712	55.0	硫黄	2.0
胎面再生胶	85.0	促进剂	2.0
炭黑 N660	50.0	防焦剂	0.2
氧化锌	5.0	合计	264.7
硬脂酸	2.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	50.0	硬脂酸	2.0
丁苯橡胶 1500	10.0	防老剂	1.5
丁苯橡胶 1712	55.0	增黏剂	2.0
胎面再生胶	100.0	硫黄	2.0
炭黑 N660	35.0	促进剂	2.0
轻质碳酸钙	20.0	防焦剂	0.2
氧化锌	5.0	合计	284.7

10. 钢丝夹胶

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油丁苯橡胶 1712	5.0	硬脂酸	2.0
天然橡胶	60.0	防老剂	2.0
轮胎再生胶	50.0	C5 树脂	5.0
炭黑 N660	100.0	硫黄	6.0
轻质碳酸钙	100.0	促进剂	1.5
氧化锌	15.0	合计	396.5

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	100.0	硬脂酸	3.0
轮胎甲级再生胶	50.0	C5 树脂	5.0
炭黑 N660	75.0	硫黄	7.0
芳烃油	15.0	促进剂	1.0
轻质碳酸钙	100.0	合计	381.0
氧化锌	25.0		

四、其他配方

1. 内胎胶

配方 1 丁基内胎 (1)

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁基橡胶 268/301	100.0	硫黄	2.0
炭黑 N660	60.0	促进剂 TMTD	1.0
石蜡油	25.0	促进剂 M	0.5
氧化锌	3.0	合计	191.5

配方 2 丁基内胎 (2)

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁基橡胶 268/301	85.0	硬脂酸	1.5
丁基再生胶	30.0	硫黄	2.0
炭黑 N660	55.0	促进剂 TMTD	1.5
石蜡油	22.0	促进剂 M	0.8
氧化锌	4.0	合计	201.8

配方 3 丁基内胎 (3)

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁基橡胶 268/301	70.0	EPDM (JSR EP93)	30.0

组 分	质量份数	组 分	质量份数
炭黑 N660	70.0	硫黄	1.5
石蜡油	25.0	促进剂 TMTD	1.0
氧化锌	5.0	促进剂 M	0.5
硬脂酸	1.0	合计	204.0

配方 4 非丁基内胎

组 分	质量份数	组 分	质量份数
天然橡胶	60.0	防老剂	2.5
丁苯橡胶	40.0	石蜡	1.5
炭黑 N660	50.0	促进剂 TMTD	0.1
芳烃油	10.0	促进剂 CZ	1.0
氧化锌	5.0	合计	172.1
硫黄	2.0		

2. 汽车轮胎垫带

配方

组 分	质量份数	组 分	质量份数
充油丁苯橡胶 1712	100.0	防老剂	2.5
轮胎再生胶	130.0	石蜡	2.0
炭黑 N660	75.0	硫黄	2.5
芳烃油	10.0	促进剂	1.6
氧化锌	5.0	合计	331.6
硬脂酸	3.0		

3. 硫化胶囊

配方 1

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁基橡胶 268/301	100.0	硬脂酸	1.0
炭黑 N220	60.0	烷基酚醛树脂	14.0
环烷油	30.0	合计	210.0
氧化锌	5.0		

配方 2

组 分	质量份数	组 分	质量份数
丁基橡胶 268/301	80.0	硬脂酸	1.0
EPDM	20.0	硫黄	0.8
炭黑 N550	60.0	促进剂 TT	1.0
环烷油	20.0	促进剂 M	1.0
氧化锌	20.0	合计	203.8

第一节 简介

一、概述

炭黑不仅能提高橡胶制品的强度，而且能改进胶料的工艺性能及赋予制品其他功能或作用，如导电性、稳定性、着色及填充等。

橡胶制品行业与轮胎行业不同，其产品不像轮胎产品那样单一，而且不同轮胎和轮胎的不同部位胶料的性能要求比较明确，有一定规律性。另外，多年来，炭黑行业生产的各种硬、软质炭黑品种系列和性能要求都是根据轮胎的使用要求设计的，炭黑业界人士比较熟悉。而对于橡胶制品所需炭黑则知之甚少，直至今日国内尚无橡胶制品精细化炭黑。

非轮胎橡胶制品种类繁多，使用条件和性能要求也不相同。按主要使用功能，产品分为：胶带、胶管、胶板、橡胶减震制品、橡胶密封制品、胶辊、导电或防静电橡胶制品、硬质橡胶以及胶鞋等几大类产品。而每类橡胶制品又根据用途、使用条件而细化为若干品种。

为满足各种制品的性能和使用要求，技术人员从使用橡胶、硫化体系、补强填充体系、软化体系、防老体系以及加工工艺体系上，综合考虑选择合理的配方、各种配合剂以及工艺条件，满足制品使用性能的要求。

炭黑是补强填充体系中重要的补强填充剂，对橡胶胶料的物理机械性能、加工工艺及其功能均有重要影响，但对于胶料的耐热、耐油、耐腐蚀性介质等性能的影响远不及橡胶、硫化体系以及防护

体系大和直接。正由于这种缘故，一般橡胶技术人员对某种炭黑的具体性能指标不如炭黑专业技术人员重视，往往只重视选用某种类型炭黑，而不详细考察使用炭黑的具体指标，或通过不同品种炭黑并用，炭黑与无机填料并用达到制品的使用要求。所以很难量化炭黑具体物化指标的影响。

二、橡胶制品用炭黑发展趋势

通过上面的介绍可以看出，炭黑在橡胶制品中应用领域非常广泛，性能要求也比较复杂，对胶料的物理机械性能、加工性及其他功能或性能有较大影响。并且由于炭黑具有加合性，配方人员可以通过现有的一些炭黑品种并用的方法达到某种目的。尽管炭黑一直是橡胶制品工业使用的主要配合剂，但缺乏炭黑物化性能对各种橡胶制品性能影响规律性的认识，往往还仅停留在粗略选用炭黑的品种上，远未达到精细化、专用化、多样化及经济化。国内炭黑行业尚没有为某类橡胶制品生产专用炭黑。但从现代橡胶制品工业的发展需求来看，我国的炭黑企业需要发展橡胶制品专用炭黑系列。

近年来人们开始注重低能耗高安全绿色橡胶制品，进而对炭黑提出了更高的要求。炭黑主要发展动态集中在以下几个方面。

(1) 炭黑的表面改性 目的是增加炭黑的表面活性，有包覆/双相，吸附处理；接枝；氧化；卤化。

(2) 低滞后炭黑 起初为了适应轮胎产品的发展，特别是高性能轮胎和绿色轮胎发展的需求，国外各大炭黑公司开发了许多高性能和低滞后炭黑新品种。所谓高性能炭黑，其共同的特征是：粒径小、结构适宜，聚集体分布尺寸较窄、表面活性高。而低滞后炭黑的特征是：结构高，聚集体尺寸分布较宽，表面活性高，低生热、高耐磨。其中，有些开发较早的品种，如：N134 和 N358 已经纳入 ASTM D 1765 标准，并已被轮胎厂广泛采用。而近几年研究开发的新品种，既未纳入 ASTM 标准，也未公布其化学指标，只有部分产品在生产厂家的产品目录中可以看到其应用性能方面的说明，这些新品种目前正在推广应用之中。卡博特、德固赛、哥伦比亚、大陆碳等几家大炭黑公司均有产品推出。由于低滞后炭黑生热

较低，用于汽车橡胶减震制品时，能延长其使用寿命。因此，已被一些汽车橡胶减震制品生产厂家所采用。此外，可广泛用于动态使用及耐磨的橡胶制品。

(3) 原料多样化 炭黑原料油按来源分为三类：一是澄清油(FCC)，就是粗柴油流态催化裂化生产汽油时产生的；二是乙烯焦油，是石脑油和粗柴油蒸气裂解生产乙烯过程中产生的；三是煤焦油馏分、杂酚油和蒽油，是煤焦化或气化过程中产生的。我国炭黑生产用油的显著特点，就是煤焦油多，乙烯焦油少。能否全用煤焦油在万吨级装置上生产出符合 ASTM 标准的炭黑，是我国炭黑行业普遍关注的问题。同时开展渣油气化副产、天然气及工业丙烷气化与热解、废橡胶裂解、合成氨副产、烟尘回收、稻壳等生产炭黑技术方兴未艾。另一方面，大力开展新型代替炭黑的研发工作也如火如荼，如：超细硅铝炭黑系列、改性无机粉末等。

(4) 橡胶制品专用炭黑 炭黑总量的约 20% 用于除轮胎之外的橡胶制品，诸如胶管、胶带、垫圈、密封条、油封、减震制品、雨刮、皮膜、隔膜等。这类橡胶制品种类繁多，性能各异，对炭黑性能的要求也不像轮胎用炭黑那样单一、有规律。因此，在开发橡胶制品用炭黑新产品工作中，根据用户的特殊要求，研制个性化的专用炭黑品种。即只要用户有需求，且需求量达到可以经济生产的规模，有针对性地研制性能各异的橡胶制品用炭黑新品种，而不拘泥传统的炭黑品种。

(5) 纳米炭黑 以原生聚集体形式存在的普通炭黑表面积大，又极易自聚成更大的二次附集体，较难稳定分散在橡胶大分子中。研究人员通过对炭黑表面进行改性，尤为用小分子接枝及利用强大的机械剪切力将炭黑聚集体粉碎成纳米炭黑。

纳米级炭黑具有更高的表面粗糙度和更大的表面活性。较大表面活性主要与高度无序交联的较小结晶粒子有关。这种结晶粒子具有大量的棱边，使其成为具有特别高表面能的活性场，活性场会使炭黑与聚合物之间产生很强的机械/物理化学作用。提高填充剂与聚合物的相互作用可降低动态变形下的滞后损失和生热。填充 52

份 ASTM N356 炭黑和相应的 E21670 纳米级炭黑的橡胶制品可大幅度降低滞后损失和生热,从而降低滚动阻力。由于纳米级炭黑的 DBP 值较低,所以硫化胶的 300%定伸应力稍低。

(6) 生产技术 主要围绕单炉能力/规模、炭黑产品专用化、综合节能降耗和环保安全等几个方向发展。①提高单炉生产能力是降低炭黑生产成本的关键环节,因此,各大炭黑公司均将提高单炉生产能力作为开发的主要内容。目前,单炉年产 4 万~5 万吨的技术已进入推广应用期,其技术由主要的大公司所垄断。②炭黑生产装备开发围绕节能降耗稳步进展,主要表现在 900℃级空气预热器投入工业化应用,新型急冷锅炉进入工业化试验阶段。在新装备的应用方面,印度有敢为人先的精神,值得借鉴。③综合节能降耗和环保安全方面的进展主要表现在,炭黑工业的综合热能利用率最高的已达到 82.68%;采用 PLC 替代 DCS 进行安全控制;炭黑对人体的危害已引起 IARC (国际癌症研究机构) 的重视,并在进行深入研究;废气、废水零排放正在取得进展,开展 ISO14000EMS 认证已成为炭黑企业的普遍共识。④炭黑产品专用化的趋热更加明显,各公司对其知识产权的保护更加重视,专用炭黑开发的相关报道从数量、内容和深度上都在减少。

第二节 炭黑在橡胶制品中的作用及功能

一、炭黑的补强作用

橡胶科学与工业的历史,就是橡胶硫化交联和炭黑粒子补强(增强)技术与应用的历史。即使今日,这两方面的研究仍占据橡胶科学与工业的主导地位。一个世纪以来,在化学、物理、力学等领域已进行了大量的炭黑补强作用研究工作,但关于炭黑增强机理仍存在很多不清楚的问题。

一般认同的有五种补强机理。

(1) 容积效应 在应力作用下,炭黑本身是不变形的,因此炭黑胶中橡胶相的变形比纯橡胶的变形大,这种补强机制称为容积放大效应。其基于橡胶大分子链在炭黑粒子表面被吸附,呈现特殊的

平面取向状态，增加了分子间作用力，而提高了橡胶的强力，能够承受较大的变形。但对于高浓度和高补强炭黑的情况，应力-应变的关系更为复杂，这种解释就没有说服力了。

(2) 弱键和强键学说 炭黑与橡胶的结合可以有各种结合能量不同的键，有比较弱的吸附的物理键和少数强的化学键。应力软化是弱键的分离，即在力的作用下炭黑表面与橡胶链的分离，直至断裂时剩下的为强键。对于炭黑的补强作用来说，如拉伸强度、抗撕裂和耐磨耗等有关橡胶抵抗最后破裂作用的能力，则强键的数目最为重要。因此，对胶料的补强性质来说，不但要求炭黑的粒子小，还要求有较多的强键数目，即炭黑必须是高活性的。

(3) Bueche 的炭黑粒子与橡胶链的有限伸长学说 该学说仅考虑炭黑粒子与橡胶链所生成的强键，橡胶链在应力作用下的伸长有一定的限度，超过限度会脱离炭黑表面或发生断裂，见图 4-1。炭黑粒子间有三条分子链，长短不一。伸长时，最短的键 a 超过其最大长度时先行断裂，依次为 b 和 c。充分伸长的橡胶链受到很大的应力，表现为胶料的模量。当炭黑粒子分离的距离超过这些 a 分子链的伸长率时，这些分子链就会断裂。无炭黑存在时，其应力由相邻的链负担，易相继断裂。有炭黑存在时，粒子间有很多橡胶分子链，一条链断后，应力由其他链分担，故炭黑起着均匀应力作用，减少整体的断裂。当伸长再大时，炭黑粒子也会移动，这种移

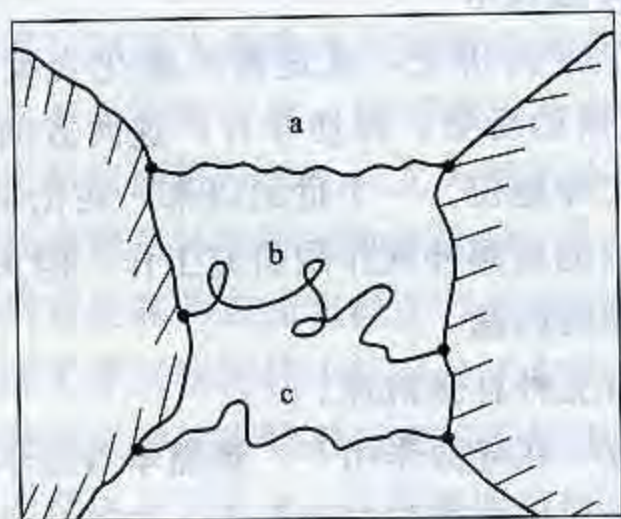


图 4-1 两个炭黑粒子中间的橡胶链

动使应力松弛起着缓和应力的作用。

(4) 壳层模型理论 在炭黑表面有一层由两种运动状态橡胶大分子构成的吸附层。在紧邻着炭黑表面的大约 0.5nm (相当于大分子直径) 的内层, 呈玻璃态; 离开炭黑表面大约 $0.5\sim 5.0\text{nm}$ 范围内的橡胶有点运动性, 呈亚玻璃态, 这层叫外层。这两层构成了炭黑表面上的双壳层。关于双壳层的厚度 $\Delta\gamma_c$, 报道不一, 不过基本上是上述范围。这个双壳的界面层内的结合能必定从里向外连续下降, 即炭黑表面对大分子运动性的束缚不断下降, 最后到橡胶分子不受束缚的自由状态。对壳层补强作用的解释是双壳层起骨架作用。提出了填充炭黑橡胶的不均质结构示意图, 见图 4-2。图 4-2 中 A 相为自由大分子, B 相为交联结构, C 相为双壳层, 该理论认为 C 相起着骨架作用联结 A 相和 B 相, 构成一个橡胶大分子与填料整体网络, 改变了硫化胶的结构, 因而提高了硫化胶的物理机械性能。

(5) 橡胶大分子链滑动学说 这是比较新和比较全面的炭黑补强理论。该理论的核心是橡胶大分子能在炭黑表面上滑动, 由此解释了补强现象。炭黑粒子表面的活性不均一, 有少量强的活性点以及一系列的能量不同的吸附点。吸附在炭黑表面上的橡胶链可以有各种不同的结合能量, 有多数弱的范德华力的吸附以及少量的化学

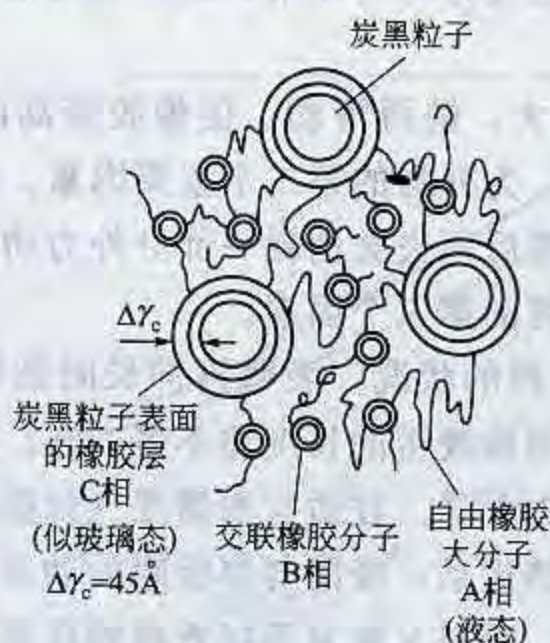


图 4-2 炭黑填充的硫化胶的非均质模型

吸附。吸附的橡胶链段在应力作用下会滑动伸长。大分子滑动学说的基本概念可用示意图 4-3 表示。

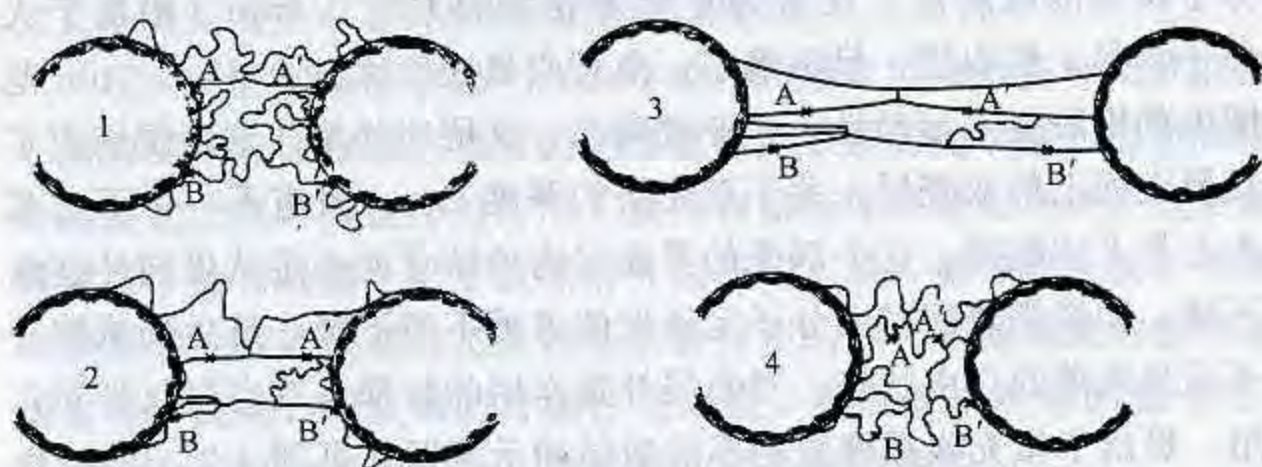


图 4-3 橡胶大分子滑动学说补强机理模型

1—原始状态；2—中等拉伸，AA'再滑移，BB'也发生滑移；3—全部分子链高度取向，高定伸，缓解应力集中，应力均匀，滑动耗能；4—恢复，炭黑粒子间的分子链有相等的长度，应力软化

① 表示胶料原始状态，长短不等的橡胶分子链被吸附在炭黑粒子表面上。

② 当伸长时，这条最短的链不是断裂而是沿炭黑表面滑动，原始状态吸附的长度用点标出，可看出滑移的长度。这时应力由多数伸直的链承担，起应力均匀作用，缓解应力集中为补强的第一个重要因素。

③ 当伸长再增大，链再滑动，使橡胶链高度取向，承担大的应力，有高的模量，为补强的第二个重要因素。由于滑动的摩擦使胶料有滞后损失。滞后损失会消耗一部分外力功，化为热量，使橡胶不受破坏，为补强的第三个因素。

④ 是收缩后胶料的状况，表明再伸长时的应力软化效应，胶料回缩后炭黑粒子间橡胶链的长度差不多一样，再伸长就不需要再滑动一次，所需应力下降。在适宜的情况（如膨胀）下，经过长时间，由于橡胶链的热运动，吸附与解吸附的动态平衡，粒子间分子链长度的重新分布，胶料又恢复至接近原始状态。但是如果初次伸长的变形量大，恢复常不超过 50%。

炭黑对橡胶的补强作用可定义为：橡胶产品的使用寿命和力学性能的提高。即橡胶中加入炭黑能改进硫化胶的性能，提高橡胶的硬度、模量、断裂能量、拉伸强度、抗撕裂性、耐疲劳性、耐磨性等。

典型的未补强的橡胶拉伸强度仅有 0.4MPa，不具备应用价值，补强后橡胶的力学性能会有大幅度提高。特别是合成橡胶则必须加入炭黑等补强剂，橡胶性能通过补强剂的这种改进称为补强效应。

图 4-4、图 4-5 和图 4-6 分别表明随炭黑填充量增加天然橡胶、丁苯橡胶和氢化丁腈橡胶的硫化胶的 300%定伸强度增加。图 4-7

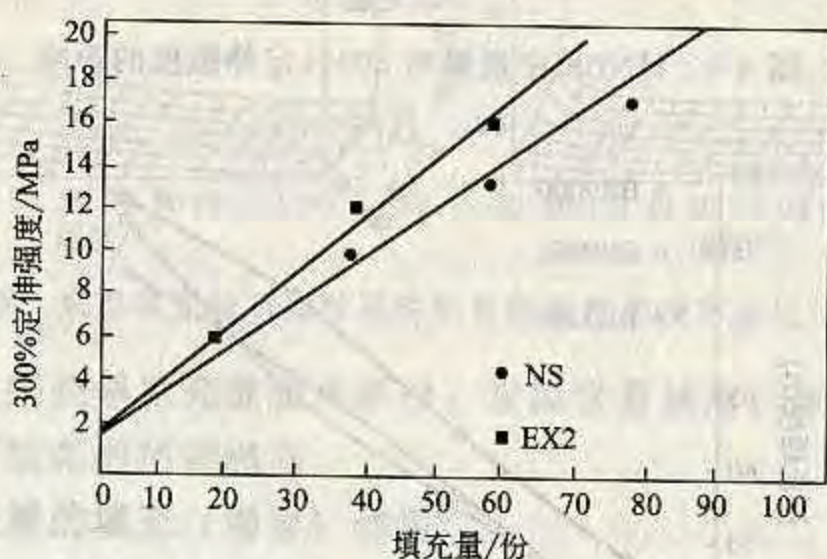


图 4-4 NR 中炭黑对 300%定伸强度的影响

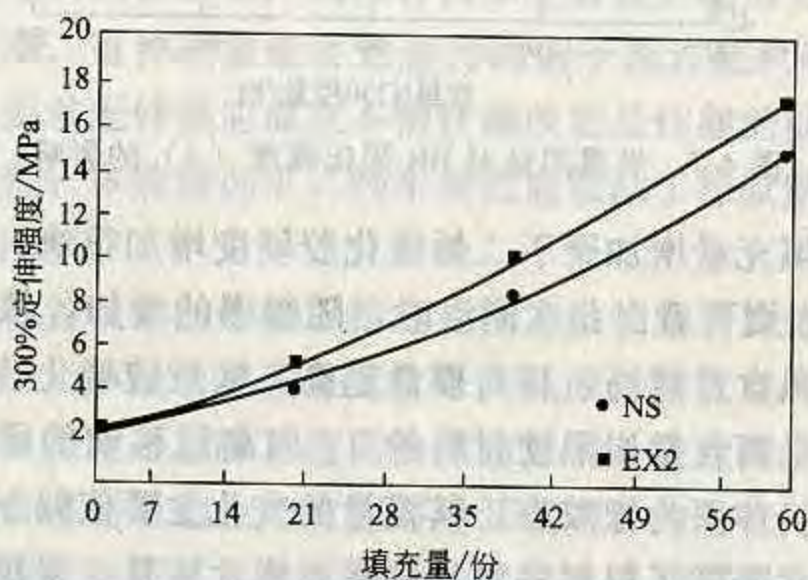


图 4-5 SBR 中炭黑对 300%定伸强度的影响

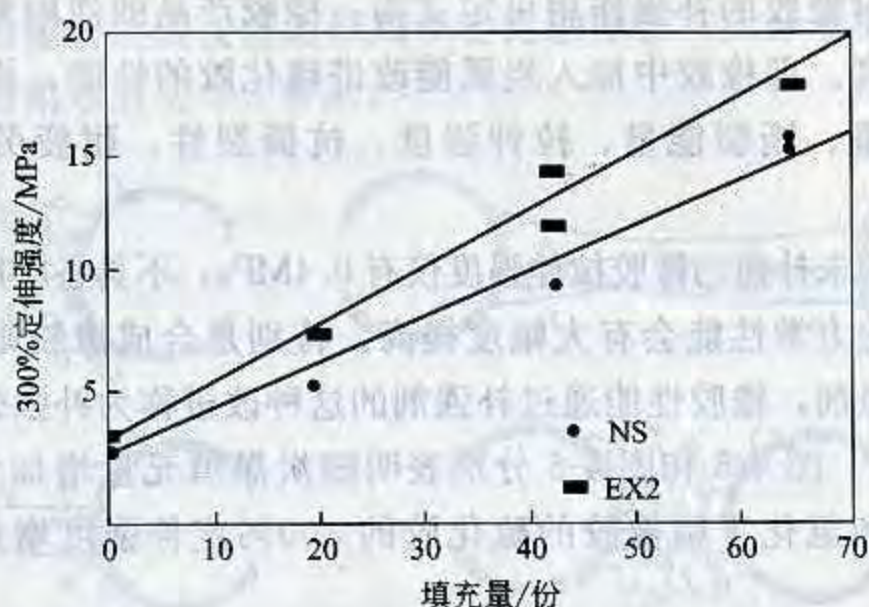


图 4-6 HNBR 中炭黑对 300% 定伸强度的影响

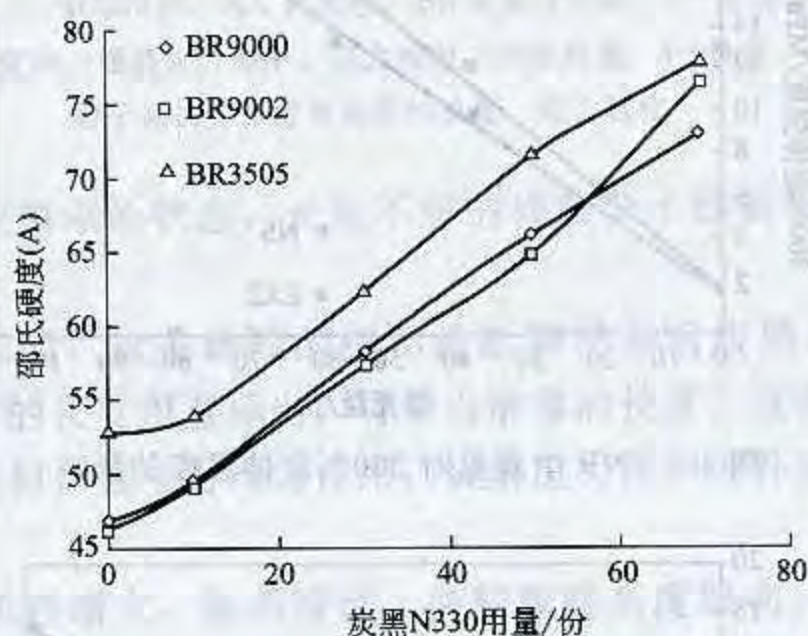


图 4-7 炭黑用量对 BR 邵氏硬度 (A) 的影响

表明随炭黑填充量增加聚丁二烯硫化胶硬度增加很快。

从图 4-8 则可看出：在同温时，随频率的增加，填充体系的模量增加；炭黑含量越高，相对模量越高，接近玻璃化转变区的模量也越高。这是高含量炭黑使材料的 T_g 向高温移动的原因。在玻璃化温度以上，体系为橡胶态，其模量的变化主要依赖于体系的交联密度。因交联降低了材料的黏性并提高弹性模量，炭黑的加入可改变体系的硫化状态，增加凝胶与本体胶的缠结，使体系的交联密度

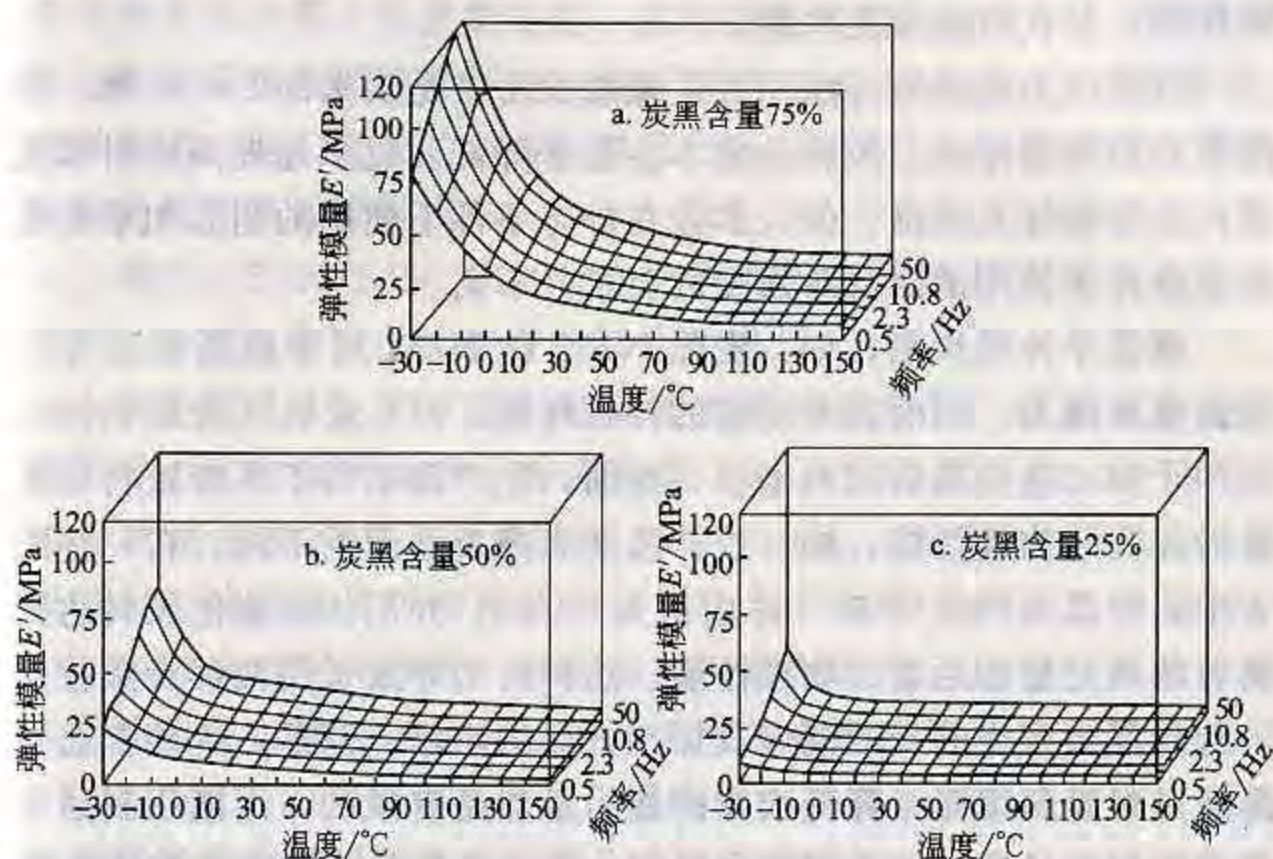


图 4-8 炭黑填充量对橡胶弹性模量随温度和频率变化三维图

增加。在这些炭黑填充橡胶体系中，炭黑含量越高，体系交联密度越高，在橡胶态的模量越高。

二、炭黑的填充（增容）作用

1. 炭黑的填充（增容）

橡胶工业制品行业生产及销售商承受着很大的压力，即控制成本及降低成本。这种现象最有说服力的例子或许是汽车配件市场，汽车制造商要求配件供应商在不牺牲橡胶制品性能的前提下，提供更优惠的价格。多数情况下，汽车制造商推动了橡胶制品性能的提高和成本的降低。

假设胶料各组分的价格不稳定，配方设计人员要达到降低胶料总成本的目的，不是通过调整配方来降低原材料成本，就是通过提高生产效率和将废品率降至最低来节约费用。在这两种情况下，炭黑能够或应该起到帮助生产商达到降低成本目的的作用。然而直到现在，炭黑供应商还不能与市场需求的变化保持同步。

在橡胶工业制品行业中，选用炭黑通常是先考虑其对胶料的补

强作用，其次就是填充作用。

这是因为橡胶制品所用的生橡胶的价格是炭黑的 2~30 倍，即随着炭黑用量增大，胶料的成本会显著降低。过多地提高胶料填充量往往要牺牲其强度，但大多数在静态条件下使用的制品和某些在动态条件下使用的制品对强度的要求并不高。

通常半补强炭黑，如：炭黑 N762 和 N754 用于模压制品有一定的填充能力，同时具有所需的补强性能。MT 炭黑（炭黑 N990）也用于填充量较高的胶料增容。然而，生产商不得不平衡胶料填充量的提高与物理性能，如：拉伸强度和撕裂强度的下降。在一些配方中，炭黑 N990/N760（并用比为 50/50）并用体系能使胶料达到前者的填充量和后者的物理性能。这种折中导致了用两种炭黑替代一种炭黑而产生的新的混炼及加工方面的困难。但是，这些普通炭黑通过对胶料填充来降低成本的能力显然是有限的，而模压制品生产商的配方长期一直受到这种限制。因此在市场压力和性能压力继续提高的情况下，普通炭黑就不可能在不牺牲性能的前提下再提高对胶料的填充量。这一结论也适用于其他橡胶工业制品行业。无论是对挤出汽车配件，如：门窗密封条和玻璃窗镶边胶条，还是对各种发动机罩下橡胶配件，绝大多数炭黑生产商仍将继续提供 20 年、30 年，甚至 40 年前已开始使用的产品。结果，橡胶制品生产商将炭黑的价格看作影响胶料成本的关键因素，而不将其看作是一个达到他们降低胶料成本目的的一种新技术手段。

2. 新型炭黑

探讨炭黑对降低胶料总成本的影响时，必须考虑几个问题。如上所述，某种炭黑在胶料中的填充量是其影响总成本的关键指标，但进一步提高填充量必须考虑与加工性能和成品性能的平衡。近几年，技术人员开发了新型炭黑，即与普通炭黑相比，新型炭黑在不牺牲成品性能或不引起工艺变化的情况下能达到更大的填充量，那么这种新型炭黑就有可能降低胶料总成本。

然而，如果与普通炭黑相比，新型炭黑不仅能达到更大的填充量，而且能改善胶料的工艺和性能，那么这种炭黑满足生产商成本

和性能要求的能力就更加显著。在对新型炭黑的开发中,卡博特公司工业橡胶炭黑部较详尽地研究了胶料组成-价格-工艺-性能关系。结果表明:他们研发的新型炭黑 STERLING 可在不同程度上提高胶料价值和降低胶料成本。

例如:STERLING2320,它可同时满足获得胶料填充量较大和加工性能及物理性能较好的综合性能。

由于炭黑 ST-2320 胶料达到硬度最大值较慢,因此胶料硬度相同时,其用量明显高于普通炭黑。对于某些聚合物,炭黑 ST-2320 的用量较 SRF 系列炭黑高 20%~40%。填充量大使得胶料体积增大,对制造商而言即成本降低。与普通炭黑相比,炭黑 ST-2320 除增大胶料体积外,还能提高胶料的强度。这对生产效率和成品性能具有重大影响。与相同硬度的普通炭黑胶料相比,炭黑 ST-2320 胶料的常温和高温(与脱模操作相关)撕裂强度高。高的热撕裂强度使得胶料具有以下几个工艺优点:

- ① 产品易脱模,因而生产周期缩短;
- ② 降低生产过程中的废品率,从而更多地节约原材料费用;
- ③ 不必进行 100% 的成品检验。

从成品优点上看,用炭黑 ST-2320 改善胶料撕裂强度常会延长模型制品功能性使用寿命。即使在相同胶料硬度,其用量明显增大时,炭黑 ST-2320 也能满足所需应力-应变性能要求。炭黑 ST-2320 显示的另一个独特的工艺特点是对胶料黏度的影响。通常炭黑用量大会导致胶料门尼黏度和加工难度增大。然而,当用较大用量的炭黑达到相同硬度时,炭黑 ST-2320 胶料的门尼黏度相当于或低于普通炭黑胶料。这意味着除获得成本和性能益处外,生产商还能获得良好的混炼、加工、挤出及模内流动性能。

三、炭黑的稳定化作用

橡胶的老化主要是光、热、臭氧等因素促进形成光氧老化和热氧老化,其中光影响最大,尤其是 400nm 以下的紫外线辐射。防老化的措施很多,如添加抗氧剂、光屏蔽剂、紫外线吸收剂等。

但橡胶制品的主要成分炭黑本身对光和热有很好的稳定性,是

一类良好的过氧化物分解剂和自由基终止剂。对橡胶的户外气候防老化效果显著，尤其是较高温度情况。炭黑的稳定化作用与其在橡胶中的分散程度等因素有关，分散是否均匀，又取决于它的粒度、浓度和操作条件。一般认为炭黑的粒度在 $15\sim 25\text{nm}$ 较合适，槽法炭黑效果最佳。炭黑几乎能全部吸收可见光，强烈地反射紫外光和部分地透过 $340\sim 430\text{nm}$ 的光。

炭黑在橡胶中的防老化作用和对紫外线的屏蔽作用主要是由炭黑的特殊结构所决定的。炭黑是一个多核芳烃结构，其周边含有邻羟基芳酮结构，所以能吸收紫外线，并兼有抗氧剂和光屏蔽剂作用。

四、炭黑的导电功能

炭黑的多核芳烃结构使其具有一定的导电性，尤其是导电炭黑，其可赋予橡胶导电或半导体功能。

导电炭黑是黑色粉末，其粒子直径为 $21\sim 29\text{nm}$ ，比表面积为 $150\sim 220\text{m}^2/\text{g}$ ，吸油值为 $1.5\sim 2.6\text{cm}^3/\text{g}$ ，其特点是粒径小、结构高、粒子表面层粗糙、表面活性大，对橡胶的补强性能也较好，拉伸强度和撕裂强度都较高。若是填充超导电炭黑，其导电性更佳。乙炔炭黑也是一种导电炭黑，粒径大小属中等，但结构高，导电性能好，其 pH 值为 $5\sim 6$ ，呈酸性。因粒子细小，炼胶倾倒时易飞扬。橡胶中导电炭黑的填充量达 60 份以上时，导电性急剧上升，增至 80 份以上时，硫化胶变硬，弹性下降，这须引起注意。

炭黑的导电机理，以前旧的导电概念认为是炭黑粒子聚集体在橡胶中形成链状通路炭黑粒子表面上的电子在外加电场的作用下发生移动而导电。但在电子显微镜的观察中，看不到链状通路，它也能导电。例如：把炭黑混炼胶的超薄切片放在电子显微镜下观察，炭黑粒子聚集体之间常被橡胶薄膜层隔离着，这将会对电子移动形成一道不能越过的禁势垒。所以新的概念认为还有其他形式导电。

① 电子跃进导电 炭黑表面的电子在足够大的外加电场作用下，从一个炭黑粒子表面发射出去，穿越过橡胶薄膜，跃进到另一

个炭黑粒子上去,形成导电通路,此种现象称为场致发射。

② 离子导电 炭黑中可能有极少数的离子,但是因缺乏水分,离子导电是很微弱的。炭黑性能与胶料的导电性有密切的关系。导电橡胶用炭黑是采用油炉法生产而获得,并且经过后处理的细粒径炭黑。它的结构高、粒子表面粗糙、表面活性高、吸碘值高、补强性能亦好。但胶料生热大、易焦烧,应充分注意。

五、炭黑的其他功能或作用

炭黑还具有着色等作用。一般粒径越小,着色性越好。此外,炭黑对橡胶制品的导热性、加工性能及硫化胶的动态性能均有影响(在第三章已述)。

第三节 炭黑在橡胶制品中的应用

非轮胎橡胶制品种类繁多,使用条件和性能要求也不相同。按主要使用功能,产品分为:胶带、胶管、胶板、橡胶减震制品、橡胶密封制品、胶辊、导电或防静电橡胶制品、硬质橡胶以及胶鞋等几大类产品。而每类橡胶制品又根据用途、使用条件而细化为若干品种。

在种类繁多的橡胶制品中,因应用橡种品种不同,炭黑的使用也有较大的区别。

一、胶管

经过 50 多年的发展,中国胶管生产企业已有 700 多家,具有一定规模的有 140 多家。产品产量、质量、结构、进出口贸易、企业效益等方面都取得了长足的进步。产品性能基本上能满足国内各行业的需求,整体水平接近或达到先进国家。我国 2005 年胶管产量达 3.7 亿标米(25.4mm 即 1in 为标准直径计)。各种类型和性能的胶管产品广泛应用于工程机械、采矿、冶金、石油、化工、建筑、农林、园艺、汽车、航空、航海、医疗等领域。一般来说,按使用要求可分为普通胶管和特种胶管,普通胶管指在常温下输送空气、其他惰性气体或水、其他中性液体的夹布胶管;特种胶管主要有耐油胶管、耐酸碱胶管、耐热胶管、液压胶管、泥浆喷射胶管、

刹车自动胶管、潜水胶管、食品专用胶管、医药用胶管等。各种胶管使用要求不同，配方亦不相同。除食品、医用特种胶管以及浅色胶管一般不使用炭黑外，均毫不例外地应用炭黑，或将炭黑与其他无机填料并用作为补强填充体系。

1. 普通胶管

普通工业胶管的胶料包括内层胶、擦布胶、填充胶（也称中胶）和外层胶等。各层胶的技术要求不同，炭黑的使用也有不同。

（1）内层胶 内层胶的胶料要求具有一定的强伸性能、良好的弹性以及一定的耐老化性能。另外胶料也要有良好的气密性，以保证胶管在承压状况下不产生渗漏。在橡胶配方中一般以选用天然橡胶和丁苯橡胶为主，或者采用天然橡胶、顺丁橡胶并用。补强体系通常选用高耐磨炭黑（HAF）、半补强炭黑（SRF）、通用炭黑（GPF）或并用。炭黑在橡胶中主要起补强作用，增加交联密度，如在天然橡胶中可提高硫化胶的定伸应力，在合成胶料中，可明显地提高硫化胶的拉伸强度，如加入高耐磨炭黑的合成胶料的拉伸强度和定伸应力大幅度提高。填充通用炭黑和半补强炭黑，虽然胶料的拉伸强度和定伸应力没有像高耐磨等活性细粒子炭黑填充胶料那样高，但弹性较好，扯断伸长率较高，从而提高了胶料的耐屈挠性能。软质快压出炭黑（N550）粒子适中，结构较其他软质炭黑高，有利于挤出胶管成型，表面光滑，尺寸稳定，也常用于胶管产品。胶管胶料用炭黑的填充量一般为40~50份不等。另外，也常加入无机填料，除白炭黑外，常使用碳酸钙、陶土等非活性填料与炭黑并用。有时无机填料加入量较大，一般在30~90份不等。在内层胶中大量加入无机填料可有效降低胶料成本。

（2）外层胶 外层胶是胶管的主要部分。外层胶必须满足使用环境和工作条件的需要，保护骨架层不受外界损伤。胶管在使用时频繁受到扭拉外力以及与地面接触，所以要求要有良好的拉伸、抗撕裂和耐磨性能。长期暴露在大气中或恶劣气候条件下使用的胶管要有优异的耐老化性能，橡胶通常以氯丁胶为主，并与天然橡胶并用。炭黑一般选用高耐磨炭黑与半补强炭黑并用，用量稍少于内层

胶的炭黑用量，为 35~40 份，这样胶料的强伸性能可满足上述使用性能要求。

(3) 擦布胶 擦布胶主要分布在胶管的中间层，使骨架层与内外两层胶牢固结合。该层胶要求胶料的流动性要好，能渗入到纤维及织物的结构中，以提高各部件的黏附强度，并起一定的缓冲作用。当然也要求胶料要有一定的强伸性能及耐屈挠、耐疲劳性能。胶料橡胶的选用以天然橡胶为主，适当配用丁苯胶、顺丁胶、氯丁胶等。擦布胶的炭黑用量比内层胶低一些，为 35~40 份。炭黑常用软质炭黑，如：半补强炭黑、通用炭黑或两者并用。使用软质炭黑，与硬质炭黑相比，在相同的填充量下，胶料的黏度较小、流动性较好，有利于胶的渗透。另外，耐屈挠、耐疲劳性能也要好。加入无机填料，如：碳酸钙、陶土也可提高胶料的流动性，并且可降低产品成本。

(4) 填充胶 填充胶又称中胶，它充填满骨架层之间空隙，起骨架层之间的缓冲作用，提高管体结构的密实性和整体性，减少管体骨架材料之间在动态下的摩擦疲劳和生热影响。橡胶选择与擦布胶相同，采用半补强与高耐磨炭黑并用效果较好，但用量少于内层胶和外层胶（为 25~35 份），适量加入高耐磨炭黑可提高胶料的强度。

2. 特种胶管

根据特殊的使用条件和输送介质要求制作。具体有耐热、耐油或耐酸、碱或其他功能胶管。对于特种胶管来说，其配方中起主要作用的是橡胶的选择以及硫化体系。补强填充剂炭黑的作用仍然与普通胶管相同，主要是影响橡胶的强伸性能、耐磨性以及加工性能，对耐热、耐油、耐酸碱等无直接影响，但对防静电或导电功能有利。随炭黑配合量的增加和导电炭黑的加入，胶料比电阻降低。

(1) 耐热胶管 硫化胶的耐热性决定橡胶制品的最高使用温度和时间，而耐热性主要取决于所用聚合物的类型和结构特点。所有耐热聚合物的共同结构特点是，它们具有不易起反应的化学键结构，主键具有较高的键能，键能越高，其耐热性越好。各种橡胶都

具有各自的使用温度范围，制品的使用温度一般不能超出该制品所用橡胶允许的最高使用温度，所以只能根据橡胶制品的使用温度选择相应的耐热橡胶。硫化体系的选择是仅次于橡胶的重要影响因素。不同硫化体系形成不同的交联键结构，而不同的交联键网络类型对橡胶耐热性也是不同的。键能愈大，硫化胶的热老化性愈好，吸氧速度愈慢，硫化胶的耐热老化性能亦愈好，如：碳-碳键比单硫键键能高，多硫键比单硫键的键能高，吸氧速度慢，所以耐热性好，反之较差。选用过氧化物硫化，或用有效、半有效硫黄硫化体系的硫化胶，形成较多的碳-碳键和单硫键，较少的多硫键，所以在同种橡胶制品中耐热性较好。

对于填充体系而言，一般无机填料比炭黑有更好的耐热性，例如：白炭黑、活性氧化锌、氯化铝等。在丁腈胶料中，炭黑的粒径越小，即比表面积越大，则硫化胶的耐热性越差，所以耐热橡胶制品配方往往选用无机填料，或硬质高耐磨炭黑与无机填料、软质炭黑并用的填充补强体系。这样既照顾到耐热性，也保证了对基本物性的要求。另外，在耐热橡胶配方中，如选用过氧化物硫化体系，过氧化物又含有酸性基团，如：过氧化二苯甲酰（BPO），如选用酸性填料，如混气槽黑，则硫化没有影响，比较合适。但若选用无酸性基团而为碱性的炉法炭黑时，则会消耗部分 BPO 的酸性而对其硫化有不良影响。相反，如选用过氧化二异丙苯（DCP）硫化剂时，则碱性炉法炭黑几乎没有影响，而此时若使用酸性填料或酸性炭黑则妨碍其硫化。对耐热胶管来说，耐热性虽然是要达到的特殊性能，但作为胶管基本功能要求的力学基本物性，是一切配方考虑的前提。炭黑是硫化胶基本的、比较理想的补强剂，各种制品一般都要使用，这就要求在配方设计时综合各种因素，扬长避短，满足各方面的使用要求。

（2）耐油胶管 耐油胶管除要满足作为胶管的基本力学性能要求外，突出的是要满足耐油性能要求。橡胶的耐油性是指硫化胶抗油类作用的能力，即当橡胶制品与各种油液长期接触时，油液能渗透到橡胶中使之膨胀（或称体积增大），或者油类介质可以从硫化

胶中抽出可溶性配合剂（如增塑剂），导致硫化胶收缩（或称体积减小）。所用的油有机油、液压油、发动机油、燃油等油类。耐油性的评价，通常是用标准试验油测定硫化胶在油中、在规定的温度和时间浸泡后的体积（或质量）变化的百分率，或硬度变化的百分率（或差值）。

硫化胶的耐油性主要取决于橡胶、硫化体系以及所用油的化学性质。油类通常是非极性的，所以含有极性基团的橡胶，如：丁腈橡胶、氯丁橡胶，两者极性相差较大，对非极性的油类有良好的稳定性。再者橡胶的硫化体系对改善耐油性有重要影响。一般说来，耐油性随交联密度的增加，网络结构中自由体积的减小而使油的渗入和扩散困难，从而增加耐油性。另外，与交联键的类型亦有关，用过氧化物硫化或有效硫黄硫化的胶料（如丁腈胶）比用普通硫黄硫化体系的胶料的耐油性要好。

对作为填充补强剂的炭黑而言，虽无直接影响，但间接影响耐油性，主要表现在两个方面，一方面是增加炭黑的使用分数，降低了胶料中橡胶的体积分数，可以提高胶料的耐油性；另一方面填充的炭黑都具有活性，而且活性越高可增加硫化胶的交联密度，增强橡胶分子之间的结合力，从而增强了抗油渗透和膨胀能力，所以提高了橡胶制品的耐油性能。因此若从耐油性的角度说，在胶料中填充的炭黑粒子越小，活性越高。但在实际应用中，往往要求耐油的胶管也同时在温度较高的条件下使用，所以同时要求既耐油也耐热，这就要综合考虑产品的实际使用条件和加工工艺，往往采取硬质高耐磨炭黑和软质通用、快压出半补强等炭黑并用的方法。软质炭黑品种加工性能也比较好，特别是挤出胶管，如使用粒子居中、结构稍高的快压出（N550）炭黑则制品尺寸稳定、表面光滑，是常选用的炭黑品种之一，炭黑用量为 30~50 份。

当炭黑的补强性越大，其硫化胶的抗溶胀性越好，耐油性能也提高。在不影响其他性能前提下，可适当增加炭黑和填充剂用量。

（3）耐酸、碱胶管 耐酸、碱胶管长期使用在与化学药品接触

的场合。化学药品主要是各种酸、碱、盐溶液，由于它们对橡胶制品的氧化作用，常常引起橡胶和配合剂的分解，造成硫化胶的腐蚀或引起橡胶的溶胀。对耐酸、碱要求不高的胶管，可采用天然橡胶或与丁腈橡胶、氯丁橡胶并用；对接触腐蚀性较强的介质的胶管，可选用丁基橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氟橡胶等特种橡胶。采用的硫化体系要本着增加交联密度、提高硫化胶的弹性模量的原则，是提高硫化胶耐化学腐蚀介质的重要措施。耐化学腐蚀介质的胶料配方所选用的填充剂应具有化学惰性，不易和化学腐蚀介质反应，不被浸蚀，不含水溶性电解质等。炭黑对化学腐蚀介质一般比较稳定，添加炭黑也增加了胶料的交联密度，提高硫化胶的弹性模量，对提高胶料的耐腐蚀性能有利。根据胶料的力学性能要求选择炭黑的品种和填充量（如根据硬度要求决定炭黑填充分数）。胶管配方中一般选用高耐磨炭黑或半补强炭黑，或两者并用效果更好。其他填料可选用硫酸钡、陶土等。在保证物理性能和加工性能的前提下，可适当增加填充补强剂的用量，减少含胶率，可提高制品的耐酸、碱性。

3. 胶管中炭黑应用例

(1) 普通胶管的胶料配方举例

原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶
天然橡胶	10	30	操作油	5	16
丁苯橡胶	70	—	沥青	8	—
顺丁橡胶	20	20	石油系树脂	10	6
氯丁橡胶	—	50	高耐磨炉黑	40	—
再生胶	80	—	通用炉黑	—	20
氧化锌	4.5	4	半补强炉黑	—	15
氧化镁	—	2.5	防老剂	2.5	3
硫黄	2.4	0.5	碳酸钙	84.5	99.2
促进剂 DM	2.7	—	陶土粉	45	31
促进剂 CZ	1.6	—	防焦剂	1	1
促进剂 NOBS	—	0.9			
硬脂酸	2.5	2	合计	389.7	302.6
石蜡	—	1.5	含胶率/%	25.7	33.05

(2) 布层擦胶配方举例

原材料名称	普通型	增黏型	原材料名称	普通型	增黏型	原材料名称	普通型	增黏型
天然橡胶	70	60	促进剂 DM	1.2	1.8	防老剂	2.5	2.2
丁苯橡胶	30	10	促进剂 M	0.7	—	碳酸钙	73.3	73.4
氯丁橡胶	—	30	促进剂 TMTD	0.4	0.3	增黏剂	3.2	5.4
再生胶	50	30	硬脂酸	1.2	0.8			
氧化锌	4	4	古马隆树脂	10	7			
氧化镁	—	1.5	操作油	14	15	合计	283.5	269.2
硫黄	3	2.8	半补强炉黑	20	25	含胶率/%	35.4	37.2

(3) 输油胶管的胶料配方举例

原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶
天然橡胶	—	20	硬脂酸	1.5	1.3	半补强炉黑	—	10
丁腈橡胶	70	—	石蜡	—	2	防老剂	2.5	3.5
氯丁橡胶	30	80	古马隆树脂	10	—	碳酸钙	33.2	50.2
再生胶	50	—	石油系树脂	—	8	陶土粉	25	20
氧化锌	5	4	沥青	6	—	防焦剂	1	1
氧化镁	2	4	操作油	5	6			
硫黄	0.5	—	邻苯二甲酸二丁酯	8	10			
促进剂 DM	1.8	—	高耐磨炉黑	30	20	合计	291.8	241
促进剂 CZ	0.3	1	通用炉黑	10	—	含胶率/%	34.3	40

(4) 耐酸(碱)胶管的胶料配方举例

原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶
天然橡胶	30	30	促进剂 TMTD	0.3	—	半补强炉黑	—	20
丁苯橡胶	70	—	促进剂 NOBS	—	0.8	防老剂	2.5	3.5
氯丁橡胶	—	70	硬脂酸	1.5	1.5	陶土粉	22.9	51.3
再生胶	60	—	石蜡	—	2	硫酸钡	30	30
氧化锌	4	4	石油系树脂	14	8	防焦剂	1	1
氧化镁	—	3	沥青	6	—			
硫黄	1.6	0.4	操作油	4	14.5	合计	295	250
促进剂 DM	2.2	—	高耐磨炉黑	45	10	含胶率/%	33.9	40

(5) 蒸汽胶管的胶料配方举例

原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶	原材料名称	内层胶	外层胶
天然橡胶	20	—	促进剂 TMID	1.5	0.3	半补强炉黑	—	20
丁苯橡胶	80	20	促进剂 CZ	—	0.8	防老剂	2.5	2.5
氯丁橡胶	—	80	硬脂酸	2	1	石墨粉	15	12
再生胶	50	—	石蜡	—	2	陶土粉	30	21.5
氧化锌	5	4	沥青	4	6	碳酸钙	29.8	43.6
氧化镁	—	6	古马隆树脂	8	6	防焦剂	1	1
硫黄	0.2	—	操作油	4	7	合计	295.4	253.7
促进剂 DM	2.4	—	高耐磨炉黑	40	20	含胶率/%	33.8	39.4

二、胶带

我国有一定规模的胶带企业超过 100 余家, 2005 年输送带产量已达 1.3 亿平方米, V 带 8.6 亿标米, 已进入胶带生产大国之列。

胶带按其功能可分为输送带和传动带两大类。装配在输送机上, 用以承载和输送物料的带为输送带; 装配在传动装置上, 用以传递运动和 (或) 动力的带称为传动带。其中输送带具有普通织物芯输送带、钢丝绳芯输送带、阻燃输送带、耐热输送带等。传动带有普通 V 带、汽车 V 带、同步带等。各种输送带虽然结构骨架材料以及使用条件不同而要求胶料不同, 但都毫不例外地使用大量炭黑或其他无机填料作为填充剂补强剂。现以普通输送带为例介绍使用要求及补强填充剂。

普通输送带的胶料由覆盖胶、缓冲胶、布层擦胶以及布层贴胶四层组成。

1. 覆盖胶

也就是面层胶料, 使用时直接接触输送物料, 受物料的冲击、磨损和微生物侵蚀以及老化作用, 因此要求覆盖胶具有较好的拉伸强度 ($\geq 18\text{MPa}$) 和耐磨性 (磨耗量 $\leq 0.8\text{cm}^3/1.61\text{km}$), 耐老化, 耐生物侵蚀。此外, 还要求有良好的黏性等工艺性能。覆盖胶使用胶料通常以天然胶为主或并用适量的丁苯橡胶, 含胶率在 50%~

55%左右。硫化体系采用普通硫黄硫化体系，这样可发挥胶料良好的物理机械性能。补强填充体系常选用高耐磨炭黑，甚至中超耐磨炭黑，用量为纯胶的45~50份，所以可保证覆盖胶的较高强度和耐磨性的要求。

如耐磨型输送带覆盖胶（达德国W型输送带标准）（见表4-1）。

表 4-1 炭黑品种及用量对 BR/NR 并用胶性能的影响

项 目	试 验 编 号				
	1	2	3	4	5
炭黑 N110 用量/份	55	0	0	0	0
炭黑 N220 用量/份	0	55	0	45	65
炭黑 N330 用量/份	0	0	55	0	0
硫化仪数据(150℃)					
t_{10}/min	4.83	5.20	6.06	6.84	4.20
t_{90}/min	11.70	12.00	14.51	13.91	10.63
邵氏硬度(A)	61	59	58	58	63
拉伸强度/MPa	18.9	20.0	18.0	17.4	20.5
扯断伸长率/%	700	725	730	700	675
DIN 磨耗量/ mm^3	124	96	116	105	112
密度/ (mg/m^3)	1.110	1.105	1.105	1.100	1.120

注：基本配方（份）为 NR：50，BR：50，氧化锌：5，硬脂酸：3，防老剂：4.5，防焦剂 CTP：0.5，硫黄和促进剂 CZ：3，增塑剂：7。

又如普通输送带覆盖胶配方（见表4-2）。

2. 布层擦胶

布层擦胶（擦布胶）的主要作用是将带芯帆布层黏合成一个整体，要求对带芯材料有良好的黏合性和耐疲劳性能，并且要有足够的可塑性和抗焦烧性能。生胶仍以天然胶为主，可并用丁腈橡胶，含胶率一般在50%左右。硫化体系选用一般硫黄硫化体系。补强剂选用炭黑，可完全选用软质炭黑，如通用、半补强炭黑等，炭黑用量也不宜高，约10%左右。减少了炭黑用量，并使用软质炭黑，使含胶率提高，这样的胶料不但弹性好，柔软性好而且渗透性、黏着性均提高。另外，适当增加古马隆树脂和石油树脂等软化剂也更有利于增加胶布与布层之间的附着力。

表 4-2 普通输送带覆盖胶配方

H 级(24MPa)		D 级(18MPa)	
组 分	用量/份	组 分	用量/份
NR	80	SBR1500	100
SBR1500	20	炭黑 HAF	50
炭黑 HAF	45	氧化锌	5
氧化锌	5	硬脂酸	1.5
硬脂酸	1.5	促进剂 CZ	0.75
促进剂 CZ	0.5	硫黄	2
硫黄	3	防老剂	1.5
防老剂	1.5	抗臭氧剂	1.5
抗臭氧剂	1.5	操作油	3.5
操作油	5	古马隆树脂	5
合计	163	合计	170.75

L 级(15MPa)		Q 级(10MPa)	
组 分	用量/份	组 分	用量/份
SBR1712	65	SBR1712	100
BR	35	氧化锌	5
炭黑 ISAF	65	硬脂酸	1.5
氧化锌	4	炭黑 HAF	60
硬脂酸	1	陶土	20
促进剂 CZ	1.2	轻质碳酸钙	30
硫黄	2	树脂处理碳酸钙	35
防老剂 4010NA	1	芳烃油	15
防老剂 D	1	古马隆树脂	5
芳烃油	25	石蜡	1
古马隆树脂	5	防老剂 4010NA	1
石蜡	2	防老剂 RD	1
		硫黄	1.75
		促进剂 CZ	1
		促进剂 TS	0.4
合计	207.2	合计	277.65

3. 特种输送带

特种输送带与普通输送带不同之点是除要求基本的物理机械性能外,还要求输送带的覆盖胶要具有耐特殊性能要求,如:难燃、耐热、耐酸碱或导静电等要求,以及接触食品的输送带要求无毒、无味、无污染等。上述特殊要求的输送带除导静电输送带的填充补

强剂要求使用导电炭黑或导电剂和食品输送带一般不使用炭黑外,其他各种特种输送带胶料使用炭黑的原则要求基本上与普通输送带各胶料的使用炭黑相同。两类输送带的配方主要区别不在填充补强剂方面,而在生胶选择、硫化体系以及防护体系。导静电输送带根据胶料电阻率要求范围一般要选用不同导电炭黑,如乙炔炭黑以及现代开发的各种炉法导电炭黑,均可满足不同用户的使用要求,也可选用石墨粉和其他导电剂。增加炭黑或其他导电剂的用量可提高胶料的导电性,即降低橡胶的体积电阻率。但随用量增加,不但混炼加工分散困难,而且胶料的力学性能也要降低,所以综合各种使用要求,选用炭黑的品种和用量。

4. 胶带中炭黑应用例

(1) 普通输送带炭黑应用配方例 (质量份)

原材料名称	覆盖胶	缓冲胶	擦布胶	原材料名称	覆盖胶	缓冲胶	擦布胶
顺丁橡胶	—	30	—	松焦油	5.0	4.0	8.0
天然橡胶	50	70	50	石油树脂	3.0	—	—
丁苯橡胶	50	—	50	固体古马隆	—	—	12
炭黑	47	20	15	硬脂酸	2.5	1.0	2.5
氧化锌	4.0	4.0	4.0	碳酸钙	12.0	78.25	39.6
硫黄	1.6	1.5	2.0	重油	7.0	—	—
促进剂	2.9	1.25	2.4	松香	—	—	2.0
防老剂	2.0	2.0	2.5	石蜡	1.0	—	—

(2) 锦纶帆布芯输送带炭黑应用配方例 (质量份)

原材料名称	覆盖胶	缓冲胶	帆布贴胶	原材料名称	覆盖胶	缓冲胶	帆布贴胶
天然橡胶	80	80	80	防老剂	2.0	2.0	2.0
丁苯橡胶	20	20	20	硬脂酸	2.0	2.0	2.0
炭黑	41.4	20	25	石蜡	1.0	—	—
氧化锌	6.0	5.0	5.0	固体古马隆	2.0	7.0	7.0
硫黄	2.2	2.4	2.4	碳酸钙	—	20.6	26.8
促进剂	1.4	1.4	1.8	液态软化剂	10.0	—	6.0

(3) 特殊性能输送带覆盖胶配方例 (质量份)

原材料名称	食品型	导静电型	耐酸碱型	耐寒型	耐热型
天然橡胶	100	100	100	50	—
顺丁橡胶	—	—	—	50	—
丁苯橡胶	—	—	—	—	100
氧化锌	6.0	5.0	6.0	5.0	10
硫黄	0.3	1.5	2.6	1.7	—
促进剂	3.0	1.2	1.2	1.55	3.5
防老剂	2.0	1.5	2.0	2.0	4.0
硬脂酸	2.6	3.0	3.0	2.5	1.5
炭黑	—	45	47.5	59.5	55
碳酸钙	—	—	—	—	12
硫酸钡	36.2	—	25.7	—	—
石墨粉	—	10	—	—	—
固体古马隆	—	—	—	5.0	12.0
沥青	—	—	3.0	—	—
液态软化剂	—	18.0	10.0	16.0	2.0
石蜡	1.0	1.0	—	—	—
白炭黑	20	—	—	—	—

三、橡胶减震 (阻尼) 制品

橡胶具有优良的阻尼特性, 广泛用于制造吸收冲击、减小或隔离震动的减震制品。因此被广泛地应用于各种机动车辆、飞机、船舰等的动力机械及风机、水泵等辅助设备和仪器的震动隔离。近年来, 一些大型建筑物和桥梁等也采用了隔离地震的层压橡胶垫支撑建筑物。对于结构震动和结构噪声的阻尼处理, 称为黏弹性高阻尼材料。橡胶的滞后和内摩擦特性通常用损耗因子表示, 损耗因子越大, 橡胶的阻尼和生热越显著, 减震效果越明显。橡胶材料损耗因子的大小不仅与橡胶本身的结构有关, 而且与温度和频率有关。在常温下, 天然橡胶 (NR) 和顺丁橡胶 (BR) 的损耗因子较小, 丁苯橡胶 (SBR)、氯丁橡胶 (CR)、乙丙橡胶 (EPR)、聚氨酯橡胶 (PU) 和硅橡胶的损耗因子居中, 丁基橡胶 (IIR) 和丁腈橡胶 (NBR) 的损耗因子最大。用作减震目的的橡胶材料一般分 5 种, 即 NR、SBR、BR 为普通橡胶材料; NBR 用于耐油硫化胶; CR

用于耐天候硫化胶；IIR 用于高阻尼硫化胶；EPR 用于耐热硫化胶。NR 虽然损耗因子较小但其综合性能最好具有优异的弹性，耐疲劳性好生热低，蠕变小与金属件黏合性能好，耐寒性、电绝缘性和加工性能也好，因此 NR 被广泛地用作减震目的，要求耐低温或耐天候性能时，可与 BR 或 CR 并用或共混改性。Nishiue 等采用 NR、BR 及碳原子数大于 4 的含有一 OH 基团有机酸的金属盐制成的减震器具有较好的耐久性能，在 $70^{\circ}\text{C} \times 22\text{h}$ 和 $40^{\circ}\text{C} \times 148\text{h}$ 条件下的压缩永久变形分别为 17.1% 和 11.7%。由于 EPDM 耐天候、耐臭氧老化、电绝缘性、耐热和耐寒等性能优异，近年来受到广泛关注。

对橡胶的减震特性的影响是各种因素共同作用的结果。

炭黑对橡胶减震/阻尼性主要体现如下。

(1) 用量影响 一般来说，橡胶的弹性模量会随着补强填充剂（如：炭黑、白炭黑）用量的增多而增大，同时受振幅的影响也随之增大，并引起损失系数的变化（见图 4-9）。原因是炭黑的二次结构在橡胶中由于范德华力的作用而形成了网状结构，既易于分解，也易于生成。当填充剂量大时，这种结构就能抵抗橡胶的流动变形，提高动态模量，而当振幅增加时，这种结构被破坏（即破坏分解多于生成），于是模量下降而损失系数增加。但填充量小和模

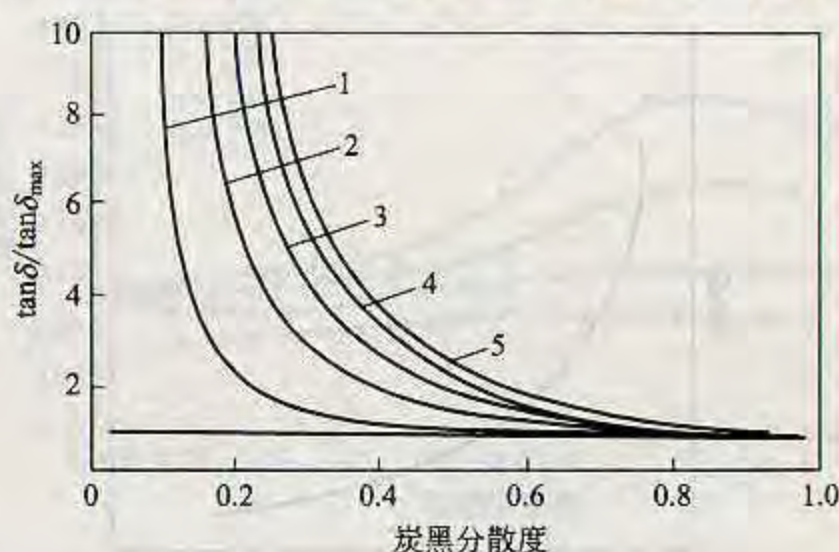


图 4-9 炭黑用量对橡胶材料阻尼性能的影响
炭黑用量（份）：1—10；2—20；3—30；4—40；5—50

量低的胶料变化不大。

(2) 炭黑粒径影响 炭黑粒径是炭黑补强作用的重要因素。在等量配合的条件下,炭黑的粒径越小(特别是小于硫化胶交联点间链段长度时),补强效果越好,弹性模量越高,且硬度越大(一定值后变化不大),回弹率越小,硫化胶的生热越大;炭黑的粒径越大,回弹率越高,损耗系数越小,生热越低。说明炭黑的粒径对硫化胶的弹性模量及减震性能有较大的影响。

(3) 炭黑分散度的影响 炭黑的分散度越高,橡胶材料的贮存模量(弹性模量)越高,而损耗模量越低和滞后损失越小(图4-10)。因此,为了得到高阻尼橡胶材料,炭黑的分散度不能太高。但分散度过低,在受外力时,材料及结构会出现局部过热现象,从而导致材料及结构的过早破坏。在相同分散度下,随着炭黑用量增大,橡胶材料的阻尼性能提高,而且炭黑种类对橡胶材料的阻尼性能影响也很大。

根据上述规律,对于减震橡胶配方来说,在NR中应多配入半补强炭黑(粒径60~100nm)或细粒子热裂法炭黑(粒径100~200nm);而合成橡胶本身的强度低,补强效果不佳,只能采用快压出炭黑(粒径40~48nm)和通用炭黑。从疲劳和屈挠性能来看,炭黑在减震橡胶中起着不良的影响。炭黑粒径越小,补强效果

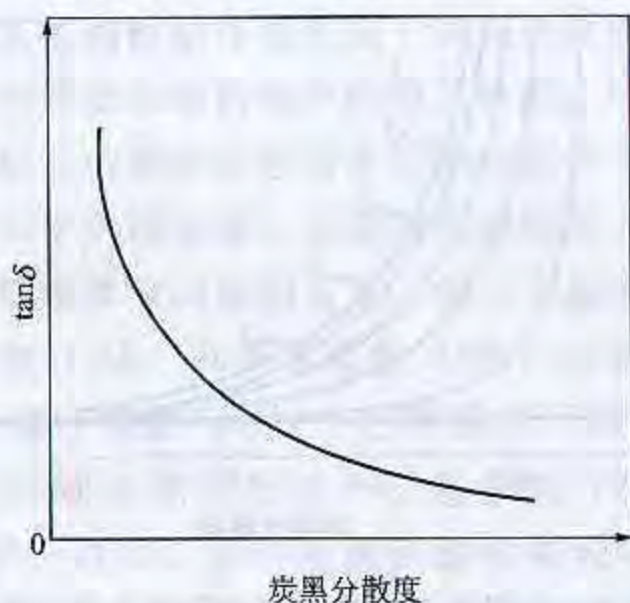


图 4-10 炭黑分散度对橡胶材料阻尼性能的影响

越大,则疲劳作用越显著,屈挠破坏也越严重。为了获得较好的耐疲劳和耐屈挠性能,也应选用粒径较大的炭黑。但为了克服目前选用单一品种炭黑导致胶料性能上的缺陷,可采用两种或两种以上炭黑并用,包括粒径较大的炭黑(如 N990)代替部分其他炭黑,以满足减震橡胶的性能要求。此外,采用乙烯(型)单体对炭黑的表面进行接枝改性,可提高胶料的物理性能,特别是老化后的物理性能,同时能显著降低胶料在动态下的疲劳生热。20 世纪 90 年代发现了碳纳米管以后,由于其惊人的强度、韧度及弹性复原度,可制成高弹性减震橡胶,诸如:汽车减震装置可能被制成像纸一样薄,在建筑和桥梁

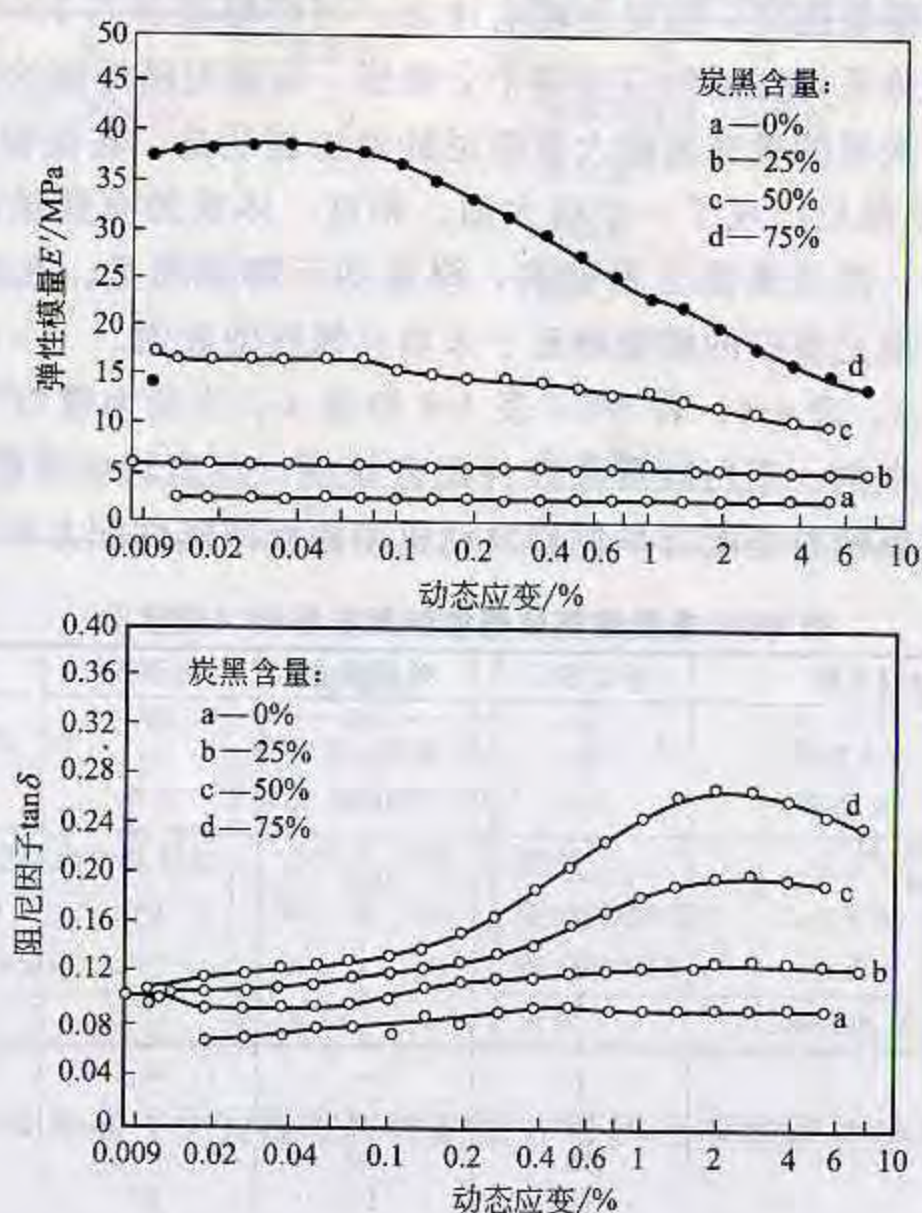


图 4-11 动态应变对 SBR 橡胶和用炭黑填充的 SBR 橡胶弹性模量和阻尼因子的影响

支座、大功率防震胶垫等都有它用武之地。近期试验表明，蒙脱土不仅可以显著提高胶料的定伸应力、拉伸强度和断裂强度，而且可减少高结构炭黑的用量，改进交联网络结构，从而使材料的疲劳生热显著降低，延缓疲劳破坏过程。此外，由于蒙脱土的屏蔽作用，还能提高胶料抵抗氧、臭氧和光老化能力，改善橡胶减震制品的性能。

如：用动态黏弹谱仪研究 SBR-1500 的动态力学行为，图 4-11 表明：动态振幅的变化对于纯橡胶样品的模量和阻尼几乎没有影响。当动态振幅低于 0.1% 时，炭黑含量不同的填充橡胶均呈线性黏弹特性，炭黑使体系的模量高于纯橡胶，而且体系中炭黑的浓度越大，其模量越高，阻尼也略有增加。当振幅高于 0.1% 时，炭黑填充橡胶体系对振幅效应变得十分敏感，其阻尼随振幅的增加呈上升趋势，炭黑的填充量越大其阻尼的增加越明显，在振幅为 2%~3% 时体系阻尼出现了一个极大值。相反，体系的模量随振幅的增加而下降，而且炭黑含量越高，模量的下降越明显。在振幅更高时，所有填充橡胶的模量趋近于未填充橡胶的数值。

表 4-3、表 4-4、表 4-5、表 4-6 和表 4-7 分别为橡胶空气弹簧胶料配方举例、车用减震橡胶件配方举例、汽车转向件配方举例、汽车用减震橡胶垫配方举例和发动机用橡胶减震件配方举例。

表 4-3 橡胶空气弹簧胶料配方举例（质量份）

原材料名称	外层胶 I	外层胶 II	内层胶	帘布胶
天然橡胶	50	100	100	100
氯丁橡胶	50	—	—	—
促进剂 M	0.5	0.5	0.5	—
促进剂 TMTD	—	—	0.05	0.04
促进剂 DM	—	0.5	—	—
氧化锌	5	5	10	25
氧化镁	3	—	—	—
硬脂酸	1	4	2	2
松焦油	1	3	1	1.5
石蜡	1	—	—	—
黑油膏	2.5	—	—	—
硬质炭黑	15	40	—	—
软质炭黑	15	10	40	15
防老剂	2	2	1.5	1.5
硫黄	1.50	2.85	2.50	2.50
合计	147.50	167.85	157.55	147.54

表 4-4 车用减震橡胶件配方举例 (质量份)

静态剪切弹性模量 /MPa	0.59	0.98	1.37	静态剪切弹性模量 /MPa	0.59	0.98	1.37
天然橡胶	100	100	100	碳酸钙	10	8	4
硬脂酸	1	1	1	硫黄	2.5	3	3
防老剂	2	2	2	促进剂	1	1	1
氧化剂	5	5	5	合计	136.5	150	166
炭黑	15	30	50				

表 4-5 汽车转向件配方举例

配 方	质量份
丁腈橡胶(JSR N2405)	100
氧化锌	3
硬脂酸	1
半补强炉黑(N770)	60
增塑剂 DOP	40
促进剂 TT	2
表面处理硫黄	0.5
合计	206.5

表 4-6 汽车用减震橡胶垫配方举例

配 方	质量份
中高丙烯腈丁腈橡胶	100
氧化锌	5
硬脂酸	1
硫黄	1.5
快压出炉黑	35
促进剂 TS	0.4
防老剂 NBC	1.0
合计	143.9

表 4-7 发动机用橡胶减震件配方举例

配 方	质量份		配 方	质量份	
	硬度 50 (邵氏 A)	硬度 60 (邵氏 A)		硬度 50 (邵氏 A)	硬度 60 (邵氏 A)
丁基橡胶生胶(埃克森 268)	100	100	硫黄	1.5	1.5
高耐磨炉黑	40	45	促进剂 CD(TT)	2.0(1.5)	2.0(1.5)
操作油(Flexon)	20	10	促进剂 DM	0.5	0.5
氧化锌	5	5	合计	169(168.5)	164(163.5)

表 4-8 和表 4-9 为橡胶轨枕垫配方举例和橡胶轨枕垫胶料物理性能。

表 4-10、表 4-11 和表 4-12 分别为天然橡胶桥梁支座配方及性能、三元乙丙橡胶桥梁支座配方及性能和丁基橡胶桥梁支座配方及性能。

表 4-8 橡胶轨枕垫配方举例 (质量份)

原材料名称	天然橡胶 配方	丁苯橡胶 配方	氯丁橡胶 配方	天然橡胶+顺 丁橡胶配方	枕下大垫 配方
天然橡胶	100	—	—	70	再生胶 230
丁苯橡胶	—	100	—	—	20
顺丁橡胶	—	—	—	30	—
通用氯丁橡胶	—	—	100	—	—
硫黄	1.0	1.6	—	1.2	5
促进剂 CZ	1.2	—	—	1.5	—
促进剂 TMTD	0.4	0.2	—	0.1	促进剂 D0.1
促进剂 DM	—	1.8	—	1.0	0.8
促进剂 NA22	—	促进剂 D2.2	1.0	—	—
防老剂 4010	—	—	—	1.0	—
防老剂 A	1.5	1.0	1.0	1.5	1
防老剂 D	1.0	1.0	1.0	—	—
混气炭黑	25	—	30	23	半补强炉黑 35
高耐磨炉黑	—	35	20	10	33
氧化锌	5	5	5	5	4
硬脂酸	2.0	2	2	2.5	1
石蜡	2.0	4	4	2	—
碳酸钙	(轻质)9.8	—	15	15	—
碳酸镁	10	—	—	19	—
滑石粉	15	—	—	10	—
白炭黑	35	25	—	—	沥青 7.5
固体古马隆	—	4	—	—	—
变压器油	—	—	6	—	松焦油 5.5
轻质氧化镁	—	—	5	—	橡胶废边粉 200
陶土	—	17	—	17	40
合计	208.9	199.8	190	209.8	582.9

表 4-9 橡胶轨枕垫胶料物理性能

项目 名称	天然橡胶 配方	丁苯橡胶 配方	氯丁橡胶 配方	天然橡胶+顺 丁橡胶配方	枕下大垫 配方
拉伸强度/MPa	17.5	17.0	18.2	18.6	7.7
伸长率/%	448	424	435	488	290
永久变形/%	22	20	6	24.8	—
硬度(邵氏 A)	70	72	73	70	70
电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$	2.5×10^{11}	9×10^9	8×10^9	1×10^8	—
70℃×144h 老化后					
拉伸强度/MPa	17.2	15.6	15.4	14.6	—
伸长率/%	399	320	323	323	—
硫化条件(MPa×min)	0.5×4	0.5×6	0.5×6	0.5×4	0.5×15

表 4-10 天然橡胶桥梁支座配方及性能

组 分	配方 1	配方 2	配方 3	组 分	配方 1	配方 2	配方 3
1 号烟片胶	100	100	100	物理机械性能(硫化条			
氧化锌	6	10	30	件:141℃×20min)			
硬脂酸	1	1	1	拉伸强度/MPa	22.4	21	16.4
增塑剂	2	2	2	扯断伸长率/%	600	520	380
防老剂 D	1	1	1	硬度(邵氏 A)	50	60	70
防臭氧剂 UOP88	4	4	4	70℃×144h 老化后			
硫黄	2.5	2.5	2.5	按拉伸强度计的	1.06	1.04	1.01
炭黑	15	35	60	老化系数			
促进剂 CZ	0.7	0.7	0.7	按扯断伸长率计	0.88	0.92	0.90
共计	132.2	156.2	201.2	的老化系数			
				硬度(邵氏)变化	+2	+2.5	+1.5
				日光暴露 10 周	无龟裂	无龟裂	无龟裂

表 4-11 三元乙丙橡胶桥梁支座配方及性能

组 分	配方 1	配方 2	性 能	配方 1	配方 2
三元乙丙橡胶	100	100	物理机械性能(150℃×30min)		
氧化锌	5	5	拉伸强度/MPa	20	21
硬脂酸	0.5	0.5	扯断伸长率/%	390	400
炉法炭黑	50	60	扯断永久变形/%	13	15
过氧化二异丙苯(DCP)	4	4	硬度(邵氏 A)	64	68
防老剂 RD	0.5	0.5	100℃×70h 热空气老化后		
防老剂 MB	1	1	拉伸强度变化率/%	+1	+4
石蜡系操作油	5	5	扯断伸长率变化率/%	-6	-7
			硬度变化	+2	+3
共计	166	176	脆性温度/℃	-70 以下	-70 以下

四、密封制品

橡胶密封制品品种繁多,最常用的有旋转轴唇形密封圈、O 形橡胶密封圈、各种断面密封圈、隔膜、阀垫、密封垫圈和密封胶条等。按使用状态也可分为静态密封件、动态密封件和高真空密封件三种。按制品形态和制造工艺分为:旋转轴唇形密封圈(简称油封)、O 形橡胶密封圈(O 形圈)、各种断面密封圈、胶碗、胶圈、密封胶条、隔膜、防尘罩、垫片及各种断面的密封垫圈等。

表 4-12 丁基橡胶桥梁支座配方及性能

组 分	指 标	性 能	指 标
丁基橡胶 400	100	胶料性能	
对,对'-二苯甲酰基苯醌二肟	0.5	门尼黏度[ML(1+4)100℃]	60
超耐磨炉黑	50	胶料原始物理机械性能	
氧化锌	5	(166℃×min)	10 20 40
硬脂酸	0.5	300%定伸应力/MPa	7 8.6 7.7
石蜡	3	拉伸强度/MPa	17.4 17.2 17.3
合成芳烃聚合物 KenflexA	5	扯断伸长率/%	540 450 480
防老剂 4010	2	硬度(邵氏 A)	70 69 70
硫黄	1.5	撕裂强度/(kN/m)	— 64 58
二乙基二硫代氨基甲酸碲	2	压缩变形(ASTM D)/%	
促进剂 DM	1.0	70℃×22h	17
		100℃×70h	35
		耐臭氧(25×10 ⁻⁸ ,49℃)	
		裂口时间/h	150
		裂口深度/mm	0.02

橡胶密封制品广泛应用于汽车、机械、电子、石油和航空航天等领域，是防止漏油、漏气、漏各种介质不可缺少的重要元件。

尤其是汽车工业，使用的主要密封制品有各种 O 形（或异型）密封圈及垫片、骨架油封、汽车门窗密封条、制动皮碗和皮膜。这几类制品需要量都很大。我国汽车产量 2006 年已达 528 万辆，作为汽车用的油封用量已达 2.0 亿只。复合密封条已超过 2.5 亿米/年。其他密封件，如：O 形密封圈、密封垫片的需用量也大幅度增长，这为我国橡胶制品行业提供了广阔的市场。

综上所述，密封制品种类繁多，工作条件各异，如耐热、耐油、耐化学腐蚀以及工作状态（静态、动态、旋转和摆动等）、速度、工作压力等。所以用于机械密封的橡胶密封件，从橡胶上首先要考虑使用条件或特种条件的要求，然后在硫化促进体系、补强填充体系、软化体系、防护体系上综合考虑合理的配方和加工工艺。

一般用于机械密封作用的胶料，要具有良好的弹性和较低的压

缩永久变形，满足不同制品使用条件的特殊性能要求。作为动态密封，还要求胶料具有一定的拉伸强度、较好的耐磨性、耐撕裂性能。

1. O形密封圈

O形密封圈是一种外形结构简单、规格繁多、需用数量极大的一种密封制品。O形密封圈的密封质量和寿命取决于尺寸精度和胶料。一般要求胶料具有一定的机械强力，抗撕裂性能以及良好的耐热、耐油、耐化学介质以及在使用条件下要具有较小的压缩永久变形，这是其主要指标。根据使用要求，一般都有耐热、耐油要求，使用胶料以丁腈胶最多。要求温度较高的（如：150~190℃）耐油密封制品可使用丙烯酸酯等橡胶。要求更高温度的耐油橡胶制品用氟橡胶，耐热用硅橡胶。工作压力较高时，增加O形圈胶料硬度的方法是增加炭黑的填充量，但填充量过高，混炼困难，并损害硫化胶基本物性，也使胶料易发生焦烧。在使用同种橡胶的情况下，如丁腈胶，为提高耐热和耐油性能，降低压缩永久变形，可采用过氧化物（如使用DCP）硫化体系或有效硫黄硫化体系（低硫高促）。这两种硫化体系可生成较多的碳-碳键交联结构和单硫键交联结构，有效提高硫化胶的耐热性和耐油性能，降低压缩永久变形。O形密封圈的耐热、耐油胶料配方的填充补强体系中，多采用活性较低的热裂炭黑、喷雾炭黑或半补强炭黑，这些炭黑的特点是粒子较粗，胶料弹性好、生热低、压缩永久变形低，并可大量填充，降低胶料成本。如：O形密封圈使用在动密封条件下，需要增加抗撕裂性能，可并用部分活性较高的高耐磨炭黑。氟橡胶胶料属自补强型橡胶，如填入活性炭黑反而降低胶料力学性能，所以一般填充少量活性较低的粗粒子的热裂炭黑或喷雾炭黑。

如：NBR耐油密封制品，表4-13为胶料配方，表4-14为硫化胶性能。

2. 油封胶料

油封是传动轴介质密封的重要部件，其质量和寿命直接关系到

表 4-13 胶料配方 (质量份)

组 分	试 验 配 方	原生产配方
NBR3604	100	0
NBR N240S	0	100
硫黄	0	2.2
过氧化物 DCP	2~3	0
促进剂 DM	0	2
促进剂 TMTD	0	0.72
促进剂 CBS	1~1.5	0
三烯丙基异氰脲酸酯	1~2	0
氧化锌	8	15
硬脂酸	0.8	1
炭黑 N330	50	40
轻质碳酸钙	10	0
陶土	15	20
增塑剂 DBP	15	15
石蜡	0	1
萘烯树脂	0	2
古马隆树脂	4	0
防老剂 4010	1	2

机械能否正常运转。油封一般都使用在动态工况下，并与所密封的介质，如油类直接接触，所以要求油封胶料要具有良好的耐油性、耐磨性和较小的摩擦系数。由于油封与轴的摩擦生热很高，特别是唇口部位更高，所以胶料的耐热老化性要好。另外要求胶料流动性能好，保证在合模硫化时易动并充满整个模腔。油封主要性能指标是耐热、耐油，一般常用的胶料有丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶等。油封在正常使用情况下，后期出现漏油失效，主要是油封唇口老化变硬，失去了弹性并产生龟裂所致。为提高油封的使用寿命，必须提高油封所用胶料的耐热性。胶种确定之后，硫化体系是关键，如：丁腈胶料，选用 DCP 过氧化物硫化体系和添加提高耐热性的助硫化剂（如：甲基丙烯酸镁）可有效提高耐热性。对填充

表 4-14 硫化胶性能测试结果

性 能	小试胶料	大试胶料	原生产 配方	GB 9878— 1988	GB 9879— 1988
邵氏硬度(A)	72	73	66~68	66~75	66~75
拉伸强度/MPa	15.5	14.9	10.4~12.0	>10	>11
扯断伸长率/%	388	350	375~400	>200	>220
压缩永久变形(B型)/%					
室温×70h	8.0	7.0	12.0	<10	—
70℃×22h	12.5	11.0	23.0	<20	<20
100℃×22h	18.0	20.0	48.0~50.0	—	<37
100℃×7d 热空气老化后					
硬度变化	+4	+5	+6~+9	-6~+6	-3~+5
拉伸强度变化率/%	+4.6	+3.4	-18.0~ -20.0	<-15	<-15
扯断伸长率变化率/%	+3.1	+2.0	-30.0	-25~+10	-25~+10
100℃×70h 热空气老化后					
硬度变化	+5	+6	+10	—	<+8
拉伸强度变化率/%	-2.0	-4.0	-20.0	—	<-15
扯断伸长率变化率/%	-5.0	-8.0	-34.0	—	<30
浸泡燃油 B(室温×7d)					
硬度变化	-10	-9	-20	<-15	<-15
体积变化率/%	+23.0	+20.0	+34.0	<+30	<+30
浸泡 3# 标准油(70℃×7d)					
硬度变化	-5	-7	-15	—	-10~-3
体积变化率/%	+6.0	+8.0	+26.0	—	+5~+20
浸泡 3# 标准油(100℃×70h)					
硬度变化	-7	-5	-12	—	-12~-3
体积变化率/%	+11.0	+9.0	+24.0	—	+5~+22
压缩应力松弛率/%					
室温×7d	8.0	10.0	17.0	<15	<15
室温×90d	15.0	17.0	25.0	<22	<22
低温脆性(-40℃)	合格	合格	合格	不裂	不裂

补强体系而言,由于油封要求一定的机械强度、耐撕裂性、良好的

耐磨性，常选用高耐磨炉黑、快压出炭黑与通用炭黑、半补强炭黑、热裂炭黑、喷雾炭黑等并用。白炭黑也是常选用的填充补强剂，如单用白炭黑，为提高机械强度可添加硅烷偶联剂。白炭黑胶料另一优点是金属骨架材料黏合性较好。对于氟橡胶胶料，不适宜使用细粒子活性炭黑，通常选用粗粒子的热裂炭黑或喷雾炭黑。为增加油封硫化胶料的自润滑性，减小摩擦系数，往往添加石墨粉、二硫化钼等填充材料。

以下是常用四种主要油封胶料配方举例。

(1) 丁腈橡胶配方

丁腈橡胶 2704	100	硬脂酸	1.0
过氧化二异丙苯	1.0~1.5	半补强炉黑	90
二硫化四甲基秋兰姆	1.0~1.2	高补强炭黑	10
氧化锌	5~10	低温增塑剂	10
防老剂	2.0	硫载体	1.0~1.5

物理机械性能

硬度(邵氏 A)		75±5
拉伸强度		>10MPa
扯断伸长率		<250%
压缩永久变形(100℃×70h, 压缩 20%)		<30%
热空气(170℃×96h)老化系数		0.75
浸油试验(100℃×24h)	1 号标准油	3 号标准油
体积变化	-10%~+5%	0~+20%
脆性温度		-35℃

(2) 丙烯酸酯橡胶配方

丙烯酸酯橡胶	100	硅藻土	20
硬脂酸	1	热裂法炭黑	10
石蜡	2	石墨粉	10
硅酸铝粉	30	硫黄	0.5
硅烷偶联剂(A-189)	1	滑石粉	30
氯乙烯甲醛胺	4		

物理机械性能

硬度(邵氏 A)		75±5
拉伸强度		7MPa
扯断伸长率		>60%

热空气(150℃×70h)老化后

硬度变化	<+10	
拉伸强度变化	<-40%	
扯断伸长率变化	<-60%	
压缩永久变形(150℃×70h)	<90%	
浸油试验(150℃×70h)	1号标准油	3号标准油
硬度变化	-7%~+10%	-15%~+5%
拉伸强度变化	<-10%	<-30%
扯断伸长率变化	<-60%	<-60%
体积变化	-5%~+5%	0~2.5%

(3) 氟橡胶配方

氟橡胶 23	100	1号硫化剂	1.5
氧化镁	20	中热裂法炭黑	20

物理机械性能

硬度(邵氏 A)	80±5	
拉伸强度	>11MPa	
扯断伸长率	>150%	
压缩永久变形(热空气 100℃×22h, 压缩率 20%)	<50%	
浸油试验(100℃×24h)	1号标准油	3号标准油
体积变化	-10%~+5%	0~+20%

(4) 硅橡胶配方

甲基乙烯基硅橡胶	100	氟树脂	1
氧化铁	2	有机过氧化物	1.5

物理机械性能

硬度(邵氏 A)	70	
拉伸强度	7MPa	
扯断伸长率	120%	
热空气(230℃×70h)老化后		
硬度变化	-1%	
拉伸强度变化	-17.2%	
扯断伸长率变化	-18.2%	
浸油试验(150℃×70h)	1号标准油	3号标准油
硬度变化	-6%	-20%
拉伸强度变化	-11.9%	-37%
扯断伸长率变化	-7.9%	-40%

体积变化	4.2%	28.6%
压缩永久变形(150℃×70h)		15.1%

3. 橡胶密封条

橡胶密封条主要用于汽车、飞机、铁路以及高层建筑各种门窗，是防止外界灰尘、空气、水等进入系统的一种橡胶件。随着我国交通运输业、家用轿车以及家用电器的迅速发展，该类产品用量极大，其生产技术日新月异，并趋于自动化、简单化、文明化、高速化、产品外形结构也从一种单元体向多单元组合体发展。橡胶密封条由于大部分用于汽车、火车、飞机以及高层建筑的门窗，所以要求橡胶材料具有良好的耐候性、耐老化性和较好的力学性能，适宜的伸长率、压缩永久变形以及耐寒性能。另外密封条几乎全是通过连续自动硫化生产线生产，所以胶料的加工性能、流动性、挤出性能要好，外形尺寸稳定、表面光滑，表面不能有杂质、斑痕。另外胶料的硫化速度要适合连续硫化生产线的工艺要求。

橡胶密封条胶料以三元乙丙胶为最好，也是常选用的主要胶料，它的特点是耐候性较好。近年来国外又采用快速硫化型三元乙丙胶料以及热塑性弹性材料做汽车密封条。实际生产中也常常使用三元乙丙胶与天然胶、氯丁胶、聚氯乙烯等并用体系。并常以发泡橡胶密封条供应于市。橡胶密封条胶料配方的补强填充体系常采用压出性能好、变形小、表面光滑的炭黑品种，如快压出炭黑(N550)，或与通用、半补强炭黑、喷雾炭黑等并用。对于轿车等高档密封条制品，使用炭黑不但要满足物理机械性能、加工性能的要求，而且表面必须光滑无颗粒，所以要求炭黑的筛余物含量要低，绝不能有杂质，即炭黑的纯净度要高。近年来，国外一些炭黑公司开发的高纯度炭黑，如：美国卡博特公司推出的 spheron 品牌的工业橡胶制品用炭黑系列中，A 系列炭黑为高纯净度炭黑产品，主要用于橡胶密封条。据介绍该种产品中不含钙盐，金属微粒含量很低，无杂质 (GRIT)，采用这种产品制作的制品表面光洁度、气密性均好。我国尚无橡胶密封条制品专用炭黑。

橡胶密封条配方示例见表 4-15。

表 4-15 橡胶密封条配方示例 (质量份)

组成 \ 名称	风窗嵌条	开孔海绵	闭孔海绵
丁苯橡胶	70	—	—
三元乙丙橡胶	30	—	—
丁腈橡胶	—	100	100
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1	2	2
快压出炉黑	45	30	30
环烷油	20	—	—
液体丁腈橡胶	—	15	—
邻苯二甲酸二丁酯	—	12	25
碳酸钙	50	—	—
钛白粉	—	6	30
防老剂 SP	2	—	—
防老剂 RD	—	—	1
促进剂 CZ	2.6		0.8
促进剂 D	0.8		0.4
促进剂 TT	0.3		
硫黄	2	2	1.5
发泡剂 TSH		4	
发泡剂 DPT		6	
发泡剂 AC			5
发泡剂 OBSH			5
促进剂 DM		1.2	
促进剂 TS		0.2	
加工助剂	8		

五、胶辊

胶辊由金属芯和外覆橡胶组成, 广泛应用于造纸印染、印刷、粮食加工、冶金、工业加工等领域, 主要分造纸胶辊、印染胶辊和其他三大类。

造纸胶辊按结构可分为光辊 (平辊, 表面无花纹)、沟纹辊 (包覆层表面有沟槽)、螺纹辊 (包覆胶层表面有螺纹槽)、真空辊、活动弧形辊 (空心弯辊) 及中高辊等。

胶辊应有准确而均匀的表面硬度, 其硬度为 12~98 (邵氏 A), 而未硫化胶料也应具备良好的自黏性, 以适应成型工艺要求。所以在配方设计时, 首先要考虑选择合适的生胶品种; 再因胶辊是

厚制品，需要有较长而平坦的硫化曲线，即需较低温度和较长时间的硫化体系，注意要用高质量的硫黄粉。另外硬质配方中可加入消石灰作无机促进剂，以克服硬质胶过硫而发脆。

在用填充剂（炭黑或白炭黑）用量调节硬度时，会出现增加炭黑用量而影响胶料自黏性矛盾，并且硫化胶的滞后性增加，这时可通过综合调整炭黑用量与硫化剂用量及增塑剂用量予以解决。

各种胶辊胶料配方举例见表 4-16 和表 4-17。

表 4-16 各种胶辊胶料配方举例（质量份）

材料名称	造纸胶辊		印染胶辊		印刷胶辊	空心弯辊	磨谷胶辊
	硬度 (邵氏 A)		硬度 (邵氏 A)		硬度 (邵氏 A)	硬度 (邵氏 A)	硬度 (邵氏 A)
	65~95	35	65~95	98~100	30	55~60	85
天然橡胶	100	100	100	100	32	100	10
氧化锌	40	10	33	6	10	18	5
陶土	8	—	28	80	—	82	—
硬质炭黑	40	—	—	16	—	—	70
碳酸钙	24	37	48	78	10	40	—
碳酸镁	8	12	44	—	—	20	—
锌钡白	—	—	—	16	8	24	—
硬脂酸	2	1	3	2	1	2	3
松节油	4	—	—	—	10	—	4
黑油膏	—	28	—	4	50	8	—
白油膏	—	16	—	—	30	—	—
氧化铁	—	16	—	—	16	—	—
凡士林	—	—	—	4	—	—	—
沥青	—	—	—	16	—	—	—
白蜡	—	—	—	1	—	—	—
防老剂 RD	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1
促进剂 M	—	1	—	—	1.2	1	—
促进剂 DM	0.4	—	0.5	0.4	—	—	0.44
硫黄	变量	5	变量	27	2	5	7
促进剂 D	—	—	—	0.2	—	—	0.56
丁腈橡胶	—	—	—	—	68	—	—
丁苯橡胶	—	—	—	—	—	—	90
乙二醇	—	—	—	—	1	—	—
二丁酯	—	—	—	—	30	—	—
合计	227.90	227.5		350.6	270.7	301.5	191
含胶率/%		43.9		28.5	36.1	33.2	52.4

表 4-17 特种胶辊胶料配方举例

材料名称	丁基橡胶辊	人造石辊	硅胶辊
天然橡胶	—	100	—
硅橡胶(甲基乙烯基)	—	—	100
氯化丁基胶 400	80	—	—
氯磺化聚乙烯 20 号	15	—	—
氯丁橡胶(W 型)	5	—	—
氧化镁	5	—	—
氧化锌	30	5	—
硬脂酸	1	2	—
聚三甲基二氯喹啉	1.5	—	—
对,对'-二氨基二苯基甲烷	0.5	—	—
石蜡	1	—	—
白炭黑	(沉淀)25	—	(气相)60
硅藻土	20	—	—
高耐磨炉黑	15	—	—
轻操作油	5	—	—
三丁氧基乙基磷酸酯	2	—	—
硫黄	1.5	45	—
促进剂 TT	1	—	—
二乙基二硫化氨基甲酸铈	1	—	—
促进剂 M	1	DM1.5	—
氧化铁	—	16	2.5
酚醛树脂 2127	—	100	—
石英砂(30~50 目)	—	550	—
二苯基硅二醇	—	—	3
交联剂 DCP	—	—	2
合计	210.5	819.5	167.5
硬度(邵氏 A)	70	100	55~60

六、导电及防静电橡胶制品

普通的橡胶硫化后都是绝缘体,其体积电阻率都在 $12^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,近来科学技术的迅速发展,尤其是电子工程学的发展,需要应用不仅具有良好的弹性,而且又具有低电阻、能够导电或半导电的橡胶制品。导电橡胶制品初始应用于 20 世纪 30 年代,后来煤矿用的输送胶带、输油胶管为了防止因静电效应引起火花而爆炸或燃烧,均用导电或半导电的橡胶制造。

导电及防静电橡胶制品根据用途可选用各种橡胶,导电填料可

选用导电炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维及金属粉（如：银粉、铝粉）等。但石墨和金属粉与橡胶相容性不好，加工性差。

经验表明：①炭黑粒子越细，在胶料中的填充量越多，分散于胶料中越均匀。禁势垒的宽度越窄，电子易穿越，形成电流，导电性就越好。②导电炭黑粒子的表面粗糙度越大，也就是炭黑表面层凹坑孔隙越多，导电性越好。③聚集体越多或越大，结构越高，导电性越好。

如 Juengel 等人研究了导电炭黑（乙炔炭黑、N293 炭黑、N294 炭黑、MCF 炭黑、N472 炭黑和 SCF 炭黑）对 EPDM 导电橡胶的影响，导电炭黑品种及用量对 EPDM 导电橡胶的电阻率对数、门尼黏度、拉伸强度和扯断伸长率的影响见图 4-12~图 4-15。

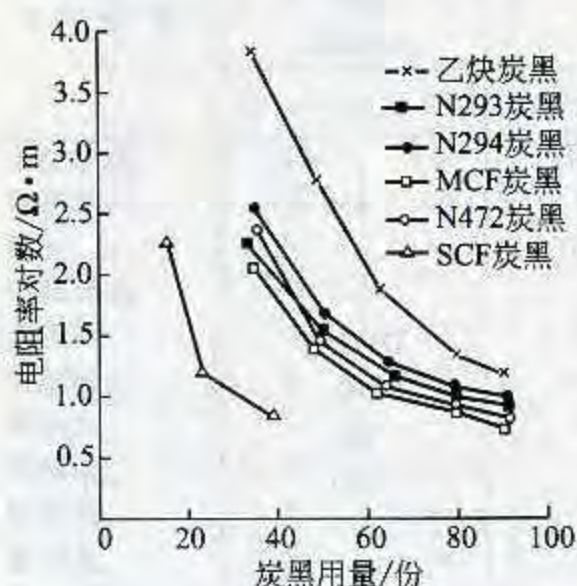


图 4-12 导电炭黑对电阻率的影响

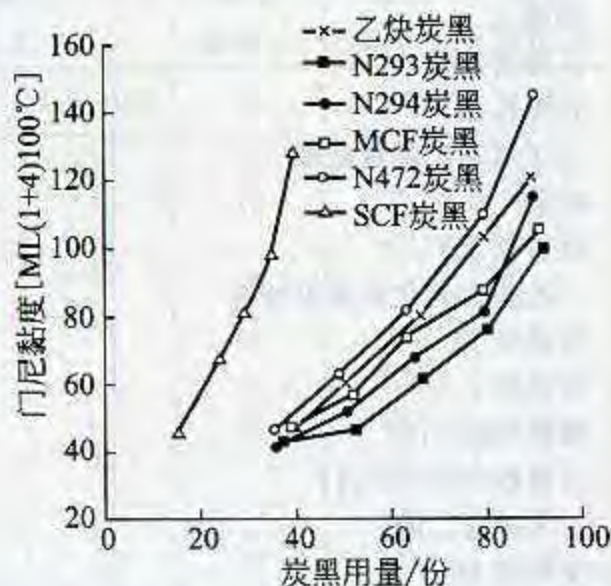


图 4-13 导电炭黑对门尼黏度的影响

又如柳州市龙城橡塑厂所生产的仪器仪表用的压敏导电硅橡胶片（见表 4-18）。

表 4-18 压敏导电硅橡胶片（仪器仪表用一斑马导电胶）

(a) 胶料配方

组 成	导电胶料/份	绝缘胶料/份
乙烯基硅橡胶	100.0	100.0
导电炭黑	65.0	40.0
气相法白炭黑	10.0	—
二苯基硅二醇	2.0	3.0
硫化剂(双 2.5)	3.0	3.0

续表

(b) 硫化胶性能

性 能	数 据	
拉伸强度/MPa	4.7	6.1
扯断伸长率/%	169	41(弹性)
硬度(邵氏)	69	71
撕裂强度/(kN/m)	10	18
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	2.6×10^3	3.1×10^{14}

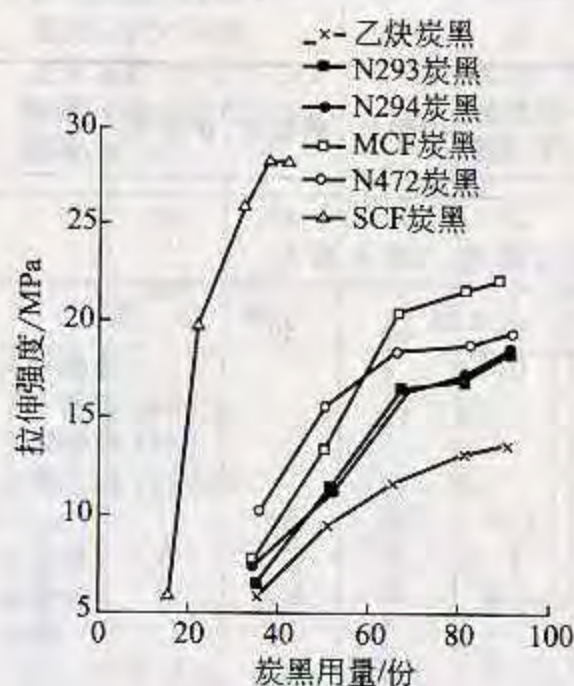


图 4-14 导电炭黑对拉伸强度的影响

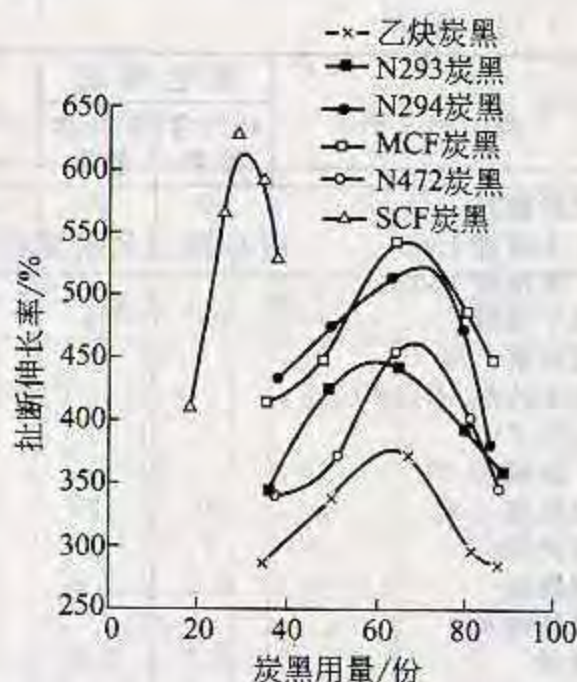


图 4-15 导电炭黑对扯断伸长率的影响

七、胶鞋

近些年来，胶鞋与皮鞋、塑料鞋和布鞋等互相渗透，90%以上都使用橡胶为鞋底，加之橡塑鞋的出现和发展，大部分已难以完全区分。2005年，包括胶鞋在内的鞋类产量在我国已达90亿双，占全球134亿双的2/3。每年耗用橡胶量在70万吨以上，占世界3/4。其中皮鞋以外的胶鞋和橡塑鞋产量估计为60亿双上下，占鞋类2/3，80%面向出口。

黑色橡胶鞋底鞋跟一般使用高耐磨、半补强、喷雾等品种的炭黑作补强剂，用量一般为橡胶的40%~60%。并用丁苯橡胶、顺丁橡胶时，可按并用比适量增加炭黑用量。此外，由于炭黑某些性能的变化对于橡胶性能影响很大，如炭黑吸油值高，丙酮抽出物少，

则造成胶料流动性差、伸长与屈挠性能下降和成品硬度增高。炭黑 pH 值在 4 以下时，有显著迟延硫化作用，宜考虑采用碱性促进剂，并适当增加硬脂酸和氧化锌用量或采用碱性调节剂进行调整。

橡胶鞋底鞋跟的配方举例见表 4-19(a)，其性能见表 4-19(b)。表 4-20 为仿革底胶料的配方及性能举例。

表 4-19 橡胶鞋底鞋跟的配方及性能举例

(a) 配方

原 材 料	黑 色 鞋 底		后 跟	橡胶和 PE 并用	中 跟 片	童 鞋 片	护 士 鞋	耐 油 鞋 底
	40%含 胶率	30%含 胶率						
天然橡胶	30	25	30	25	20	40	30	
丁苯橡胶 1500	40	40	30	35	30	30		
丁苯橡胶 1502							50	
顺丁橡胶	30	35	40	30	40	30		
高压聚乙烯				10				
高苯乙烯 HS-860					10		20	
改性 PVC								30
丁腈橡胶-20								70
再生胶	70	120	200	110	50	80		
氧化锌	4	5	8	5	5	4.5	5	5
硬脂酸	2.2	2.8	3	2.5	2	2.5	2	1
硬脂酸钙								1
硫黄	2.7	3.2	4	3.0	2.5	2.8	2.0	1.4
促进剂 M	0.8		1.8		1.0		1.0	1.5
促进剂 DM	1.0	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂 CZ		1.0		1.0		1.2		
促进剂 D	0.4	0.6	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4
促进剂 TMTD			0.5					
防老剂 A	0.75	0.75	1	0.75	0.7	0.75		1.5
防老剂 RD	0.75	0.75	1	0.75	0.7	0.75		0.5
防老剂 SP							2.5	
高耐磨炉黑	52	56	80	54	70	60		40
沉淀法白炭黑							20	
轻质碳酸镁							15	
碳酸钙						20	20	40
陶土	7	10	10	10			40	20
钛白粉							12	
工业酯				5	5	10	10	
固体古马隆	5			8	8	5	5	5
石油树脂		8	10					
沥青			6					
20 号机油	10	12	12	12	10	10	5	
邻苯二甲酸二丁酯				2				25
乙二醇							2	
群青							0.1	
合计	256.6	321.3	439	315.8	256.3	299	243	243.3

续表

(b) 性能

项目 \ 种类	40%含 胶率	30%含 胶率	后 跟	橡胶和 PE 并用	中跟 片	童鞋 片	护士 鞋	耐油 底
拉伸强度/MPa	15.19	13.82	12.94	13.92	17.55	14.31	12.75	12.54
扯断伸长率/%	500	430	320	400	350	460	470	380
硬度(邵氏 A)	62	62	70	64	76	65	69	63
扯断永久变形/%	21	20	18	18	24	24	32	12
磨耗减量/($\text{cm}^3/\text{L. 61km}$)	0.22	0.41	0.43	0.45	0.17	0.50	0.67	0.26
撕裂强度/(kN/m)	28.4	27.4		31.4		25.5	24.5	23.5
屈挠, 万次不裂	5	5		5		5	5	4
老化系数($70^\circ\text{C} \times 72\text{h}$)	0.85	0.80	0.79	0.79	0.80	0.84	0.86	0.87
耐 20 号机油($70^\circ\text{C} \times 24\text{h}$)								2.8
吸油率/%								

表 4-20 仿革底胶料的配方及性能举例

原 材 料	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
天然橡胶	20	20	20	15	
丁苯橡胶 1500	40	35		35	50
丁苯橡胶 1502			40		
高苯乙烯 HS-860	40		40	20	50
EVA		45		30	再生胶 50
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	2	2	2
硫黄	2.2	1.5	2.2	1.8	2.2
DCP		0.5			
促进剂 CZ	1.4	1.0		1.2	
促进剂 DM	0.8	1.0	1.0	0.8	1.2
促进剂 M			1.2		1.0
促进剂 D	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
防老剂 A	1			1	1
防老剂 RD	0.5	0.5		0.5	0.5
防老剂 SP(粉状)		2	6		
高耐磨炉黑	60	65		62	58
沉淀法白炭黑			20		
碳酸钙		15	30	20	
陶土	20	20	10	10	20
轻质碳酸镁			15		
固体古马隆	8	5		5	5
20 号机油	5	8		5	
邻苯二甲酸二丁酯		2		2	
乙二醇			2		
工业酯	5		10	5	5
颜色母胶			5		
钛白粉			5		
石蜡			0.5	0.5	1
合计	210.8	228.4	215.3	222.2	252.4

续表

原 材 料	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
性 能					
拉伸强度/MPa	19.02	18.24	16.12	18.23	15.69
扯断伸长率/%	260	270	275	280	300
硬度(邵氏)	91	89	88	89	90
扯断永久变形/%	58	45	64	52	58
磨损减量/(cm ³ /1.16km)	0.41	0.38	0.74	0.40	0.47
屈挠,万次不裂	5	5	5	5	5
密度/(g/cm ³)	1.214	1.220	1.234	1.212	1.244
剥离强度/(kN/m)	5.98	6.28	5.88	5.98	5.79

八、其他制品

炭黑在其他橡胶制品中也有大量应用,如:胶板及卷材、胶毯、橡胶衬里、胶布制品等。

第一节 炭黑在塑料中的着色作用

炭黑作为着色剂在塑料中有两种用途。一是使用炭黑来制造黑色塑料；二是使用炭黑用以改进由其他颜料赋予的颜色，或称之为调色。这两种用途有赖于炭黑和光相互作用能力的不同方面。

炭黑在着色性应用方面，首要的属性是其分散相的黑度，黑度是粒径（表面积）、聚集体尺寸（着色强度或斯托克直径）和分散度的复杂函数。粒径较细，表面积较大，吸收光的能力就较强，受光照射时，使光向前的正向散射就更有效。第二个重要属性是其底色（或称主色），它是作为光波长函数的散射和吸收效率的复杂函数。对塑料用炭黑来说底色应在蓝色和蓝/棕色之间。

炭黑在着色性用途中的第二个属性是用它着色时改进其他颜料的颜色强度的能力。着色的效果可用着色强度来测量，它测量了炭黑改变白色颜料外观的能力。着色强度主要取决于聚集体大小及其分布。着色的色调（或称色相）和由炭黑赋予的底色有关，由于当炭黑粒径减小时增加了对蓝光的优先吸附，通常是较为不蓝。

黑度、底色或主色可以用仪器分析定量地测定，再根据测得的初始数据，用 CIEC 国际照明协会规定的三维颜色系统，通过计算分为 L 、 a^* 、 b^* 三个组分，其中 L 轴为黑白维，其数据即表征配合料的黑度， a^* 轴则为红色和绿色的比较维，其数值表征其色调是偏红或偏绿，而 b^* 轴则为蓝色或黄色的比较维，其数值则表征

其色调是偏蓝或偏黄。在现代化的测色仪器中, L 、 a^* 、 b^* 值是通过计算机自动计算的。初始数据通常是在光波射向试样的非反射角方向, 测出作为光波的频率函数的反射光的强度。在反射角测得的强度是试样光泽的黑度, 如图 5-1 所示。

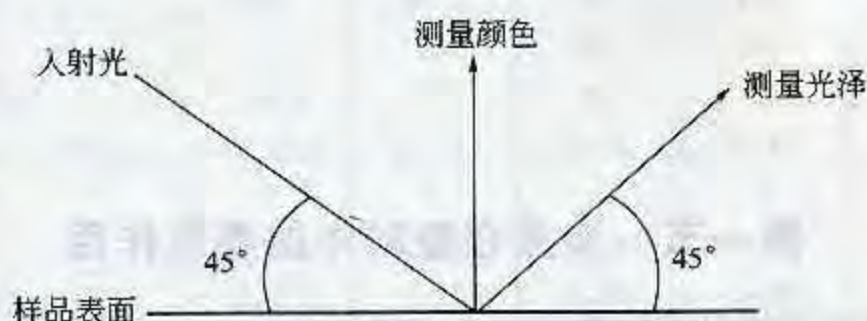


图 5-1 测量试样颜色及光泽的角度

一、影响塑料性质的炭黑特性

(一) 黑度与粒径

黑度直接与色素炭黑的粒径相关, 粒径越小, 色素炭黑的黑度越高。这是因为尽管原生粒子已熔合成原生凝聚体, 但是其比表面积仍能起作用, 原生粒子越细, 则其凝聚体的比表面积越大。所显现的颜色更黑, 防紫外线作用更佳。由于细粒子炭黑的吸光率比粗粒子炭黑更高, 所以着色力更强。但是光粒径减小时, 由于蓝光被优先吸收, 为此色调变成棕相。

由于细微原生粒子的炭黑赋予更大的比表面积, 所以需要更多的润湿能和分散能。原生粒径的作用如表 5-1 所示。

表 5-1 粒径的影响

性 能	高比表面积 小粒径	低比表面积 大粒径	性 能	高比表面积 小粒径	低比表面积 大粒径
主色黑度	更深	更浅	着色性	更高	更低
黏度	更高	更低	导电性	更高	更低
分散	更难	更易	紫外线吸收	更好	更差
润湿	更慢	更快	成本	更高	更低

(二) 结构

炭黑粒子不仅以原生粒子形成存在, 而且在生产过程中常熔结成凝聚体。这种凝聚体是由原生粒子经化学键结合。在凝聚体中,

由大量链枝的原生凝聚体构成的炭黑称为高结构炭黑。而原生凝聚体由较少链枝原生粒子组成的炭黑,则称为低结构炭黑,见图 5-2。

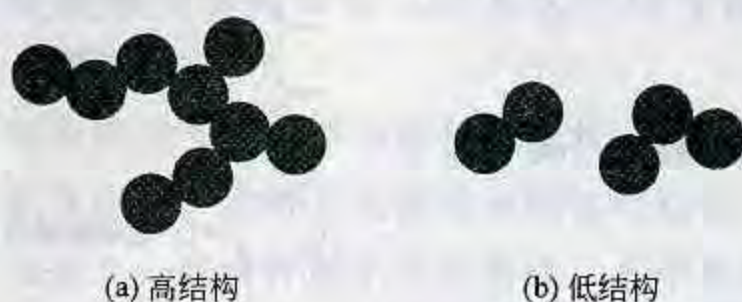


图 5-2 炭黑的结构

炭黑的结构还影响分散的难易,例如密度大且凝聚体堆积紧度的低结构炭黑,其聚集体相互间的平均距离比高结构炭黑更小。这说明了凝聚体之间的吸收引力更大,因而在分散过程中需要更大的能量才能将其分开。表 5-2 为炭黑结构对炭黑特性产生的影响。

表 5-2 炭黑结构对性能的影响

性 能	高 结 构	低 结 构	性 能	高 结 构	低 结 构
分散	更易	更难	导电性	更高	更低
润湿	更慢	更快	黏度	更高	更低
主色黑度	更低	更高	填充量	更低	更高
光泽	更低	更高	着色力	更低	更高

(三) 表面化学性

炭黑的生产方法不同,其表面化学性能各异。在炭黑表面具有下列官能团,见图 5-3。例如对上海 N210 炭黑进行红外光谱及化学分析,其结果如图 5-4 和表 5-3、表 5-4 所示。

表 5-3 炭黑的红外光谱分析

波长/ cm^{-1}	3630~3002	3002~2784	1712~1527	1335~1000	711~684
基团	—OH	—C—H	—C—	—C—OH	Ar—H

表 5-4 炭黑表面基团含量

基团	C—H	C—OH	C=O	—C—OH	—C—O—
含量/(mol/g)	1.60	0.60	0.05	0.04	0.12

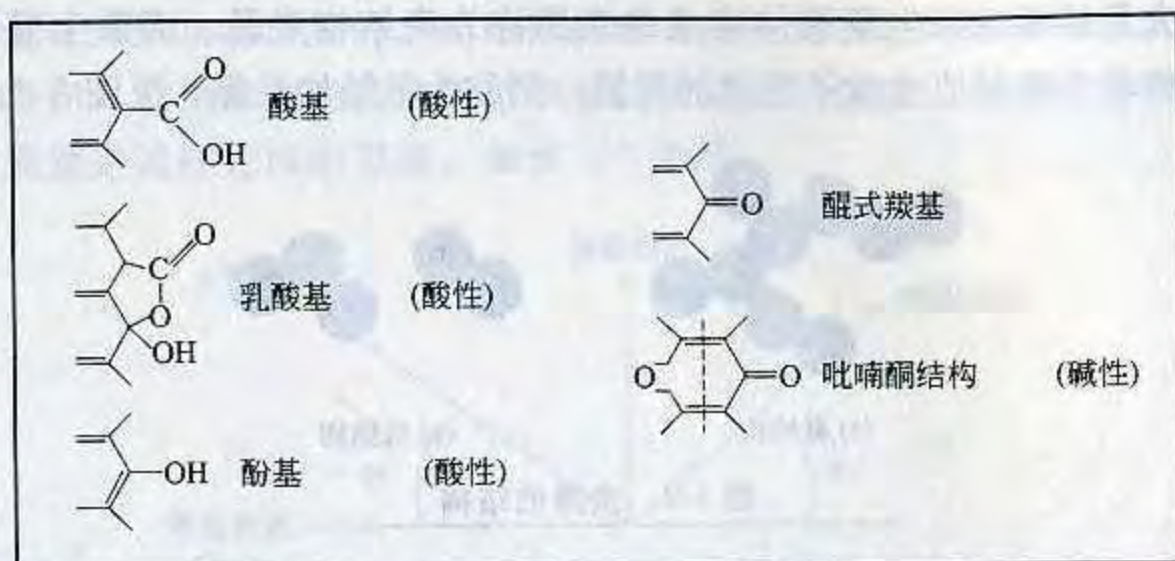


图 5-3 炭黑表面的官能团

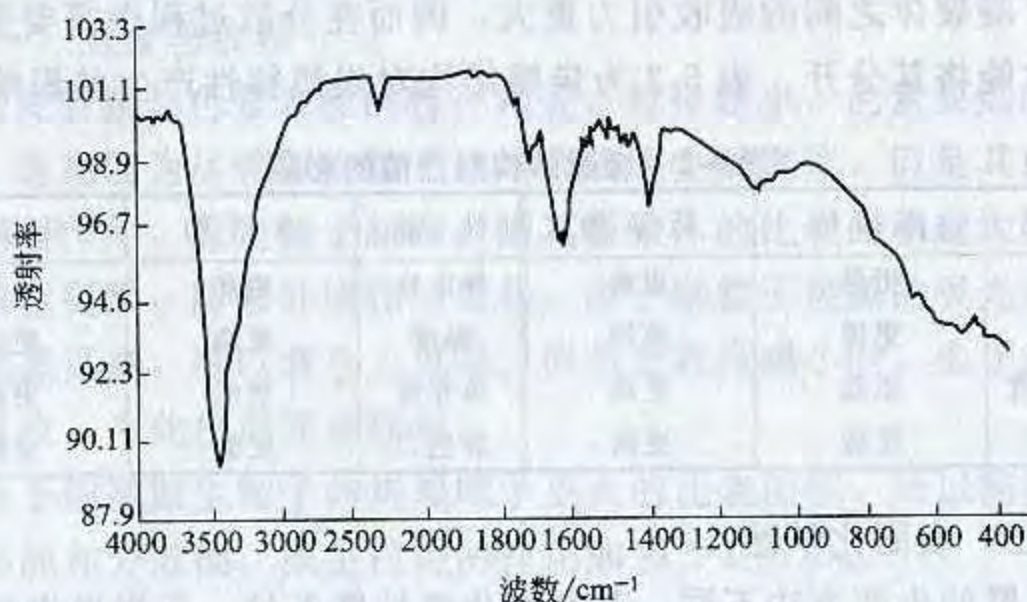


图 5-4 炭黑 (N210) 红外光谱图

(KBr 压片, 炭黑含量 0.02%)

为此, 挥发分含量是炭黑表面官能团总浓度的量度, 因而也是炭黑极性和亲水性的量度。并且只要 pH 值在酸性范围内, 炭黑的 pH 值同样也是一种官能团总含量的量度。

二、炭黑母粒技术

(一) 塑料着色方法概述

着色是塑料工业中不可缺少的组成部分。随着生活水平的提高, 人们对工业产品的美学要求逐渐提高, 这使得着色成为影响塑

料制品市场竞争力的重要因素。塑料着色不仅可以美化产品，还能起标识作用，这在电线电缆的生产和使用中尤为重要。此外，特殊的着色方法还能够改善塑料制品的某些应用性能并赋之以新的特性。

塑料着色的传统方法有浮染着色、糊状着色剂着色、液状着色剂着色、色粒着色等。这些方法都具有明显的缺点，如颜料的分散性差、粉尘飞扬大、颜料计量不易控制等。其中色粒法虽然能够相对提高着色质量，但生产成本较高。

色母粒着色较好地解决了上述问题，现在已经成为获得高质量着色塑料制品的主要手段。各种塑料着色方法的特点对比见表 5-5。

表 5-5 塑料着色方法对比

特 性	浮 染	液 状	糊 状	色 砂	色 母 粒
形态	粉状	液状	糊状	粒状	粒状
分散性	中—良	优	优	优	优
均匀性	良	中—良	中—良	优	中—良
飞扬性	大	无	无	无	无
污染性	中	大	较小	小	小
计量性	中—良	中	优	—	优
加工性	良	良	良	优	良
对塑料物性影响	良	良	良	优	良
贮存稳定性	良	中—良	中—良	优	优
库存费用	良	良	良	差	良
通用性	良	中—良	中—良	差	中—良
着色成本	低	较低	较低	高	中
稀释比	0.5~1.0	1~5	1~1.5	0.5~1	2~10
配用成型方法	注射	密炼、辊压	注射、挤出	注射、挤出	注射、挤出

（二）色母粒的组成与特点

色母粒也称颜料制备物，由颜料、载体树脂和添加剂三部分组成。它是通过特殊的方法，把颜料高浓度地载附于特定的树脂中而形成的一种高效着色剂，故又称颜料浓缩物。

色母粒着色效果优越，可以较大限度地发挥颜料的着色力，色

泽均匀，色差小，计量和配色易于精确控制。色母粒使用方便，只需在制品成型加工前将其定量混入被着色树脂中即可完成着色。它在使用时完全可以避免粉尘、废液的污染。另外，它还能够提高制品的加工性能，对制品的力学性能影响小。色母粒可以广泛应用于注射、挤出、压延、中空吹塑等各种塑料成型方法中，适用于各种热塑性树脂的着色。对于合成纤维和超薄制品，色母粒更显其优越之处。

（三）色母粒的生产方法和应用状况

色母粒的生产方法有多种，但基本工艺均可用以下过程简示：



色母粒自 20 世纪 60 年代末、70 年代初起源于瑞士、德国、比利时、荷兰等欧洲国家以来，在世界各国的塑料与合成纤维加工工业中得到了迅速的发展。在工业发达国家，色母粒很快成为塑料着色的主要手段。早在 1978 年，美国塑料制品中应用色母粒着色的就已经达到 95%。目前世界色母粒工业领域中，无论从产量还是质量来看，美国和欧洲仍居于前列。

我国的色母粒工业起步较晚。1975 年开始对色母粒进行研究，80 年代初北京、广东等地陆续引进了几条生产线。近年来，随着我国塑料工业的迅速发展，色母粒获得了广泛的应用，生产厂家的数量和产量也在逐年递增。目前我国色母粒生产企业已超过 200 家，年生产能力达千吨以上的约有 20~30 家。

我国色母粒工业在快速发展的同时，也暴露出一些问题，亟待解决。如国产色母粒大多属于普通级，高质量、高档次的产品缺乏。特别是用于细旦纤维的品种，还要依赖于进口。另外，国产色母粒品种和用途较为单一，相关原材料和加工设备也较为落后。

（四）炭黑常用分散剂及其性质

（1）聚合物蜡 聚合物蜡是分子量较低的聚合物，是色母粒加工中使用的最重要的一类分散剂。聚合物蜡包括聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、EVA 蜡等，其中聚乙烯蜡最为常用。聚乙烯

蜡的分子量一般在 1000~8000 之间, 结构与聚乙烯类似, 可以分为高密度和低密度两种类型, 这主要取决于其分子中支链的数目和长度。由制造方法的不同, 聚乙烯蜡可被分为聚合型和裂解型两种, 前者是在聚乙烯聚合时控制生成的低分子产物, 后者由聚乙烯高温裂化而得。显然, 与聚合型相比, 裂解型的聚乙烯蜡具有更宽的分子量分布。其他聚合物蜡与之类似, 但各有不同的结构和用途。

蜡的选用主要依据色母粒所用载体树脂的种类, 其次是依据被着色树脂的种类。蜡与上述两种树脂必须有较好的相容性。相容性与蜡的密度和结晶度、熔体黏度等有关, 分子的极性对其有重要影响。非极性的聚乙烯蜡通常用来分散聚乙烯或聚丙烯中的颜料, 而极性的氧化聚乙烯蜡更适合于聚苯乙烯、苯乙烯共聚物和聚氯乙烯。聚丙烯蜡显然最适用于聚丙烯载体中。

德国 BASF 公司曾用如下工艺制得蓝色母粒: 颜料为酞菁蓝, 以聚乙烯作为载体树脂, 添加 12% 的聚乙烯蜡 (Luwx AL3) 并在 Sigma 捏合机中混炼 15min。母粒中颜料含量分别为 25%、30% 和 40%。而后测定色母粒的着色强度, 并以相同工艺制造的无蜡样品作对比, 结果见图 5-5。

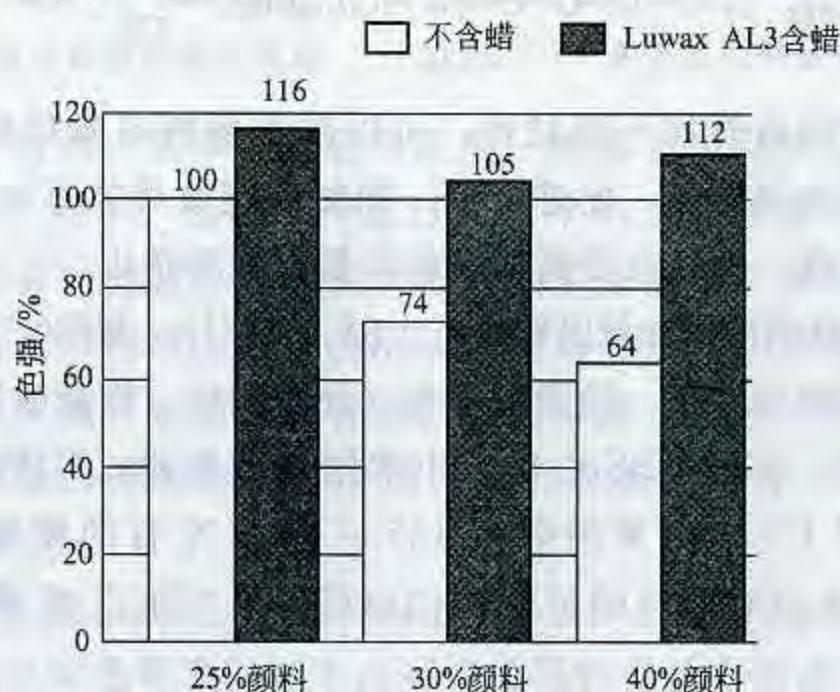
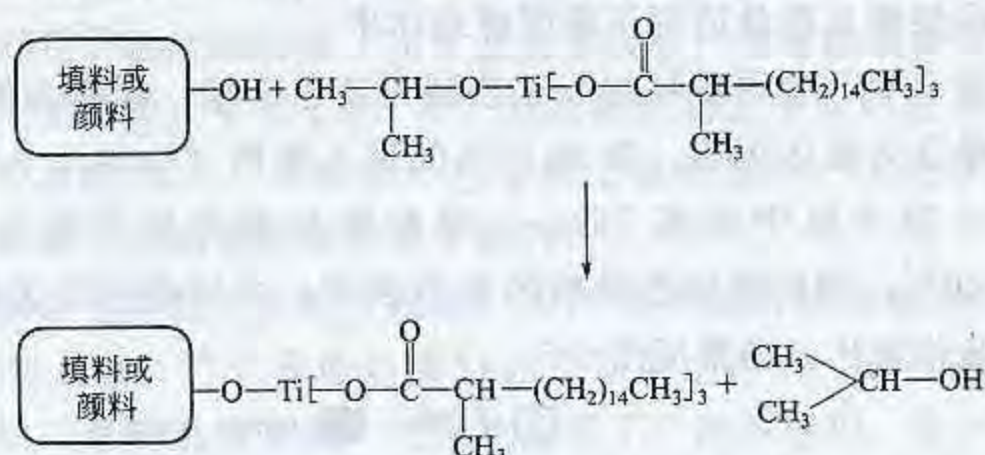


图 5-5 用聚乙烯蜡分散酞菁蓝的结果示意

由图 5-5 可见, 加入聚乙烯蜡后色母粒的着色力大为提高。特别是对高颜料含量的体系, 聚乙烯蜡更显得不可缺少。含 40% 酞菁蓝的色母粒, 加入 12% 的 Luwax AL3, 其着色强度提高 75%。

(2) 偶联剂 偶联剂是一类具有两性结构的物质, 其分子中一部分基团可与固体填料表面通过化学或物理作用结合, 而另一部分基团具有亲聚合物的特性, 可与高分子链发生化学反应或物理缠绕, 从而在界面上搭起“分子桥”, 将填料和聚合物结合起来。

目前常用的偶联剂可以分为硅烷、铬化合物、钛酸酯和铝酸酯四大类, 其中后两者较适用于颜料-热塑性树脂体系。典型代表为三异硬脂酰基钛酸异丙酯 (TTS), 其偶联机理如下:



色母粒制造时加入偶联剂, 可以改善颜料与载体树脂的亲合性, 增强润湿与渗透, 促进分散。同时还能改善体系的加工性能, 降低体系黏度, 保证在更高的颜料含量下顺利挤出。

一般偶联剂的添加量以颜料的 0.3%~3% 计, 常用 0.5%~1%。

(3) 其他分散剂 硬脂酸系列 (硬脂酸镁、硬脂酸锌等) 是常用的分散剂。一般 ABS 色母粒中常用硬脂酸镁, HIPS 中用硬脂酸锌, 透明 PS 中则采用熔点 135~145℃ 左右的硬脂酸乙二胺 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3]$ 或磷酸三 (甲苯) 酯。

据日本专利报道, 改进的硬脂酸系列分散能力更好。用

$C_{18}H_{37}OCH_2COONa$ 分散 TiO_2 颜料，加入 5% 就能超过加入 20% 硬脂酸镁的水平。

超分散剂是近年来新兴的一类用于固体颗粒在非水介质中分散的聚合物型分散剂。其分子结构一般含有两个功能性部分：锚固基团和溶剂化链。锚固基团可以通过离子对、氢键或范德华力以单点或多点的形式牢固结合在固体颗粒的表面上，具有一定长度的与聚合物介质有良好相容性的溶剂化链伸展到周围介质中。

超分散剂应用于色母粒时，不但可以通过“偶联”作用增强颜料与载体树脂的亲合性，使润湿更易实现，而且还能够在颜料粒子表面形成有效的空间位阻，防止粒子的重新聚集，如图 5-6 所示。

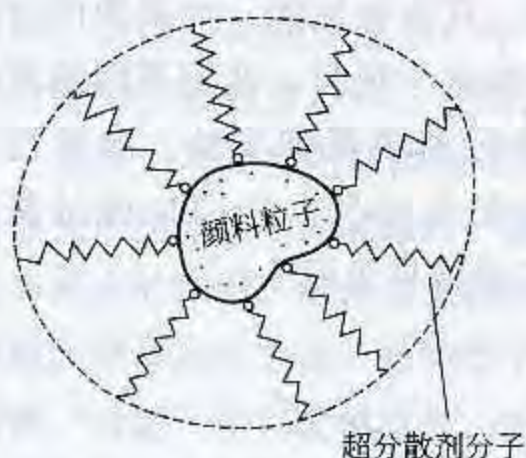


图 5-6 超分散剂的稳定机理

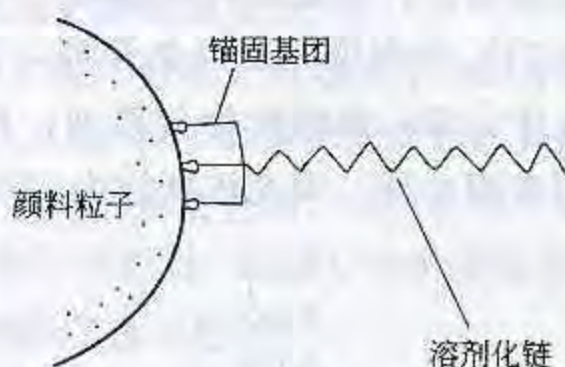


图 5-7 多点锚固的超分散剂分子

应用于炭黑分散体系的超分散剂一般具有多点复合的锚固基团，如图 5-7 所示。这种结构通过若干个结合力较弱的基团代替一个强的结合，使超分散剂在炭黑表面牢固吸附。另外，溶剂化链的长度也是影响超分散剂使用效果的重要因素。若溶剂化链过短，则无法在颜料表面形成有效的空间屏障；过长，则可能由于发生相互缠绕而使颜料粒子聚集。适中的长度约含 30~40 个碳原子。

据报道，美国采用某种结构的超分散剂应用于炭黑含量 40% 的低密度聚乙烯色母粒的加工，可使色母粒着色力提高 20% 以上。同时，挤出产量提高 60%。

(五) 填料对炭黑分散的影响

粉末状固体填料在塑料加工工业中有着广泛的应用。用填料来填充塑料制品，通常是为了提高制品的强度与刚度，改善某些应用性能或赋之以特殊性质。当然，降低制品的生产成本也是填料使用的主要目的。

目前，根据不同的要求，常用于塑料中的粉末固体填料有滑石粉、高岭土、木粉、煤粉等，但最为常用和通用的是碳酸钙 (CaCO_3)。作为填料使用的碳酸钙，要求具有一定的细度。另外，为了增加碳酸钙与被填充树脂的相容性，常用有机酸、偶联剂等对其进行表面处理。

1. 碳酸钙对色母粒中炭黑的助分散作用

炭黑色母粒是否也能用碳酸钙来填充呢？填充了 CaCO_3 的炭黑色母粒，除了生产成本的降低以外，其关键性能，如炭黑的分散及着色力，会受到何种影响？为了解答这个疑问，选用不同细度的 CaCO_3 分别填充炭黑色母粒，而后进行薄膜黑度实验。炭黑色母粒中以聚乙烯蜡作为分散剂，用量固定为 15%。 CaCO_3 经过偶联剂表面处理，填充浓度均为 20%。实验结果见图 5-8。

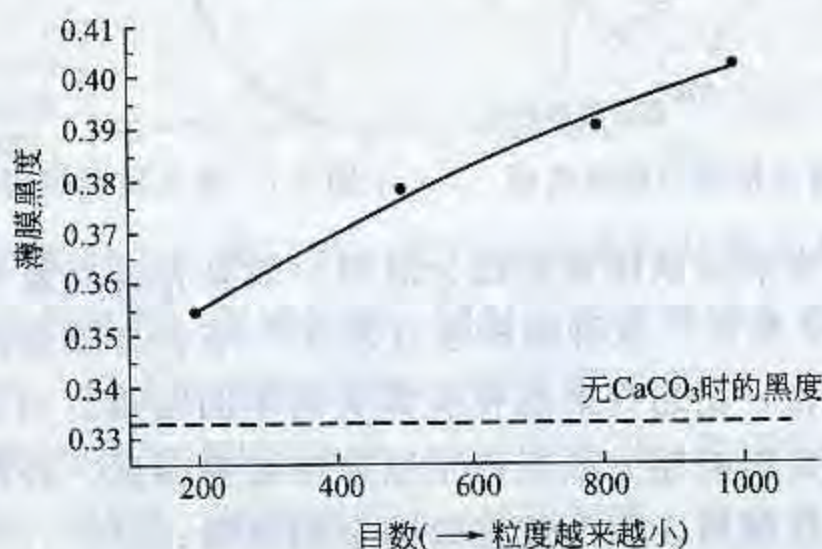


图 5-8 炭黑色母粒中碳酸钙的细度对薄膜黑度的影响

实验数据表明，炭黑色母粒中混入 CaCO_3 后，着色力有所提高，炭黑的分散有一定改善。 CaCO_3 的目数越高（粒度细），作用就越明显。在本实验条件下，1000 目的 CaCO_3 （平均粒径 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ）能使着色薄膜的黑度提高 21.9%。

显然,填充于炭黑色母粒中的 CaCO_3 对炭黑的分散有促进作用。从这个意义上讲,可以把 CaCO_3 作为一种助分散剂来看待。 CaCO_3 助分散作用的大小与其粒度有关,粒度越小, CaCO_3 的助分散能力就越高。

出现这种现象的原因,作者认为应在于以下三个方面。

首先, CaCO_3 的填充明显增加了母粒体系的黏度,增大了传递到炭黑团聚体的剪切力。由于 CaCO_3 的存在并不会降低树脂介质对炭黑的亲和性和润湿性,所以炭黑的分散因团聚体破碎效率的提高而改善。 CaCO_3 增黏作用的大小与其粒度有关——粒度越细,增黏作用就越明显。这是因为对处于黏流态的树脂熔体来说,固体填料粒子起到所谓“物理交联点”的作用,由于每一 CaCO_3 粒子表面都结合有一定数量的聚合物分子链段,致使树脂熔体的黏性流动受到阻碍。 CaCO_3 的粒度越细,单位质量中的表面积就越大,所结合的聚合物分子就越多,体系自然会表现出更多的黏度上升。

其次,与炭黑团聚体相比, CaCO_3 粒子较硬。当填充了 CaCO_3 的炭黑色母粒体系受到混炼时,硬质的 CaCO_3 粒子对炭黑团聚体起到研磨与冲击的作用,促使其破碎细化。从这个意义上讲, CaCO_3 粒子对炭黑团聚体起到的是一种类似于“砂磨”的作用。 CaCO_3 的粒度越细,这种“砂磨”作用就越有效。图 5-9 简示了这一过程。

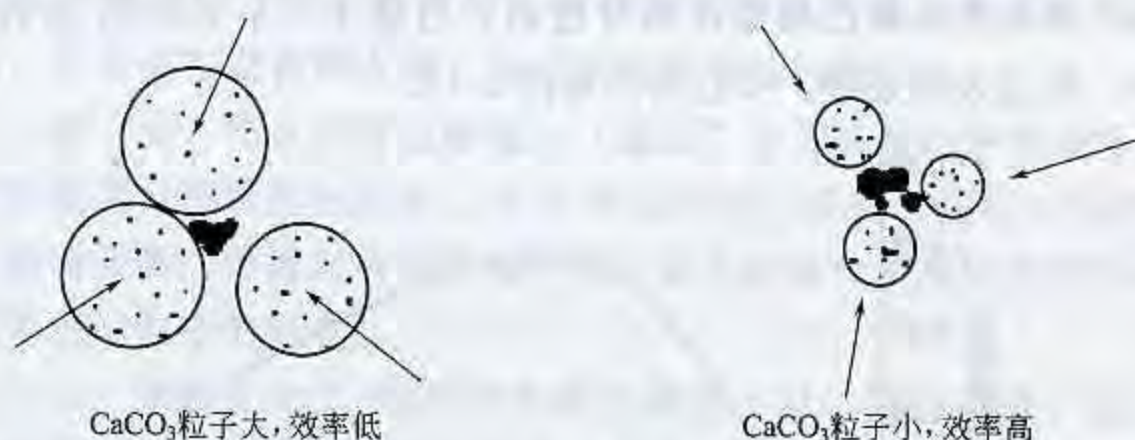


图 5-9 碳酸钙对炭黑的冲击研磨作用

最后,对于破碎细化后的炭黑粒子而言,母粒体系中的 CaCO_3 粒子起到一种阻挡与隔绝作用,能有效地防止它们重新聚集。图 5-10 简示了这种空间上的物理阻隔作用。显然, CaCO_3 的粒度越

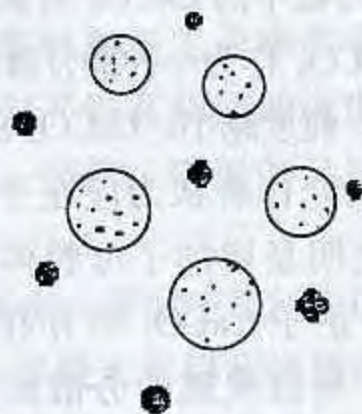


图 5-10 碳酸钙对炭黑粒子的空间阻隔作用

细，单位质量中粒子的数目就越多，表面积也越大，这种对炭黑粒子的阻隔作用就越显著。

2. 碳酸钙的用量对炭黑分散的影响

用 CaCO_3 填充炭黑色母粒，不但可以降低生产成本，还能够一定程度上改善炭黑的分散，提高母粒的着色力。 CaCO_3 的填充量如何确定？如果单从降低成本的角度考虑，当然越多越好；如果仅从体系加工性能的角度考虑，应该越少越好，否则会增加挤出的难度和设备的磨损。如果从助分散的角度来考察，又应该是怎样的一种规律？

将 CaCO_3 以不同浓度填充于炭黑色母粒，而后进行薄膜黑度实验。母粒中以聚乙烯蜡作为分散剂，用量 10%； CaCO_3 的目数 1000，经过表面处理。实验结果见图 5-11。

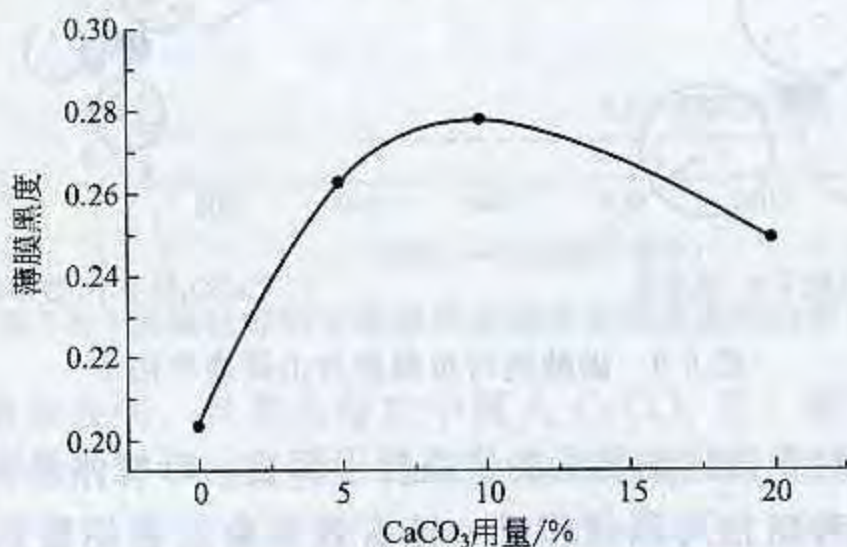


图 5-11 炭黑色母粒中碳酸钙的用量对薄膜黑度的影响

实验数据表明, CaCO_3 作为助分散剂使用时, 存在最佳用量范围。在该实验条件下, 这个最佳用量区域在 10% 左右, 此时色母粒中炭黑的分散达到最佳状态。母粒中过多地使用 CaCO_3 , 不但起不到助分散作用, 反而会使炭黑的分散变差。由曲线走势判断, CaCO_3 的这一极限用量大致在 30% 以后。

(六) 炭黑分散状况的表征与评价

在研究炭黑色母粒用分散剂之前, 必须确定表征与评价色母粒中炭黑分散状况的方法, 这是对比、评价不同分散剂分散能力的出发点。这种方法必须是准确的, 否则无法正确反映分散剂的作用效果; 同时还应该是简单的, 否则就会增加实验难度和消耗。

定性的方法一般是将色母粒在载玻片上热压成片或用母粒着色吹塑薄膜, 然后用显微镜观察、拍照, 再根据视野或照片中炭黑大粒子的数目判断其分散的好坏。显然, 这种方法并不准确, 只能大致地在不同样品之间进行对比。传统的定量分析方法是所谓“压力升”法, 即在挤出机机头后方设置一定数量和目数的滤网, 在色母粒体系挤出时用压力传感器监测滤网处的压力变化 (DF 值), 以此作为评价炭黑粒度的指标。这种方法虽然能够同时反映出母粒体系加工性能的好坏, 但过于复杂, 而且原料与能量消耗较大。较为直接和准确的方法是用图像分析仪测定着色薄膜中炭黑的粒度分布, 但也存在设备要求高, 测试费用昂贵的问题。

鉴于此, 作者用着色薄膜的“黑度”作为表征与评价炭黑色母粒中炭黑分散状况的指标。由于常规的加工设备 (挤出吹膜机组) 不能对炭黑的分散起有效作用, 所以着色薄膜中炭黑的粒度基本上就是色母粒中的粒度。

当一束强度为 I_0 的光照在黑色薄膜上时, 除反射外, 部分光线被其中的炭黑粒子阻挡和吸收, 剩余部分透射, 如图 5-12 所示。设透射光强为 I_1 , 定义透射率 (T) 为:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \times 100\%$$

透射率反映薄膜的透光能力, 其倒数则代表了薄膜阻挡光线的能

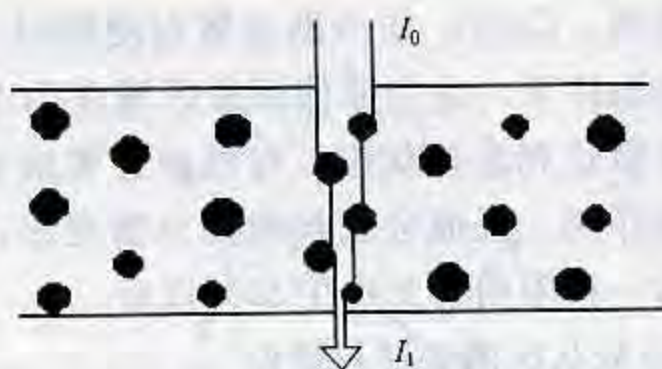


图 5-12 黑色薄膜光照示意

力，称为阻光率 (O):

$$O = \frac{I_0}{I_1} = \frac{1}{T}$$

薄膜的黑度 (D) 定义如下:

$$D = \lg O = \lg \frac{I_0}{I_1}$$

根据以上定义可以看出，薄膜中炭黑粒子阻挡和吸收光线的能力越强，透射光强就越小，薄膜的黑度就越高，此时薄膜看上去就越黑。黑度可以用透射光密度计直接测量。

薄膜黑度与其中炭黑粒子的分散状况密切相关。相同浓度时，炭黑的分散越好，薄膜黑度就越高。原因在于分散良好的炭黑粒径较小，具有较大的比表面积，阻挡和吸收光线的能力更强，使透射光强更小。因此，可以用薄膜的黑度来反映炭黑的分散状况。相同着色浓度下，薄膜黑度越高，表明色母粒中炭黑的分散越好。

用挤出吹塑法得到的薄膜，不但不同样品的厚度不可能相同，同一样品不同部位的厚度也无法保持一致。由于黑度与厚度相关，所以在统计一个样品和比较不同样品的黑度时，必须消除膜厚因素的影响。由于黑度随膜厚增加表现出近似线性的变化，故可以用求取线性平均的方法来处理数据。因为实验中制备的薄膜厚度一般在 0.02mm 左右，所以黑度的统计平均值最后都换算成膜厚 0.02mm 的对应值，使不同样品之间具有可比性。

表 5-6 所列的是三个炭黑色母粒的配方，编号为 C1、C2、C3。用其着色，分别制得三个薄膜样品。图 5-13 是这三个薄膜样品的相差显微镜照片。照片表明，母粒 C3 中炭黑的分散最好，C1 中最差。

表 5-6 三个炭黑色母粒配方

编 号	配 方
C1	20%炭黑+80% LDPE
C2	20%炭黑+4% 420P 蜡+76% LDPE
C3	20%炭黑+9% 420P 蜡+71% LDPE

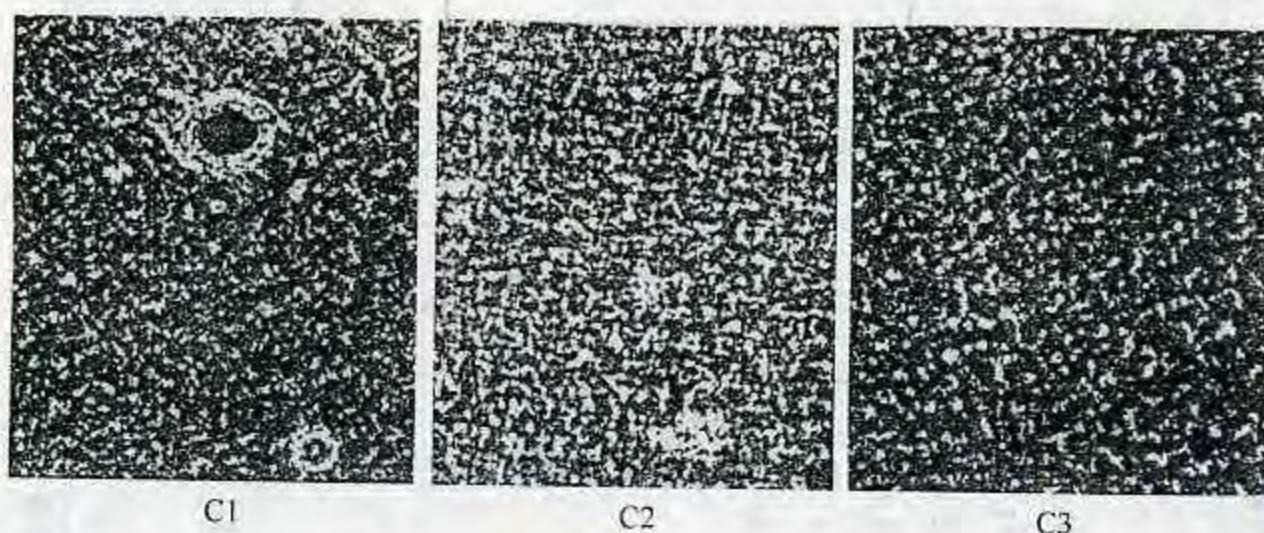


图 5-13 薄膜样品的相差显微镜照片

图 5-14 是三个薄膜样品的粒度分布测试结果。可以看出, 样品 C3 中炭黑粒子的平均粒径最小, 分布宽度最窄。而 C1 中炭黑粒子的平均粒径最大, 分布也最宽。显然, 按炭黑分散从好到坏排序, 依次应为 C3、C2、C1。

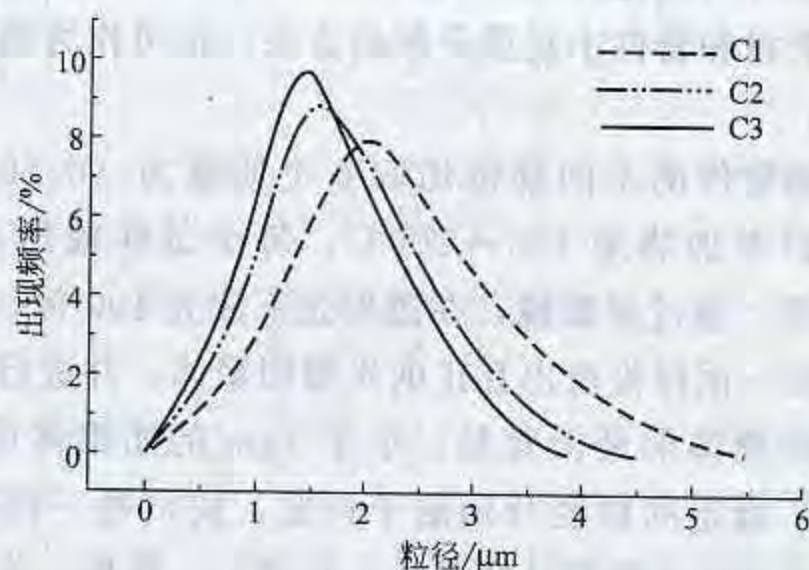


图 5-14 薄膜样品的粒度分布曲线

图 5-15 是三个薄膜样品的黑度测试结果。不难发现，黑度实验的结果与前两种方法得到的结论具有一致性。分散状况最好的 C3，黑度也最高；而黑度最低的 C1 正是分散最差的样品。

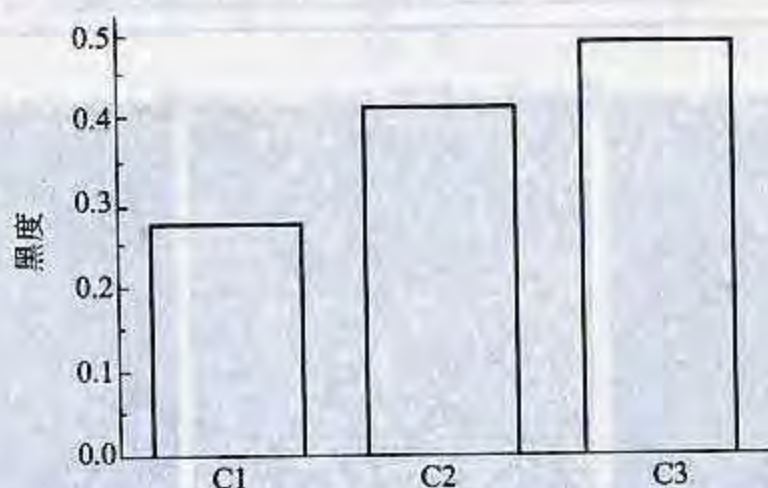


图 5-15 薄膜样品的黑度

上述实验表明，用着色薄膜的黑度来表征与评价炭黑在色母粒中的分散状况，是一种简单和准确的方法。同时，它还能直接反映出炭黑色母粒着色力的大小。

(七) 炭黑分散粒度的测定方法

1. 炭黑分散性的测定

炭黑分散性的测定方法采用 ISO/TC138/SC5。此方法主要为测定聚乙烯管材和管件中炭黑分散的方法，也可作为测定颜料分散方法的参考。

在管材和管件的不同部位切取 6 个质量为 (0.25 ± 0.05) mg 的试样，在炉中加热至 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，每个试样被压至所要求的 $(25 \pm 5) \mu\text{m}$ 厚。通过显微镜，在透射光下放大 100 倍，依次检测 6 个试样，对每一试样检验出真正的炭黑团聚体，并进行检测。测量并记录每一团聚体的最大直径，小于 $5 \mu\text{m}$ 的团聚体可忽略不计，再按照表 5-7 给定的粒径分别给予评定，找出每一样品的最高级别。根据 6 个试样的级别计算其算术平均值，保留一位小数，方法为上升至较高值。

表 5-7 分级表

直径 / μm	5	11	21	31	41	51	61	71	81	91	101	111	121	131	141
级别	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
0	0														
0.5	1	0													
1	$\leq 3+$	1	0												
1.5	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0											
2	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0										
2.5	$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0									
3		$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0								
3.5			$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0							
4				$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0						
4.5					$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0					
5						$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0				
5.5							$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0			
6								$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0		
6.5									$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0	
7										$> 12+$	$\leq 12+$	$\leq 6+$	$\leq 3+$	1	0

注: $7\mu\text{m}$ 相当于放大 100 倍的 0.7mm, 同样 $60\mu\text{m}$ 相当于放大 100 倍的 6mm。

实例

6 个样品测试数据按表 5-7 得如下结果。

直径/ μm	5~10	11~20	21~30	31~40	41~50	51~60	61~70	样品分级
样品 1	3		2	1				2.0 级
样品 2	3		5	1				2.5 级
样品 3		14	2	1				3.0 级
样品 4	3		2	2				2.5 级
样品 5	3		2	4				3.0 级
样品 6	3	12	5	7				3.5 级

分级： $(2.0+2.5+3.0+2.5+3.0+3.5)/6=2.75$

平均级别=2.8

2. 炭黑母粒中炭黑粒度的测试

根据英国标准 BS 3412—1992 对炭黑母粒中炭黑分散性测试标准如下。

取 0.2mg 母粒，在 170~210℃ 中加热 1~2min，然后用两块热金属板压成 0.03mm 薄片，用显微镜放大 100 倍观察薄片在 $\phi(0.7\pm0.07)\text{mm}$ 范围内炭黑的颗粒度。用标准分散照片 A 对比其分散程序好坏，按顺序 1→7 级分级。其中，1 级为最好，7 级为最差。

三、炭黑在色母粒中分散应注意的问题

1. 炭黑的加入量

为了有效、经济地生产塑料混合料，分散过程中炭黑的用量应尽可能地高，但也要考虑到研磨的操作性，以及产品的类型和质量要求。

不同的塑料对分散程度要求不同。在很多情况中，黑色塑料混合料的性能差与炭黑分散不良有直接关系。这进一步说明保持良好分散的重要。

塑料工业对原材料性能要求十分严格，如电缆护套和纤维等产品对颜色分散要求很高。因通过颜料的最佳分散可实现对塑料性能的良好控制，例如，颜色、色调、黏度、光泽、耐久性和挤出性能等。另一方面，日用品应用（如模塑的花盆）一般不要求炭黑过分

地分散。

分散体的目的是生产出能满足客户对性能要求的产品，但往往会由于分散体的质量和最终产品的稳定性不佳，而不能提供最佳的炭黑性能。质量低、稳定性差的分散体也能从其得到的色母粒或最终产品的外观和性能中看出。下面列举一些常见的问题。

①“返粗”、“砂粒”和“附集体”是常用的术语，用来描述由于液态色浓浆或塑料溶液不稳定而出现的似凝胶的小附集体。解决这一问题的办法是通过改进设备、加入助剂或采用其他技术来改善分散状况。

②色浆分散不良会导致黑度下降，出现棕色色调和低光泽，这种问题也会出现在最终产品上。由于不良分散而产生的问题只能通过增强混合力度来解决。这些可以通过选择较佳的炭黑，延长混合时间和改进混合条件来实现。

③炭黑加入量大会导致黏度增加，在混合时造成温度上升。这对热敏性树脂尤其不利。过多的热量会产生凝胶，从而降低了分散质量和稳定性。降低炭黑加入量或控制适合的温度有助于减轻这一问题。

2. 炭黑与聚合物的比例

在色母粒中炭黑与聚合物之比要高，但是每一种聚合物对颜料的容量是有限的。这种有限程度只有通过实际生产配方，在所有的生产设备上试验才能确定。

如果塑料混合料需要进一步稀释，一定要确保有足够的聚合物，以便达到适合的黏度有利于色母粒进入稀释树脂中。为达到最好的混合性能，炭黑的选择部分取决于混合料对黏度的要求。

3. 高加入量炭黑加入带来的问题和限制

在制备分散体时，如果炭黑的加入量过高，会带来许多问题。尽管高加入量是很理想之想法，但一定要考虑实际能使用的限量。下面列出一些限制因素。

①色母粒黏度。市场有许多类型的研磨分散设备，它们对炭黑的分散效率各不相同。引起这种差别的首要因素是色母粒的黏

度。例如，密闭式混炼机或双辊混炼设备，特别适合于高黏度的混合料。

② 载体的化学性。载体和炭黑之间的相容性能影响对分散能量的需要。聚合物和炭黑之间良好的相互作用能促进润湿，并加快分散过程。换言之，炭黑/载体之间相互作用强，混合料的性能则愈好。

在需要高颜料含量时，应使用能适应这种高颜料含量的聚合物。

正确选用有效的润湿剂和分散剂能提高塑料的性能。另外，塑料生产厂商在选用炭黑时，应考虑经后处理的炭黑可带来更优的分散性和流变性。

4. 炭黑色母粒的稀释和分散

这里着重提一下，即使采用了最好的技术制备了色母粒，但是如果将色母粒稀释到塑料配方中的操作不当，结果会前功尽弃。图5-16的显微镜照片说明了对一个好的分散体稀释操作不当引起的结果。从低倍放大的照片看到，分散体A看上去分散质量不好，高倍放大的照片则显示已经达到良好分散。结合两种放大倍数的观察可以看出，分散体A尽管在制造色母粒时分散效果不好，但是稀释方法恰当；分散体B分散效果好，但是稀释方法不当。

下面列举避免这一问题的一些方法。

① 如果色母粒的黏度很高，稀释过程应缓慢进行，稀释的聚合物要小批量加入。否则会使色母粒形成带有凝胶状斑点的料团，很难进一步分散。

② 将高黏度的色母粒稀释到低黏度的聚合物基料中通常是一项富有挑战性的工作。如果色母粒和树脂基料的黏度相匹配，就能预期获得良好的稀释效果。这一点可以通过对树脂的选择或控制各组分的温度来实现。如果可能，应将色母粒首先熔融使其软化，然后加入要稀释的树脂。使用这项技术时，稀释树脂的黏度可超过或正好和色母粒的黏度相匹配，这样可提供一个最适宜的稀释条件。

③ 应正确选择稀释用树脂或基料，始终要记住最终产品的技

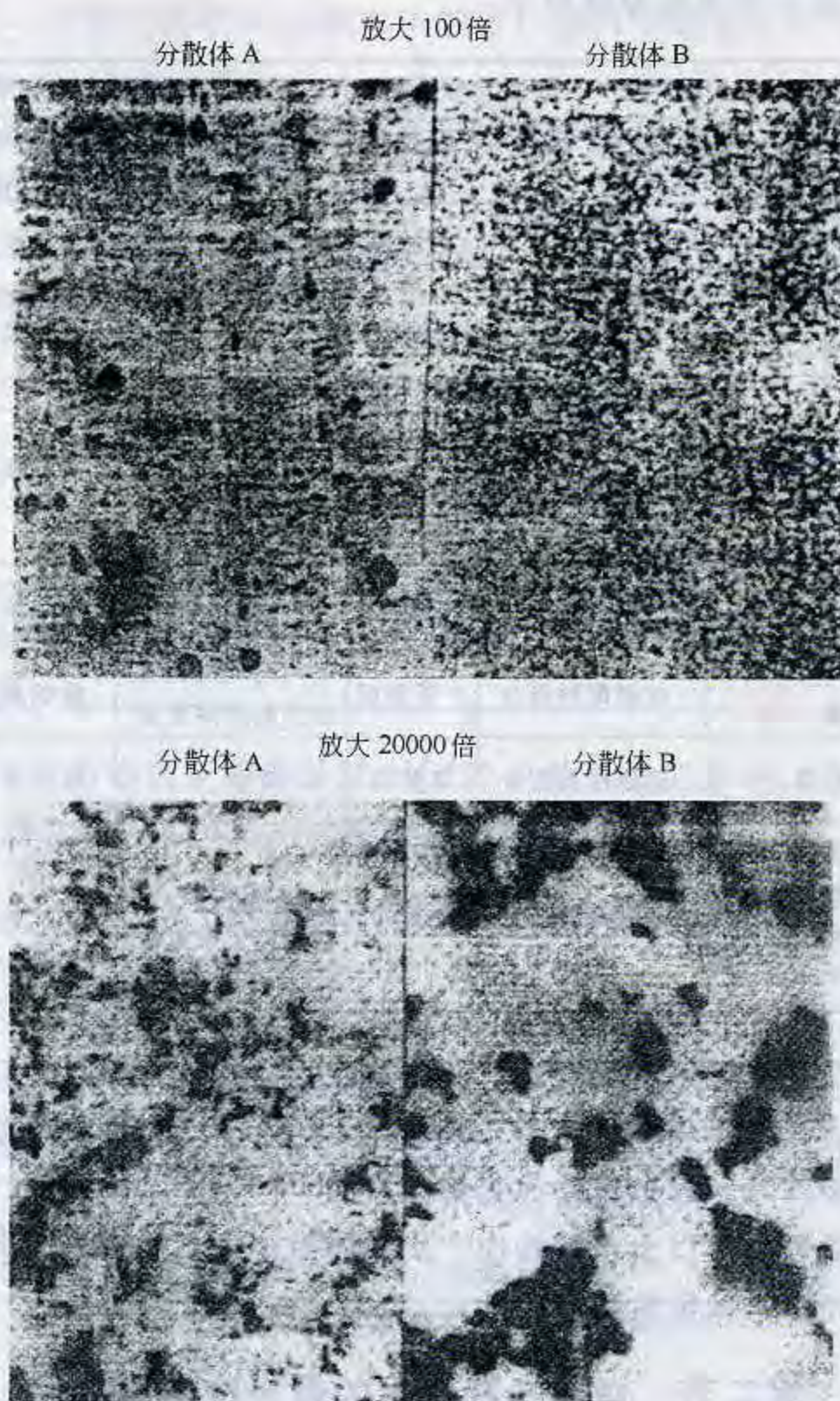


图 5-16 炭黑色母粒分散显微镜照片

术指标。应使用合适的聚合物体系，它们应该是洁净，不含任何小胶粒和其他杂质。杂质往往会造成“斑点”、“沾污”、“鱼眼”等，造成产品的外观不良。

5. 塑料用炭黑分散技术

分散设备	应 用	分散类型	是否需要预分散	炭黑形态
介质磨	塑料溶胶和液体色母料	中等剪切	需要	粉状炭黑为最佳用 珠状炭黑需要分散
三辊磨	塑料溶胶和液体色母料	高剪切	建议要	粉状炭黑
螺带式混合器 滚筒式混合器	用于未熔融共混合的预混料	低剪切	不需要	珠状或粉状炭黑
汉歇尔 (Henschel) 型混合器	预混合时具有足够的剪切力, 使某些添加剂熔融到其他组分上	高速 低剪切	不需要	珠状或粉状炭黑
单螺杆挤出机	熔融配料混合	中等剪切	可不需要, 但使用则效果更佳	珠状炭黑(洁净)
双螺杆挤出机啮合和非啮合	熔融配料混合	中等剪切	可不需要, 但使用则效果更佳	珠状炭黑(洁净)
连续混合器	熔融配料混合	高剪切	不需要	珠状炭黑(洁净)
高剪切分批混合机 双辊混炼机 班伯里 (Banbury) 混合机	熔融配料混合	高剪切	可不需要, 但使用则效果更佳	珠状炭黑(洁净)

操作必须按以下步骤进行: 将炭黑加入载体体系中; 用载体取代炭黑表面吸附的空气 (使颜料被充分浸润); 用分散能量将炭黑的大附集体减小成微聚体或聚集体。

如果可以按以上步骤操作, 炭黑能呈现优良的黑度、色调、着色力、光泽、稳定性和流变性。

第二节 炭黑在塑料中的紫外线防护作用

一、紫外线防护作用

一般塑料当曝晒于日光中, 会因受其中紫外线照射而产生光化学降解或称光老化现象, 因之表面开裂、发脆和力学性能下降。在聚烯烃塑料中, 耐光性以高密度聚乙烯最好, 低密度聚乙

烯次之，甲基分枝较多的聚丙烯最差，塑料热稳定性的顺序也是这样。

实验表明，添加炭黑可以显著提高聚乙烯塑料的耐候性，表 5-8 为加有不同颜料的聚乙烯塑料的室外耐久性。从表 5-8 可以看出，不加颜料的聚乙烯塑料，室外耐久性只有 9 个月，而加炭黑的聚乙烯塑料可达 25 个月以上。

表 5-8 聚乙烯塑料的耐候性

充 填 剂	室外耐久性/月	充 填 剂	室外耐久性/月
无	9	亮光绿	12
群青	5	氧化铁	19
钛白粉(锐钛型)	6	镉红	20
钛白粉(金红石型)	7	炭黑	>25
亮光蓝	11		

表 5-9 为槽法炭黑含量对 HDPE 户外寿命的影响，表 5-10 为槽法炭黑含量对 LDPE 户外寿命的影响。

表 5-9 槽法炭黑含量对 HDPE 户外寿命的影响

槽黑含量/%	户外暴露寿命提高倍数	槽黑含量/%	户外暴露寿命提高倍数
0.5	1.7	1.5	>11
1.0	>11	2.0	>11

表 5-10 槽法炭黑含量对 LDPE 户外寿命的影响 (含 0.2% 抗氧剂 300)

槽黑含量/%	伸长保持率/%		
	暴露前	暴露 12 个月	暴露 24 个月
0.1	100	严重龟裂，一拉即破，不能测试	
0.5	100	10	6
1.0(300 含量 0.3%)	100	73	30
2.0	100	121	99

表 5-11 为黑色 PBT 的耐候性数据，从表中可以看到，炭黑加入使 PBT 的拉伸强度稍稍下降，但经室外光老化 3 年（炭黑含量 3%），强度几乎不变。

表 5-11 黑色 PBT (30%玻璃纤维) 的耐候性

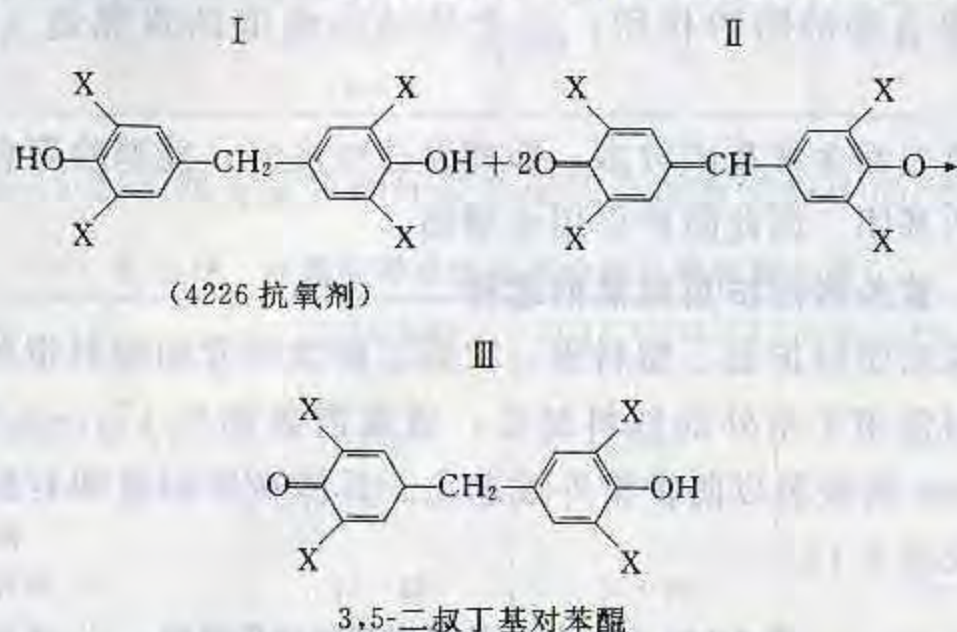
物 性	炭黑含量 /%	室外暴露时间/月			物 性	炭黑含量 /%	室外暴露时间/月		
		0	12	36			0	12	36
拉伸强度 /MPa	0	133	112	118	色相差 ΔE	0		6.7	5.1
	0.5	126	126	127		0.5		3.5	4.9
	1.0	122	118	115		1.0		3.7	3.7
	3.0	113	115	114		3.0		2.3	1.9
伸长率 /%	0	2.1	1.3	1.6	光泽残存 率/%	0		52	10
	0.5	2.2	2.1	2.2		0.5		68	15
	1.0	2.2	2.2	2.2		1.0		73	20
	3.0	2.4	2.4	2.5		3.0		77	33

当炭黑作为紫外线吸收剂时, 它和抗氧剂的匹配也是一个很重要的问题, 如加有抗氧剂的聚丙烯中, 炭黑和某些抗氧剂会发生反应, 因而减弱了抗氧剂的功能, 使聚丙烯的热氧稳定性变劣。例如酚类抗氧剂易被炭黑吸收或与其反应, 因而失去活性。同样在聚乙烯中添加炭黑, 以提高制品的户外耐候性, 但为了减少加工过程的热氧化作用, 同时也加入少量的抗氧剂。但是与炭黑配合的抗氧剂如选择不当, 不但会降低抗氧剂效能, 同时对制品的户外耐候性也有很大影响, 如表 5-12 所示。

表 5-12 不同抗氧剂对黑色 (1%槽黑) HDPE 薄片户外寿命的影响

抗氧剂种类	添加量/%	户外暴露寿命提高倍数
不添加抗氧剂		>11
300	0.1	>11
亚甲基 4426-S 三嗪	0.1	>11
264	0.1	4.1
防老剂 H	0.1	4.1
防老剂 DNP	0.02	>11
防老剂 DNP	0.05	2.1
防老剂 DNP	0.1	2.0
防老剂 DNP	0.3	1.7
4010	0.1	1.7
4010NA	0.1	>11
防老剂 D	0.1	1.7

槽法炭黑还和某些酚类抗氧化剂作用产生黄色的反应产物，例如它和 4,4'-亚甲基(2,6-二叔丁基酚)作用，发生如下反应：



最终的产物Ⅲ为黄色物。所以在生产黑色母料时加入少量酞菁蓝颜色以消除黄光而增加黑度。

二、防止紫外线老化的机理

塑料吸收紫外线，紫外线的能量使塑料表面附近的分子分解并产生自由基，生成的自由基和氧及聚合物分子反应，产生过氧基再和聚合物反应而导致聚合物老化。

炭黑之所以能防止塑料因受紫外线照射而老化。一方面是因为炭黑能吸收紫外线，当分散在塑料中的炭黑聚集体和附聚体受到紫外线照射时，会引起紫外线的散射，然后散射光也被炭黑的聚集体和附聚体吸收，从而使聚合物吸收的紫外线显著减少。另一方面是因为炭黑表面的羟基、羧基、类酯基等含氧基团能和聚合物受紫外线照射分解后产生的基团反应，从而起到清除这些基团的作用，而防止聚合物的进一步分解。

炭黑对塑料的紫外线老化的防护作用，取决于炭黑的粒径、结构和表面化学性。

炭黑的粒径较小时，因表面积增大，其吸收光或遮光能力增加，故紫外线防护作用增强，但粒径比 20~25nm 更小时，其防护作用趋于同一水平，原因是当粒径过小时，逆向散射减少，而继续

向前的光会威胁聚合物的稳定性。

结构较低，即聚集体尺寸较小，会增加逆向散射，因此会增强对聚合物的防护作用，这也是结构较低的炭黑趋于较黑的原因。

炭黑表面含氧基团较多，即挥发分较高时，能消除聚合物分解时产生的基团，因此防护作用也增强。

三、紫外线防护用炭黑的选择

电缆的塑料护套、塑料管、农膜、防蚀钢管用塑料带和汽车用工程塑料常用于室外的塑料制品，通常需要添加 1%~2.5%、粒径约 20nm 的炭黑以防护紫外线老化。具体炭黑用量和对炭黑的性能要求见表 5-13。

表 5-13 紫外线防护用炭黑的应用举例

应用产品及其基料典型用量	最终用途	性能要求
电缆护套, PE, PVC 2.5%	工业电缆	优良的紫外线防护性, 易分散
塑料管, XLPE, HDPE, $\leq 2.0\%$ PVC, ABS	DWV 工业和饮用水管	良好至优良的紫外线防护性, 良好的分散性
薄膜, PE 1%~2%	农用薄膜	良好的紫外线防护性, 良好的分散性
金属管, PE 包扎带 2.5%	钢管防蚀用	良好的紫外线防护性, 易分散
工程塑料, ABS, PC 等 $\leq 2.0\%$	汽车零部件	良好的紫外线防护性, 良好的分散性

第三节 炭黑在塑料中的导电作用

一、导电作用

炭黑是一种半导体，添加炭黑能使得通常具有高电阻率的塑料电阻率显著降低，而具有一定导电性炭黑的塑料的电阻率取决于所配炭黑的品种和配用量。表 5-14 为几种塑料和有关材料的电阻率。

表 5-14 塑料和有关材料的电阻率

材 料	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	材 料	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
未加配合剂的聚合物	$\geq 10^{12}$	干炭黑	$10^{-2} \sim 10^{-4}$
抗静电塑料	$10^4 \sim 10^6$	金属	$10^{-2} \sim 10^{-4}$
半导体塑料	$1 \sim 10^2$		

表 5-15 为不同炭黑品种导电性应用方面在塑料中的配合量。

表 5-15 炭黑在导电性应用中的品种和配合量

项 目	VULCANP	VULCANXC-72	BLACK PEARLS2000
炭黑特性			
氮吸附表面积/(m^2/g)	143	254	1475
DBP 吸收值/($\text{cm}^3/100\text{g}$)	118	178	300
炭黑配合量			
抗静电配合料/%	18~25	15~20	5~8
半导体配合料/%	25~38	20~35	8~18
导电配合料/%	>35	>33	>18

实验表明,配合料的电阻率取决于炭黑的配合量,图 5-17 显示了不同炭黑品种的配合量和配合料电阻率之间的关系。当炭黑配合量很少时(如在着色性或紫外线防护性应用时),配合料的电阻率仍处于未加炭黑时聚合物的电阻率水平;当炭黑配合量增加到一定程度时,电阻率迅速降低 8~10 个数量级,这个迅速降低区被称为“穿透区”;当配合量继续增加到足够高时,电阻率降低到比干炭黑电阻率高 1~2 个数量级的水平,并趋于稳定。

二、导电机理

炭黑在塑料中的导电作用来自于炭黑聚集体或附聚体之间的相互接触所形成的导电通道。

当炭黑在塑料中配合量较低时,炭黑聚集体在聚合物中分散,聚集体与聚集体之间相距约 10nm 或更远,这时配合料的电性能受聚合物相所支配是不导电。当配合量增多时,聚集体之间的平均距离将减少。假设炭黑都被分散到单个聚集体的水平,而且所有的聚集体在配合料中分布是均匀的,那么配合料的电阻率在炭黑配合量增加到聚集体能相互接触之前将保持不变,此后再增加微小的量就

会迅速下降。然而，炭黑实际将被分散为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 大小不等的聚集体或附聚体，在附聚体所在区域或其内部，炭黑的配合量将高于聚合物中炭黑配合量的平均值，因此其局部电阻率将较低，其次在配合料中聚集体和附聚体无序而非均匀分布的，因此配合料的电阻率变化将较为平缓而不会十分陡峭。

附聚体大小对电阻率的影响，可以从混炼时间对电阻率的影响间接地观察到，因为混炼时间愈长，附聚体的数量将增多，而大小将减少，见图 5-18。

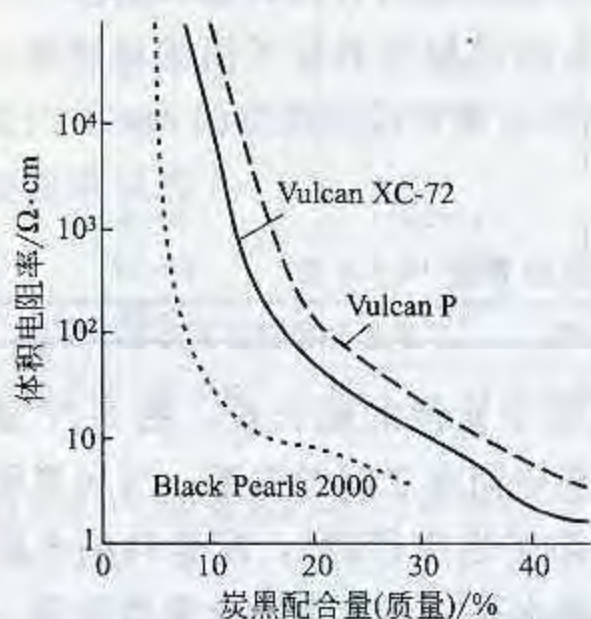


图 5-17 配合料体积电阻率和炭黑配合量的关系

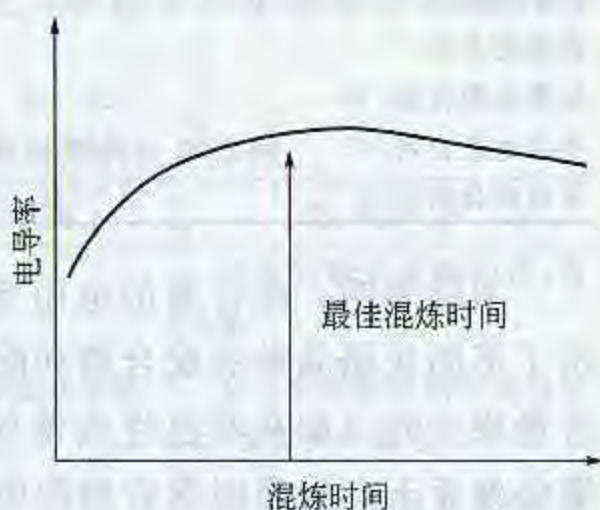


图 5-18 混炼时间和电阻率

配有炭黑的配合料，通常是在低于聚合物软化点的温度下使用的，当温度上升时，配有炭黑的配合料的电阻率会上升，这种现象被称为此配合料具有正温系数（PTC），这是因为多数聚合物的热膨胀系数较炭黑为大，温度上升时，炭黑聚集体接触点间的间隙趋于增大。这种现象可应用于开关电路中，使电路因温度变化而开或关，或用以限制电路中功率大小。在这种应用中两点很关键，一点是并用几种炭黑比单用一种炭黑在温度变化时，电阻率的变化更敏锐。另一点是配合料的电阻率在经历多次温度高低的周期性变化会发生变化，选用适当的炭黑品种、配合量和分散度可以降低这种温度滞后性。

三、炭黑在电力电缆中的应用

输电或配电用的电力电缆构造是比较复杂的，以具有代表性的15kV地下电力电缆为例，见图5-19，电缆的中心是金属芯线，其外覆盖一层充填有炭黑的聚乙烯导电屏蔽层（亦称内屏蔽层），然后覆盖由交联聚乙烯构成的绝缘层，内屏蔽层的作用是防止因在金属芯线和绝缘层之间形成间隙而产生电晕放电。绝缘层之外是一层由填充有炭黑的聚乙烯绝缘屏蔽层（亦称外屏蔽层），然后是由铜线构成的中性线，最外则是电缆护套。

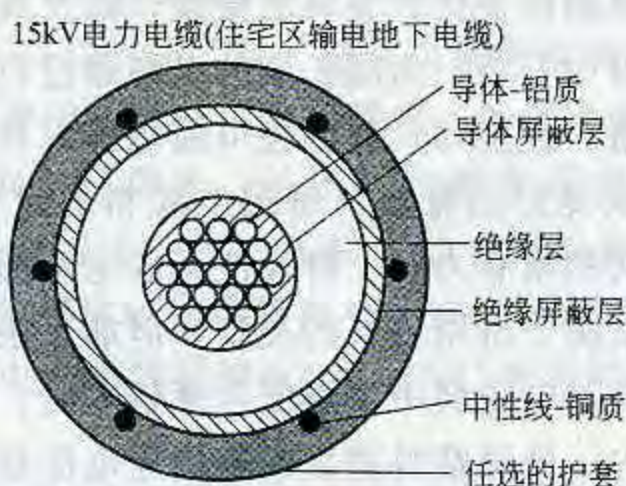


图 5-19 15kV 电力电缆的典型设计断面

内、外屏蔽层的基料常用 EVA、EEA 等交联聚乙烯的共聚物，炭黑则常用导电性能较好的乙炔炭黑、油炉法导电炭黑或重油造气副产炭黑。不同电缆制造厂家采用的炭黑品种和配合料的性能可能不同，但都把延长电缆的使用寿命放在首位，因为电缆的初装费和发生故障后造成的损失和修复的费用相比要低得多。

内、外屏蔽料的质量对电缆的寿命有显著影响。一是屏蔽层必须十分光滑、平整，因为屏蔽层的任何凸出的斑点都会增强局部电场而导致绝缘层被击穿和电缆的过早损坏。炭黑中的杂质（焦粒、耐火材料、铁锈等），以及炭黑分散不均，常常是形成这种斑点的主要原因。当然，基料黏度过高时也容易形成这种斑点。因此必须选用筛余物很低的和容易分散的炭黑，同时还应采用熔点和黏度适宜的基料，以及剪切力大并有筛网的混合和挤出

设备。

漏入电缆护套的水气形成“水树”现象，可能导致电缆的过早损坏。“水树”意指高电应力下聚合物破裂时，水在电缆内形成的树状结构。炭黑的无机杂质中的水溶性离子，可能是构成这种“水树”的原因。存在不同形式的“水树”，但最有害的是在内屏蔽层和绝缘层的界面间形成的。因此对屏蔽料用炭黑要求有较高的化学清洁度，无机杂质要少。

电缆中所用聚合物配合料的力学性能也是很重要的。此材料必须能承受温度的周期性变化、臭氧的侵袭，以及其他环境因素的影响。电缆要在田野中安装，为同长度的电缆通过机械的方法连接在一起，并形成网络。连接时，要剥去电缆端部的材料，使金属导线之间在绞接后形成良好的接触。每层电缆料的定伸应力和撕裂强度，以及层和层间的附着力对于野外使用的电缆都很重要。电缆料的力学性能主要取决于所用基料的类型，但加工条件、炭黑品种和用量也有一定影响。电缆料中炭黑配合量较多时，材料的力学性能趋于降低，故对内、外屏蔽料而言，采用导电性好的炭黑品种可以减少用量，从而能保持较好的力学性能。

四、炭黑在抗静电塑料制品中的应用

塑料的电阻率一般在 $10^{12} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ，是良好的绝缘体，但容易积累电荷而带静电，不仅容易招惹灰尘，而且当静电压增高到一定程度时则会产生放电；静电放电时会产生火花使易燃易爆物质产生爆炸，损坏电子元器件，以及对人体产生伤害，因此对矿井、炸药、医疗设备和电子工业用塑料制品要求具有抗静电性能。

要使塑料制品具有抗静电性能，可以采用以下方法：一是添加导电性填充料即各种金属粉末纤维或炭黑；二是在塑料表面或层间涂覆或喷镀一层导电性材料；三是填充或涂覆抗静电剂；四是使用共轭型或离子型高分子，也就是本身就导电的塑料。然而金属粉末或纤维价格较高，涂覆或喷镀加工费用较高，抗静电剂通常为水溶性，其耐久性不好，本质型导电塑料价格也很高。由

于炭黑价格较便宜，加工较方便，耐久性较好，因此是抗静电塑料制品最常用的抗静电剂，然而添加炭黑的塑料制品只能是黑色的，因此当要生产浅色或彩色抗静电塑料制品时只能采用其他方法。

矿井特别是煤矿井下作业时，需耗用大量通风、排水、压缩空气和抽放瓦斯的管道，而且矿井水常为酸性、管道腐蚀很快，而且安装维修时劳动强度很大。塑料管轻便且耐腐蚀，因此，“以塑代钢”是降低采煤钢材消耗，减轻劳动强度的良好途径。但是，为了防止瓦斯爆炸，必须采用抗静电阻燃塑料，其性能必须符合原煤炭工业部部标准 MT181—88 “煤矿井下用塑料管安全性能检验规范”要求，即负压风及抽放瓦斯用管；管内、外管表面电阻值不得大于 $1 \times 10^6 \Omega$ ，其他如给、排水、正压风和喷浆用管则不得大于 $1 \times 10^8 \Omega$ （其测量距离为 100cm，故相应的表面电阻率分别为 $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ）。目前煤矿以塑代钢尚处于起步阶段，国内已见开发和应用试验加有导电炭黑的抗静电阻燃 PVC 管和网带（代替金属网）的报道。

由于矿用塑料制品特别是负压风和抽放瓦斯用管的导电性要求较高，需要填充的炭黑量较多，这样就会降低管材的机械强度，为此必须选用导电性能较好的炭黑以降低填充量。

电子工业用抗静电塑料制品包括抗静电靴、地板、包装材料等。

在集成电路等电子元件的制造场所，适度降低人体带静电电压是必要的，操作人员穿着抗静电靴（ $< 5 \times 10^7 \Omega$ ），室内铺以抗静电地板（ $< 10^7 \Omega$ ），可以有效地除去人体带电电压，减轻对电子元件的损坏概率。

电子工业用抗静电包装材料，按其形态可分为包装袋、托盘、容器、盒、元件槽/带、泡沫、薄板（条）等，由于填充炭黑可基本满足抗静电要求，价格又较便宜故多采用炭黑，只是在导电性要求较高，或透明度要求较好的场合，才采用金属膜或其他抗静电剂。具体材料和加工方式见表 5-16。

表 5-16 电子工业用抗静电包装材料

品 名	所用材料及成型方式
包装袋	<ul style="list-style-type: none"> • PE 混炼入表面活性剂、炭黑或碳纤维等,吹塑或挤出成型 • PET 膜金属蒸镀再与其他薄膜复合
托盘	<ul style="list-style-type: none"> • UPVC、PS、PC 或 PP 等混炼入表面活性剂及炭黑 • 真空成型或注射成型
容器、盒	<ul style="list-style-type: none"> • PP、ABS、UPVC 等混入炭黑挤出成型
元件槽/带	<ul style="list-style-type: none"> • PVC、HIPS、PC 等混炼入炭黑挤出或真空成型
泡沫塑料	<ul style="list-style-type: none"> • PUR 泡沫塑料,含浸炭黑粉或先混入炭黑再发泡 • PE、EVA、PS 混入炭黑再发泡
薄板(条)	<ul style="list-style-type: none"> • PE、PVC、HIPS、PET 等混入表面活性剂和炭黑或碳纤维后挤出或轮压成型 • 在塑料片、不织布上涂覆或真空蒸镀金属膜

第四节 塑料用炭黑品种和牌号

1. 中橡集团炭黑工业研究设计院塑料母粒专用炭黑

品种	颗粒直径 /nm	着色力 /% \geq	pH 值 \geq	加热减量 /% \leq	灰分 /% \leq	净重 /(kg/包)	应 用
ZH-2	27	95	7.0	1.5	0.1	20	塑料着色,黑度一般,分散性极好,特别适用于中低档吹膜和注塑母粒,也可用于电缆护套料
ZH-1	29	85	7.0	1.5	0.1	20	
CM	27	100	7.0	1.5	0.1	20	
R5	27	115	7.0	1.5	0.2	20	塑料着色,黑度适中,分散性好,特别适用于中档吹膜和注塑母粒,也可用于电缆护套料
103	23	110	7.0	1.5	0.1	20	
R1	22	120	7.0	1.5	0.1	20	
R3	22	120	7.0	1.5	0.2	20	
109	18	115	7.0	1.5	0.1	20	
MCF-2	18	140	7.0	3.0	0.5	20/15	塑料着色,黑度高,分散性较好特别适用于中档吹膜和注塑母粒
HCF-2	16	140	7.0	3.0	0.5	20/15	
Q158	16	130	6.0	3.0	0.1	20/15	

中橡集团炭黑工业研究设计院塑料母粒专用导电炭黑












































































































品种	氮吸附 比表面积 (m^2/g)	甲苯 透光率 /%	pH 值 \geq	加热减量 /% \leq	净重 ($\text{kg}/\text{包}$)	应 用
SL-10	58	98	7.0	1.0	20	普通导电/抗静电塑料制品
SL-15	115	99	7.0	1.0	20	中档导电/抗静电塑料制品
SL-20	140	100	7.0	1.0	20	中档导电/抗静电塑料制品, 电缆内/外屏蔽料
SL-30	320	100	6.8	2.0	20	中高档导电/抗静电塑料制品
SL-32	430	100	7.0	2.0	20	中高档导电/抗静电塑料制品
SL-36	780	100	6.25	3.0	10/15	高档导电/抗静电塑料制品
V1	150		7.0	1.0	20	普通导电/抗静电橡胶制品, 电缆屏蔽料
V4-1	190		7.0	1.0	20	中档导电/抗静电橡胶制品
V4	220		7.0	1.5	20	中档导电/抗静电橡胶制品, 电缆内/外屏蔽料
V7	300		7.0	3.0	20	高档导电/抗静电橡胶制品, 高档导电/抗静电油墨/涂料

2. 上海焦化化工发展商社炭黑牌号

牌 号		特黑	特黑-2	C111	C311	SJR30	SJR30A
性 状	黑度/%	14	20	18	22	34	33
	着色力/%	125	116	125	132	120	110
	吸油值/($\text{cm}^3/100\text{g}$)	110	100	105	105	70	85
	挥发分/%	6.0	15	6.0	6.0	1.2	7.0
	粒径/nm	13	22	18	22	25	25
	pH 值	2.5	2.0	3.0	3.0	8.0	2.0
PVC		◎			◎		
ABS					◎	◎	
LDPE/HDPE				◎/	◎/◎	◎	
PP					◎	◎	
Nylon						◎	
PC						◎	
PU		◎		◎	◎	◎	
PS				◎	◎		
PA				◎		◎	
PMMA			◎	◎		◎	

注：◎性能优异。

3. 德固赛 (Degussa) 常用炭黑牌号

牌 号	LDPE	HDPE	电缆用	PP	乙烯共 聚物	PS	苯乙烯- 丙烯腈 共聚物	ABS	PA	线型 聚酯	不饱和 聚酯	聚甲基 丙烯酸 酯	PPVC	RPVC	聚氨酯
Colour Black FW 200															
Colour Black FW 1															
Colour Black FW 18															
Special Black 4															 
Printex® U											 		 	 	 
HIBLACK® 900L															
HIBLACK® 890															
HIBLACK® 600L															
HIBLACK® 50L															
Printex® L6															
Printex® L															
HIBLACK® 40B2															

续表

牌 号	LDPE	HDPE	电缆用	PP	乙烯共 聚物	PS	苯乙烯- 丙烯腈 共聚物	ABS	PA	线型 聚酯	不饱和 聚酯	聚甲基 丙烯酸 酯	PPVC	RPVC	聚氨酯
Printex® alpha															
HIBLACK® 40BI															
HIBLACK® 40L/45LB															
HIBLACK® 30L															
HIBLACK® 30															
Printex® 25															
HIBLACK® 20															
HIBLACK® 150B															
HIBLACK® 160B															
Lamp Black 101															
Printex® XE 2-B															

注: 高着色; 调色; 紫外线稳定; 着色; 导电。

4. 卡博特 (Calbot) 炭黑牌号

电力电缆用半导体屏蔽料

市场分类	应用	塑料	合适产品
中压线	全黏屏蔽料	PE copolymer	VULCAN® XC500, VULCAN XC72
	可剥离绝缘屏蔽料	PE copolymer	VULCAN XC200, VULCAN XC500
高压线	全黏屏蔽料	PE copolymer	VULCAN XC500

防静电释放(ESD)

市场分类	应用	塑料	合适产品
电机和电子产品	IC 包装胶带	PS>PS/PPO>PC	VULCAN XC605, VULCAN XC72
	ESD 薄膜	LDPE>LLDPE>EVA	VULCAN XC605, VULCAN XC72
	热压制型 IC 托盘	PS>PS/PPO	VULCAN XC305, VULCAN XC605, VULCAN XC72
	ESD 波纹板	PP	VULCAN XC305, VULCAN XC605, VULCAN XC72
	IC 坚硬托盘	PPO>PES	VULCAN XC305, VULCAN XC605, VULCAN XC72
	ESD 盒	PP>HDPE	VULCAN XC305
安全产品	容器	HDPE>PP	VULCAN XC605, VULCAN XC72
	纤维/长条带	PP	VULCAN XC305, VULCAN XC605, VULCAN XC72
	输送(管道等)	PE>PP	VULCAN XC305, VULCAN XC605, VULCAN XC72
商用机器	齿轮, 棒材零件等	PA>POM>PBT	VULCAN XC72

续表

抗紫外线(UV)-挤出成型			
市场分类	应用	塑料	合适产品
管道	常规-压力管	PE	ELFTEX® 254, ELFTEX TP
	常规-灌溉	PE	ELFTEX 254, ELFTEX TP, ELFTEX 570
	非常规-污水, 工业等	PVC>PE>PP	ELFTEX 570, ELFTEX 430, ELFTEX 460, ELFTEX 120
通信电缆护套	铜线通信电缆	PVC>PE	ELFTEX 254, ELFTEX TP, VULCAN 9A32
	光纤电缆	PE	ELFTEX 254, ELFTEX TP, VULCAN 9A32
电力电缆护套	中/高压线	PE>PVC	ELFTEX 254, ELFTEX TP, VULCAN 9A32
	低压线	PVC>PE	ELFTEX 570, ELFTEX 430, ELFTEX 460, ELFTEX 120
	导电护套	PE	VULCAN XC500
土工膜		PE	ELFTEX 254, ELFTEX TP, ELFTEX 570, VULCAN 9A32
薄膜			
市场分类	应用	塑料	合适产品
包装	购物袋(15~17 μ m)	LDPE>LLDPE>HDPE	BLACK PEARLS® 120, BLACK PEARLS 160
	垃圾袋(25~90 μ m)	LDPE>LLDPE>HDPE	BLACK PEARLS 120, BLACK PEARLS 160
	覆盖罩(80~120 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 120, BLACK PEARLS 160
	工业袋(120~180 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 120, BLACK PEARLS 160
保护	建筑(120~180 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 120, BLACK PEARLS 160
	摄影(8~15 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 3030
	表面保护(20~100 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 3030
农业	地膜(10~80 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 4040, BLACK PEARLS 4060
	饲料膜(90~200 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 4040, BLACK PEARLS 4060
	拉伸包装膜(20~30 μ m)	LDPE>LLDPE>CoPE	BLACK PEARLS 4040, BLACK PEARLS 4060

续表

模塑成型			
市场分类	应 用	塑 料	合 适 产 品
汽车	外部	PP>ABS>PC/ABS>PA	BLACK PEARLS 4840, 800, 900
	内部	ABS>PP>PC/ABS>POM	BLACK PEARLS 4840, 800, 900
	车盖下面	PA>POM>PP	ELFTEX TP, ELFTEX 570, VULCAN 9A32
电子		ABS blend>PC>POM	BLACK PEARLS 4840, 800, 900
家电		ABS blend>PC	BLACK PEARLS 4840, 800, 900
食品接触	FDA 其他国家标准	不同种类 不同种类	BLACK PEARLS 4350, BLACK PEARLS 4750 请联络当地销售和技术人员
合成纤维			
市场分类	应 用	塑 料	合 适 产 品
纺织用细纱线(可达 10 分特)	细旦(1.0~2.5 分特)	PES>PA>PP>VIS	BLACK PEARLS 4560i/5560
	中等(2.5~7.0 分特)	PES>PA>PP	BLACK PEARLS 3560/4560i/5560, ELFTEX TP
	粗旦(7~10 分特)	PES>PA>PP	BLACK PEARLS 3560, ELFTEX TP, ELFTEX 570
工业用细纱线(3~15 分特)	安全带	PES	BLACK PEARLS 3560/4560i/5560, ELFTEX TP
	绳/网	PA>PES	BLACK PEARLS 4840
短丝(可达 300 分特)	棉型(1.3~2.8 分特)	PES>VIS>PAN>PP	BLACK PEARLS 4560i/5560
	羊毛型(3.3~10 分特)	PES>PAN>VIS>PP	BLACK PEARLS 3560/4560i/5560, ELFTEX TP
	地毯型(10~300 分特)	PP>PA>PAN	BLACK PEARLS 3560/ELFTEX TP, ELFTEX 570
BCF(地毯丝 8~20 分特)		PA>PP	BLACK PEARLS 3560/ELFTEX TP, ELFTEX 570
单丝(20~400 分特)		PP	BLACK PEARLS 3560/ELFTEX TP, ELFTEX 570

5. 哥伦比亚公司 (Raven) 炭黑

品 种	高色素炭黑需要颜色很深和耐候的塑料	中色素炭黑需要颜色较深和耐候的塑料	低色素炭黑管材和薄膜	特种炭黑导电制件、薄膜、电线和电缆
Raven® 5000 Ultra II ¹	✓			
Raven® 7000 ¹	✓			
Raven® 2500 Ultra®	✓			
Raven® 2000	✓			
Raven® 1500		✓		
Raven® 1255 ¹		✓		✓
Raven® 1200		✓		
Raven® 1170		✓		
Raven® 1100 Ultra® ¹		✓		
Raven® 1060 Ultra® ¹		✓		
Raven® 1040 ¹		✓		
Raven® 1035 ¹		✓		
Raven® 1020		✓		
Raven® L		✓		
Raven® P		✓	✓	✓
Raven® P-FE		✓	✓	
Raven® P-3		✓	✓	
Raven® 1000		✓		
Raven® 890		✓		
Raven® 850		✓		
Raven® 510			✓	
Raven® 510 Ultra®			✓	
Raven® 460			✓	
Raven® 450			✓	
Raven® 420			✓	
Raven® 410			✓	
Raven® 410 Ultra®			灯黑类 蓝底色 浅色	
Raven® 22				
Raven® 16				
Raven® 14 ¹				
Raven® C Ultra®				UV 吸收 半导体性 导电性
Conductex SC Ultra®				
Conductex 975 Ultra®				

经后处理

注：✓适用。

6. 蜀博化工有限公司

该公司专业生产适用于欧盟 RoHS 标准的高、中档环保型色素炭黑, 其牌号如下。

型号	粒径 /nm	DBP 吸油值 /(cm ³ /100g)	着色力 最小/%	pH 值	加热减量 最大/%	灰分 最大/%	45μm 筛余 物最大/%
SB 3000	30	60~70	120	6~8	1.0	0.5	0.01
SB 3100	30	65~75	100	6~8	1.0	0.5	0.05
SB 2000	21	60~70	140	6~8	1.0	0.5	0.01
SB 2000L	21	65~75	140	6~8	1.0	0.5	0.01
SB 2100	21	60~70	120	6~8	1.0	0.5	0.05
SB 2400	18	60~70	150	6~8	1.0	0.5	0.01
SB 2400L	18	65~75	150	6~8	1.0	0.5	0.01
SB 2600	16	60~70	150	6~8	1.0	0.5	0.01
SB 2600L	16	65~75	150	6~8	1.0	0.5	0.01

型 号	外观	RoHS 指标(SGS 检测值)最大/×10 ⁻⁶						应 用
		铅	汞	镉	六价铬	聚溴联苯醚	聚溴联苯	
SB 3000	粒状	10	10	10	10	20	20	环保型、高黑度、高纯净度、着色力强、优良的分散性和流动性, 适用于中高档 PVC、PE、ABS、PET 等塑料制品、塑料母粒、涂料、油墨、色浆和其他橡塑类制品
SB 3100	粒状	100	100	80	100	200	200	
SB 2000	粒状	10	10	10	10	20	20	
SB 2000L	粉状	10	10	10	10	20	20	
SB 2100	粒状	100	100	80	100	200	200	
SB 2400	粒状	10	10	10	10	20	20	
SB 2400L	粉状	10	10	10	10	20	20	
SB 2600	粒状	15	15	10	10	20	20	
SB 2600L	粉状	15	15	10	10	20	20	

第一节 涂料基础知识

一、涂料的概念

涂料是一种涂覆于物体表面能形成具有保护装饰或其他特殊性能（绝缘、导电、示温、隐身等）的固态涂膜的一类液体或固体材料之总称。早期的涂料大多以植物油为主要原料，故有“油漆”之称。现在合成树脂已大部分或全部取代了植物油，故称为“涂料”。

二、涂料的分类和组成

涂料品种繁多，目前我国市场上销售的涂料品种约有 1000 个以上，其中原化工部已颁发型号的有 940 多个，已有部颁标准的百余种，今后随着经济建设、国防需要和工业的发展，新的涂料品种将不断地出现。

（一）涂料的分类

涂料的分类方法很多，按其有无颜料可分为：清漆、色漆等；按其形态可分为：水性涂料、溶剂型涂料、粉末涂料、高固体分涂料、无溶剂涂料等；按其用途可分为：建筑涂料、汽车涂料、飞机蒙皮涂料、木器涂料等；按其施工方法可分为：喷漆、浸漆、烘漆、电泳漆等；按其施工工序可分为：底漆、腻子、二道漆、面漆、罩光漆等；按其效果可分为：绝缘漆、防锈漆、防污漆、防腐蚀漆等。这些分类各有侧重，不能全面反映涂料的本质。经原化学工业部 1967 年确定，1975 年和 1982 年两次修改，按涂料中成膜物为基础分为 17 大类，另加辅助材料 1 类，共 18 大类，现将其序号、名称、代号、主要成膜物质等项列于表 6-1。若主要成膜物质由两种以上的树脂混合组成，则按其在成膜物质中起决定作用的一

种树脂为基础作为分类的依据。

表 6-1 涂料分类

序号	代号(汉语拼音字母)	发音	成膜物质类别	主要成膜物质	备注
1	Y	衣	油性漆类	天然动植物油、清油(熟油)、合成油	包括天然资源所生产的以经过加工后的物质
2	T	特	天然树脂漆类	松香及其衍生物、虫胶、乳酪素、动物胶、大漆及其衍生物	
3	F	佛	酚醛树脂漆类	改性酚醛树脂、纯酚醛树脂、二甲苯树脂	
4	L	肋	沥青漆类	天然沥青、石油沥青、煤焦沥青、硬脂沥青	
5	C	雌	醇酸树脂漆类	甘油醇酸树脂、季戊四醇醇酸树脂、其他改性醇酸树脂	
6	A	啊	氨基树脂漆类	脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂	
7	Q	欺	硝基漆类	硝基纤维素、改性硝基纤维素	
8	M	模	纤维素漆类	乙基纤维素、苄基纤维素、羟甲基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、其他纤维素酯及醚类	
9	G	哥	过氯乙烯漆类	过氯乙烯树脂、改性过氯乙烯树脂	
10	X	希	乙烯漆类	过氯乙烯共聚树脂、聚醋酸乙烯及其共聚物、聚乙烯醇缩醛树脂、聚二乙烯乙炔树脂、含氟树脂	
11	B	玻	丙烯酸漆类	丙烯酸酯树脂、丙烯酸共聚物及其改性树脂	
12	Z	资	聚酯漆类	饱和聚酯树脂, 不饱和聚酯树脂	
13	H	喝	环氧树脂漆类	环氧树脂, 改性环氧树脂	
14	S	思	聚氨酯漆类	聚氨基甲酸酯	
15	W	吴	元素有机漆类	有机硅、有机钛、有机铝等元素有机聚合物	
16	J	基	橡胶漆类	天然橡胶及其衍生物, 合成橡胶及其衍生物	
17	E	额	其他漆类	未包括在以上所列的其他成膜物质, 如无机高分子材料、聚酰亚胺树脂等	
18			辅助材料	稀释剂、防潮剂、催干剂、脱漆剂、固化剂	

（二）涂料的组成

涂料要经过施工在物件表面而形成涂膜，因而涂料的组成中就包含了为完成施工过程和组成涂膜所需要的组分。其中组成涂膜的组分是最主要的，是每一个涂料品种中所必须含有的，这种组分通称为成膜物质。在带有颜色的涂膜中颜料是其组成中的一个重要组分。为了完成施工过程，涂料组成中有时含有溶剂组分。为了施工和涂膜性能等方面的需要，涂料组成中有时含有助剂组分。因此，涂料组成中包含成膜物质、颜料、溶剂、助剂四个组分。

国内涂料中各组分的用量比例约为：油脂 20%~30%；树脂 10%~20%；颜填料 4%~25%；有机溶剂或水 33%~47%；助剂 2%~5%。

（1）成膜物质 成膜物质主要由树脂或油脂组成。成膜物质还包括部分不挥发的活性稀释剂，它是使涂料牢固附着于被涂物面上形成连续薄膜的主要物质，是构成涂料的基础，决定着涂料的基本特性。

（2）有机溶剂或水 有机溶剂或水是分散介质，主要作用在于使成膜基料分散而形成黏稠液体，不是成膜物质。它有助于施工和改善涂膜的某些性能。平时，常将成膜物质和分散介质的混合物称为漆料。

（3）颜料和填料 颜料和填料本身不能单独成膜，主要用于着色和改善涂膜性能，增强涂膜的保护、装饰和防锈作用，亦可降低涂料成本。

（4）助剂 助剂是原料的辅助材料。如催干剂、流平剂、防结皮剂、防沉剂、抗老化剂、防霉剂、固化剂、增塑剂等。这些物质一般不能成膜，但对基料形成涂膜的过程与耐久性起着相当重要的作用。

三、涂料的作用和特点

1. 保护作用

物件暴露在大气之中，受到氧气、水分等的侵蚀，造成金属锈蚀、木材腐朽、水泥风化等破坏现象；在物件表面涂以涂料，

形成一层保护膜，能够阻止或延迟这些破坏现象的发生和发展；使各种材料的使用寿命延长。所以，保护作用是涂料的一个主要作用。

2. 装饰作用

不同材质的物件涂上涂料，可得到五光十色、绚丽多彩的外观，起到美化人类生活环境的作用，对人类的物质生活和精神生活做出不容忽视的贡献。

3. 特殊功能作用

随着国民经济发展和人民生活不断改善，需要有越来越多的涂料品种能够为所涂物件提供一些特定的功能，以满足使用的要求，这就是涂料所能发挥的第三种作用，即特殊功能作用。对现代涂料而言，这种作用与前两种作用比较越来越显示其重要性。由于涂料具有特殊功能作用而使涂料在现代发展成为功能性工程材料的一种，为国民经济的发展发挥越来越重要的作用。现代的一些涂料品种能提供多种不同的特殊功能，如电绝缘、导电、屏蔽电磁波、防静电产生等作用；防霉、杀菌、杀虫、防海洋生物黏附等生物化学方面的作用；耐高温、保温、示温和温度标记、防止延燃、烧蚀隔热等热能方面的作用；反射光、发光、吸收和反射红外线、吸收太阳能、屏蔽射线、标志颜色等光学性能方面的作用；防滑、自润滑、防碎裂飞溅等力学性能方面的作用；还有防噪声、减振、卫生消毒、防结露、防结冰等各种不同作用。随着国民经济的发展和科学技术的进步，涂料将在更多方面提供和发挥各种更新的特种功能。由于涂料所发挥的作用对人类社会的发展作出的贡献，涂料得到长期和广泛的应用与发展。

人类在生产和生活中使用多种装饰保护涂层，在由涂料形成的有机涂膜以外，还经常使用搪瓷、金属镀层（电镀层）、水泥涂层、橡胶衬里、塑料喷涂和衬里或黏合膜等多种不同方式。

涂料能广泛应用在各种不同材质的物件表面，像金属、木材、水泥制品、塑料制品、皮革、纸制品、纺织品等都能涂饰使用；能适应不同性能的要求。涂料能按不同的使用要求配制成不同的品

种，如既有电绝缘涂料，又有导电涂料。涂料品种繁多，根据需求不断创新；涂料使用方便，一般用比较简单的方法和设备就可施工在被涂物件上得到所需要的涂膜，而搪瓷、电镀则需要复杂的工艺和设备；涂膜容易维护和更新，是应用涂料的最大优越性。涂膜旧了可以擦洗或重涂，部分破损可以修补，易于整旧如新，更可随时根据审美观点改变涂膜外观。总之不需较大投资即可经常得到新的涂膜；漆膜为有机物质，一般涂层较薄，多在 1mm 以下，致使其装饰保护作用有一定的局限性，只能在一定的时间内发挥一定程度的作用。和其他较厚的涂层或无机涂层比较，使用寿命相对较短，经过一段时间必须维修。涂料不能被认为是永久性保护材料。

四、涂料用着色剂简介

（一）颜料

颜料是涂料中的主要原料，赋予涂料一定的色彩，涂料中所用的颜料以无机颜料品种为主，其中钛白占首位，其次为氧化铁红、铬黄等。为降低涂料成本，防止颜料沉底，提高涂膜性能，使涂膜更为经久耐用，涂料中还需要加入一些体质颜料。虽然有机颜料在涂料中使用的比例很少，但其品种比较多，而且必定是今后发展应用的方向。

（二）加工颜料

传统的制备涂料方法是将粉状颜料加入合成树脂等基料中，再用研磨方法进行研磨分散。改用加工颜料用色浆后，只需将色浆均匀地混合入合成树脂等基料中，就可得到符合质量要求的涂料，使制漆工艺大为简化。如采用自动配色系统，还可利用各种色浆快配成各种指定色调的涂料。涂料用加工颜料色浆有合成树脂浆、增塑剂色浆、水性色浆、溶剂色浆四种。

第二节 炭黑在涂料中的作用及种类

一、炭黑在涂料中的作用

涂料有如现代工业品的外衣，它在美化现代工业品外形的同

时，必须要具备良好的保护功能，以满足现代工业品基本性能和使用环境的不同要求，以期达到延长工业品使用寿命、降低维护成本之目的。正因为现代工业品对涂料有这些要求，所以涂料对其组成部分的颜料也有很多要求，除了颜色以外，还对其着色力、吸油量、水分、水溶性、pH 值、相对密度、料子形状大小、耐溶剂性、耐化学品性、耐候性、无毒无公害性、分散性等有不同的要求。

炭黑在物理方面活性很高，但在化学方面则是非活性的，因此其耐候性和耐化学品性好。炭黑的黑度和着色力高，性能稳定，因此是涂料工业中非常重要的黑色颜料。炭黑除用于黑色涂料外，还作为调色颜料经常应用于灰色及其他颜色较深的涂料中。

二、涂料用炭黑的种类

涂料用的炭黑可分为三种，即高色素炭黑、中色素炭黑、普通色素炭黑。中国国家标准 GB/T 7044—1993《色素炭黑技术条件》规定了色素炭黑的分类和品种名称及其代号。

（一）色素炭黑的分类

色素炭黑的分类见表 6-2。

表 6-2 色素炭黑的分类

类 别	粒径范围/nm	按生产方式分类	分 类 代 号
高色素炭黑	9~17	接触法	HCC
		炉法	HCF
中色素炭黑	18~25	接触法	MCC
		炉法	MCF
普通色素炭黑	26~37	接触法	RCC
		炉法	RCF

（二）色素炭黑的品种及代号

根据各类色素炭黑的粒径范围和生产方式分为 11 个品种。其品种名称由 4 个符号表示（见表 6-3）。

表 6-3 色素炭黑品种名称表示

符号顺序	符 号		代表内容
第 1 个	英文字母 C		色素
第 2 个(表示粒径范围)	数字	1	高色素
		3	中色素
		6	普通色素
第 3 个(表示生产方法)	数字	1,3	接触法生产
		2,4	接触法生产(经过后处理)
		5,7,9	炉法生产
		6,8	炉法生产(经过后处理)
第 4 个(表示炭黑结构)	数字	1~4	高结构, DBP 吸收值 $>1.0\text{mL/g}$
		5~9	低结构, DBP 吸收值 $\leq 1.0\text{mL/g}$

品种名称举例: HCC. C121 表示较高结构接触法后处理过的高色素炭黑。

国际上分为高、中、低色素三类: 高、中炭黑符号相同, 低色素炭黑符号为 L, 即中国的普通色素炭黑。

第三节 炭黑的基本性能与涂料应用的关系

一、炭黑的基本性能

(一) 炭黑的粒径

炭黑的粒径、黑度指数和比表面积见表 6-4。

表 6-4 炭黑的粒径、黑度指数和比表面积

炭黑类型	粒径范围/nm	黑度指数	比表面积/(m^2/g)
HCC	10~14	260~188	1100~695
MCC	16~27	175~150	275~115
MCF	17~27	235~100	235~100
LCF	29~70	130~60	65~20
热裂解炭黑	225~300	40~25	19~10

注: LCF 即 RCF。

(二) 炭黑的结构

炭黑粒子不仅以原生粒子形式存在，而且在生产过程中常熔接成聚集体。这种聚集体经化学键或类化学键结合。在聚集体中，由大量链枝的原生聚集体构成的炭黑称之为高结构炭黑；而原生聚集体由较少原生粒子组成的炭黑的密度更大，则称为低结构炭黑。

(三) 炭黑的表面特性

炭黑因生产方法不同，其表面特性也存在着一一定的差异，经红外光谱化学分析，炭黑粒子表面存在如图 5-3 所示的官能团。

(四) 各类炭黑综合性能比较

各类炭黑综合性能的比较值见表 6-5。

表 6-5 各类炭黑综合性能的比较值

性能与类型	槽黑	炉黑	灯黑	热裂黑
平均粒径/nm	10~27	17~70	50~100	150~500
比表面积/(m ² /g)	100~1125	20~200	25~95	6~15
DBP 值/(mL/g)	0.6~1.0	0.67~1.95	1.05~1.15	0.3~0.46
pH 值	3~6	5~9.5	3~7	7~8
挥发分/%	3.5~16.0	0.3~2.8	0.4~9.0	0.10~0.50
氢质量分/%	0.3~0.8	0.45~0.71		0.3~0.5
氧质量分/%	2.5~11.5	0.2~1.2		0~0.12
苯抽出物/%	0	0.01~0.18	0~1.4	0.02~1.7
灰分/%	0~0.10	0.1~1.0		0.02~0.38
硫质量分/%	0~0.10	0.05~1.5		0~0.25
密度/(g/cm ³)	1.75	1.80		

二、炭黑性能与涂料应用的关系

(一) 炭黑的化学组成

炭黑的主要成分是元素碳，并含有少量的氢、氧和硫，其挥发物含量越高，则含氧量亦越大。

(二) 炭黑的粒径

经 X 射线分析，任何种类的炭黑都是以最小的石墨准结晶体形状紧密地排列而成的，主要区别是不像石墨晶体排列得那么整齐。一般炭黑颗粒大小可以通过 2 万倍电子显微镜来测出或利用碘吸附法 (BET 法) 来测定炭黑的比表面积进行换算。炭黑的粒子

直径一般与其黑度成正比关系，即粒径越小，黑度越黑。在色漆中炭黑粒径与应用性能的关系如下：

炭黑粒径	细小——大
黑度	高——低
吸油量	大——小
黏度	高——低
分散性能	较差——较好
着色力	较强——较弱
相对密度	小——大
絮凝现象	较多——较少
导电性	较高——较低

在着色炭黑中，槽黑具有较小的颗粒，其平均颗粒大小处于胶体范围之内，因此槽黑又名胶体化炭黑。着色用槽黑的粒子平均直径范围是：高黑度槽黑 $<20\text{nm}$ ；中黑度槽黑 $2\sim 25\text{nm}$ ；低黑度槽黑 $25\sim 30\text{nm}$ 。

炉炭粒度显著大于槽黑，其平均粒径为 $75\sim 100\text{nm}$ 之间。炭黑的粒径与其比表面积成反比，即粒径越小，比表面积越大。炭黑的相对密度和其造粒成型情况有关，粉末状炭黑进行压缩造粒后，其相对密度增大。优点是不易有粉尘飞扬的弊病。粉末状炭黑的密度为 $80\text{kg}/\text{m}^3$ ，而粒状炭黑的密度可达 $200\sim 250\text{kg}/\text{m}^3$ 。

（三）炭黑的黑度与色相

要得到纯净黑色的炭黑是有困难的。当前高级轿车用的高色素炭黑是经过特殊加工处理的。炭黑的颜色与颗粒的大小、颗粒的表面结构及其所吸附挥发物质的成分数量有一定的关系。炭黑的黑度常以它的高度分散性能作为先决条件，否则颗粒细的炭黑其黑度也不能显示出来。

关于黑度比较，我们必须注意到，在干燥状态中的炭黑颜色与分散于色漆中炭黑颜色是不一致的，因为炭黑的黑度与其分散性有很大关系。要比较黑度，必须把炭黑分散于漆基中制成色浆后再配成色漆，然后制成涂膜试片进行对比。

炭黑的色相对于所应用的炭黑来说也是重要的指标之一，通常炭黑的色相是由 3 种原色所形成，即红色、黄色和蓝色。大多数黑色颜料的特点是具有红色和黄色色相，而灯黑具有黄色和蓝色的色相（见图 6-1）。蓝色的色相最适合于人的眼睛。而红色，特别是棕色的色相会使颜色带有阴晦和昏暗的色调。因此，一般黑色高级轿车漆用的炭黑均带有蓝相。



图 6-1 炭黑的色相

从图 6-1 可以看出，灯黑具有其他炭黑所没有的强烈的蓝色色相，其机理尚不明确，而炉黑也具有十分明显的蓝色色相，接近于灯黑。恐怕生产条件是重要因素。

在色漆配方设计时，一般正黑色色漆大多使用槽黑，而配灰色系统色漆时，多用炉黑。后者虽然黑度差，但色相带有蓝色时配出的灰色漆色调好看。

（四）炭黑的着色力

炭黑的着色力对炭黑来说十分重要，炭黑的着色力越大，在制取某种灰色漆时，其用量也越少。炭黑的着色力基本上和炭黑颗粒大小成比例，与炭黑的结构也有一定关系。但是这个关系不是很简单的，因为炭黑的着色能力大小不仅取决于颗粒的大小，而且取决于它的表面特性。亦就是炭黑的黑度与着色力之间不是正比关系，见图 6-2。

从图 6-2 可以看出，只有中等黑度的槽黑，而不是高黑度的槽黑才具有最大的着色力。

（五）二苯胍吸附值与炭黑表面结构的关系

大多数炭黑的性能指标，例如吸油量、干燥性、分散性等均与

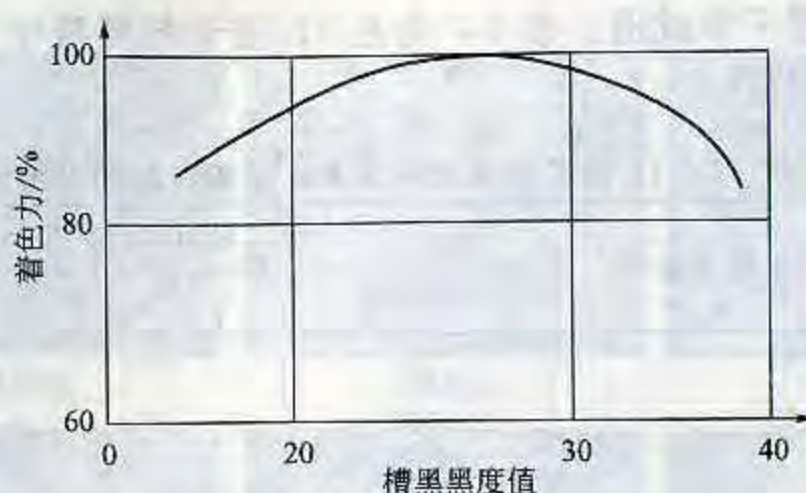


图 6-2 槽黑黑度与着色力的关系

炭黑的吸附能力有关。以槽黑来说，其吸附作用是以氧在表面上存在作为先决条件的。炭黑在静止的大气中，或在真空中加热时，会减少其中挥发物的含量，同样也降低了它对碱和阴离子的吸附作用。一般通过测定炭黑的二苯胍吸附值可以知道炭黑的表面结构及吸附作用的大小。表 6-6 为各种炭黑的二苯胍吸附值。

表 6-6 各种炭黑的二苯胍吸附值

炭 黑 品 种	二苯胍吸 附值/%	炭 黑 品 种	二苯胍吸 附值/%
在真空中加热后的槽黑	8	印刷油墨用槽黑	57
橡胶用槽黑	12	白色的木炭	95
涂料用槽黑	40	特黑(经氧化处理的槽黑)	96

从表 6-6 中可知，凡炭黑表面经氧化处理后，含氧量提高则其二苯胍吸附值也随之提高。

（六）炭黑 pH 值与其吸附能力的关系

炭黑的表面酸性与出现的化学吸附氧等有关，表面酸性要归因于表面氧和所含基团，例如羧基、醌、内酯等，亦由于炭黑表面形成类似化学的二氧化碳（称为 CO_2 的复合物）。在有空气的情况下，炭黑加热时，会引起酸度的增长而使吸附能力提高。

炭黑越黑，则其酸性也较高，pH 值约在 2.5~4.5 之间。低级的炭黑其 pH 值几乎是中性的。因此其吸附能力不甚明显。由于炭黑的吸附能力对涂料的干燥性有特殊影响，常因吸附色漆中的催

干剂而使涂膜干率减退。表 6-7 为在 1L 催干剂溶液中加 80g 槽黑后测定的吸附值。

表 6-7 在 1L 催干剂溶液中加 80g 槽黑测定的吸附值

催干剂溶液中金属含量/%	吸附率/%		
	Pb	Co	Mn
0.01	100	100	100
0.03	100	100	100
0.10	100	95	85
0.25	90	78	66
0.50	82	64	50
1.00	54	48	41

当槽黑的 pH 值为 4 以下时，其酸性越大对催干剂的吸附能力也越大，则对抗干性影响也越明显。炭黑的抗干作用，不是在制漆后立即表现出来的，而是在完全或部分地对催干剂吸附后（贮存期间内），经过某些时间才反映出来。因此，当设计色漆配方时，必须考虑适当增加催干剂用量。

（七）炭黑的吸油量

炭黑的吸油量随着颗粒的大小和吸附能力的提高而增大。目前在炭黑生产中对炭黑进行后处理，就可以得到一种容易分散，而又降低了吸油量的炭黑，这是色漆生产所需的理想品种。因为炭黑的吸油量是一项重要的质量指标，在色漆配方设计时，确定配方 PVC 值以及研磨色浆的颜/基比，均需此数据。在炭黑吸油量值偏高时，会影响其分散性和贮存稳定性。这样的配方设计时须考虑分散助剂的应用等措施。

（八）炭黑结构及聚集体大小的影响

炭黑的另一基本性质是“结构”。炭黑的特征是具有低、中或高结构，此处结构指的是对指定表面积而言的原生聚集体的大小和构型。高结构炭黑由相对高度分枝的原生聚集体组成。图 6-3 列出 3 种 Cabot 公司炉法炭黑的电子显微镜照片。图中所列 3 种炭黑粒子大小大致相同，但具有低、中及高结构。每张显微镜照片下面对

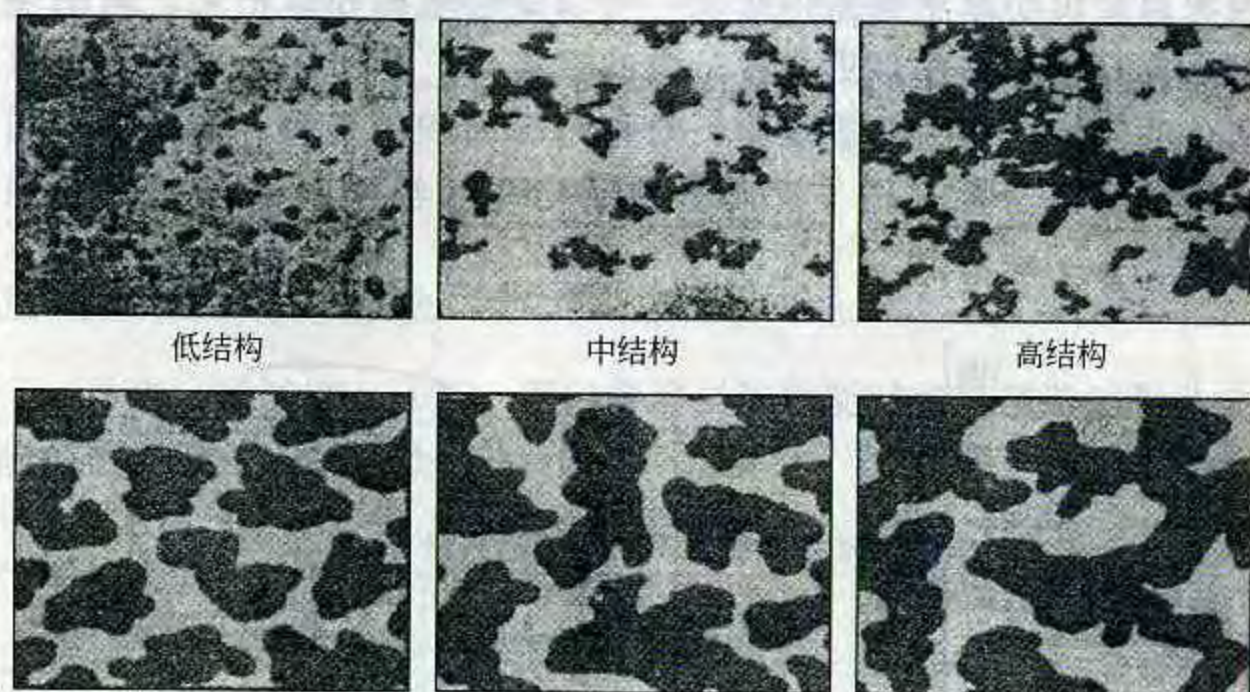


图 6-3 Cabot 公司炉法炭黑的电子显微镜照片

应的图是模拟放大图，以进一步表示结构的差异。表 6-8 列出炭黑结构与性能的关系。

表 6-8 炭黑结构与性能的关系

性 能	低结构炭黑	高结构炭黑
湿润时间	较快	较慢
分散性	较难	较易
光泽	较高	较低
黏度	较低	较高
颜色	较深	较浅
着色力	较高	较低
触变性	较低	较高

高结构炭黑比低结构炭黑会有更多空间，因为其高度分枝的形状阻碍了更紧密的堆积。

吸油率值（即苯二甲酸二丁酯法，ASTM D-2414-70）是填充聚集体之间空间的量度，可以用作判断结构水平的指南。因为对于指定表面面积的炭黑，其结构越高，则吸油率也越高。

炭黑的结构对其在色漆中的性质有决定性的影响。例如低结

构炭黑是由小原生聚集体组成，可以紧密堆积和致密化。高结构炭黑具有较长的而且更高度分散的聚集体，趋于阻止堆积和抗致密化的倾向。作为一般规律，对指定表面积的炭黑，炭黑的结构越高越容易分散。图 6-4 列出高结构与低结构炭黑分散效率的比较。

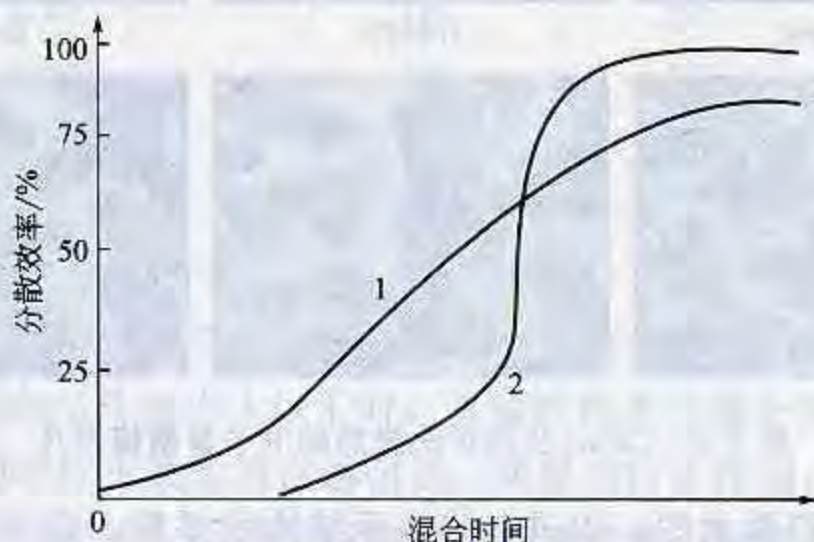


图 6-4 高结构与低结构炭黑分散效率比较

1—低结构炭黑；2—高结构炭黑

（九）炭黑的分散性能

炭黑的分散是色漆所用颜料中最为困难的，这是由于炭黑颗粒的强大的聚合性、高的吸油量所致。炭黑在色漆中有形成不稳定的悬浮质点的倾向，起初分散好的色浆或色漆成品在贮存过程中，又重新恢复聚合使炭黑颗粒凝聚，出现返粗变稠病态。

炭黑如经改善分散性和氧化处理后，使炭黑比表面积增大、多孔而含挥发物（一般其挥发物含量增大到 10% 以上），而未经氧化处理的炭黑其挥发物含量仅为 5% 左右。这样由于炭黑表面挥发物的增加，使炭黑的亲水性变得更大，分散性有一定改善。但挥发物含量过高，亦会影响炭黑的其他性能。例如酸性增大，着色力降低等。在贮存运输过程中，包装要求密封，否则炭黑吸水受潮会对其应用产生不利的影响。表 6-9 列出了各类炭黑的挥发物含量与 pH 值的关系。

表 6-9 炭黑挥发物含量与 pH 值的关系

炭 黑 品 种	挥发物含量/%	pH 值
高分散着色炭黑	7~14	2.6~4.1
橡胶用炭黑	4.5~6.1	3.6~4.6
热分解炭黑	0.4	8.2
乙炔炭黑	0.6	8.2
炉式炭黑	0.7	9.3
高温处理槽黑(1100℃下,2.5h)	0.4	10.0

总之,通过以上分析,可以看出炭黑性能对涂料制造过程及性能的影响状况,详见表 6-10。

表 6-10 炭黑粒径和结构对涂料性能的影响

涂料性能	高比表面积 小粒径	低比表面 积大粒径	涂料性能	高比表面积 小粒径	低比表面 积大粒径
主色黑度	更深,更黑	更浅,更灰	着色力	更高	更低
黏度	更高	更低	导电性	更好	更差
分散性	更难	更易	紫外光吸收	更好	更差
湿润性	更差	更好	制造成本	更高	更低

炭黑颜料特性变化对涂料工艺的影响见表 6-11。

表 6-11 炭黑颜料特性变化对涂料工艺的影响

因 素	影 响 结 果
(1)当炭黑粒子的平均粒径减小,或比表面积增大时	(1)黏度增加。需要更多的树脂和溶剂,自由流动的涂料量减少,需要消耗更多的流平助剂 (2)黑度增加,光的吸收增多,反射光减少,使人感觉更黑 (3)分散性降低。炭黑粒子间的引力增大,需要消耗更多的研磨能量。需要高剪切力使炭黑凝聚体崩裂成较小的颜料或单个的颜料粒子 (4)涂膜光泽降低。涂料中供反射的涂料量减少,树脂量增加
(2)当炭黑结构增加时	(1)黑度降低。粒子间相互凝聚成聚集体,相当粒子较粗的炭黑的效果 (2)涂料黏度增加,自由流动涂料量减少,树脂量随之增加 (3)分散性降低。需要较大的剪切力破坏凝集体 (4)光泽降低。漆料需要增加,表面基料减少
(3)当表面活性和表面酸度增加时	(1)黑度增加 (2)黏度降低 (3)分散性增加 (4)光泽增加 <div> 对大多数树脂而言,炭黑粒子的表面活性和酸度增加时,意味着将表面活性剂与炭黑一同加入到漆料中,降低了液-固界面的表面张力,涂料流平性改善,流平助剂用量减少,能获得平坦光滑的涂膜 </div>

第四节 炭黑在涂料中的应用及用量

一、色素炭黑的特性及适用范围

(一) 国产产品技术指标及适用范围

国产产品技术指标及适用范围见表 6-12。

表 6-12 国产产品技术指标及适用范围

牌号	类别	比表面积 (m^2/g)	灰分 /% \leq	DBP 吸收 值/(mL/g) \leq	pH 值	着色力 /% \leq	适用范围及说明
HD ₂₀₀	HCF	400~600	1	1.8	2~5	105	用于深黑色高级涂料
HD ₁₀₀	HCF	400~600	1	1.6	2~5	115	用于深黑色涂料、塑料及油墨,易分散
特黑 3	HCF	400~600	1	1.6	2~5	115	
特黑 2	HCF	300~600	1	1.5	2~5	110	
特黑 1	HCF	200~600	1	1.2	2~6	120	用于涂料、塑料,蓝相。着色力好,光泽好,低吸油量,易分散
H ₁₁	HCF	200~600	1	1.2	6~9	112	
H ₁₀	HCF	200~600	1	1.1	2~6	120	
H ₉	MCF	200~400	1	1.0	2~6	120	用于涂料、塑料、油墨,蓝相。具有极好的分散相,光泽好,着色力强
H ₇	MCF	150~300	1	0.8	2~6	120	
H ₆	MCF	150~300	1	1.0	6~9	115	
H ₃	MCF	150~300	1	0.8	5~9	115	
H ₄	导电型	200~600	1	1.8	6~9	95	用于导电涂料,电阻率低,用于塑料、油墨等抗静电产品
H ₈	RCF	80~200	1	0.6	2~6	105	良好的分散性,流动性好,吸油量低
H ₃	RCF	80~200	1	1.2	6~9	105	大粒径,分散性好,中等黑度和着色力,广泛用于涂料、塑料
H ₂	RCF	80~200	1	0.8	6~9	110	
H ₁	RCF	80~200	1	1.1	6~9	105	

(二) 德国 Degussa 公司炭黑产品性能及适用范围

德国 Degussa 公司炭黑产品性能及适用范围见表 6-13。

表 6-13 德国 Degussa 公司炭黑产品性能及适用范围

炭黑名称	炭黑等级	黑度 (My 值) ^①	挥发 物 ^② /%	pH 值 ^③	吸油 量 ^④ /(g/ 100g)	BET 表 面积 ^⑤ /(g/m ²)	主要用途
色素炭 黑 FW200	高色素槽黑	286	20	2.5	620	460	用于深黑色 高级涂料
色素炭 黑 FW	高色素槽黑	283	16.5	2.5	650	460	用于高级深 黑涂料、塑料
色素炭 黑 FW2V	高色素槽黑	283	16.5	2.5	650	460	用于高级深 黑涂料、塑料
色素炭 黑 FW1	高色素槽黑	280	5	4.5	920	320	用于高级深 黑涂料、塑料、 纤维等
色素炭 黑 FW18	高色素槽黑	273	5	4.5	840	260	
特黑 6	高色素槽黑	275	18	2.5	510	300	用于深黑涂 料,易分散
特黑 5	中色素槽黑	268	15	3.0	450	240	用于黑色涂 料、塑料
特黑 4	普通色素槽黑	244	14	3.0	280	180	用于涂料、油 墨等
特黑 4A	普通色素槽黑	244	14	3	280	180	用于油墨
色素炭 黑 SI60	高色素槽黑	263	5	4.5	280	150	用于黑色涂 料、塑料
特黑 100	低色素炉黑	217	2.2	3.3	620	30	用于一般黑 色涂料
灯黑 101		209		7.5		20	用于一般黑 色涂料

① 黑度 My 值依据德国标准 DIN 55979 方法,用分光光度计测出 My 的黑度值,此值越大,黑度越高。

② 挥发物依据德国标准 DIN 53552 方法测试,950℃以下。

③ 酸碱度依据德国标准 DIN ISO 787/9 测试。

④ 吸油量依据德国标准 DIN ISO 78715 测试,流动点法测定。

⑤ 表面积利用 BET 的氮气吸收方法测量炭黑的表面积

(三) 美国 Cabot 公司某些典型炭黑品种及特性

美国 Cabot 公司某些典型炭黑品种及特性见表 6-14。

表 6-14 美国 Cabot 公司某些典型炭黑品种及特性

用 途	商品名及等级	特 性
高级颜色喷漆及漆片(乙烯、丙烯或硝化纤维素)	MONARCH/BLACK PEARLS 1300	高黑度颜色、光泽、易分散、稳定性好
汽车或高级颜色磁漆(气干型或热固型)	MONARCH/BLACK PEARIS 1300/1100/900/800	高黑度颜色、良好光泽;稳定性好、低干料吸附
工业维护保养或市售漆,低成本工业用漆	REGAL 660/660R, 400/400R; 500R330/330R, 99 或 REGAL 300/300R315, 300F	系列颜色,稳定性好,分散性好,低成本、中高投量均适用
着色浆及底漆用	REGAL 400/400R TINTACARB 285 ACARB 280 BLACICPEARIS 160 MONARCH 120 ACARB 120	高着色,高投量时低黏度,蓝相,可降低浮色及发花
导电炭黑	YULCAN XC-72/Xc-72R MONARCH/BLACK PEARLS 880/700 YULCAN PF/P	高表面积,高结构及低挥发物含量

二、炭黑与主要树脂的混溶性

炭黑与主要树脂的混溶性见表 6-15。

三、炭黑与常用颜料的配伍禁忌

炭黑与常用颜料的配伍禁忌见表 6-16。

四、色素炭黑的用法与用量

在国外,涂料工业过去多用接触法炭黑,如槽法色素炭黑、滚筒法色素炭黑。因为用这种方法可以生产出粒径很细、挥发分较高的高色素炭黑和中色素炭黑。槽法炭黑由于制造过程中的污染问题,早在多年前已不再生产;滚筒法炭黑只有德国的德固赛公司保留少量生产,因此大量使用的是油炉法色素炭黑。在要求炭黑挥发分较高的场合,则采用经过表面氧化处理的油炉法炭黑。此外为调色也采用一部分灯烟炭黑。在国内也有这样的趋势,除采用滚筒法

表 6-15 炭黑与主要树脂的混溶性

颜色品名	白色	黑色	黄色			红色		蓝色			绿色	其他	
	钛白	炭黑	铬黄	镉黄	铁黄	镉红	铁红	群青	铁蓝	钴蓝	氧化铬绿	铝颜料	铜粉
性能													
耐酸性	●	●	●	×	●	×	●	×	×	●	●	×	×
耐碱性	●	●	×	●	●	●	●	●		●	●	×	×
耐氧化	●	●	△	●	●	●	●	●	●	●	●	△	△
耐还原	●	●	×	●	●	●	●	△	×	●	●	×	×
耐水性	●	●	●	●	●	●	●	●	×	●	●	●	●
耐溶剂	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
耐热性	●	●	△	●	×	●	●	●	●	●	●	●	△
耐光性	●	●	△	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
着色力	●	●	●	●	●	●	●	●	●	×	△	●	△
与树脂的混溶性													
酚醛	●	●	●		●	●	●	●	●	●	●		
氨基	●	●	●	×	●	●	●	●	●	●	●		
醇酸	●	●	●	×	●	●	●	×	×	●	●	×	
聚酯	●	△	●	●	△	●	●	●	●	●		●	
聚氨酯	●	△	×	●	●	●	●	●		●	●	●	
环氧	●	●	●	●	×	●	●		●	●	●		
聚酰胺	●	●	×	●	×	●	●	●	×	●		×	
丙烯酸	●	●	●	×	△	●	●	●	●	●	●	●	△
纤维素	●	●	●	●		●	●	●	×	●	●		
氯乙烯	●	●	●	×	△	●	△	△	×	●			
有机氟	●	●	×	●			△			●	●		
有机硅	●	●	×	×	×	●	●	×	×	●	●		

注：●—稳定，无变化；△—稍有变化，但不明显；×—变化很大，需特别小心。

(或烟雾法) 炭黑外，也开始采用油炉法炭黑。灯烟炭黑由于国内没有生产，故常用粒径较粗的油炉法炭黑来调色。

高色素炭黑特别是经过表面氧化处理的品种，粒径一般在 9~17nm 之间，主要用于对黑度和涂膜光学性能、力学性能和耐候性能要求极高的黑色涂料中，例如黑色轿车磁漆等。中色素炭黑的粒径一般在 18~25nm 之间，常用于对黑度要求不是特高的黑色涂料中，由于其较易分散，制成的涂料一般具有良好的光泽和耐候性。

表 6-16 炭黑与常用颜料的配伍禁忌

1	●	1 二氧化钛(钛白粉)
2	●●	2 锌钡白(立德粉)
3	●●●	3 氧化锌(锌白)
4	●●●●	4 铅白
5	●●●●●	5 锑白
6	●●●●●●	6 炭黑
7	●△△△△△●	7 铁黑
8	△●△△△△△●	8 铅铬黄
9	●△△△△△△●	9 铁黄
10	×△●●×△△△×●	10 镉黄
11	△△△●●△△●●●	11 镉黄
12	●●●●●△△●●●●	12 铁红
13	●●●△△△△●●●●●●	13 钼铬红
14	×△△△△△△△●●●●●●●	14 镉红
15	△●△△△△△●●●△××××	15 铅铬绿
16	△●●●●△●●△△△×××●	16 铬绿
17	●●●●△△△●●●●△△●△	17 铁蓝
18	△●●●●△△△△△△△△△×△●	18 群青
19	×●●●△△△●●△△△△△●●●	19 钴蓝
20	●●●●△△△●●●●●△●△△●	20 喹吖啶酮红
21	△●●●△●△×●△△△●△×××△△△	21 永固红
22	△●△△△△△×△△△△●●×××△△△●●	22 萘醌红
23	△△△△△△△×△△●●△××××△△△△△△	23 永固黄
24	●●●●△△●●×△●△×●×●△△△△●	24 酞菁蓝
25	●●●●△△●△●△△△×××●●△×××●●	25 酞菁绿
26	×××××●●×××××××××●△●△△×●●	26 铅粉
27	×××××●●×××××△×××××●△●●●△●●△	27 云母钛珠光颜料

注：1. ●—能相互混合，既可干拼，也可湿拼，不发生化学反应；△—能混合，但要视颜料表面处理情况而定，能干拼，湿拼时可能发生不良反应；×—不能混合，既不能干拼也不能湿拼。否则会发生褪色、颜色迁移、色相互补使亮度降低或有危险。

2. 本表所列颜料为最常用的几种涂料着色用颜料。

3. 本表中的颜料为常规粒级颜料, 不包括同类的纳米级颜料。

4. 随着颜料改性和表面处理技术的提高, 颜料使用的禁忌范围也将越来越小。实际操作时应以实验结果为准。

普通色素炭黑的粒径一般在 26~37nm 之间,可用于一般黑色涂料。其中粒径>30nm 以及粒径>37nm 的炭黑,通常底色为蓝相,可用于调色。

在黑色涂料中，炭黑用量一般为成膜物质质量的 3%~5%，约占涂料质量的 0.8%~3.7%。由于在涂料中黑色涂料所占比例不多，调色炭黑用量更少。

第五节 涂料用炭黑的分散

一、分散过程

一般涂料用颜料的分散和涂料制造过程见图 6-5。



图 6-5 颜料分散及涂料制造过程示意

在涂料制造过程中通常采用以下工序。

(1) 预混合工序 为主分散过程配制出最佳组成和最佳流动状态的配合物，在此过程中当颜料为炭黑时，炭黑粒子的附聚体表面被漆料完全润湿，较大的附聚体已被破碎。

(2) 主分散工序（研磨分散） 对已被漆料润湿的炭黑附聚体，施加冲击和剪切能使达到涂料要求细度进行分散的工序。最终使炭黑被粉碎到近于聚集体的状态，炭黑从漆料中吸附了树脂成分。

(3) 稀释调整（冲淡）工序 在高浓度膏状物中，添加必要数量的树脂、溶剂和助剂，使达到涂料产品预定黏度和组成的稀释调整工序，控制添加树脂溶液和溶剂的添加量，调节添加量，调节添加顺序、速度、温度及搅拌条件，使稀释后的涂料产品中的颜料不会再凝聚。

二、分散设备

根据不同涂料分散体系的黏度、溶剂的挥发性、生产方式以及最终分散的粒径，可使用如下的分散设备。

(1) 捏合型 如捏合机、行星式混合器等，常用于原料黏度大，产生剪切力也大的硬质糊膏的分散。

(2) 压缩剪切型 如三辊研磨机、双辊研磨机，是在辊筒间隙

中施加较大的压力而产生大剪切应力的分散设备，适用于高黏度（可以达到 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）、高附着力的物料。

(3) 搅拌混合型 如胶体磨、Kady 磨等，依靠高圆周速度（ $300\sim 1200\text{m}/\text{min}$ ）的搅拌器，产生高的剪切速度。

(4) 磨碎剪切型 如砂磨机 and 球磨机等，以球或砂（或称珠）的冲击和剪切应力来分散的设备，球磨机可施加 $10^2\sim 10^5\text{Pa}$ 的剪切应力。砂磨机适用于在有挥发性的低黏度（可以达到 $1\sim 10^5\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）的液体中的分散。

涂料用炭黑有粉状和粒状两种形态，粉状炭黑视比容大，易飞扬污染，但容易在漆料中分散；粒状炭黑视比容小，不易飞扬但难分散。一般选用粉状炭黑，如选用粒状炭黑，则需要采用剪切应力较大的分散设备。

三、分散及分散稳定性机理

一般炭黑在涂料中的分散需经历以下三个过程：①炭黑被漆料润湿，由炭黑-空气界面转为炭黑-漆料界面；②炭黑被分散，炭黑的附聚体被破碎为聚集体；③炭黑粒子的稳定化。炭黑聚集体表面吸附漆料中的树脂和表面活性剂，以保持胶态粒子的准稳定状态。

炭黑的润湿是指漆料浸透了炭黑附聚体间的空隙，炭黑附聚体的大小、空隙率，特别是表面化学性对润湿有很大影响。支配炭黑附聚体分散的因素是剪切速度和剪切应力，体系黏度和附聚体自身特性，在高剪切速度、高剪切应力、高黏度的体系中，炭黑附聚体较易分散，炭黑粒径较大、结构较高时，聚集体和聚集体之间形成附聚体的凝聚力较弱，而较易分散。

炭黑的分散稳定性对涂料来说是一个十分重要的性质，如果分散不稳定，在涂料贮存过程中，炭黑聚集体重新凝聚为附聚体，即所谓“返粗”现象，不仅会使涂膜黑度发生变化，也会使涂膜的其他性能降低。

颜料和炭黑分散性保持机理主要有以下两点：①静电的排斥力使分散稳定化。炭黑表面吸附分散剂后，粒子表面的电位提高，且带有相同的电荷，因此粒子间的排斥力增加，而使分散稳定；②立

体的保护（包封）作用使分散稳定化。由于树脂和分散剂的吸附后重叠于炭黑粒子表面，使表面的渗透压上升和熵值降低，粒子间排斥力也增大，而使分散稳定。

使涂料分散稳定化最有效的手段是添加分散稳定剂，在水性涂料中常用聚羧酸系钠盐或萘酸钠等阴离子型表面活性剂。非水性涂料则常用硬脂酸铝等金属盐或烷基苯磺酸钙、卵磷脂、脂肪酸的山梨糖酸酯或烷基聚胺等表面活性剂。

炭黑的表面化学性对炭黑在漆料中的分散稳定性有显著影响。经过表面氧化处理的表面，其表面羧基、羟基、酯基和内酯基增多，起到了“内在表面活性剂”的作用，和同样粒径结构未经氧化处理炭黑对比，可以提高分散稳定性，并降低分散剂用量。因此，在涂料用炭黑中，特别是水性涂料用炭黑，多选用经过表面氧化的高挥发分酸性炭黑品种。

第六节 炭黑在涂料中的应用实例

一、炭黑在飞机蒙皮涂料中的应用

配方 1 环氧聚氨酯飞机蒙皮底漆（1）

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
环氧树脂 EGA 液 50%	27.51	滑石粉	7.43
硝基漆片 EGA 液 20%	1.21	氧化铁红	16.30
丙烯酸树脂 EGA 液 10%	0.25	EGA(乙二醇乙醚醋酸酯)	13.76
膨润土悬浮液 10%	4.80	B 组分	配比/质量份
炭黑	14.65	Desmodur N 75	14.03

配方 2 环氧聚氨酯飞机蒙皮底漆（2）

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
环氧树脂 EGA 液 50%	27.38	滑石粉	6.46
硝基漆片 EGA 液 20%	1.20	氧化铁红	16.22
丙烯酸树脂 EGA 液 10%	0.5	EGA(乙二醇乙醚醋酸酯)	13.69
膨润土悬浮液 10%	4.83	B 组分	配比/质量份
磷酸锌	3.07	Desmodur N 75	19.96
炭黑	12.94		

配方 3 羟基有机硅聚氨酯飞机蒙皮面漆

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
羟基有机硅树脂 65%	61.5	二丁基二月桂酸锡二甲苯液 5%	0.65
钛白粉 R-820	30.1	B 组分	配比/质量份
钛菁蓝浆	0.28	HDI 缩二脲 50%	30
炭黑浆	0.16	TDI-TMP 加成物 50%	20

二、炭黑在汽车涂料中的应用

(一) 炭黑在汽车底漆中的应用

配方 4 黑色酚醛树脂阳极电泳漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
水溶性桐油酚醛树脂液(65%)	100	乙醇胺	8.86
炭黑	3.1	去离子水	500
白炭黑(SiO ₂)	6.2		

配方 5 深色环氧酯阳极电泳漆配方

组 分	配比/kg	
	特黑	灰色
601 环氧酯漆料(60%)	58.0	46.0
炭黑	1.8	0.50
钛白粉		21.0
乙醇胺	2.4	1.90
去离子水	37.8	30.60

配方 6 丙烯酸氨基阳极电泳漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
含羟基丙烯酸树脂(62%, AV:50)	100	三乙胺	3.20
炭黑	4.50	3,5-二甲基吡啶	3.50
水溶性丁基化三聚氰胺树脂 G-821(60%)	44.60	去离子水	45.90

配方 7 灰色聚丁二烯阳极电泳漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
马来酸酐改性聚丁二烯 (80%)	55.15	硅酸铝(P170)	2.43
炭黑(Printex U)	0.007	三乙胺	1.85
钛白粉(R900)	5.00	去离子水	35.5

配方 8 黑色阴极电泳漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
氨基化双酚 A 型环氧树脂 溶液(66%)	117.70	二月桂酸二丁基锡	0.60
乙二醇-Cardura E10 (116:500)加成物	23.10	辛酸铅	6.40
钛白粉	123.00	Cardura E10-偏苯三酸酐 (1248:460)加成物	12.60
炭黑	2.50	己内酰封闭的 DesmodurL	33.0
		HCOOH(50%)	12.00

注：槽液配制——用去离子水直接稀释至槽液固含量为 20%±2% 使用。

配方 9 黑色阴极电泳漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
氨基化双酚 A 型环氧树脂 溶液(66%)	101.00	辛酸铅	4.50
乙二醇-Cardura E10 (116:500)加成物	11.60	碱式钡盐	2.50
钛白粉	110.00	乙二醇丁醚封闭的 TMP-TDI (1:3)加成物	39.00
炭黑	2.30	乙二醇丁醚(或 Texanol)	4.80
		HCOOH(50%)	2.80

注：槽液配制——用去离子水直接稀释至槽液固含量为 20%±2% 使用。

配方 10 阴极电泳漆 (PPC 体系) 配方

A 组分	配比/kg	A 组分	配比/kg
氨基化双酚 A 型环氧树脂 溶液(70%)	46.22	化油剂	0.21
聚醚树脂	3.00	消泡剂	0.10
封闭异氰酸酯(80%)	20.30	中和剂	0.07
		去离子水	30.00
B 组分		配比/kg	

	灰色浆	黑色浆
氨基化双酚 A 型环氧树脂溶液(60%)	26.0	25.0
炭黑	0.70	2.50
钛白粉(R900)	30.00	
硅酸铝(ASP200)	10.50	40.20
碱式硅酸铅	2.00	4.00
去离子水	30.80	28.30

注：灰色槽液配比——乳液：灰色浆：去离子水=3.3:1:2.8，质量比；黑色槽液配比——乳液：黑色浆：去离子水=5:1:4，质量比。

(二) 炭黑在汽车中间涂层中的应用

配方 11 醇酸氨基涂料配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
短油度醇酸树脂 (50%)	60.00	沉淀硫酸钡	3.00
丁醇醚化三聚氰胺树脂 (高醚化度)	10.50	膨润土胶	2.00
钛白粉	20.00	BYK-310	0.10
炭黑	0.20	甲醇	1.00
		芳烃油溶剂	3.20

配方 12 聚酯氨基通用涂料配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
聚酯树脂-1 (60%, 高分 子量)	30.63	硫酸钡	3.66
聚酯树脂-2 (60%, 低分 子量)	18.21	轻质炭黑	0.10
钛白粉	25.21	氧化铁红	0.10
丁醇改性三聚氰胺树脂 (60%)	18.30	甲醇	0.90
		丁醇	1.50
		乙二醇丁醚	1.39

配方 13 聚氨酯防石击涂料配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
Desmodur 3175	54.26	钛白粉	8.65
Desmophen 670-80	11.25	101 炭黑	0.50
羟基丙烯酸树脂溶液	1.00	超细硫酸钡	4.24
聚氨酯触变树脂	2.00	二甲苯	5.90
AEROSIL 200	1.00	150# 芳烃溶剂	11.20

配方 14 聚酯氨基、聚氨酯防流挂涂料配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
丁醇改性三聚氰胺树脂 (60%)	31.50	101 炭黑	0.10
Desmodur 3175	12.00	滑石粉	1.00
三胺树脂 (50%)	9.40	ABG	4.00
防流挂树脂 (50%)	10.61	D201	0.60
Bentone 34 膨润土胶 (10%)	0.50	150# 芳烃溶剂	5.81
钛白粉	20.00	乙酸丁酯	2.00
超细硫酸钡	8.76	二乙二醇丁醚	1.50

(三) 炭黑在汽车面漆中的应用

配方 15 象牙白醇酸氨基磁漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
椰子油醇酸树脂 (55%)	58.00	正丁醇改性三聚氰胺树脂 (60%)	15.00

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
钛白粉	19.50	二乙二醇丁醚	2.20
中铬黄	0.40	二甲苯	1.20
氧化铁红	0.11	150# 芳烃溶剂	2.40
轻质炭黑	0.02	异丁醇	0.20
甲醇	1.00		

注：烘烤条件为 $140^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 。

配方 16 酚醛醇酸珠光磁漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
酚醛树脂	32.00	油酸皂	1.00
醇酸树脂	30.00	炭黑	1.00
PVA (1799)	4.00	200 号溶剂汽油	2.00
消泡剂	3.00	颜料	4.00
钴锰环烷酸	3.00	轻质碳酸钙	18.00
碱性碳酸铝珠光素	2.00		

配方 17 热固性丙烯酸氨基本色底色漆配方

组 分	配比/kg	
	特黑	的士红
丙烯酸树脂(60%)	21.10	23.50
Setal 90173(50%)	8.50	7.10
丁醇醚化三聚氰胺树脂(72%)	19.50	18.00
聚乙烯蜡液(6%)	8.50	7.00
CAB-381-0.5	28.00	9.90
BYK-320	0.40	0.20
炭黑	1.80	0.03
大红粉		4.40
钛白粉	0.20	0.60
ABG	2.00	7.00
乙酸丁酯	10.00	22.30

(四) 炭黑在汽车修补面漆中的应用

配方 18 黑色丙烯酸汽车修补磁漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
丙烯酸共聚树脂液(55%)	93.00	炭黑	2.00
三聚氰胺甲醛树脂	5.00	丙烯酸漆稀释剂	适量

配方 19 黑色醇酸汽车修补磁漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
长油度豆油季戊四醇醇酸	81.80	环烷酸锰(2%)	1.00
树脂		环烷酸钴(2%)	2.00
炭黑	3.20	环烷酸铅(10%)	2.00
200 号溶剂汽油	3.00	环烷酸锌(4%)	1.00
二甲苯	4.00	环烷酸钙(2%)	2.00

配方 20 黑色丙烯酸改性醇酸汽车修补漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
丙烯酸改性醇酸树脂液	83.00	炭黑	0.90
(50%固体分)		硅油(1%)	0.30
钛白粉	15.00	干燥剂(3%)	0.80

三、炭黑在船舶涂料中的应用

(一) 炭黑在船底防锈漆中的应用

配方 21 灰色氯化橡胶船底防锈漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
氯化橡胶 R10	19.60	重晶石粉	13.40
氯化石蜡 70	13.00	炭黑	0.20
氯化石蜡 42	6.70	改性氢化蓖麻油	1.80
钛白粉 R 型	13.30	二甲苯	32.00

配方 22 锌黄乙烯系船底防锈漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
乙二醇乙醚乙酸酯	48.54	磷酸三甲酚酯	1.07
甲丁酮	6.93	触变剂(二氧化硅)	2.49
甲苯	7.64	碱性铬酸锌(不溶)	7.80
二甲苯	4.87	硅酸镁	4.87
漆用石脑油	1.40	炭黑(灯黑)	0.19
氯乙烯-乙酸乙烯-烯醇	14.10	硬脂酸铝	0.10
共聚物			

(二) 炭黑在船壳漆中的应用

配方 23 黑色聚氨酯船壳漆配方

A 组分	配比/kg	A 组分	配比/kg
聚酯 181 号(75%)	30.00	消泡剂	0.20
炭黑	1.50	流平剂	0.20

A 组分	配比/kg	A 组分	配比/kg
高沸点流平溶剂	2.70	MPA 溶剂	6.00
分散剂	1.50	乙酸丁酯	14.60
二甲苯	10.00		
B 组分	配比/kg	B 组分	配比/kg
TDI/TMP 加成物(75%)	21.30	乙酸丁酯	12.00

配方 24 酚醛船壳漆配方

组 分	配比/kg	
	黑色	蓝灰
松香改性酚醛树脂漆料	82.0	58.0
炭黑	3.0	1.5
铁黑	2.0	
沉淀硫酸钡	5.0	
钛白粉		7.0
中铬黄		3.5
氧化锌		22.0
200 号溶剂汽油	4.0	4.0
环烷酸锰(2%)	1.0	1.0
环烷酸钴(2%)	1.0	1.0
环烷酸铅(10%)	2.0	2.0

(三) 炭黑在甲板漆中的应用

配方 25 酚醛甲板漆配方

组 分	配比/kg		
	黑色	中灰	草绿
松香改性酚醛树脂漆料	65.0	56.0	56.0
炭黑	3.5	1.0	0.2
沉淀硫酸钡	20.0	10.0	15.0
钛白粉		15.0	
中铬黄			12.0
氧化锌	1.0		
200 号溶剂汽油	6.5	4.0	4.8
环烷酸锰(2%)	1.0	1.0	1.0
环烷酸钴(2%)	1.0	1.0	1.0
环烷酸铅(10%)	2.0	2.0	2.0
铁红			0.7
铁黄			7.0
铁蓝			0.3

配方 26 黑色酚醛耐酸漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
改性酚醛-平性油漆料	55.0	环烷酸锰 (2%)	0.5
炭黑	3.0	环烷酸钴 (2%)	0.5
沉淀硫酸钡	33.0	环烷酸铅 (10%)	2.0
200 号溶剂汽油	6.0		

四、炭黑在铁路车辆涂料中的应用

配方 27 铁路车辆酯胶腻子配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
酯胶清漆 (50% 固体)	25.50	炭黑浆 (1:3)	0.90
滑石粉 (200 目)	22.44	环烷酸锰 (3% Mn)	0.15
重质碳酸钙	71.40	环烷酸钴 (3% Co)	0.15
锌钡白	10.20	环烷酸铅 (10% Pb)	0.54
轻质碳酸钙	11.80	200 号溶剂汽油	7.10

配方 28 铁路车辆酚醛腻子配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
酚醛漆料	12.00	环烷酸锰 (3% Mn)	0.005
氧化锌	5.00	环烷酸铅 (10% Pb)	0.62
滑石粉 (200 目)	7.90	200 号溶剂汽油	3.144
重质碳酸钙	71.00	二甲苯	0.786
炭黑浆 (1:3)	0.10		

配方 29 铁路车辆醇酸腻子配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
亚麻油醇酸树脂 (54% 油度, 50% 固体)	21.80	炭黑浆 (1:6)	0.39
滑石粉 (200 目)	14.30	环烷酸锰 (3% Mn)	0.03
重质碳酸钙	48.30	环烷酸铅 (10% Pb)	0.50
锌钡白	6.50	环烷酸钴 (3% Co)	0.05
轻质碳酸钙	7.60	环烷酸锌 (3% Zn)	0.02
		200 号溶剂汽油	0.60

配方 30 铁路桥梁及车辆有机硅改性醇酸磁漆配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
有机硅改性豆油醇酸漆料 (油度 60%, 硅含量 20%, 固含量 50%)	100.00	环烷酸铅液 (10% Pb)	4.10
炭黑	4.00	环烷酸钴液 (3% Co)	0.27
环烷酸锰液 (3% Mn)	1.00	环烷酸锌液 (3% Zn)	0.92
		环烷酸钙液 (2% Ca)	1.20

五、炭黑在建筑涂料中的应用

配方 31 灰色氯化橡胶外墙建筑涂料配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
氯化橡胶(20mPa·s)	20.00	沉淀硫酸钡	9.00
氯化石蜡(氯含量 54%)	13.30	二甲苯	40.30
金红石型钛白粉	3.50	200 号溶剂汽油	13.40
炭黑	0.50		

配方 32 多彩涂料配方

A 组分 (清漆)	配比/%
-----------	------

松香树脂 (R422)	9.00
硝化棉 (黏度 120s)	13.00
混合溶剂	78.00

B 组分 (色浆)	配比/%
-----------	------

钛白色浆

邻苯二甲酸二丁酯	16.50
蓖麻油	16.50
金红石型钛白粉	67.00

铁红色浆

邻苯二甲酸二丁酯	17.50
蓖麻油	17.50
铁红	55.00
轻质碳酸钙	10.00

铁黄色浆

邻苯二甲酸二丁酯	17.50
蓖麻油	17.50
铁黄	35.00
沉淀硫酸钡	30.00

炭黑色浆

邻苯二甲酸二丁酯	20.00
蓖麻油	20.00
炭黑	15.00
沉淀硫酸钡	45.00

钼铬红色浆

邻苯二甲酸二丁酯	20.00
蓖麻油	20.00
钼铬红	35.00
轻质碳酸钙	25.00

中铬黄色浆

邻苯二甲酸二丁酯	17.50
蓖麻油	17.50
中铬黄	25.00
轻质碳酸钙	40.00

酞菁蓝色浆

邻苯二甲酸二丁酯	17.50
蓖麻油	17.50
酞菁蓝	10.00
沉淀硫酸钡	55.00

酞菁绿色浆

邻苯二甲酸二丁酯	16.50
蓖麻油	16.50
酞菁绿	11.00
沉淀硫酸钡	56.00

紫罗兰（永固紫）色浆

邻苯二甲酸二丁酯	17.50
蓖麻油	17.50
永固紫	9.00
铁红	1.00
沉淀硫酸钡	55.00

C 组分

配比/%

色漆——清漆：色浆	85：15
-----------	-------

D 组分

配比/kg

甲基纤维素	0.50
无水硫酸钠	0.25
正辛醇	0.0017
去离子水	100.00

配方 33 黑色外墙乳胶漆配方

组 分	配比/质量份	组 分	配比/质量份
丙烯酸酯乳液（46.5%）	54.60	炭黑	1.72
三甲基戊二醇单异丁酸酯	1.29	高岭土	8.08
琥珀酸二（苯汞）十二烷酯	0.89	消泡剂	0.10
丙二醇	6.88	氨水（28%）	0.20
分散剂（25%）	0.35	碱可溶增稠剂（22%）	3.70
湿润剂	0.17	水	22.00

配方 34 彩色仿瓷涂料

组 分	配比/质量份	组 分	配比/质量份
聚氨酯树脂(羟基组分)	500	碳酸钙	20
偶联剂	1.1	氧化锌	15
硅油	0.6	纤维素	0.5
硬脂酸锌	1.0	色素炭黑	27.5
立德粉	20	聚氨酯树脂(异氰酸组分)	306
钛白粉	12	稀释剂	适量
滑石粉	15		

六、炭黑在防腐涂料中的应用

配方 35 环氧防腐漆配方

组 分	配比/kg	
	黑色	灰色
6101 环氧树脂	80.0	80.0
二丁酯	6.0	6.0
炭黑	10.0	0.2
钛白粉		20.0
滑石粉	44.0	44.0
沉淀硫酸钡	54.0	44.0
环氧漆稀释剂	6.0	5.8
己二胺固化剂	2.0	2.0

配方 36 双组分环氧防腐漆配方

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
双酚 A 环氧树脂 E-44	560	稳定剂 Tinuvin292	6.5
聚环氧氯丙烷环氧树脂	140	炭黑	20
正丁基缩水甘油醚	100	高岭土	80
消泡剂 EFKA2720	2.5	重晶石	50
抗氧剂 JH-1010	2	滑石粉	30
甲苯	9		
B 组分	配比/质量份	B 组分	配比/质量份
低分子聚酰胺(胺值 400)	80	三(二甲氨基甲基)苯酚	10
环氧丙基烷基醚胺	70	苯甲醇	40

配方 37 双组分环氧防腐漆配方

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
双酚 A 环氧树脂 E-44	236.5	聚环氧氯丙烷环氧树脂	148.5
双酚 A 环氧树脂 E-20	165	烯丙基缩水甘油醚	50

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
苯甲醇	45	炭黑	12
消泡剂 EFKA2720	2.5	高岭土	100
抗氧剂 JH-1010	1.5	重晶石	50
甲苯	7	二氧化钛	120
稳定剂 Tinuvin292	6	碳酸钙	50
分散剂 EFKA5065	6		
B 组分	配比/质量份	B 组分	配比/质量份
低分子聚酰胺 (胺值 400)	120	三 (二甲氨基甲基) 苯酚	8
环氧丙基烷基醚胺	52	苯甲醇	20

配方 38 污水工程钢结构涂料配方

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
含羟基高氯化聚乙烯树脂	60	流平剂	1
钛白粉	17	消泡剂	0.5
炭黑	0.3	260 溶剂	6
云母粉	1	醋酸丁酯	6
沉淀硫酸钡粉	1	乙二醇丁醚	6
超细滑石粉	0.7	B 组分	配比/质量份
分散剂	0.5	TDI 三聚异氰酸酯	30

配方 39 黑色有机硅改性环氧树脂耐热防腐漆配方

组分	配比/质量份	组分	配比/质量份
有机硅改性环氧树脂液, 50%	100	滑石粉	4.0
115# 低分子聚酰胺树脂液, 50%	35.0	炭黑	1.60
		石墨粉	9.00

配方 40 棕色有机硅改性环氧树脂耐热防腐漆配方

组分	配比/质量份	组分	配比/质量份
有机硅改性环氧树脂液, 50%	100	炭黑	1.00
115# 低分子聚酰胺树脂液, 50%	35.0	深镉黄	12.00
		铁红	3.50
滑石粉	2.30	石墨粉	2.30

配方 41 油罐内壁保护涂料配方

组分	配比/质量份	组分	配比/质量份
E ₂₀ 环氧树脂	100	BYK-310	2
二甲基硅油	5	炭黑	40
六溴苯	5	甲苯	80

组分	配比/质量份	组分	配比/质量份
甲醇	80	Fe_2O_3	50
乙酸乙酯	40	CaCO_3	100
膨胀珍珠岩	27		

配方 42 原油罐内壁保护涂料配方

组分	配比/质量份	组分	配比/质量份
四溴双酚 A 型环氧树脂	100	石英粉	75
十溴联苯醚	14	阻燃塑料微珠	30
炭黑	40	甲苯	160
钛白粉	25	正丁醇	10

配方 43 带水带锈防锈涂料配方

组 分	配比/质量份	组 分	配比/质量份
6101 环氧树脂	18	二甲苯	4
煤焦油	7	炭黑	1
磷酸	35	酒石酸	2
亚铁氰化钾	3	乙醇	26
丁醇	4		

七、炭黑在木器家具涂料中的应用

配方 44 黑色聚氨酯磁漆配方

A 组分	配比/质量份	A 组分	配比/质量份
聚酯(181 号,脂肪酸改性 75%溶液)	44.90	MPA 溶剂	9.00
醋酸丁酯	21.90	流平剂 BYK 306	0.30
炭黑(特黑 6 号)	2.30	高沸点流平剂	4.00
分散剂(Disperbyk 1612)	2.30	B 组分	配比/质量份
二甲苯	15.00	TDI/TMP 加成物(75%)	32.00
消泡剂 BTK 141	0.30	醋酸丁酯	18.00

配方 45 中灰色地板涂料配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
氯偏乳液	420	水(其中含磷酸三钠 3kg)	370
聚乙烯醇	10	膨润土	100
OP-10	5	立德粉	120
乙二醇	10	高色素炭黑	1.20
磷酸三丁酯	10		

配方 46 硝基全亚光黑色面漆配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
椰子油醇酸树脂	17.00	硝基漆溶剂 ^①	36.80
二氧化硅(ED-30)	4.00	1/4s 硝化棉	16.00
MW-1135	2.00	50%马来酸树脂液 ^②	20.00
炭黑	2.00	有机硅流平剂(BYK-300)	0.20
邻苯二甲酸二丁酯	2.00		

① 溶剂由醋酸丁酯 30 (质量份, 下同)、醋酸乙酯 20、甲基异丁基酮 2.5、醋酸戊酯 3.5、丁醇 2.0、乙氧基乙醇 1.5、异丁酮 3.5、甲苯 37.0 组成。

② 50%马来酸树脂液由马来酸酐树脂 (MR-900) 50 份、甲苯 50 份组成。

配方 47 聚酯底漆配方

组 分	配比/%	
	黑色	灰色
不饱和聚酯树脂	40.00	40.00
滑石粉	42.00	44.00
苯乙烯	17.00	11.00
钛白粉		4.00
炭黑	0.60	4.60
消泡剂(BYK-500)	0.10	0.01
平滑剂(ND)	0.10	0.04
PE 促进剂		0.05
Aerosil 200	0.20	
防沉剂(气相二氧化硅)		0.30

配方 48 黑色油性调合漆配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
油性树脂	53.57	沉淀硫酸钙	3.17
炭黑	23.80	催干剂	2.78
重质碳酸钙	12.70	200 号溶剂汽油	3.98

配方 49 黑色磁性调合漆配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
调合配料	30.80	聚合梓油	15.00
炭黑	3.20	200 号溶剂汽油	8.00
沉淀硫酸钙	36.00	环烷酸钴溶液	0.40
重质碳酸钙	5.80	油酸锰溶液	0.80

配方 50 黑色酯胶磁漆配方

组 分	配比/质量份	组 分	配比/质量份
酯胶漆料	134.4	200 号溶剂汽油	6.00
炭黑	6.00	环烷酸钴(2%)	1.00
轻质碳酸钙	18.00	环烷酸锰(2%)	1.60
亚-桐聚合油	10.00	环烷酸铅(10%)	5.00

配方 51 黑色钙脂内用磁漆配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
钙脂内用磁漆料	72.50	200 号溶剂汽油	3.00
炭黑	5.70	环烷酸钴(2%)	0.50
轻质碳酸钙	5.00	环烷酸锰(2%)	0.80
沉淀硫酸钡	5.00	环烷酸铅(10%)	2.50
亚-桐聚合油	5.00		

配方 52 黑色酚醛调合漆配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
松香改性酚醛调合漆料	37.00	200 号溶剂汽油	11.00
亚-桐聚合油	12.00	环烷酸钴(2%)	0.50
轻质碳酸钙	5.00	环烷酸锰(2%)	0.50
沉淀硫酸钡	30.00	环烷酸铅(10%)	1.00
炭黑	3.00		

配方 53 酚醛磁漆配方

组分	配比/质量份	
	黑色	灰色
酚醛漆料(56%)	37.00	91.25
硬质炭黑	3.50	
轻质炭黑		1.35
亚-桐聚合油	8.75	8.75
轻质碳酸钙	7.00	3.50
200 号溶剂汽油	9.00	6.00
环烷酸锌(3%)	0.70	0.70
环烷酸钴(2%)	0.51	0.18
环烷酸锰(2%)	0.84	0.84

八、炭黑在地坪涂料中的应用

配方 54 过氯乙烯地面涂料配方

组 分	配比/kg	组 分	配比/kg
过氯乙烯树脂	14.50	氧化铁红	6.00
松香改性酚醛树脂	1.50	炭黑	1.00
邻苯二甲酸二丁酯	3.00	湿润分散剂	适用量
蓖麻油改性醇酸树脂	2.00	消泡剂	适用量
滑石粉	3.00	二甲苯	50.00
重质碳酸钙	3.00	乙酸丁酯	38.00
轻质碳酸钙	2.00	丙酮	12.00
氧化锌	3.00		

配方 55 环氧树脂耐磨地坪涂料配方

A 组分	配比/%	A 组分	配比/%
环氧树脂	45.00	催干剂 DMP-30	1.50
钛白粉	3.00	流平剂	适用量
炭黑	1.70	湿润分散剂	适用量
粉状填料	16.00	混合溶剂 ^①	8.50
粗质填料	38.00	B 组分	配比/kg
消泡剂	0.20	聚酰胺树脂	50.00
有机膨润土	0.80	混合溶剂 ^①	50.00

① 混合溶剂可选用正丁醇：二甲苯=30：70。

九、炭黑在其他涂料中的应用

配方 56 环氧烘干电容器灰漆配方

组 分	配比/%	组 分	配比/%
601 环氧树脂亚油酸酯	67.0	丁醇	1.0
三聚氰胺甲醛树脂	6.0	环烷酸钴(2%)	0.2
炭黑	0.4	环烷酸铅 10%	0.5
钛白粉	20.0	环烷酸锌 4%	0.5
二甲苯	4.4		

配方 57 显像管玻锥外导电涂料配方

组 分	配比/质量份	组 分	配比/质量份
硅溶胶	15	BC-01	10
石墨	25	氨水(分析纯)	0.5
炭黑	2	水	47.2
NNO	0.3		

第一节 化纤行业概况及发展趋势

一、概述

化学纤维是以天然或合成高分子化合物经化学加工制得的纤维，它分为两大类：再生纤维和合成纤维。

1. 再生纤维

再生纤维又名人造纤维，是化学纤维中的一个大类，它是以某些天然的线型高分子化合物或其衍生物为原料，经化学处理和机械加工而制得的一类化学纤维的总称，如黏胶纤维和醋酸纤维等。与合成纤维相比，人造纤维的强度稍低，吸湿性好，容易染色。

2. 合成纤维

合成纤维是以石油、天然气、煤、农产品等为原料，经过一系列化学反应，制成线型高分子化合物后，再经纺丝、后处理等加工工艺制得的一大类化学纤维的总称。合成纤维强度较高，耐磨，防蛀，可制成具有某种特殊性能的纤维，但吸湿性小，染色性能不如人造纤维。合成纤维品种繁多，主要有涤纶（聚酯纤维）、锦纶（聚酰胺 6 纤维、聚酰胺 66 纤维）、腈纶（聚丙烯腈纤维）、丙纶（聚丙烯纤维）等。

合成纤维的性能优异，原料来源丰富，生产不受气候或土壤条件的限制，所以合成纤维工业自 20 世纪 30 年代末、40 年代初诞生以来，得到了迅速的发展和广泛的应用。其产品应用涉及服装、装饰、产业等诸多领域，同时也是发展高科技的重要材料，其中的一些高性能纤维产品，已经成为发展国防、航空、航天等工业不可

缺少的材料。

二、炭黑在化学纤维中的应用情况

1. 炭黑在抗静电、导电纤维中的应用历史及发展趋势

由于合成纤维疏水性高，干燥时，因摩擦而容易积聚静电荷，电压可达 10kV 以上，这就是纤维产品易产生静电的现象。由此给工业生产及人民生活带来了危害，并严重地限制了它的使用范围，许多工业部门明确规定不准穿着化纤工作服：在易燃、易爆气体场所，化纤工作服所引起的静电，具有“活动火柴”的危险；容易带静电的工作服在精密仪器车间、电子计算机房等场所同样不能使用，因为静电场会使仪表受到干扰、集成电路遭到破坏而造成损失。为此，对合成纤维的抗静电及导电性能研究越来越受到人们的重视。

20 世纪 60 年代末期，日本帝人公司最早成功开发了表面涂覆炭黑的有机导电纤维，由此逐步出现了表面镀覆金属的导电纤维。1975 年，美国 DuPont 公司首先利用复合纺丝技术制成含有炭黑导电芯的复合导电纤维“AntronⅢ”，并在地毯制造中得到了成功的应用。此后，世界各大化纤公司纷纷开始研究炭黑复合导电纤维。1977 年，孟山都公司研制成并列型“Utron”炭黑导电纤维。继而，腈纶“SA-7”型炭黑导电纤维（东丽公司）、“Belltron”型锦纶炭黑导电纤维（钟纺公司）、“MeganaⅢ”型炭黑导电纤维（尤尼奇卡公司）、“Kuracaro”型炭黑导电纤维（可乐丽公司）、“KE-9”型导电纤维（东洋纺公司）及“帕米尔Ⅱ”型炭黑导电纤维（东洋纤维公司）相继被研制成功。此后，各大纤维公司积极地将产品推向市场，出现了炭黑复合导电纤维研究及应用的鼎盛时期。但是，通常含炭黑导电纤维的外观均为黑色或深灰色，严重影响了它在各个领域中的应用。因此，20 世纪 80 年代又开始了导电纤维的白色化研究。

炭黑与二氧化硅、二氧化锡、氧化锌和二氧化钛等白色纳米粉体混合可制成白色或浅色炭黑复合粉体，将此粉体与成纤聚合物混合纺丝，或通过吸附法、浸渍法将此粉体覆盖于纤维表面；又或者通过复合纺丝法直接将炭黑包覆于聚合物芯层，就可制成白色或浅

色导电纤维。日本的钟纺、尤尼奇卡、帝人等公司先后推出了自己的白色导电纤维。

我国抗静电、导电纤维的发展较慢。20 世纪 80 年代开始生产金属纤维和碳纤维, 将其与化学纤维混纺, 制得抗静电、导电纤维; 目前, 国内抗静电、导电纤维还主要采用纤维表面涂覆炭黑的方法进行生产, 有些公司及科研院所正在研究、开发炭黑复合型导电纤维, 如江苏纺织研究所研制的三芯型炭黑聚酯复合导电纤维。

此外, 按照截面形状, 抗静电及导电纤维大致可以分为外露型、部分外露型和非外露型。外露型放电迅速、抗静电、导电性能好, 但颜色较深, 导电组分易损耗, 不耐洗涤, 纤维会因放置时间长和高温加工而失去抗静电、导电性能, 纺丝时导电微分对喷丝头有磨耗, 拉伸时易产生毛丝。部分外露型也存在纺丝问题。非外露型虽然色相及纺丝问题得到解决, 但是放电性能差。近几年来, 针对这些问题, 许多公司及研究单位正在研究永久性、新型复合抗静电及导电纤维。如制造特殊的复合纤维, 使导电炭黑以小于 $1.5\mu\text{m}$ 的幅度间隔在纤维表面外露, 利用此法制得的纤维耐久性能、放电性能良好, 且不会产生纺丝问题。

2. 炭黑在纤维染色中的应用

炭黑在纤维原液着色中也有较广泛的应用。通常, 先将炭黑制造成黑色母粒, 然后在纺丝过程中加入, 制造有色纤维, 这就是纤维生产中常用的色母粒染色法, 也是化学纤维原液着色中比较先进的一种方法。此法主要应用于聚酯、聚丙烯纤维的染色工艺。

据估算, 我国合成纤维用黑色母粒所需炭黑每年在 2000t 左右, 此量仅为美国塑料用炭黑的 4% 左右。随着近几年纤维、纺织工业的不断发展, 对炭黑的需求也将会不断增加。

第二节 化纤用炭黑的质量要求

炭黑在纤维中的存在不可避免地对纤维的生产工艺和产品质量造成一定的影响。因此, 有必要全面地了解纤维用炭黑的性能、质

量要求和应用工艺，以确保合成纤维生产工艺流畅，并保证最终产品具有良好的抗静电和导电性能。

按照纤维产品的生产工艺以及最终产品使用性能的要求，主要考虑炭黑的粒径、粒径分布、分散性、颜色强度等性能。如果这些因素考虑不当，不仅影响正常纺丝，而且影响炭黑导电复合纤维的物理机械性能。现将各项指标简单介绍如下。

一、抗静电、导电纤维用炭黑的质量要求

目前，大部分炭黑抗静电、导电纤维是通过熔融纺丝法制备而成，还有一部分则是通过表面后处理制备获得。其中，熔融纺丝工艺对炭黑的质量有较高的要求，可通过以下指标来评价炭黑的性能。

1. 过滤性

在纤维生产过程中，可用过滤材料的使用周期来表征。工业生产中，主要采用两种过滤系统：一是中央过滤系统，这是一种双重过滤系统，带有两个可互换的过滤器，容器内装有金属滤网；二是纺丝组件过滤器，通常是填有金属粉末的组件，安装于喷丝板之前。若炭黑颗粒较大或者粒径分布不均匀，很容易堵塞中央过滤器和纺丝组件过滤器。这样，不仅会增加更换、清洗中央过滤器和纺丝组件过滤器的频率，而且还会增加滤网清洗、换网、人工、停产、废料等生产成本，更重要的是频繁地中断生产会造成产能下降和产品质量波动等。

2. 分散性

炭黑的分散性能是指某种炭黑被色母粒载体树脂润湿并将附聚体打散的难易程度。此性能主要取决于附聚体的强度，即将附聚体打散至单个聚集体所需要的能量。采用合适的偶联剂或特殊的表面处理方法是提高炭黑分散性能的关键。

一种优良的抗静电剂，应该具有良好的分散性。这就要求炭黑粒子能均匀地、高密度地分布在纤维基体中，且炭黑粒子与纤维基体有适宜的相容性和较好的流变匹配性能，这不仅提高了纤维的可纺性，还提高了成品纤维物理机械性能的稳定性。炭黑粒子以不连续的分散相存在于纤维基体中，各粒子间的距离应该尽可能小，以形成纤维内部的导电通路，避免纤维通路中出现高电阻，便于电荷

迅速逸散,从而起到高效抗静电、导电的作用。

3. 粒径及粒径分布

炭黑粒径大小直接影响纤维的可纺性、导电性能以及炭黑的过滤性、分散性等。有研究表明,粒径大于 $20\mu\text{m}$ 的粗大炭黑粒子,将导致纺丝组件压力迅速升高,使得纺丝无法正常进行;粒径在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的较细炭黑粒子,将导致纺丝断头、飘丝等;粒径在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的细小炭黑粒子将导致纤维拉伸过程中产生毛丝。因此,导电炭黑的粒径应小于 $1\mu\text{m}$,且粒径分布必须均匀,尽可能地减少炭黑粒子对纺丝组件、挤出机等设备的磨损。

二、纤维染色用炭黑的技术要求

满足纤维加工的染色用炭黑色母粒必须要黑度高,光泽好,且较易分散,色相发蓝,最重要的是炭黑的纯净度要高,为了保证拉丝的质量,必须经过四层孔径极小的筛网过滤,因此,要求炭黑中的筛余物极少,过滤换网时间要长。

染色用炭黑的技术要求除了上述抗静电、导电纤维对炭黑的技术要求外,还包括以下几个方面。

1. 颜色强度

颜色强度表征了着色纤维对可见光的总吸收能力。主要取决于炭黑的类型、纤维中炭黑的含量、纤维的消光级别、纤维的织造等。

纤维的纤度越高,纤维中炭黑的含量越高,炭黑的颜色强度就越高,纤维越黑,其吸收能力就越高。

2. 蓝色光

通常是指一种视觉感受,而且常常会同颜色强度相混淆。蓝色光就是纤维的底色,即可测定的 CIELAB 色牢度空间 b^* 值。蓝色光主要取决于炭黑的类型、纤维中炭黑的含量、纤维的细度、纤维的消光级别以及纤维的织造。纤维的纤度越低,纤维中炭黑的含量越高,纤维的蓝色光就越好。

3. 色母粒的稀释性能

炭黑色母粒的稀释能力反映了载体树脂释放炭黑颜料并使其在

聚合物体系或纤维中分散的难易程度。稀释能力的下降，会导致炭黑的分散性能下降，进而导致纤维可纺性和着色均匀性的下降。该性能主要取决于：载体树脂的熔点，熔点越低，稀释能力越高；载体树脂分子量或熔体黏度越低，其稀释能力越高；炭黑的含量越低，其稀释能力越高；色母粒的颗粒越小，稀释能力越高。

工业上为了提高色母粒在树脂中的稀释能力，一般均采用低熔点的聚酯类载体树脂、共聚物或 PBT（聚对苯二甲酸丁二醇酯），而不是 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯），但是费用较高。不同炭黑颜料对色母粒的稀释能力可以从比较其色母粒的熔融黏度来估计。当色母粒稀释能力至关重要的时候，正确选择炭黑能够节省大量的配方费用。

第三节 炭黑在化纤中的应用

炭黑在化纤中的应用主要是作为抗静电、导电剂和染料。

一、炭黑在抗静电纤维中的应用

抗静电纤维是指在标准状态下电阻率小于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的纤维或静电荷逸散半衰期小于 60s 的纤维，在纺织加工和其制品的使用过程中能够降低静电电位或使静电电位消失的纤维，有暂时性和永久性两种抗静电纤维。静电产生的原因是因为大分子以共价键结合，不能电离，也不能传递电子，再加上大分子基团极性小、疏水性大、电荷不易逸散，电阻率高达 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ，所以合成纤维易产生静电。抗静电纤维具有体积电阻率小，静电易于消除，加工和安全性能良好等优点，而其物理、化学性能基本上不受影响。主要品种有黏胶、涤纶、锦纶和腈纶等抗静电纤维。

抗静电纤维主要用于对抗静电要求较高的部门或行业，例如，制造防尘服，无菌、无静电工作服，防爆除尘用品，过滤毡，滤尘袋，防电磁波辐射材料，地毯，矿山运输带，汽车内装饰用品等。

抗静电纤维的制造方法有多种，其中，抗静电长期有效且经济的方法是利用熔融纺丝法将炭黑加入到化学纤维中制备成抗静电纤维，制造方法如下。

(1) 共混法 在聚合或纺丝时，将聚合物或其切片与炭黑粉体

混合纺丝，可以制得抗静电纤维。为了提高炭黑的分散性能，一般利用偶联剂对炭黑进行表面处理。常用的偶联剂有硅氧烷类、氨基硅氧烷类、乙二醇。

此法制备的抗静电纤维，抗静电效果相对耐久。这是因为炭黑粒子在纤维截面中以较高的密度存在。沿纤维轴向排列，在纤维内部形成运送或传导电荷的低电阻通路，纤维内部和外层表面都可以使电荷迅速逸散，抗静电效果显著提高。

(2) 添加炭黑抗静电母粒纺丝法 利用乙二醇或其他偶联剂将炭黑进行表面处理，将处理后的炭黑粉体与聚合物载体，如聚酯切片，一起通过双螺杆挤出机挤出造粒，制得炭黑抗静电母粒。再将母粒和纺丝切片混合均匀后，通过熔融纺丝就可制得抗静电纤维。采用此法，可以保证炭黑具有较好的分散性能及较好的导电性能。

(3) 复合纺丝法 这是目前制备抗静电纤维常用的方法。如制成海岛型或芯鞘型复合纤维，其中岛相或芯部为含抗静电剂的聚合物组分，而作为海相或鞘部的基体聚合物对抗静电组分有保护作用，以保持长期的抗静电性能，同时不影响纤维原有的风格和力学性能。

二、炭黑在导电纤维中的应用

导电纤维是指在标准状态下电阻率小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的纤维。高比电阻导电纤维可用于防静电工作服、手套、地毯、窗帘、交通工具内装饰、计算机房工作室、医院等要求屏蔽静电的场所；中等比电阻导电纤维主要用于石油、石化、煤炭、塑胶、橡胶等行业；低比电阻导电纤维主要用于广播、电视台、电子仪器、精密设备等防止电磁波干扰的领域。

导电纤维常常通过将无导电性能的有机纤维和导电组分复合而成。这种方法利用了聚合物的易成型性和柔软性，因而，不仅可以通过不同的复合方法和复合的程度来调节纤维的导电程度，而且还可以通过聚合物内的分子取向程度来调节其导电的各向异性。

(一) 炭黑导电纤维的基本制备方法

1. 表面涂覆法

将炭黑粉末加黏合剂涂覆于纤维表面后固化即可制得导电纤维。这种方法制得的纤维导电性能好，但染色性和耐久性较差，产量低且成本高。

2. 复合纺丝法

采用混炼或混合的方法，将炭黑均匀地分散于基体聚合物中，形成导电组分，然后再与非导电组分（主体聚合物）复合纺丝来制得复合导电纤维。导电组分的基体聚合物有聚酰胺、聚酯、聚乙烯、聚乙二醇等。非导电组分可以是同一种聚合物，也可以选择两种或两种以上的聚合物。

较为典型的炭黑导电纤维产品见表 7-1。

表 7-1 典型炭黑导电纤维产品

生产厂商	商标名称	纤维截面形式	纤维品种	纤维材料	颜色
杜邦	Antron-III		长、短纤	聚己二酰己二胺	灰
ICI	Epitropic		短纤	聚酯	黑
孟山都	Ultron		长、短纤	聚己二酰己二胺	黑
东丽	パレル II		长丝	聚己二酰己二胺	灰
东丽	ルアナ SA-7		短纤	聚丙烯腈	黑
可乐丽	クラカボ		长丝	聚酯	黑
帝人	セルカット		长丝	聚己二酰己二胺	灰
东洋纺	KE-9		短纤	聚丙烯腈	黑
钟纺	ベルトロン B31		长丝	聚酯	黑
钟纺	Belltron 9 R1		长丝	聚己内酰胺	黑
尤尼奇卡	ソガ II		长丝	聚己二酰己二胺	黑

注：纤维截面形式中的黑色部分为炭黑。

(二) 典型导电纤维工艺

以炭黑类(乙炔黑、槽法炭黑、炉黑、热裂解炭黑、软质炭黑等)作为导电成分的炭黑复合导电纤维,在工业化的导电纤维中,是发展较快、产量最大的品种。它所使用的炭黑要求电阻率小,且能很好地分散在基体聚合物(聚酰胺、聚乙烯、聚氧乙烯、脂肪酸聚酯等)中。导电组分中炭黑的含量视基体聚合物及炭黑种类而定,炭黑含量一般在3%~40%之间时,可保证纺丝顺利进行,纤维力学性能也不会大幅下降。非导电组分可采用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯腈等成纤聚合物。由于炭黑的加入,导电纤维外观呈黑色,为了减少黑色外观对应用范围的限制,可设计制造不同复合形态和截面形状的炭黑复合导电纤维。

1. 炭黑型聚酯导电纤维典型工艺

(1) 炭黑导电复合聚酯 PET 纤维

① 制备导电聚合物

PET → 聚乙二醇 → 共聚酯 → 双螺杆混炼机 → 切片 → 真空干燥 → 固相聚合 → 冷却 → 导电聚合物

炭黑 → 双螺杆混炼机

② 复合导电纤维纺丝工艺

导电聚合物 → PET 切片 → 双螺杆复合纺丝机 → 纺丝箱体 → 复合纺丝组件 → 冷却成型 → 上油 → 卷绕 → 拉伸 → 定型 → 检验 → 装箱

用这种方法生产的导电纤维电阻率在 $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。加入炭黑虽然可以制得导电性能优良的化学纤维,但纤维颜色较深,多为黑色、灰色或灰白色,限制了纤维在某些领域的应用。

(2) 炭黑导电复合聚酯 PPT (聚对苯二甲酸丙二醇酯) 纤维 日本专利曾报道了一种高效导电纤维的制造方法,质量配比:导电炭黑母粒 5~8 份, PPT 聚酯粉体 92~95 份。其中,导电母粒配比:偶联剂 CT-928, 1%~6%; 抗氧化剂采用 1010 和 DLTP 复配,两者所占份数相同,各为 0.5%~2%; 分散剂为聚乙烯醇 2000, 5%~20%; 硬脂酸镁, 1%~5%。以上导电母粒

质量配比均为炭黑质量百分比。制备方法：把导电炭黑作为导电组分通过包覆分散处理，使其均匀分散在载体聚酯中，通过高速搅拌混合挤出制成母粒，再用双螺杆进行复合纺丝，纺制成具有特殊功效的导电纤维。此导电粉体在载体聚酯中具有良好的分散性能，因而具有良好的可纺性，提高了纺丝速度，降低了制造成本。

2. 炭黑型聚酰胺抗静电、导电纤维典型工艺

PAREL II 炭黑导电复合锦纶 6 长丝制备工艺如下。在锦纶 6 中加入 30% 的炭黑，得到电阻率约为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ ，熔融黏度约 $102\text{Pa} \cdot \text{s}$ (280°C) 的导电组分 (A)；在锦纶 6 中混入 5% 的消光剂 TiO_2 ，得到熔融黏度为 $60\text{Pa} \cdot \text{s}$ (280°C) 的非导电组分 (B)。然后通过复合纺丝法制得芯层为导电组分 (A)，外层为非导电组分 (B) 的复合导电纤维，并将其在高温 (180°C) 下拉伸。当炭黑占纤维总重的 5% 时，即可得到具有良好导电性能的导电纤维。

3. 炭黑型聚丙烯腈抗静电、导电纤维典型工艺

SA-7 炭黑复合导电腈纶短纤维制备工艺如下。将导电性的油炉气炭黑以 35% 的比率混入聚醚酯接枝聚丙烯腈共聚物的二亚甲基砜溶液，在高速混合装置（均匀流动混合器）中混合，均匀分散，调制成导电组分 (A)。丙烯腈 195.5 份，丙烯酸甲酯 19.5 份，丙烯磺酸钠 2.2 份，水 10.0 份，二亚甲基砜 760 份，偶氮二异丁腈 3.3 份，以上体系进行共聚合反应制备非导电组分丙烯腈系聚合物 (B)。将 (A) 混合分散于 (B) 后，进行湿法纺丝，并进行 5 倍拉伸。(A) 与 (B) 属有一定亲和性的非相容体系，(A) 以岛状存在于 (B) 中，使纤维具有导电性。用此法制得的 SA-7 短纤维，虽然加入炭黑量仅为纤维总量的 7%，但因为炭黑高浓度集中在岛相中，纤维纵向形成导电通路，而使得纤维有充分的导电性。

4. 炭黑导电黏胶短纤维典型工艺

炭黑导电黏胶纤维可采用纺前注射法生产，即在送纺黏胶管路上安装一个动态混合器，将制备好的炭黑导电色浆母液经过柱塞泵按加量要求均匀、稳定地注入动态混合器，黏胶和导电色浆母液在动态

混合器中充分均匀混合后,连续不断地送至纺丝机纺丝。其中,黏胶组成:甲纤(8.7 ± 0.2)%,含碱(5.0 ± 0.1)%,黏度(40 ± 5)s(落球黏度),熟成度(10.0 ± 0.5)mL(10%氯化铵值);黏胶中炭黑加入量占甲纤含量的30%;纺丝酸浴组成:硫酸(110 ± 2)g/L,硫酸锌(13 ± 0.5)g/L,硫酸钠(345 ± 5)g/L,温度(50 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 。在此工艺条件下,可生产出1.67dtex \times 38mm的导电黏胶短纤维。

三、炭黑在纤维着色中的应用

炭黑作为染料在纤维中的应用,可以在纤维加工过程中直接加入炭黑,进行染色。但目前,应用较为广泛的染色方法是色母粒着色。它是化学纤维原液着色中的一种。将染(颜)料制成色母粒后,用无色树脂(素粒或素片)按一定比例与之混合,纺制成有色纤维。由于使用色母粒产品,无粉尘飞扬,且能改善作业环境,而且与其他方法相比,具有色牢度好、色调均匀、色泽鲜艳、色谱齐全、加工成本低、后染均匀等优点,因此,近年来,炭黑色母粒在国内的生产发展非常迅速。

在多种多样、色彩缤纷的色母粒中,黑色母粒尤为人们所青睐。色母粒炭黑广泛用于合成纤维和塑料的着色。在黑色母粒中,通常加有高浓度的炭黑着色剂,这种黑色母粒再与素粒配合,能纺出理想的黑色或灰色长丝。纤维的染色通常要在250~300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行,由于有机染料在此温度下不稳定,因而使用炭黑是最为合适的。对某些需要有高度耐晒、色牢度和热牢度及耐紫外线稳定性的产品,目前主要采用将色母粒混在切片中纺丝或在螺杆挤出机喂料前注入染料的方法。与其他染料相比,炭黑具有良好的耐热性,纤维截面上的颜料粒子分布良好,染色均匀。

色母粒着色因其具有更佳的经济效益和灵活性,而被广泛采用。色母粒着色聚酯、聚丙烯纤维黑色丝也因此得到了较大的发展。炭黑在聚酯熔体色母粒着色中占据重要的位置,在熔体着色聚酯长纤、短纤中,黑色有70%。此外,炭黑在聚酰胺纤维的着色中也有大量的应用。

炭黑除了在纤维常规染色中的应用外,在开发差别化纤维和回

收料的处理方面都有着重要的应用。如中国石化仪征化纤股份有限公司所开发的有色涤纶短纤维及一些黑色细旦涤纶 DT 丝。而炭黑可用于处理回收料，则是将其制成黑色或深色纤维。日本东洋纺公司于 2002 年发明了一项利用炭黑处理回收 PET 瓶材料，熔融纺制成有色纤维的专利：将回收 PET 瓶经磨碎、熔融、过滤、切粒后再与炭黑挤出造粒，得到含炭黑的基础切片，将此基础切片和纯 PET 的混合物在 280℃ 下熔融纺丝（调整各组分的含量使炭黑的含量为 2.0%），并在热辊温度 80℃、热盘温度 120℃ 的条件下拉伸 1.69 倍，最终得到 75d/24f 的纤维。

第四节 化纤用炭黑的主要品牌及应用

目前，世界上生产炭黑的厂家很多，主要有美国的卡博特 (Cabot)、德固赛工程炭 (Degussa Engineered Carbons)、哥伦比亚 (Co-lumbian)、理查德逊 (Richardson) 和大陆炭 (Continetal Carbon)；日本的东海炭业 (Tokai Carbon)、旭炭黑 (Asahi Carbon)、三菱化学 (MitsubishiChem)、昭和卡博特 (Showa Cabot) 和新日化炭 (NipponSteel Carbon) 等。中国的炭黑生产厂家主要有上海卡博特炭黑公司、青岛德固赛炭黑公司、天津海豚炭黑有限公司、茂名永业股份有限公司、青州化工股份有限公司等。但这些厂家主要以橡胶、油墨、涂料、塑料用炭黑为主，纤维用炭黑的生产只占很小一部分。主要纤维用炭黑的生产厂家及产品列举如下。

一、卡博特纤维用炭黑

1. BLACK PEARLS® 4560i (性能见表 7-2)

表 7-2 BLACK PEARLS® 4560i 的性能

性 能	数 值	测试方法
吸碘值/(mg/g)	125	ASTM D-1510
吸油量/(mL/100g)	110	ASTM D-2414
着色强度/%	103	ASTM D-3265
325 筛余物	$<10 \times 10^{-6}$	ASTM D-1514
密度/(kg/m ³)	360	ASTM D-1513

BLACK PEARLS® 4560i 是新型的优质染料，专用于细旦聚

酯纤维的染色,具有良好的过滤性和可纺性能,可大大提高纺丝组件的寿命。专用于耐洗、细旦聚酯纤维的染色。

2. BLACK PEARLS® 5560

BLACK PEARLS® 5560 是新型的优质染料,其性能与 4560i 相似,专用于细旦聚酯纤维的染色,主要提高着色强度和蓝色光。专用于染色要求较高的聚酯细旦纤维。

3. ELFTTEX® 570 (性能见表 7-3)

表 7-3 ELFTTEX® 570 的性能

性 能	数 值	测 试 方 法
吸碘值/(mg/g)	121	ASTM D-1510
吸油量/(mL/100g)	114	ASTM D-2414
着色强度/%	115	ASTM D-3265
325 筛余物	$<50 \times 10^{-6}$	ASTM D-1514
密度/(kg/m ³)	345	ASTM D-1513

可用于聚丙烯等粗短纤维的染色、表面涂覆,具有抗紫外线能力强、着色强度高等性能。

4. PLASBLAK® PE1639 炭黑母粒 (性能见表 7-4)

表 7-4 PLASBLAK® PE1639 炭黑母粒的性能

性 能	数 值	cabote 测试方法
载体树脂	LDPE	CTM E023 CTM E005(ISO1133)
染料	40%	
相容性	LDPE, LLDPE, HDPE, PP, 乙烯共聚物	
密度(23℃)	1140kg/m ³	
熔体指数(21.6kg, 190℃)	57g/10min	

专用于制备聚丙烯等抗紫外粗、短纤维。

二、哥伦比亚纤维用炭黑

哥伦比亚纤维用炭黑性能见表 7-5。

三、德固赛纤维用炭黑

1. 导电炉黑

表 7-5 哥伦比亚纤维用炭黑性能

商品名	平均 粒径 /nm	吸油量 /(mL/100g)		氮比 表面 积 NSA	挥发 度/%	黑色 指数	着色 强度	产地	使用 范围
		球状	粉状						
Copblack 890	18	113	—	140	1.4	155	122	巴西	纤维
Conductex SC Ultra3	20	115	115	205	1.5	146	123	美国	导电
Raven 1220 Ultra (CD-7050)	21	77	—	124	1.0	132	131	美国	纤维 染色
Raven 1190 Ultra	21	57	62	113	1.8	162	125	美国	纤维
RavenP3	24	115	—	115	1.4	137	112	德国	纤维

注：哥伦比亚炭黑主要用于聚酯和聚酰胺纤维的染色。

粒子直径在 18~23nm 之间，在全世界范围内出售此产品。其品牌名为 Printex 和 Hiblack 德固赛炭黑，可用于塑料、纤维的抗静电添加剂。

2. 常规染料炉黑

粒子直径在 25~35nm 之间，主要在欧洲、北美洲和亚洲出售此产品。在欧洲和北美的品牌名为 Printex 德固赛炭黑，在亚洲的品牌名为 Hiblack 德固赛炭黑。可用于纤维染色和抗紫外线防护。

四、国内炭黑厂家及纤维用炭黑性能指标

国内生产纤维用炭黑的厂家较少，主要有中橡集团炭黑工业研究设计院、无锡双诚炭黑厂等，其性能见表 7-6 和表 7-7。

表 7-6 中橡集团炭黑工业研究设计院纤维母粒专用炭黑性能

品种	着色力 /%≥	pH≥	45 μ m 筛 余物≤	加热减 量/%≤	灰分 /%≤	应 用
XW-20	105	7.0	30 $\times 10^{-6}$	1.0	0.1	主要用于细旦、粗旦长、短纤维母粒着色，分散好，过滤性优良，色相蓝
XW-30	80	7.0	50 $\times 10^{-6}$	1.0	0.1	
XW-40	—	7.0	50 $\times 10^{-6}$	1.0	0.1	

表 7-7 纤维用色素炭黑性能

品 种		颗粒直径/nm	着色力 /% \geq	pH \geq	加热减量/% \leq	挥发分 含量 /% \geq	应 用
中橡集团炭黑工业设计院	Q185	16	135	6.0	3.5	4.0	黑度高、着色力强,适用于高档合成纤维
	Q155/Q156	16	123	4.0	3.5	3.0	
	Q158	18	140	3.0	2.0	4.0	较高黑度、着色力强、优良的分散性和流动性,适用于中高档合成纤维
	MCF-2	18	140	7.0	2.0	3.5	
	Q152	18	125	4.0	2.0	3.0	
	Q151	18	125	6.0	2.0	2.0	
	Q211	22	130	6.0	2.0	1.5	黑度中等、着色力高、优良的分散性和流动性,适用于中档合成纤维制品
	Q212	22	130	4.0	2.0	2.5	
	R2021	22	125	4.0	2.0	2.5	
	R86	22	125	4.0	1.5	1.2	
	R3	22	120	8.0	1.5	1.2	
	R1	22	120	8.0	1.5	1.2	黑度一般,优良的分散性和流动性,适用于中低档合成纤维制品
	R5	27	115	8.0	1.5	1.2	
	Q312	27	120	4.0	2.0	2.5	
	Q311	27	115	6.0	2.0	1.5	
	RCF-30	27	115	4.0	2.0	2.5	
无锡双诚炭黑厂 N219		—	115-130	—	2.5	—	结构低、着色强度高、定伸应力低、伸长率高

第一节 炭黑在油墨中的应用

炭黑是一个通称，它是指在一定的条件下，经部分燃烧或热裂解碳氢液体的一种气体而得到的粉末状的黑色颜料。

油墨用的炭黑一般通称 6[#] 色素，在我国的生产厂家有：丹东、沈阳、天津、河南、四川等厂家，随着改革开放的深入，国外的炭黑产品也相继进入我国，例如美国、德国、日本等国家。就其质量而言，由于原材料、生产设备、操作条件、技术力量等原因，所以得到的炭黑的性质也就不同。炭黑的好坏主要表现在颗粒尺寸的大小，其疏松性、网状结构、耐油性以及表面化学性质等方面，也各有差异。

一、油墨的分类及主要成分

印刷油墨可按印刷方式、颜色、连接料性质、墨膜性能等进行分类，对选用炭黑来说，以印刷方式来分类较为适宜。

① 凸版油墨 单张凸版油墨、凸版油墨、凸版胶印油墨、单张纸柔性版油墨等。

② 平版油墨 单张纸胶印油墨、轮转胶印油墨、胶印油墨、金属版油墨、干式平版油墨等。

③ 凹版油墨 单张纸凹版油墨、凹版轮转油墨、凹版胶印墨。

④ 丝网油墨 单张纸丝网版油墨、轮转丝网版油墨和誊写（油印）油墨等。

油墨是由颜料、连接料和助剂经充分搅拌，反复研磨而成的均匀的有色胶黏状流体。

颜料是不溶于水、油和其他介质的，只能分散在胶黏状连接料中，反射特定波长光线的固体粉状物质，它是使油墨显示一定颜色的着色剂，并直接影响着油墨的流变性、干燥性和各种耐抗性性能。

颜料可分为无机颜料、有机颜料（包括颜料性染料），在彩色油墨中多数选颜色鲜艳、着色力强的有机颜料，在非彩色油墨中，则以无机颜料为主。颜料中还包括在油墨中起填充剂作用的体质颜料。

连接料是一种具有一定黏稠度和流变性的胶黏状流体物质，它是颜料的分散介质和成膜剂。除了传统的油脂型油墨采用单一的聚合干性植物油作连接料外，当今的油墨，有的选用高熔点、高黏度的树脂，也有的使用低软化点、中黏度的树脂或干性植物油或动物油。此外在连接剂中还加有有机溶剂，包括烃类、醇类、酮类、酯类和甘油类溶剂等。

助剂是在油墨组成中，为改善或调整其着色力、干燥性以及流变性等所添加的，使油墨能适应印刷工艺条件的各种要求的辅助成分。常用的助剂有流动性调整剂、干燥性调整剂（催干剂和止干剂）、黏度调整剂、稠度调整剂、耐抗性调整剂、防渗色剂、防粘脏剂、分散润湿剂等。

二、炭黑的性质对油墨的影响

1. 炭黑是黑色油墨中的主要颜料

炭黑性质的好坏，直接影响黑墨的质量和印品美观。我们知道：炭黑是烃类不完全燃烧或裂解的产物，其主要成分是碳，用电子显微镜看，可以观察到它是由近似石墨的准晶体构成的，近似于球状的胶体粒子或粒子和粒子熔接在一起的聚集体。在日常我们所看的炭黑粉末，都是由若干聚集体依靠物理力结合或缠结在一起的附集体。为此，炭黑性质的优劣仍是炭黑影响油墨黑度和色相的因素。

2. 黑度的结构

众所周知，要想得到纯粹黑色是困难的，因为事实上所有的黑

色物质都不是绝对黑的。所以说炭黑的颜色不仅与颗粒的大小、色相有关，而且与颗粒的表面结构有直接关系，就是说，炭黑的粒径越小，黑度越高；粒径越大，黑度越低。较小的粒径即等于较高的黑度，并且影响着其他性能，诸如吸油量、分散性等；也就是说，在油墨中加入同等量的炭黑，效果是不一样的，较细粒子的炭黑将使油墨黏度增高，较粗粒子的炭黑将会使油墨无法流动，为此，要想得到适中的炭黑就需要更多的能量给炭黑以充分的分散，直到满意为止。另外，炭黑较小的粒子和较大的粒子相比，显示的色相也有很大的差距。

结构这一术语是指炭黑的原始粒子是多或是少地聚集或熔合成如海绵状的较大的立体结构。结构的测定是以 100g 炭黑吸收的邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的量，以 mL 来表示。DBP 吸收量随着结构的增加而增加。总之，高结构意味着，在相同炭黑加入量产生高黏度；就结构而言，仅在预先特定的黑度要求时是最重要的。于是，在规定要求的黑度下，可选择不同黑度的炭黑。

如上所说，要想选择适中的炭黑，就必须了解炭黑的性能、结构，炭黑的添加量，油墨生产的工艺性，才能提高油墨的技术水准。

炭黑的结构、黏度和分散性之间的关系也同样影响着最终产品的光泽、流动性和色相。高结构槽法炭黑和低结构炉法炭黑，这两种炭黑都有氧化处理的和不氧化处理的。一般而言，经过氧化处理的炭黑能改善其分散性；不经过氧化处理的炭黑，分散性就差得多。但是，低结构炉法炭黑（吸油量为 43~52mL/100g），适用于基料含量特别低、流动性良好和高光的场合。

槽法炭黑的主要优点是在低黏度溶剂系统和水性油墨系统中有优良的分散性及稳定性。

槽法炭黑由于其黑度、分散性和抗絮凝性等，已经被广大油墨厂家所认可。

3. 炭黑的分散

炭黑比任何颜料更需要分散在载体中，而炭黑的分散体应长期保持在稳定的状态。

在油墨中，炭黑的分散程度可有很大的变化，而分散的目的应使炭黑始终处于一种胶态之分布中。此分布程度好坏都会直接影响到色相、黑度、吸油量和遮盖力。

炭黑的分散主要受制于以下三个原因：

- ① 炭黑本身的特性；
- ② 载体或分散介质的类型；
- ③ 所使用的分散设备。

炭黑的分散性与其粒度、表面化学性质以及本身结构相关。干态下的炭黑分子并不以单独粒子存在，而是存在着内聚力，以附聚体存在，即大量聚集体交结在一起。分散时必须将这些附聚体打散，载体必须完全包围这些原始粒子。一般来说，粗粒径炭黑比细粒径炭黑容易分散，但黑度较低。

细粒径炭黑比表面积相对大得多，必须施加更大分散能量来达到彻底的均匀分散。

在某些介质中，炭黑的表面特性对分散的难易度有很大的影响。高含量的表面氧化炭黑，在基料中分散就容易得多；而表面只含有炭的炭黑，相对来说就比较困难。

所有的炭黑表面均有化学吸附的含氧官能团，其含量和炭黑的挥发分有关系。炭黑表面含氧量取决于炭黑的制造过程，接触法炭黑含量高，炉法炭黑含氧低，但经过表面氧化处理后，含氧量会增加（含氧量高的炭黑其水分散体的 pH 值常较低）。

高挥发分含量的炭黑使油墨有较低的黏度和较大的流动性。由于炭黑表面化学吸附的含氧量复合物起着类似于表面活性剂的作用，从而使炭黑表面容易被润湿，使其分散性和分散后的稳定性均大为增加，但接触法炭黑和炉黑表面氧化处理的成本均较高。由于炭黑有相当大的比表面积，因此有吸收大气中水蒸气的倾向，炭黑吸湿性取决于表面积的大小，也受表面化学性的影响。炭黑表面含氧基团愈多 pH 值愈低，炭黑吸湿性就越大。pH 值小

的炭黑使油墨的抗水性变差，干燥性变差，但有利于在水性油墨中分散。

造粒炭黑比粉状炭黑较难分散，但有的炭黑也不同，如：我国中橡化学公司、日本三菱公司、德国德固赛公司等炭黑都较为理想。总之，炭黑的粒径较大，结构较高，表面含氧量高时较易分散，但也受工艺、设备的影响；同样品质的炭黑，分散好时，油墨不仅比较好，筛余物小，而且黑度、着色力、光泽和流动性都会变好，相反就不够理想。

三、油墨的品种不同对炭黑的要求也不同

1. 凸版印刷

墨膜先加到凸起的图像上，然后再传递到纸上。常用凸版墨是质地细腻的黏稠流体。它有相当高的“黏性”，能使一层较厚的墨膜附着在版面然后均匀地转移到纸张上，因此使用的炭黑应有较好的流动性，使油墨在含有 10%~15% 的炭黑时仍有适宜的流动性能。当采用轮转机时，轮转机转速越高，则要求墨的流动性越好。

如要求的油墨有高光泽时，就需要使用低吸油墨的炭黑。

2. 平版胶印

墨膜先将图像传递到橡胶布上，然后再转印到纸上，由于墨膜较薄，故要求油墨有较高的着色力，因此胶印墨中炭黑含量较高（15%~22%），但应有一定的流动性及适宜的浓度。

当油墨需要光泽时，应选用低吸油墨的炭黑。

3. 凹版印刷

要求墨膜能充满凹处，并易传递，因此油墨的黏度应很低，易流动，易传递。另一方面，所印墨膜较厚，油墨中的炭黑含量不应太低（10%~15%），在选择炭黑上仍需要采用低吸油墨的炭黑，要达到高固含、低黏度。

同时，凸版印刷的柔版油墨常用于印刷塑料薄膜、PP 膜、PE 膜、PVC 膜等包装材料，和凹版墨一样都是流动的液态，要求油墨易流动，易干燥，因此仍需要低吸油量的炭黑。

四、油墨用炭黑今后的发展方向

随着改革开放的不断深入,我国的轻工业不断发展,包装印刷不断提高,对油墨的要求也越来越高。即要油墨黑度越来越黑,流动性越来越好,又要适应各种机型。因此,要求油墨生产厂家要选择可变性较大,实质上就是要在保证不同油墨性能和印品质量的基础上选择质量能符合要求、价格又便宜的不同炭黑品种。

① 混气和滚筒法 6# 炭黑 仍然是目前很好的油墨用炭黑,但其成本和售价已较高,故宜用那些对流动性要求较高的油墨品种,采用中、低档炭黑并做到合理使用。

② 中、长流动油炉法炭黑 宜降低 DBP 值 (50~70mL/100g),并改进表面氧化处理工艺,使其 pH 值和挥发分稳定,达到最佳效益。

③ 普通色素炉法 重点开发印报油墨。如何提高油墨性能、降低成本,这也是生产厂家最关心的问题。

④ 低色素炉法炭黑 也是油墨厂家研发的重点,即要根据客户要求,提高油墨质量的档次又能使客户满意,达到生产厂家和客户双赢的目的。

第二节 炭黑在造纸中的应用

纸张是由纤维(通常主要是植物纤维,有时也包括合成纤维、矿物质和化学品)的水悬浮液在细的滤网上脱水成型的柔性纤维交织网状物或片状物的总称。纸张通常按用途分为六大类:印刷用纸及纸板类;书写、制图及复制用纸及纸板类;包装用纸及纸板类;生活及装饰用纸及纸板类;技术用纸及纸板类;加工纸原纸类。纸张主要用于印刷、书写、包装和卫生方面,同时也广泛用于其他用途。

造纸产品的原料除纤维外,通常还使用大量的白色无机颜料。按造纸行业习惯,根据使用方式的不同,与纸浆混合在纸机抄纸时分布于纸张内部的称之为填料;与胶黏剂为主的化学品一起配制成涂料涂饰于纸张表面的称之为颜料。

炭黑用于造纸工业，作为黑色颜料以生产黑色、灰色或深色的纸或硬纸板。

炭黑和其他有机颜料或染料比，其价格相对便宜，耐光性和化学物质性好。而且它的着色性和遮光性好，还可使纸张具有导电性。因此用炭黑着色的纸张，常用于装潢材料、避光包装材料（如感光胶片用包装纸）、各种图册用纸、高压电缆用纸和记录用纸等。

炭黑在造纸工业中的用量仅次于塑料、油墨，它作为着色剂或导电剂可用于制造感光材料的包装纸、建筑用模板纸、导电性记录用纸等，主要用作育果袋纸的黑色染料。

近年来，在水果生长的全过程使用套袋保护，已经成来一种发展趋势，采用套袋育果，能防止农药对果品的污染，减少紫外线、风砂和虫害对果品的影响，可赋予果品外表鲜嫩、美观，内在肉嫩甘脆、水分充足等特点，不仅大大改善了果品的外观和内在的品质，而且可以增加产量，提高果品等级及成活率。影响水果外观色泽的主要因素是紫外线对水果的照射，果袋纸必须具有较好的遮光性能和较强的吸收紫外线的能力。由于炭黑有较高的吸光性，具有紫外线屏蔽作用，使水果色泽鲜艳；同时炭黑具有极好的遮光性和化学稳定性，经日光长期曝晒也不褪色，成纸表面细腻光滑。因此，炭黑被用于各种外纸、内纸、压光纸等果袋纸的着色，在生产果袋纸时，在打浆的同时加入一定量的炭黑。

造纸用炭黑的质量有如下要求：①杂质含量少；②黑度高，色泽均匀；③分散性好；④着色力强；⑤耐候性好；⑥遮盖力强。造纸工业通常使用色素炭黑，产品技术指标见表 8-1。

表 8-1 造纸用炭黑技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
着色力	110	挥发分/%	3.5
黑度	52	加热减量/%	0.5
pH 值	5	杂质	无

造纸用炭黑主要品牌见表 8-2。

表 8-2 造纸用炭黑主要品牌

公 司	牌 号
德固赛(Degussa)	P-45、P-P
卡博特(Cabot)	M570
青州市中远化工有限公司	G-100、T-500L
鹤壁市特种炭黑厂	H300
安阳市勇昌炭黑化工有限公司	H-190、KOC-4
青岛市海大化工有限公司	R-30、C-611、C-311
青岛市华鲁化工有限公司	SJR-30
天津天昊炭黑有限公司	C-611

含白炭黑、炭黑纸制品配方简介如下。

1. 数码相纸

(1) 底涂涂料配方 (质量份)

白炭黑	75	抗氧化剂	2
轻质碳酸钙	25	耐水剂	3
聚乙烯醇	20	消泡剂	1.5
氧化淀粉	10	降黏剂	1.5
羧基丁苯胶乳	12	增白剂	0.5
分散剂	1		

(2) 面涂涂料配方 (质量份)

白炭黑	75	分散剂	1
轻质碳酸钙	15	抗氧化剂	2
塑性颜料	10	剥离剂	3.5
聚乙烯醇	10	消泡剂	1.5
氧化淀粉	25	降黏剂	1.5
羧基丁苯胶乳	20	增白剂	0.5

2. 彩喷纸

面涂涂料配方 (质量份)

白炭黑	100	抗水剂	1.5
羧基丁苯胶乳	30	润滑剂	1
聚乙烯醇	15	增白剂	0.5
大豆蛋白	4		

含炭黑纸产品配方简介如下。

育果袋纸 (质量份)

配方 1

未漂化学浆	100	PAE	8
炭黑	10	分散松香胶	3
石蜡	0.5		

配方 2

漂白针叶木浆	100	CPAM	0.05
炭黑	10	PEO	0.1
PAE	5	滑石粉	10
分散松香胶	2		

用填料，主要用作青果袋的着色剂。近十年来，在水果生长的过程中，人们发现一种现象：采用套袋育果，能防止在果实成熟过程中，因风沙和虫害对果品的损害，同时又能使果实水分充足，色泽鲜艳，而且可以增加产量。提高果实等级。果实色泽鲜艳的主要因素是果皮的细胞对水果的辐射，果皮的细胞对紫外线的透光性和较强的吸收紫外线的能力。而果皮细胞对紫外线的透光性，具有紫外线的屏蔽作用，使水果色泽鲜艳。同时，炭黑具有极好的透光性和化学稳定性，是日光长期照射也不变色，成为表面细腻光润。因此，炭黑被用于各种外衣、内衬、涂料等重要的材料。在造纸工业中，在打浆的同时加入适量的炭黑，

造纸用炭黑的质量有以下要求：①含炭量高，②颗粒细，色泽均匀，③分散性好，④着色力强，⑤耐候性好，⑥无毒无害。造纸工业通常使用色浆来着色，产品技术指标见表 8-1。

项目	指标	单位	备注
含炭量	52	%	最低要求
分散性	5	g/L	最低要求
着色力	5	g/L	最低要求

造纸用炭黑主要品种见表 8-2。

参 考 文 献

- [1] 于清溪. 中国橡胶产业的发展. 橡塑技术与装备, 2007, 33 (1): 11-17.
- [2] 岑兰, 周彦豪, 陈福林. 炭黑改性及其在橡胶中的应用. 特种橡胶制品, 2007, 28 (4): 7-11.
- [3] Ismail H, Ahmad Z, Mohd Ishak Z A. Effects of a Quaternary Ammonium Salt on the Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber Compounds. *Polymer International*, 2001, 50 (5): 612-618.
- [4] Leopoldes J, Barres C, Leblanc J L. Influence of Filler Rubber Interactions on the Viscoelastic Properties of Carbon Black Filled Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91 (5): 577-588.
- [5] 李兰英, 肖英, 尚书勇等. 炭黑氧化改性的方法. 橡胶工业, 2004, 51 (11): 698-701.
- [6] 杨金平, 李永, 耿州等. 炭黑的氯化改性. 橡胶工业, 2000, 47 (4): 202-205.
- [7] 杨金平, 傅政. 氯化炭黑在 EPDM 胶料中的应用. 橡胶工业, 2003, 50 (9): 532-535.
- [8] 梁星宇, 周木英. 橡胶工业手册: 第三分册, 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [9] 李延林, 吴宇方, 翟祥国. 橡胶工业手册: 第五分册, 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [10] 林孔勇, 金晟娟, 梁星宇. 橡胶工业手册: 第六分册, 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [11] 赵光贤, 王迪钧, 魏邦柱. 橡胶工业手册: 第七分册, 修订版. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [12] 张皓瑜, 陈长江, 杨秉新. 炭黑填充橡胶的动态力学表征. 吉林大学自然科学学报, 1995, (3): 89-92.
- [13] Coran A Y, Donnet J B. The Dispersion of Carbon Black in Rubber Part III. The Effect of Dispersion Quality on the Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 1992, 65 (5): 1016-1041.
- [14] 危银涛, 杨挺青, 马六成等. 炭黑填充橡胶复合材料动态力学性能和生热预报. 橡胶工业, 2000, 47 (2): 67-72.
- [15] Chakrit Sirisinha, Nootjaree Prayoonchatphan. Study of Carbon Black Distribution in BR/NBR Blends Based on Damping Properties; Influence of Carbon Black Particle Size, Filler, and Rubber Polarity. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81 (13): 3198-3203.

- [16] 王作龄. 丁基橡胶配方技术. 世界橡胶工业, 1999, 26 (1): 49-59.
- [17] 刘兴衡. 橡胶减震制品的技术现状及进展. 中国橡胶, 2007, 21 (20): 21-24.
- [18] 王如义, 郑元锁. 橡胶阻尼材料研究进展. 橡胶工业, 2003, 30 (2): 88-93.
- [19] Reed T. Carbon Black's Effect on Vibrations Isolation. Rubber World, 1997, 217 (3): 33-38.
- [20] 黄永炎. 导电橡胶的功能和导电炭黑在橡胶制品中的应用. 炭黑工业, 1999, (5): 28-30.
- [21] 李炳炎主编. 炭黑生产与应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [22] 马庆麟. 涂料工业手册. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [23] 张红鸣, 徐捷. 实用着色与配色技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [24] 李东光. 功能性涂料生产与应用. 南京: 江苏科学技术出版社, 2006.
- [25] 王树强. 涂料工艺: 第三分册. 增订本. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [26] 徐峰. 建筑涂料与涂装技术. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [27] 虞兆年. 涂料工艺: 第二分册. 增订本. 北京: 化学工业出版社, 1996.