



现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶补强填充剂

■ 张兆红 游长江 主编

XIANGJIAO BUQIANG
TIANCHONGJI



化学工业出版社



现代橡胶技术
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

橡胶补强填充剂

XIANGJIAO BUQIANG
TIANCHONGJI

■ 张兆红 游长江 主编



化学工业出版社

本书共分七章。第1章阐述了炭黑的生产方法、主要特性、补强机理、混炼工艺、改性方法、配合与用量、实际应用。第2章介绍了气相法与沉淀法白炭黑的结构与应用,以及白炭黑的改性方法。第3~4章主要对蒙脱土、凹凸棒土、陶土的性能特点、填充补强效果及改性方法和应用作了介绍。第5章中概述了轻质碳酸钙、重质碳酸钙、纳米碳酸钙、活性碳酸钙的特点和应用。第6章介绍了各种纤维的特点及其应用。第7章阐述了粉煤灰、有机树脂补强剂、木质素、钛白粉、叶蜡石、海泡石、滑石粉、硫酸钡、立德粉的性能特点,以及对橡胶的补强填充作用和具体应用实例。

本书供从事橡胶制品科研、设计、生产、应用、管理等方面人员使用,也可供高等院校、高职院校、中专学校有关专业的教师、学生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶补强填充剂/张兆红,游长江主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 1

(现代橡胶技术丛书)

ISBN 978-7-122-16206-9

I. 橡… II. ①张…②游… III. ①橡胶助剂-补强剂-填充剂 IV. ①TQ330.38

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第311956号

责任编辑:赵卫娟

文字编辑:林丹

责任校对:宋玮

装帧设计:韩飞

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:三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张14 字数277千字 2013年6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: 48.00 元

版权所有 违者必究

《现代橡胶技术丛书》编委会

主 编：游长江

副主编：刘安华 朱信明

编 委（按姓氏笔画排序）：

马 翔	王 进	王志坤	王国志	王凌云
王雪飞	王慧敏	邓 峰	邓名煊	古年年
石小华	关安展	刘安华	刘秀玲	朱泓锁
朱信明	许志定	邢立华	何孟群	吴丽娟
宋帅帅	张 通	张 博	张 锐	张 馨
张小萍	张兆红	张安强	张秋扬	李 惠
李晓光	杨 昭	杨 超	杨 慧	迟 霞
邱志文	陈绍军	周春民	林达文	侯亚合
姚 亮	胡宇新	赵 军	钟燕辉	唐凤满
涂华锦	莫晓滨	庾光忠	黄 捷	黄自华
黄良平	彭立群	游长江	游海琦	蔡 辉

前 言

补强填充剂是橡胶工业的主要原料之一。它能赋予橡胶磁性、导电性、阻燃性等许多宝贵的性能，也能大幅度提高橡胶的力学性能，改善橡胶制品的使用性能，延长其使用寿命，并能改善橡胶的加工性能，降低生产成本。

补强能使橡胶的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力、耐磨耗等性能获得明显提高。用于橡胶工业的补强剂主要是炭黑、白炭黑、硅酸盐、碳酸盐、金属氧化物和某些有机物，种类繁多，性能多样，其基本性质对补强效果影响较大。

填充可起到增大体积、降低成本，改善橡胶加工性能的作用。用于橡胶工业的填充剂主要是无机填料，如陶土、碳酸钙、滑石粉、凹凸棒土以及金属氧化物和氢氧化物等。近年来，纳米技术、表面处理技术、活化改性技术使无机填料在橡胶工业的应用更加广泛，以满足日益发展的高新技术橡胶制品的性能要求。

补强填充剂的性质对于橡胶加工性能和成品性能具有决定性的影响。为了更好地应用橡胶补强填充剂，必须了解和掌握有关补强填充剂的知识。

本书第1章、第4章由张兆红编写；第2~3章由邢立华编写；第5~7章由姚亮编写。全书由游长江审定。

本书在编写过程中参阅了大量的技术资料，并得到华南理工大学、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等很多单位及其专家、教授、工程技术人员的大力支持和帮助。由于参加编写的单位和个人很多，在此不一一列举，仅向参加编写的有关单位和个人表示衷心的感谢。

尽管全书经过认真校订，但由于编写人员多、资料来源与编者水平的局限，难免有疏漏之处，敬请读者指正。

编 者

2012年12月

目 录

第 1 章 炭黑	1
1.1 炭黑的分类和命名	1
1.1.1 炭黑的分类	1
1.1.2 炭黑的命名	2
1.2 炭黑的主要特性	5
1.2.1 炭黑的比表面积	5
1.2.2 结构程度	8
1.2.3 表面化学性质	9
1.2.4 炭黑粒径及分布	11
1.2.5 炭黑的物理性质	14
1.3 炭黑的补强	16
1.3.1 炭黑的补强现象	16
1.3.2 炭黑的补强机理	27
1.4 炭黑在橡胶中的分散	32
1.4.1 炭黑分散度对胶料性能的影响	32
1.4.2 炭黑在共混胶中的分布	33
1.4.3 炭黑分散度的影响因素	35
1.4.4 炭黑分散度的检查	38
1.5 炭黑的选用与用量	41
1.5.1 炭黑的选用	42
1.5.2 炭黑的用量	43
1.6 炭黑的改性	46
1.6.1 炭黑改性的方法	46
1.6.2 改性炭黑在橡胶中的应用	50
1.7 炭黑的应用	52
1.7.1 炭黑在轮胎中的应用	52
1.7.2 炭黑在非轮胎橡胶制品中的应用	58
参考文献	68
第 2 章 白炭黑	70
2.1 白炭黑的生产方法	70

2.1.1	气相法	71
2.1.2	沉淀法	71
2.1.3	离解法	72
2.2	白炭黑的结构与表面性质	74
2.2.1	白炭黑的结构与化学组成	74
2.2.2	白炭黑的表面性质及热行为	75
2.3	白炭黑的性质对橡胶加工性能和硫化胶性能的影响	77
2.3.1	对橡胶加工性能的影响	77
2.3.2	对硫化胶性能的影响	79
2.4	白炭黑的改性	79
2.4.1	改性剂	80
2.4.2	改性方法	81
2.4.3	改性工艺	87
2.5	白炭黑的应用	88
2.5.1	在硅橡胶中的应用	88
2.5.2	在轮胎中的应用	90
2.5.3	在其他方面的应用	90
第3章	黏土	92
3.1	蒙脱土	92
3.1.1	蒙脱土的主要成分和晶体结构	93
3.1.2	蒙脱土的基本性质	94
3.1.3	蒙脱土的改性	97
3.1.4	蒙脱土对橡胶的补强作用	99
3.1.5	蒙脱土对橡胶性能的影响	100
3.2	凹凸棒土	101
3.2.1	凹凸棒土的化学组成	102
3.2.2	凹凸棒土的结构	102
3.2.3	凹凸棒土的性质	104
3.2.4	凹凸棒土的提纯和改性	108
3.2.5	凹凸棒土填充补强作用	112
	参考文献	114
第4章	陶土	116
4.1	陶土的基本性质与结构	116
4.1.1	陶土的微观结构	116
4.1.2	陶土的粒径	117
4.1.3	陶土的表面性质	118

4.2	陶土的补强作用	119
4.2.1	陶土结构对补强性能的影响	119
4.2.2	陶土粒径对补强性能的影响	120
4.2.3	陶土表面改性对补强性能的影响	120
4.2.4	陶土的配合特性	121
第5章	碳酸钙	123
5.1	简述	123
5.1.1	碳酸钙的性质	123
5.1.2	碳酸钙的分类	124
5.1.3	碳酸钙的应用	126
5.2	轻质碳酸钙	132
5.2.1	简述	132
5.2.2	轻质碳酸钙的制备	132
5.2.3	轻质碳酸钙的基本性能	132
5.2.4	轻质碳酸钙的补强填充作用	133
5.2.5	轻质碳酸钙的配方实例	133
5.3	重质碳酸钙	136
5.3.1	简述	136
5.3.2	重质碳酸钙的制备	137
5.3.3	重质碳酸钙的分类	137
5.3.4	重质碳酸钙的基本性能	137
5.3.5	重质碳酸钙的补强填充作用	138
5.3.6	重质碳酸钙的配方实例	138
5.4	纳米碳酸钙	140
5.4.1	纳米碳酸钙的基本性能	140
5.4.2	纳米碳酸钙的制备	141
5.4.3	纳米碳酸钙的分类	142
5.4.4	纳米碳酸钙的补强填充作用	142
5.5	活性碳酸钙	144
5.5.1	简述	144
5.5.2	活性碳酸钙的分类	145
5.5.3	活性碳酸钙的性质	145
5.5.4	表面改性剂	146
5.5.5	活性碳酸钙的生产方法	147
5.5.6	活化工艺对碳酸钙产品性能的影响	149
5.5.7	活性碳酸钙的配方实例	150

参考文献.....	153
第 6 章 纤维	154
6.1 概述	154
6.1.1 纤维的分类	154
6.1.2 纤维的主要性能参数	155
6.1.3 纤维的用途	156
6.2 天然纤维	158
6.2.1 天然纤维的种类	158
6.2.2 天然纤维的性能特点	160
6.2.3 天然纤维的应用	160
6.3 合成纤维	161
6.3.1 合成纤维的种类	161
6.3.2 合成纤维的性能特点	164
6.3.3 合成纤维的应用	168
参考文献.....	175
第 7 章 其他橡胶补强填充剂	176
7.1 粉煤灰型橡胶补强剂	176
7.1.1 概述	176
7.1.2 粉煤灰的特点	177
7.1.3 粉煤灰在橡胶中的应用	179
7.2 塑料基橡胶补强填充剂	179
7.2.1 酚醛树脂	179
7.2.2 苯乙烯树脂	183
7.3 新型补强填充剂	186
7.3.1 木质素	186
7.3.2 钛白粉	190
7.3.3 叶蜡石	194
7.3.4 海泡石	196
7.3.5 滑石粉	199
7.3.6 硫酸钡	204
7.3.7 立德粉	208
参考文献.....	213

第 1 章 炭 黑

炭黑主要用作橡胶补强剂，是仅次于生胶的第二大橡胶材料。我国是最先制造和应用炭黑的国家。目前全世界炭黑消耗量的 90%~95% 用于橡胶工业，没有炭黑就没有现代橡胶工业，其用量约占生胶用量的一半。炭黑能提高橡胶制品的强度和使用寿命，还能改善橡胶的加工性能，并能赋予橡胶制品一些其他的性能。此外，炭黑作为着色剂、导电剂或抗静电剂以及紫外线屏蔽剂等还可广泛用于塑料、涂料、油墨和干电池等领域。

炭黑由烃类化合物（液态或气态）经不完全燃烧或热裂解制成，主要由碳元素组成，以近似球体的胶体原生粒子及聚集体形式存在，外观呈黑色粉末状。炭黑一般加工（造粒）成直径为 1~2mm 的粒状产品使用。

1.1 炭黑的分类和命名

1.1.1 炭黑的分类

(1) 按制造方法分 炭黑按制造方法可分为不完全燃烧法炭黑和热裂法炭黑两大类。不完全燃烧法炭黑包括接触法炭黑、炉法炭黑和热解法炭黑。不完全燃烧法炭黑产量占炭黑总产量的 97% 以上，而炉法炭黑产量和需求量均占不完全燃烧法炭黑总量的 95% 以上。

接触法炭黑是由烃火焰在没有完成整个燃烧过程之前，与温度较低的冷却面接触，使燃烧过程中断，火焰内部的灼热炭粒冷却并沉积在冷却面而得的产品。接触法炭黑中最典型的是槽法炭黑，它是以天然气为原料，在火房内的空气中燃烧，然后采用在轨道上做往复运动的槽铁将烟气冷却后收集炭黑，并用刮刀刮下炭黑。

炉法炭黑是由烃类在反应炉内燃烧并急冷生成炭黑，再经分离得到。包括炉法炭黑、油炉法炭黑、油气炉法炭黑和灯烟炭黑。

热解法炭黑则是在隔绝空气、无火焰的情况下，原料经高温热解而得。包括热裂法炭黑和乙炔炭黑。

(2) 按使用性能分 炭黑按使用性能可分为超耐磨炉黑、中超耐磨炉黑、高超耐磨炉黑、细粒子炉黑、快压出炉黑、通用炉黑、高定伸炉黑、半补强炉黑、细粒子热裂炭黑、中粒子热裂炭黑、易混槽黑和可混槽黑等。其中炉法炭黑的结构易于调整，根据使用需求可生产出许多粒径相同而结构不同的衍生品种，如高结构超

耐磨炉黑、低结构超耐磨炉黑、高结构中超耐磨炉黑、低结构高超耐磨炉黑、代槽炉黑或低结构高耐磨、慢硫化炉黑等。以上这些是普通（老）工艺炭黑品种的命名。改良（新）工艺炭黑出现后，又有如下命名：新工艺高结构超耐磨炉黑、新工艺高结构中超耐磨炉黑等。对于其填充的胶料硬度较高、拉伸性能和耐磨性能较好的称为硬质炭黑，其填充的胶料硬度和生热较低、弹性较好的称为软质炭黑。

(3) 按炭黑在胶料中的污染性分 炭黑按其污染性可分为非污染低定伸半补强炉黑、非污染中粒子热裂炭黑等。

1.1.2 炭黑的命名

橡胶用炭黑原来是按粒径大小来分类，但是后来改为按氮表面积分类。命名时把炭黑颜料的硫化速率和结构等因素也考虑进去，由4个系统构成。第一个英文字母代表胶料的硫化速度，以N代表正常（normal）硫化速率，S代表缓慢（slow）硫化速率。后面3个为阿拉伯数字。第一个数字代表炭黑氮表面积范围，第二和第三个数字则反映不同的结构程度。

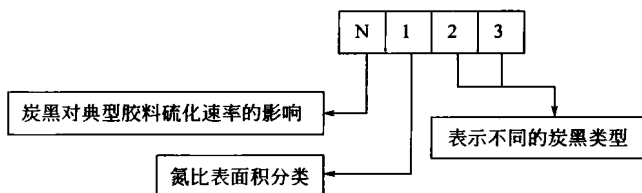


表 1-1 橡胶用炭黑分类

位置	意义	
第1个字母	N 表示正常的硫化速率(炉法炭黑和热裂法炭黑) S 表示较慢的硫化速率(槽法炭黑, 较慢硫化速率的改性炉法炭黑)	
第1个阿拉伯数字	分类	氮吸附表面积/(m ² /g)
	0	>150
	1	121~150
	2	100~120
	3	70~99
	4	50~69
	5	40~49
	6	33~39
	7	21~32
	8	11~20
9	0~10	

常见炭黑分如下系列：N100 系列炭黑；N200、S200 系列炭黑；N300、S300 系列炭黑；N500 系列炭黑；N600 系列炭黑；N700 系列炭黑；N800 系列炭黑；N900 系列炭黑；混气炭黑；天然气半补强炭黑；喷雾炭黑。

橡胶用炭黑的技术指标见表 1-2。

表 1-2 橡胶用炭黑的技术指标

品种名称	吸碘值 (g/kg)	吸油值 (10^{-5} m ³ /kg)	压缩样吸油值 (10^{-5} m ³ /kg)	着色强度 /%	CTAB 吸附比表面积 (10^3 m ² /kg)	外表面积 (10^3 m ² /kg)	总表面积 (10^3 m ² /kg)	加热减量 /%	300%定伸应力 /MPa	倾注密度 (kg/m ³)
N110	145±8	113±6	91~103	115~131	112~128	107~123	120~134	≤3.0	-3.1±1.5	345±40
N115	160±8	113±6	91~103	115~131	121~137	116~132	129~145	≤3.0	-3.0±1.5	345±40
N120	123±7	114±6	93~105	121~137	110~126	106~120	119~133	≤3.0	-0.3±1.5	345±40
N121	121±7	132±7	105~117	111~127	111~127	107~121	115~129	≤3.0	0.0±1.5	320±40
N125	117±7	104±6	83~95	117~133	118~134	113~129	115~129	≤3.0	-2.5±1.5	370±40
N134	142±8	127±7	97~109	123~139	134~150	128~146	135~151	≤3.0	-1.4±1.5	320±40
N135	151±8	135±8	110~124	111~127	119~135	—	133~149	≤3.0	-0.3±1.5	320±40
S212	—	85±6	76~88	107~123	103~119	100~114	113~127	≤3.0	-6.3±1.5	415±40
N219	118±7	78±6	69~81	115~131	100~114	—	109~123	≤2.5	-3.5±1.5	440±40
N220	121±7	114±6	92~104	108~124	103~117	99~113	107~121	≤2.5	-1.9±1.5	355±40
N231	121±7	92±6	80~92	112~128	104~118	100~114	104~118	≤2.5	-4.5±1.5	400±40
N234	120±7	125±7	96~108	115~131	109~125	105~119	112~126	≤2.5	0.0±1.5	320±40
N293	145±8	100±6	82~94	112~128	109~123	104~118	115~129	≤2.5	-5.1±1.5	380±40
N299	108±6	124±7	98~110	105~121	94~108	90~104	97~111	≤2.5	0.8±1.5	335±40
S315	—	79±6	71~83	109~125	84~96	80~92	83~95	≤2.5	-6.3±1.5	425±40
N326	82±6	72±67	62~74	103~119	74~86	70~82	72~84	≤2.0	-3.5±1.5	455±40
N330	82±6	102±7	82~94	96~112	73~85	69~81	72~84	≤2.0	-0.5±1.5	380±40
N335	92±6	110±7	88~100	102~118	83~95	79~91	79~91	≤2.0	0.3±1.5	345±40
N339	90±6	120±7	93~105	103~119	86~98	82~94	85~97	≤2.0	1.0±1.5	345±40
N343	92±6	130±7	98~110	104~120	90~102	85~99	89~103	≤2.0	1.5±1.5	320±40
N347	90±6	124±7	93~105	97~113	81~93	77~89	79~91	≤2.0	0.6±1.5	335±40
N351	68±6	120±7	89~101	93~107	68~80	64~76	65~77	≤2.0	1.2±1.5	345±40
N356	92±6	154±8	1026~118	98~114	85~97	81~93	85~97	≤2.0	1.5±1.5	—

续表

品种名称	吸碘值 (g/kg)	吸油值 (10^{-5} m ³ /kg)	压缩样吸油值 (10^{-5} m ³ /kg)	着色强度 /%	CTAB 吸附比表面积 (10^3 m ² /kg)	外表面积 (10^3 m ² /kg)	总表面积 (10^3 m ² /kg)	加热减量 /%	300%定伸应力 /MPa	倾注密度 (kg/m ³)
N358	84±6	150±8	102~114	91~105	76~88	72~84	74~86	≤2.0	2.4±1.5	305±40
N375	90±6	114±6	90~102	107~121	89~101	85~97	86~100	≤2.0	0.5±1.5	345±40
N539	43±5	111±6	76~86	—	35~47	33~43	34~44	≤1.5	-1.2±1.5	385±40
N550	43±5	121±7	80~90	—	36~48	34~44	35~45	≤1.5	-0.5±1.5	360±40
N582	100±6	180±8	108~120	61~73	70~82	—	74~86	≤1.5	-1.7±1.5	—
N630	36±5	78±5	57~67	—	29~41	27~37	27~37	≤1.5	-4.3±1.5	500±40
N642	36±5	64±5	57~67	—	28~40	—	34~44	≤1.5	-5.3±1.5	—
N650	36±5	122±7	79~89	—	32~44	30~40	31~41	≤1.5	-0.6±1.5	370±40
N660	36±5	90±5	69~79	—	31~43	29~39	30~40	≤1.5	-2.2±1.5	340±40
N683	35±5	133±7	80~90	—	31~43	29~39	31~41	≤1.5	-0.3±1.5	355±40
N754	24±5	58±5	52~62	—	21~33	19~29	20~30	≤1.5	-6.5±1.5	—
N762	27±5	65±5	54~64	—	25~37	23~33	24~34	≤1.5	-4.5±1.5	515±40
N765	31±5	115±7	76~86	—	29~41	27~37	29~39	≤1.5	-0.2±1.5	370±40
N772	30±5	65±5	54~64	—	27~39	25~35	27~37	≤1.5	-4.6±1.5	520±40
N774	29±5	72±5	58~68	—	26~38	24~34	25~35	≤1.5	-3.7±1.5	490±40
N787	30±5	80±5	65~75	—	29~41	27~37	27~37	≤1.5	-4.1±1.5	640±40
N907	—	34±5	—	—	7~17	5~13	5~13	≤1.0	-9.3±1.5	640±40
N908	—	34±5	—	—	7~17	5~13	5~13	≤1.0	-10.1±1.5	355±40
N990	—	43±5	32~42	—	6~16	4~12	4~12	≤1.0	-8.5±1.5	640±40
N991	—	35±5	32~42	—	6~16	4~12	4~12	≤1.0	-10.1±1.5	355±40
天然气半补强炭黑	14±5	47±6	—	—	—	11~19	11~19	≤1.5	-8.5±1.5	—
喷雾炭黑	15±5	120±7	—	—	—	11~19	1~19	≤2.5	-5.4±1.5	—
混气炭黑	—	100±6	—	—	68~80	—	84~96	≤3.5	-4.0±1.5	—

注：吸油值和压缩样吸油值使用的试剂是邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)。

1.2 炭黑的主要特性

1.2.1 炭黑的比表面积

炭黑的比表面积是指单位质量炭黑粒子表面积的总和。炭黑的表面积包括外表面积（又称光滑表面积）和内表面积（孔隙内表面积），炭黑的总表面积是外表面积和内表面积的总和。炭黑的比表面积与粒径大小成反比，即粒径小的炭黑比表面积大，粒径大的炭黑比表面积小。在橡胶用炭黑中，软质炭黑 N500~N700 和热裂法炭黑 N800~N900 的粒子表面较光滑、无孔，比表面积较小；硬质炭黑 N100~N300 的粒子表面较粗糙、有少量微孔，比表面积较大。

由于生产时空气流量大或/和经氧化后处理，非橡胶用色素炭黑表面存在较多微孔，其比表面积大于相同粒径的橡胶用炭黑，如高色素炉法炭黑的粒径与炭黑 N115 相当，但比表面积却大于炭黑 N115。而高结构超导电炭黑的比表面积一般小于粒径相当的炭黑 N110 和 N220，这是由于在高结构超导电炭黑聚集体中粒子较多，粒子间熔接面积较大，粒子的实际比表面积较小。

炭黑表面粗糙度与炭黑比表面积相关，可用炭黑总比表面积与外比表面积的比值表征。粒子表面光滑、无孔的炭黑，外比表面积等于总比表面积，表面粗糙度为 1；粒子表面粗糙、多孔的炭黑，总比表面积大于外比表面积，表面粗糙度大于 1。

1.2.1.1 炭黑比表面积测定方法

常用的炭黑比表面积测定方法有以下几种。

(1) 电子显微镜法 假定炭黑粒子为球形，采用电子显微镜与自动图像分析仪联机测定炭黑比表面积 (S_A):

$$S_A = \frac{60000}{d_s \rho} \quad (1-1)$$

式中 ρ ——炭黑密度，一般取 1.86g/cm^3 。

(2) 氮吸附法 氮吸附法是以 BET 多分子层吸附理论为基础测定固体微细物质比表面积的方法。由于以液氮（或氦、氩等）为吸附质，测试环境温度极低（ -196°C ），吸附质直径小（氮分子直径为 0.5nm ），吸附质几乎可以进入炭黑粒子表面的所有孔隙，因此该法最大限度地排除了非物理吸附因素对测试结果的影响，测定的炭黑比表面积较准确。特别是随着近代测试仪器的改进，该法的操作步骤不断简化、测试速度不断加快，已成为炭黑比表面积的主要测试方法。

氮吸附法的操作要点是在温度为 -196°C 和比压 (p/p_0) 为 $0.05\sim 0.35$ 的条件下测定 $4\sim 6$ 个 p/p_0 值下的炭黑对吸附质的吸附量。

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_1 \lambda} + \frac{(\lambda - 1)p}{V_1 \lambda p_0} \quad (1-2)$$

式中 p ——平衡压力；

p_0 ——试验温度下吸附质（氮）气体的饱和蒸气压；

V ——平衡压力下炭黑对吸附质气体的吸附量（体积）；

V_1 ——吸附质单分子层饱和吸附量（体积）；

λ ——与吸附热有关的常数。

若以 $\frac{p}{V(p_0-p)}$ 对 p/p_0 作图，得一直线，通过直线的斜率和截距可以求出 V_1 。氮吸附比表面积（ S_N ）由下式计算：

$$S_N = \frac{N_A S_0 V_1}{V_0 m} \quad (1-3)$$

式中 N_A ——阿伏伽德罗常数；

S_0 ——单个吸附质分子吸附截面积（氮分子为 0.162nm^2 ）；

V_0 ——每摩尔吸附质体积（氮为 22.4 ）；

m ——试样质量。

(3) 吸碘值测定法 吸碘值测定法亦称碘吸附法。该法的特点是仪器简单，操作方便，测试速度快，是目前常用的橡胶用炭黑比表面积测试方法，也是控制炉法炭黑生产质量的主要检测方法之一。吸碘值测定在碘和碘化钾溶液中进行，吸附质为碘。炭黑对碘的吸附主要为物理吸附，把一定数量的炭黑同一定浓度、一定体积的碘-碘化钾溶液一起振荡混合，完成吸附平衡，然后离心沉降，取上层清液用硫代硫酸钠标准液标定，测定其碘的浓度，由液相中碘的减量求出 1kg 炭黑所吸附碘的克数，即为吸碘值。吸碘值可以有效地表征炭黑的比表面积。吸碘值高，表示比表面积大，炭黑粒子不饱和程度高，表面活性大，补强性好，硫化速率快，加工中易产生焦烧。

炭黑对碘的吸附等温线属朗格缪尔单分子吸附层等温线。在碘浓度较小时，炭黑的碘吸附等温线有较长的平坦段，可用平坦段内任意一点浓度的碘溶液来测定炭黑的吸碘值。Snow 的研究结果表明，溶液中碘浓度为 0.04728mol/L ，碘化钾与碘的质量比为 $9.5:1$ 时，吸附 1mg 碘的炭黑表面积正好相当于氮吸附法测定的 1m^2 炭黑表面积。

碘分子吸附截面积为 0.353nm^2 ，碘分子可进入炭黑粒子表面较大的孔隙，但不能进入微孔。因此，粒子表面光滑、无孔的炭黑吸碘值与氮吸附比表面积相近，而粒子表面粗糙、多孔的炭黑吸碘值小于氮吸附比表面积。碘吸附易受炭黑粒子表面化学基团或吸附烃等杂质的干扰，因此碘吸附法不适用于经氧化处理的色素炭黑和表面挥发分较多的炭黑的比表面积测定，如需用碘吸附法测定这些炭黑的比表面积，必须先对这些炭黑进行“脱挥”处理，否则测定结果不可靠。

(4) 统计吸附层厚度法 统计吸附层厚度（ t ）法又称 t 值法。该法也是利用低温氮吸附试验技术测定炭黑外比表面积的一种实用方法，已列入 ASTM 和 ISO 标准。其原理是在液氮温度（ -196°C ）下氮分子吸附在炭黑粒子表面上形成多层分子吸附层，通过计算 t 而求出炭黑比表面积（ S_T ）。氮分子吸附层数为

总吸附量 (V_a , 以液氮体积计) 与 V_1 之比。由于一层氮分子厚度为 0.354nm, 因此 $t=0.354V_a/V_1$ 。其中, V_a/V_1 为 p/p_0 的函数, 故 t 也是 p/p_0 的函数。试验时, 将 p/p_0 控制在 0.2~0.5 范围内, 测定 4~5 个 p/p_0 值下的 V_a 。 t 与 p/p_0 的关系式为:

$$t=0.88(p/p_0)^2+6.45(p/p_0)+29.8 \quad (1-4)$$

计算 S_T 时, 先作 V_a-t 曲线, 然后求出该曲线斜率 (M)。

$$S_T=15.47M$$

式中 15.47——换算因子。

(5) CTAB 吸附法 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 吸附法又称表面活性剂法或大分子吸附法。CTAB 在炭黑粒子表面的吸附等温线也属朗格缪尔单分子吸附层等温线, 有较长的吸附平坦段, 可用平坦段内任意一点浓度的 CTAB 溶液来测定炭黑的 CTAB 比表面积。CTAB 分子较大, 相对分子质量为 364.47, 分子吸附截面积为 0.616nm^2 , 在测试溶液浓度下 CTAB 以胶束的形式吸附在炭黑粒子表面。由于 CTAB 胶束的尺寸较大, 不能进入炭黑粒子的微孔, 因此用 CTAB 吸附法测定的炭黑表面积为外表面积, 即在橡胶中起补强作用的表面积, 而不包括炭黑孔隙 (即表示出光滑表面积)。

在上述炭黑比表面积的测定方法中, 电子显微镜法、统计吸附层厚度法和 CTAB 吸附法测定的炭黑比表面积为外比表面积, 氮吸附法和吸碘值测定法测定的炭黑比表面积为总比表面积。

1.2.1.2 炭黑比表面积对性能的影响

炭黑的表面积是它最重要的特征之一。这是由于炭黑是一种比表面积较大的物质, 它的表面粗糙有微孔。炭黑对橡胶的补强首先是其聚集体表面对橡胶分子链的可及性。有两个因素限制了 this 可及性, 一种是炭黑聚集体的微孔, 橡胶分子链不能进入这些孔内; 二是炭黑聚集体表面粗糙, 橡胶分子链接触不到粗糙表面的凹面。这就提出了炭黑的内表面积、外表面积、总表面积的问题。

炭黑的总表面积是以 1g 炭黑的表面积表示的, 数值上等于外表面积与内表面积之和。炭黑作为补强剂, 它必须与橡胶分子链相结合才能起到补强作用, 这一结合是依赖于炭黑的表面来完成的。补强作用的大小, 也就取决于结合的程度、表面的大小。炭黑粒子直径与表面积成反比。炭黑粒子的平均粒径范围可在数毫微米至数百毫微米。排除其他因素的影响, 表现的关系为炭黑粒子越小, 单位质量炭黑所具有的表面积越大, 对橡胶的补强作用越大。比表面积增加对未硫化胶加工性能的影响是填充容量减少, 混入时间增加, 分散能力下降, 脱辊性增加, 黏度增大, 压出光滑程度提高, 而焦烧时间、压出收缩率、压出速率减小。对硫化胶物理性能的影响是硬度、拉伸强度、生热、导电性增加, 耐磨、耐撕性能、抗割口增长性、耐屈挠性提高, 定伸应力增加到最大后下降, 伸长率减小到最小后增加, 压缩变形变化小。

1.2.2 结构程度

炭黑的结构性是以炭黑粒子间聚成链状或葡萄状的程度来表示的。炭黑在生成过程中，先是由原料油生成很小的炭黑微粒，这些炽热的粒子互相碰撞而发生熔结，因而形成上述链状或葡萄状。炭黑粒子连接在一起，并熔结而成的三维空间聚集体结构称为“一次结构”。聚集体之间由范德华力凝聚而成的附聚体结构称为“二次结构”。

热裂炭黑结构性最低，几乎为0；槽法生产的炭黑结构性低，多半是2~3个粒子彼此连接；油炉法炭黑结构范围宽，可由数个至数十个粒子构成链结构，经改进工艺可获得高结构及低结构各种炭黑。

炭黑复杂的一次和二次结构使其存在大量的空隙，如造粒前炭黑的空隙容积率为97%~98%，造粒后为80%左右。炭黑的空隙容积与结构直接相关，结构高的炭黑空隙容积较大，结构低的炭黑空隙容积较小，因此可用空隙容积来度量炭黑结构。

1.2.2.1 炭黑结构的测定方法

炭黑结构的测定方法主要有吸液法和压缩比容法。

(1) 吸液法 吸液法是用充满炭黑空隙（包括表面浸润）所消耗的液体量来表征炭黑结构。吸液法所用的液体不易挥发，而且对炭黑表面的润湿性好，目前主要为邻苯二甲酸二丁酯（DBP），其次还有亚麻仁油、矿物油和盐酸等。橡胶用炭黑结构主要用DBP吸收值测定法测试，用于油墨的炭黑结构主要用亚麻仁油和矿物油吸收值测定法测试，乙炔炭黑结构用盐酸吸液量测定法测试。

DBP吸收值测定法有仪器（吸油计）法和手工法两种。吸油计实际上是一种小型力矩测量装置，主要由混合室（内有转动叶片）、力矩传感装置和恒速滴定管组成。测试时，先将一定量的炭黑放入混合器室内，由恒速滴定管连续向混合室内滴加DBP，当DBP加入量较小时，炭黑呈粉末流动状态，叶片的转矩较小；当DBP加入量达到一定值时，炭黑与DBP的混合物变成较硬的团块，叶片的转矩急剧增大，直至最大值；DBP加入量继续增大，混合物的黏度降低，叶片的转矩减小。实测时，预先设定混合物70%最大转动力矩为试验终点（DBP正好充满炭黑空隙），当达到此值时，自动恒速滴定管停止滴加DBP，此时指示的DBP量即为DBP吸收值。

DBP吸收值手工测定法是将一定量（通常为1g）的炭黑试样放置在玻璃板中央，然后一边用滴定管滴加DBP，一边用玻璃棒不断轻轻调和、碾压，使炭黑均匀润湿，直至所有炭黑都附着在玻璃棒上，同时玻璃板上不留任何痕迹，即达到滴定终点，这时消耗的DBP量（体积）除以炭黑质量即为炭黑的DBP吸收值。对硬质炭黑，DBP吸收值手工测定法与吸油计法较一致；对软质炭黑，DBP吸收值手工测定法常小于吸油计法，需用标准参比炭DBP吸收值校正。手工测定法操作简便、试样用量小，是炭黑生产厂家和用户测定炭黑结构的常用方