

填充聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续 1)

王梦蛟

(Cabot Corporation, Billerica Technical Center)

中图分类号:TQ330.38 文献标识码:A 文章编号:1006-8171(2000)11-0670-08

(接上期)

5 填料用量对动态性能与应变关系的影响

5.1 弹性模量与应变振幅的关系

在 70 °C, 10 Hz 下测得的弹性模量与 DSA 的对数的关系曲线示于图 8。硫化胶配方与图 4 所示的相同。可以看到, 尽管在 DSA 试验范围内未填充胶料的模量随应变振幅增大变化不大, 但是填充胶料的模量却呈典型的非线性下降, 通常称之为“Payne 效应”。这种效应随填料用量增大呈指数倍提高。另一方面, 因为所有硫化胶在高应变振幅下的模量相近, 故也可观察到在低应变振幅下模量随填料用量增大呈指数倍提高。Payne 效应如果不是仅仅, 那也是主要与在聚合物母体内形成的填料网络有关的观点已得到普遍认可。如前所述, 包覆在填料网络内的橡胶至少部分“死掉”, 就应力-应变性能而言已失去其作为弹性体的特征而起填料的作用。因此, 填料的有效体积会因填料网络化而大幅度提高, 进而提高主要由填料用量控制的模量。通过提高应变振幅而打破填料网络会释放包覆橡胶, 以致降低有效填料体积分数, 进而降低模量。这个机理意味着 Payne 效应可作为起因于填料-填料相互作用及聚合物-填料相互作用的填料网络化的量度。在 0 °C 下所测的结果(见图 9)中得到相同的结论是显而易见的, 但是由于填料-填料和填料-聚合物相互作用与温度的依赖关系, 高、低应变下的模量差异要大得多。

5.2 粘性模量与应变振幅的关系

加炭黑和不加炭黑的硫化胶的粘性模量在

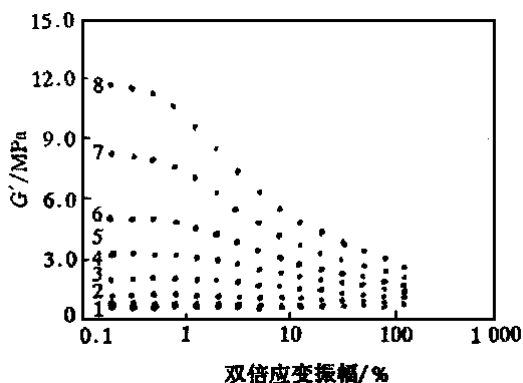


图 8 在 70 °C 和 10 Hz 下炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料 G' 与应变的关系

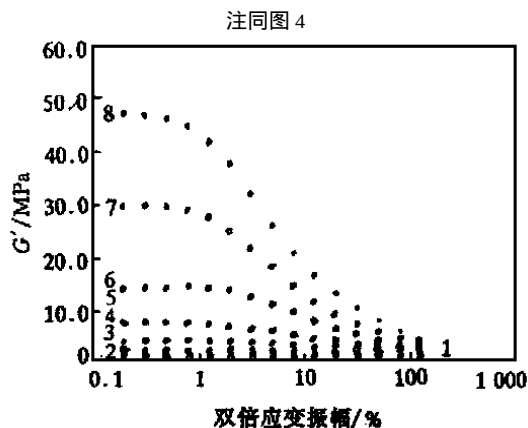


图 9 在 0 °C 和 10 Hz 下炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料 G' 与应变的关系

注同图 4

70 °C 和 0 °C 下与应变的关系分别示于图 10 和 11。很明显, 不管应变振幅如何, 在橡胶中加入炭黑会大幅度提高材料的粘性模量。正如对

G 所观察到的,这种效应也与填料用量成指数增大关系,并且因为在聚合物母体中加入不应变(或固体)粒子会产生高粘度胶料,故这种效应也主要归因于流体动力学效应。另外也很明显,与填充橡胶的 G 随应变增大单调下降不同, G 在中等应变振幅(对本特定胶料和试验条件,在 70 和 0 下的 DSA 分别为 2%~5% 和 3%~6%)下出现最大值。通过最大值后, G 随应变振幅增大而迅速下降。填充胶料与应变的这种关系仅用流体动力学效应不能解释,因为未填充胶料的 G 值尽管低,实际却在 大范围应变振幅内与应变关系不大。

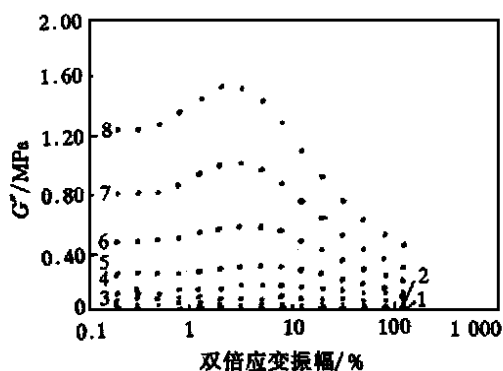


图 10 在 70 和 10 Hz 下炭黑 N234 用量不同的 SBR 胶料 G' 与应变的关系
注同图 4

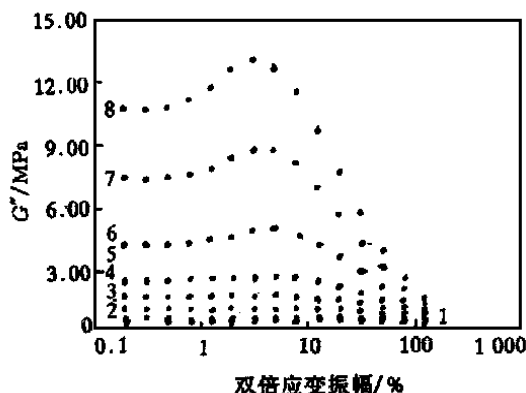


图 11 在 0 和 10 Hz 下炭黑 N234 用量不同的 SBR 胶料 G' 与应变的关系
注同图 4

Payne 认为,填充橡胶在动态应变中的能量损耗,进而导致的损耗模量主要由填料网络的打破与重建控制。根据这个假设,Kraus 推导出下述粘性模量 E'' 的计算公式:

$$E'' = E''_{\infty} + \frac{CE_0^m(E'_0 - E'_{\infty})}{1 + (\epsilon_0/\epsilon_c)^{2m}} \quad (13)$$

$$\text{和} \quad E'' = E''_{\infty} + CE_c^m(E'_0 - E'_{\infty}) \quad (14)$$

式中, m , C 和 C' 为常数; E'_0 和 E'_{∞} 为低、高应变振幅下 E' 的平均值; E''_{∞} 为填料网络(附聚体)全部打破后的 E'' ; ϵ_0 为应变振幅。 ϵ_c 为特征应变,由下式计算:

$$\epsilon_c = \left(\frac{k_m}{k_b}\right)^{0.5m} \quad (15)$$

式中, k_b 为附聚体相互接触的打破速率常数; k_m 为重聚的速率常数。很明显,损耗模量取决于与应变振幅有关的网络的打破和重建速率。填料网络的打破随应变振幅增大而加快,这种结构重建的减弱会比破坏快。一旦应变振幅达到足够高,填料网络会被破坏到在动态应变时间范围(频率)内不能重建的程度,此时填料网络对 G' 的影响将消失。同样,如果填料网络强度足够大且应变(或应力)足够小,填料网络就不能被破坏, G' 则主要取决于填料的流体动力学效应,以致可排除与应变的依赖关系(见图 10 和 11)。然而在这种情况下,填料的有效体积分数,进而导致 G' 的绝对值会由于流体动力学效应而增大。

5.3 损耗因子与应变振幅的关系

损耗因子根据其定义取决于粘、弹性模量。弹性模量代表与应变同相的动态应力,是返还系统的能量的量度,而粘性模量滞后 90° ,与损耗能量分量有关。因此在给定输入功的情况下, $\tan\delta$ 是转化成热量的功(或胶料吸收的功)与返还系统的功的比值。除了流体动力学效应外,填料对 G' 和 G'' 的影响涉及不同的机理和不同的应变依赖关系,两者对 $\tan\delta$ 都有影响。 G' 主要与在动态应变过程中减弱的填料网络有关, G'' 与这些结构的打破和重建有关。因此,控制 $\tan\delta$ 的主导因素应是与填料有关的结构的状态,更确切地说,是在动态应变过程中能被打破和重建部分与保持不变部分的比率。改变应变振幅所导致的 $\tan\delta$ 的变化可反映出这两个过程的变化率。

填料用量逐渐增多的硫化胶在 70 下的 $\tan\delta$ 与应变的关系示于图 12。类似于填充橡

胶应变振幅对 G' 的影响, $\tan\delta$ 值在较低应变振幅下随 DSA 增大而提高,直至达到一高水平之后逐渐下降。正像对 G' 和 G'' 所观察到的,随填料用量增大,与应变的依赖关系也很快加强,未填充橡胶与应变基本没有关系。另外,与 G'' 相比, $\tan\delta$ 最大值出现在较高 DSA 值处 (8% ~ 12%, G'' 则为 2% ~ 5%)。

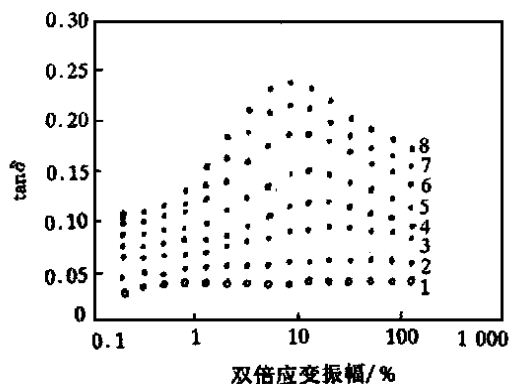


图 12 在 70 和 10 Hz 下炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料 $\tan\delta$ 与应变的关系

注同图 4

因为未填充胶料的 G' 和 G'' 与应变没有关系,故填充胶料的 $\tan\delta$ 在低 DSA 下随应变振幅增大而快速提高反映出 G' 提高而 G'' 下降,两者都对较高的损耗因子有贡献。随着 DSA 进一步增大, G' 随填料网络结构进一步被打破而不断下降, G'' 则通过其最大值后因填料网络重建的速度比破坏下降得更快而降低。当 G'' 的下降速度超过 G' 时, $\tan\delta$ -DSA 曲线随 DSA 增大而下降。因此, $\tan\delta$ 最大值出现时的应变振幅比 G' 的高。

到此为止的讨论关注的是较高温度下获得的结果,在较高温度下聚合物处于高熵弹性和低滞后的橡胶态,故能量损耗的主要原因与周期性应变过程中填料网络结构的变化有关。在聚合物进入转变区的温度下向填充橡胶施加动态应力时应考虑聚合物的滞后。

在所用聚合物的转变区温度 0 下测得的结果示于图 13。可以清楚地看出,其曲线与 70 下观察到的差异很大。应变振幅在一定范围内, $\tan\delta$ 随填料用量增大而降低。未填充胶料具有最大值。然而随着 DSA 增大,填料用量逐

渐增大的填充硫化胶与未填充胶料之间的差异减至最小。一方面,未填充胶料与应变关系不大,另一方面,在这个特定情况下,填充橡胶的 $\tan\delta$ 随 DSA 增大而迅速提高,直至应变振幅达到约 20% ~ 30%。在高 DSA 下高填充硫化胶的 $\tan\delta$ 甚至超过了相应的未填充硫化胶。这种观测结果也许与填料网络有关。正如前面所讨论的, S-SBR Duradene 715 在 0 时处于转变区,由于高粘度其本身能量损耗很高,因而导致应力松弛时间长。在不能打破填料网络的应变振幅下,聚合物分数降低,以至于 $\tan\delta$ 也较低。当应变振幅增大到能打破填料网络的程度时,包覆在这种网络内的橡胶就会被释放出来加入到能量损耗过程中,因而导致 $\tan\delta$ 升高。另外在这种条件下,填料网络的周期性打破和重建也会增加填充胶料的能量损耗。因为这两个过程都随应变振幅增大而加强,故 $\tan\delta$ 应随 DSA 迅速提高。因此,高填充硫化胶在高应变振幅下的 $\tan\delta$ 甚至比未填充橡胶更高。

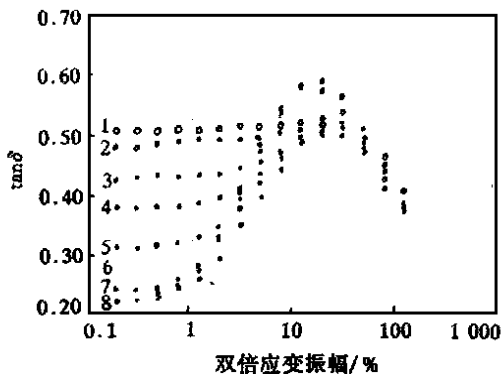


图 13 在 0 和 10 Hz 下炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料 $\tan\delta$ 与应变的关系

注同图 4

还注意到,在高应变振幅下硫化胶的 $\tan\delta$ 随 DSA 迅速下降。尽管像前面所讨论的,这归因于在高 DSA 下填料网络的重建减缓,但在低温下较长的应力松弛时间也造成了较低的滞后,因为聚合物分子链不可能在与动态应变频率和应变振幅有关的时间范围内调整其结构。这也适用于在高温下的 $\tan\delta$,但是其影响与填料网络对滞后的贡献相比可能是次要的。

综上所述,对一给定聚合物体系,填料网络

化是决定填充硫化胶滞后的主导因素。其作用可归纳如下:

⑧ 在所施加的变形不能打破填料网络的情况下,填料网络的形成会由于附聚体内包覆橡胶而大幅度增大填料的有效体积分数。

⑨ 在橡胶态下,填料网络在周期性应变过程中的打破和重建会引起额外的能量损耗,从而产生较高滞后。

⑩ 换言之,在低温下的转变区,胶料能量损耗的主要部分是聚合物母体,而填料网络不容易打破,故滞后可能被聚合物有效体积减小所致的填料网络化大大降低。

⑪ 在转变区,一旦填料网络在周期性形变中能被打破和重建,那么滞后也可能由于聚合物被释放出来参加能量损耗和填料网络结构变化而大幅度提高。

因此,除了流体动力学效应外,填充橡胶高滞后的必要条件为:

① 填料网络的存在;

② 网络在动态应变过程中的打破和重建。

实际上,就有关轮胎胎面应用而言,一给定的聚合物体系在不同温度下 $\tan\delta$ 的良好平衡,即在低温下高滞后和在高温下低滞后,取决于填料网络化。

相对于普通填料而言,对一给定填料,为了获得特定温度和频率下的交叉性能,必须满足下述条件:

① 填充给定填料的硫化胶的填料网络化应较轻;

② 特定的低温或温度范围应在聚合物的转变区中,高温应在聚合物橡胶态区域内;

③ 试验的应变振幅应在限定的范围内。超过后,得不到交叉性能的临界振幅由填料网络的强度决定。

换言之,在给定频率下,两种填充硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线相比较,交叉点会根据聚合物的玻璃化转变温度 T_g 、应变振幅,当然还有其填料网络化的差异而改变。聚合物的 T_g 越高,应变振幅越小,填料网络化程度差异越大,预计交叉点温度越高。

简而言之,上述讨论表明,对一给定的聚合

物体系,填料网络化对决定填充橡胶的动态性能,尤其是滞后起关键作用。现在有关填料网络在填充橡胶中为什么和如何形成的问题出现了,答案应与热力学,即填料网络化的驱动力及其动力学有关。在解决这两个基本问题之前,可能值得花时间来讨论网络模型,即填料聚集体如何附聚形成网络,以进一步理解填料网络化对填充硫化胶动态滞后的影响机理。

6 填料网络化的方式和填充橡胶的滞后机理

不同填料,网络形成方式不同,因而对动态滞后的响应也不同。正如 Wolff 和王梦蛟所阐述的,在诸如与烃橡胶不相容的白炭黑等极性填料的情况下,填料网络化可能主要由聚集体之间直接接触所致,在此特殊情况下,甚至可能由氢键形成刚性结构。在应变超出一定水平时,这种网络会被迅速破坏。对与烃橡胶具有较大亲合力的填料,网络形成机理可能为连接壳机理或连接橡胶机理。

已知由于聚合物-填料相互作用,聚合物分子链吸附到填料表面上会减弱聚合物分子链段的活动能力。正如在第 3 部分所讨论的,这会在填料表面产生一聚合物粘度提高的橡胶壳,应力松弛时间的光谱将放宽,模量会提高。在橡胶壳表面附近橡胶很高的模量会随着与填料表面距离的增大而逐渐降低,最终在一定距离下达到与聚合物母体相同的水平(见图 14)。这与聚合物链的活动能力 Ψ_T 有关。相应地,如果我们在橡胶壳内取少量聚合物,由聚合物分子链段的活动能力决定的转变区和 T_g 会如

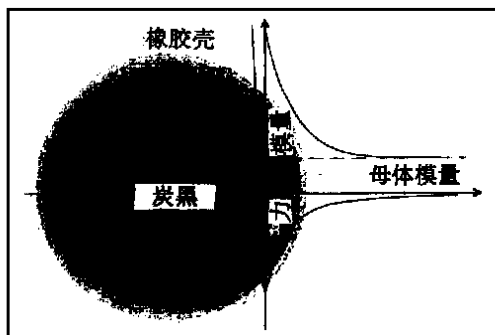


图 14 橡胶壳模型

图 15 所示移向较高温度。当 2 个或更多的填料粒子或聚集体靠得足够近时,它们就会通过聚合物模量高于纯胶的连接橡胶壳形成附聚体(见图 16 和 17)。通过这种连接壳结构形成的填料网络的刚性比填料聚集体直接接触形成的低得多。这种填料网络可以在较低应变水平开始打破,但是打破速率较低。

相应地,动态滞后机理也会因不同填料网

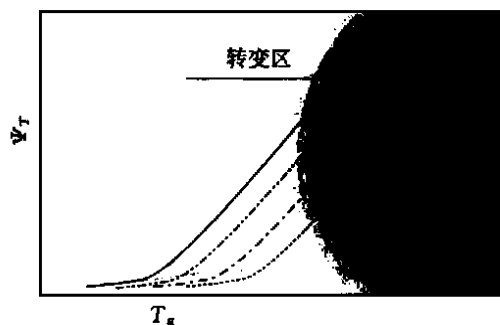


图 15 橡胶壳的聚合物分子链段活动能力

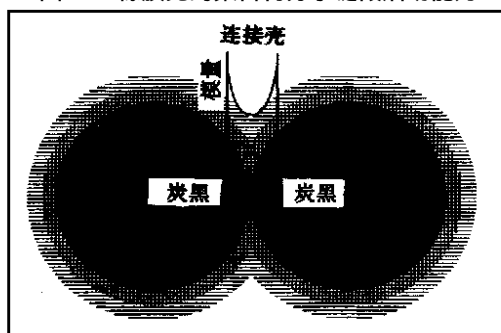


图 16 连接橡胶壳模型

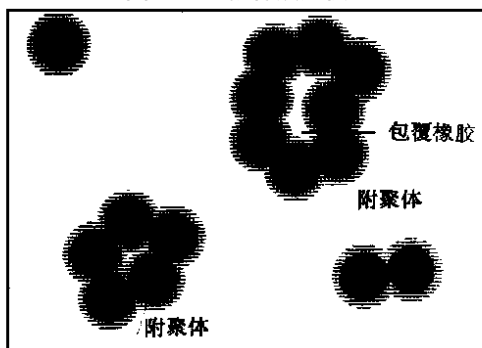


图 17 填料聚集体通过连接橡胶壳机理的附聚或网络化

络而各异。对通过直接接触形成的填料网络,据认为填充橡胶的较高能量损耗起因于填料网络的打破和重建。这意味着在较高温度下,填料聚集体之间的相互摩擦是主要机理。随着温度降低,尽管会进入聚合物能量损耗高的转化区,但是填料-填料相互作用提高到在试验所采用的应变振幅内不会被打破的程度。因此,由于包覆橡胶,填充硫化胶的滞后会大大低于根据按其质量计算的填料体积分数所预计的滞后。

根据连接橡胶壳机理形成填料网络的机理不同于前面所讨论的。当填充橡胶经受动态应变时,连接橡胶壳内的橡胶会以不同方式影响填充橡胶与温度的依赖关系。在聚合物处于橡胶态而橡胶壳内的聚合物由于聚合物分子吸附到填料表面上或聚合物分子链与填料间的相互作用仍处于转变区的温度下,连接壳橡胶会吸收导致较高滞后的较多的能量。如图 18 所示,填料网络越发达,连接壳内的橡胶越多,预计填充橡胶的动态滞后也越高。随着温度提高,橡胶壳的厚度会减小,壳内橡胶分子活动能力将提高,滞后将下降,与未填充橡胶相比, $\tan \delta$ 的下降速率要高得多。

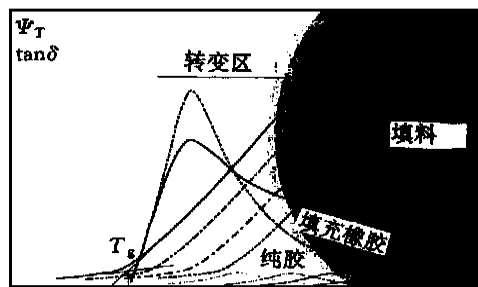


图 18 填料-聚合物相互作用对聚合物分子链段活动能力和填充橡胶的动态滞后的影响

另一方面,随着温度降低,尽管填料-填料和填料-聚合物相互作用增强,但是橡胶壳内的橡胶将增多及橡胶分子链段的活动能力将减弱,以致滞后由于橡胶壳及聚合物母体的能量损耗增大而提高。当温度足够低以致橡胶壳进入玻璃态而聚合物母体仍处在橡胶态或转变区时,有效填料体积分数会因处于玻璃态的橡胶

壳和陷在附聚体“笼子”里的橡胶完全“死掉”,起硬填料的作用而大大提高。在这种情况下,填充橡胶的滞后会比根据图 19 所示的填料附聚较轻体系预计的要低。

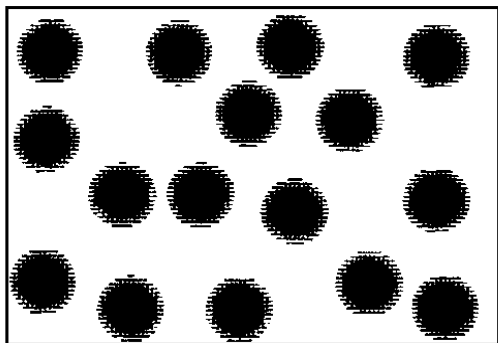


图 19 填充橡胶在不同温度下获得良好滞后平衡的理想微观分散

应该指出,对一给定聚合物-填料体系,两种机理,即直接接触式和连接橡胶壳可能在填料网络形成过程中都起一定作用。然而,取决于决定聚合物-填料和填料-填料相互作用的聚合物的性质和填料的表面特性,一种机理的作用可能比另一种更大。

7 填料网络形成的热力学——驱动力

已知混炼时需输入一定能量以打破附聚体和使填料聚集体在聚合物中分散。当然能量输入与填料-填料相互作用和聚合物-填料相互作用有关。如将在第 8 部分所讨论的,即使填料在聚合物中分散良好,填料聚集体也有再附聚形成填料网络的趋势。聚合物中填料网络的形成明显地取决于填料粒子或聚集体的吸引力、聚合物分子间的相互作用以及填料和聚合物间的相互作用。这种驱动力源于分子之间的力,通常描述为分子间相互作用的势能。

7.1 分子间相互作用

根据分子组成和结构,不同材料分子间相互作用的性质和强度各异的观点已普遍为人接受。分子间相互作用通常由下述部分组成:

- ® 色散;
- ® 诱导(诱导偶极-偶极);
- ® 取向(偶极-偶极);

- ® 氢键;
- ® 酸-碱相互作用;
- ® 化学键;
- ® 排斥力。

关于填料网络形成,只涉及前 5 种相互作用。实际上这 5 种相互作用分为两类,一类为非极性或色散相互作用,另一类为特性或极性相互作用,包括偶极-偶极相互作用、诱导偶极-偶极相互作用和酸-碱相互作用。

(1) 色散相互作用

分子间色散相互作用是万有的,它特别与电子置换的协调和在分子内导致的瞬时偶极有关。这种瞬时偶极产生极化附近中性分子的电场,其中包括偶极矩,所导致的二偶极间相互作用使两分子间产生瞬时吸引力。分别标记为 1 和 2 的两分子间的这种色散相互作用所产生的吸引势能与分子 1 和 2 的可极化性 α 和电离势能 I 的关系用下式表达:

$$U_{1,2}^d = - \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{r_{1,2}^6} \quad (16)$$

式中, $r_{1,2}$ 为两分子之间的距离。

(2) 取向(偶极-偶极)相互作用

二偶极间的相互作用取决于它们的偶极矩 μ 、相对位置和温度。平均吸引势能计算公式为:

$$U_{1,2}^p = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3 k T r_{1,2}^6} \quad (17)$$

式中, k 为波兹曼常数, T 为绝对温度。

(3) 诱导(诱导偶极-偶极)作用

这一分量有时称为 Debye 力或诱导力。它与偶极矩 μ 可能与受电场 $E(\vec{\mu} = \alpha \vec{E})$ 感应的可极化分子的存在有关。如果两个分子在一定距离 $r_{1,2}$ 内,总诱导势能可表示为:

$$U_{1,2}^i = - \frac{\alpha_2 \mu_1 + \alpha_1 \mu_2}{r_{1,2}^6} \quad (18)$$

对于一给定分子,诱导相互作用通常小于偶极-偶极和色散相互作用。

(4) 氢键相互作用

如果两个分子中一个分子含有氢原子而另一个含有如氧、氮或氟等电负性很强的杂原子时,那么这两个分子间的力会很强。尽管氢键

相互作用不同于其它类型的力,但它也被 Pauling 考虑为偶极-偶极和共价相互作用相结合的结果。各键中这些贡献的比例互不相同。另一方面,氢键是“有方向性的”,它只在相互靠得很近的分子间起作用。

(5) 酸-碱相互作用

酸-碱相互作用是指 Fowkes 提出的电子给予-接受相互作用。它在极性相互作用中起重要作用。实际上,氢键是酸-碱相互作用的一个特殊情况。

(6) 排斥力

相互靠近的两分子间的排斥力表示为:

$$U_{1,2}^r = + \frac{B}{r_{1,2}^n} \quad (19)$$

式中, B 为经验常数, n 在 10 ~ 16 之间,大多数分子为 12。

(7) 两分子间相互吸引作用势能的通式

不考虑氢键和酸-碱相互作用,通过总结所有类型的相互作用[从公式(16) ~ (19)]可获得表达两分子间吸引势能的通式:

$$U_{1,2} = - \frac{1}{r_{1,2}^6} \left[\frac{2}{3} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 + \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + \alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2 \right] + \frac{B}{r_{1,2}^{12}} \quad (20)$$

$$U_{1,2} = - \frac{\lambda}{r_{1,2}^6} + \frac{B}{r_{1,2}^{12}} \quad (21)$$

$$\lambda = \lambda^d + \lambda^p \quad (22)$$

式中, λ 为吸引常数, λ^d 和 λ^p 分别为其色散分量和极性分量。正如公式(20)所示出的,它们取决于所涉及分子的性质和温度。这种相互作用也称为与分子间距呈函数关系的 Lenard-Jones 势能或 6-12 势能。

7.2 粒子间吸引力

为了更好地理解两填料粒子或聚集体间的吸引力,我们可以从像分子等组成的两球体间的吸引力获得一些信息。根据前面讨论的色散相互作用、诱导偶极-偶极相互作用和偶极-偶极相互作用所获得的吸引势能,两球形粒子间的吸引势能可表示为:

$$U_A = - \frac{A}{12} \cdot \frac{a}{H_0} \quad (23)$$

式中, A 为由分子间吸引常数[见公式(19)]和

其数量密度决定的所谓 Hamaker 常数, a 为粒子半径, H_0 为两球体表面间最短距离。这个公式仅适用于在真空中且间距小的粒子。如果粒子周围有介质,例如填充橡胶,填料聚集体间的吸引力就会大大减小。在这种情况下,估计填料网络化根据同样起因于分子间相互作用的填料和聚合物的表面能来估算。这个设想不仅与填料粒子间的相互作用有关,而且与聚合物和填料间的相互作用有关。

7.3 固体物质的表面能和材料间的相互作用

根据邻近分子间存在的相互作用的类型,即色散、诱导偶极-偶极、取向(偶极-偶极)、氢键、酸-碱等,在一种材料内部存在不同类型的内聚力。在一种物质的整体上,各分子与其相邻分子以相同方式相互作用,故内聚力总和为零;然而在材料表面却不为零,向内方向的力趋大。如果是液体,存在将表面减至最小的趋势。因此将表面自由能 γ (也称为表面张力) 定义为增加 1 个单位表面所需的功 W :

$$\gamma = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (24)$$

式中, A 为表面积, T 为温度, P 为压力。这个定义不适用于固体,因为固体分子活动能力低。在这种情况下,固体的表面自由能 γ_s 可定义为反向劈裂平行于表面的 1 个单位平面所需能量 W_c 的 1/2,因此固体物质的表面能为:

$$\gamma_s = \frac{W_c}{2} \quad (25)$$

在以各个独立方式考虑所有内聚力的情况下,表面自由能可表示为与各种相互作用(色散、极性、氢键等)相应的若干分量的总和。因为色散力的影响是万有的,故表面自由能的色散分量 γ_s^d 特别重要。如果物质与其环境仅有色散相互作用,其表面自由能应为:

$$\gamma_s = \gamma_s^d \quad (26)$$

然而对大多数物质而言:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (27)$$

式中, γ_s^p 为表面自由能其它分量的总和。

已知两种材料 1 和 2 之间可能的相互作用取决于它们的表面能。根据 Fowkes 的模型,当相互作用仅涉及色散力时,这两种材料之间

的粘合能等于其 γ_s^d 的几何平均值:

$$W_a^d = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad (28)$$

式中, W_a^d 为粘合能的色散分量。类似地, 粘合能的极性分量可由其表面自由能的极性分量

W_a^p 表示:

$$W_a^p = 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (29)$$

因此总粘合能为:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^h + W_a^{ab} \quad (30)$$

或 $W_a = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} +$

$$W_a^h + W_a^{ab} \quad (31)$$

式中, W_a^h 为由于氢键产生的粘合能, W_a^{ab} 为由于酸-碱相互作用而产生的粘合能。因此可得出结论, 在一给定聚合物体系中, 与填料网络化有关的聚合物-填料和填料-填料相互作用由填料的表面能和化学性质决定, 涉及物理作用时尤其如此。

对一聚合物体系, 附聚过程可示意模拟如

$$\Delta W = 2(\gamma_f^d \gamma_f^d)^{1/2} + 2(\gamma_f^p \gamma_f^p)^{1/2} + 2W_f^h + 2W_f^{ab} + 2(\gamma_p^d \gamma_p^d)^{1/2} + 2(\gamma_p^p \gamma_p^p)^{1/2} +$$

$$2W_p^h + 2W_p^{ab} - 4[(\gamma_f^d \gamma_p^d)^{1/2} + (\gamma_f^p \gamma_p^p)^{1/2} + W_{fp}^h + W_{fp}^{ab}] \quad (33)$$

$$\text{或 } \Delta W = 2\gamma_f^d + 2\gamma_f^p + 2W_f^h + 2\gamma_p^d + 2\gamma_p^p + 2W_p^h - 4(\gamma_f^d \gamma_p^d)^{1/2} - 4(\gamma_f^p \gamma_p^p)^{1/2} - 4W_{fp}^h - 4W_{fp}^{ab} \quad (34)$$

式中, γ_f^d 和 γ_f^p 为填料表面能的色散和极性分量; γ_p^d 和 $2\gamma_p^p$ 为聚合物表面能的色散和极性分量; W_f^h , W_p^h 和 W_{fp}^h 为氢键功; W_f^{ab} , W_p^{ab} 和 W_{fp}^{ab}

$$\Delta W = 2[\gamma_f^d + 2\gamma_p^d - 2(\gamma_f^d \gamma_p^d)^{1/2}] + 2[\gamma_f^p + 2\gamma_p^p - 2(\gamma_f^p \gamma_p^p)^{1/2}] + 2[W_f^h + W_p^h - 2W_{fp}^h] +$$

$$2[W_f^{ab} + W_p^{ab} - 2W_{fp}^{ab}] \quad (35)$$

因此可得下式:

$$\Delta W = 2[(\gamma_f^d)^{1/2} - (\gamma_p^d)^{1/2}]^2 + 2[(\gamma_f^p)^{1/2} - (\gamma_p^p)^{1/2}]^2 + 2[W_f^h + W_p^h - 2W_{fp}^h] +$$

$$2[W_f^{ab} + W_p^{ab} - 2W_{fp}^{ab}] \quad (36)$$

如果 $\gamma_f^d = \gamma_p^d$, $\gamma_f^p = \gamma_p^p$, $W_f^h = W_p^h = W_{fp}^h$ 和 $W_f^{ab} = W_p^{ab} = W_{fp}^{ab}$, 则 $\Delta W = 0$, 填料粒子间的吸引势能也将消失。这意味着填料网络化的驱动力为填料和聚合物间的表面能差异, 包括强度和性质的差异。从热动力学观点看, 只有填料和聚合物表面的能量特性相同, 即聚合物和填料表面由于氢键、酸-碱相互作用和/或其它极

下:



在这个体系中, 每个填料粒子被视为一个单位, 并由也被认为由聚合物单位组成的聚合物包围。当两个填料粒子附聚时, 也会形成一对填料粒子和一对聚合物单位。这个过程可视为势能变化 ΔU 按下式计算的动力学过程:

$$\Delta U = U_{ff} + U_{pp} - 2U_{fp} \quad (32)$$

式中, U_{ff} , U_{pp} 和 $2U_{fp}$ 分别为填料粒子间、聚合物单位间和聚合物-填料间的吸引势能。各种吸引势能都含有一个吸引常数(即 Hamaker 常数)。如果各对单位吸引势能的其它条件, 如距离和尺寸都相同, 那么各单位的差异和吸引势能估计起因于它们的粘合和内聚功的变化。根据公式(31), 在附聚过程中粘合能总变化 ΔW 可表示为:

分别为填料表面间、聚合物表面间和填料与聚合物表面间的酸-碱相互作用功。

重新调整公式(34)可得:

性相互作用所产生的粘合能足可补偿聚合物与填料间的表面能及填料和聚合物本身的内聚能之间差异的影响, 在聚合物母体中分散的填料才能稳定。表面能之差越大, 填料和聚合物间的氢键和酸-碱相互作用等极性相互作用越小, 填料在聚合物中的网络化趋势就越强。

(未完待续)