

炭黑-白炭黑双相填料的研究

王梦蛟等著 吴秀兰摘译 涂学忠校

摘要 炭黑-白炭黑双相填料是一种独特的橡胶补强填料,特别适用于轮胎。基于对这种新材料特性的了解,特别是其填料-填料相互作用较低、聚合物-填料相互作用及胶料中不同配合剂间的相互作用较高,对其在胎面胶,尤其是轿车轮胎胎面胶中的应用进行了研究。结果表明,与炭黑和白炭黑胶料相比,新填料对胶料滞后损失和耐磨性能的平衡改进很大,胶料 $\tan \delta$ 值在低温下较高,在高温下较低,同时耐磨性能有所提高。至于轮胎使用性能,用这种填料可大大降低滚动阻力,同时提高耐磨性能并保持牵引性能。此外,其优良的加工性能和相对白炭黑胶料偶联剂用量减小,可产生很大的经济效益。

在本炭黑-白炭黑双相(CSDP)填料系列研究的第1部分中定性分析了这种新材料,发现它由微粒白炭黑相分散于炭黑相中的两部分组成。

与普通炭黑相比,CSDP 填料有白炭黑质量分数高、表面粗糙和着色强度低的特点。从配合的观点看,双相填料的特点是,填料聚合物的相互作用比同样白炭黑质量分数的炭黑和白炭黑物理混合物强,填料-填料的相互作用比普通炭黑和比表面积相差不大的白炭黑弱。

采用这种新填料的硫化胶,特别是加入偶联剂以后,其滞后损失可得到大大改善, $\tan \delta$ 值在高温下较低,在低温下较高,这使其耐磨性能可与相应的炭黑胶料相比。

从上述讨论可以看出,尽管这种填料可以用于多种轮胎部件以改进总体使用性能,但它特别适用于胎面胶。下面将讨论商品化 CSDP 填料 Ecoblack 牌 CRX2000 在轿车轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 原材料

本研究所用填料为 CSDP 填料 A,以 2 种普通填料,即炭黑 N234(卡博特的 Vulcan 牌 7H)及白炭黑 B(罗纳-普朗克公司的 Zeosil 牌 1165MP)为对比填料,其性能分析结果见表 1。

本研究所用橡胶 S-SBR(Duradene 715)和 BR(Taktene 1203)的微观结构见表 2。

1.2 配合

轿车轮胎胎面胶配方见表 3,为了进行比较,其中还包括一个典型的白炭黑配方和一个

表 1 填料的性能分析结果

项 目	CSDP 填料 A	炭黑 N234	白炭黑 B
硅质量分数(灰焯分析)	4.77	0.03	—
比表面积(N ₂)/(m ² ·g ⁻¹)	154.3	123.3	165
比表面积(STSA)/(m ² ·g ⁻¹)	121.4	120.5	—
CDBP/[mL·(100g) ⁻¹]	100.3	100.7	—

表 2 试验用橡胶微观结构

项 目	S-SBR	BR
商品名	Duradene 715	Taktene 1203
聚合类型	溶聚	溶聚
结合苯乙烯质量分数	0.235	—
乙烯基质量分数	0.46	—
门尼粘度[ML(1+4)100]	60	40
玻璃化温度 T _g /°C	-35	-100

注: T_g 由 5% DSA 和 10 Hz 条件下 G 的转折点测定。

炭黑 N234 对比配方。胶料采用三段混炼工艺混炼(见表 4)。白炭黑胶料采用工艺 A,炭黑 N234 和 CSDP 填料胶料采用工艺 B。物理性能测试用胶料硫化至按 XDR 硫化仪测得的 t₉₀ 调节的最佳硫化程度。

1.3 性能测试

根据前述方法测定诸如结合胶含量、胶料的硫化特性、应力-应变性能、耐磨性和粘弹性等填充胶料和硫化胶的性能。

2 结果与讨论

除聚合物外,所用的加工助剂(油)、防老化体系和硫化体系与普通炭黑胶料类似。

为确保良好的耐磨性和较好的动态性能,还需采用一定量的偶联剂(如 TESPT 等),以进一步加强聚合物-填料的相互作用,减小填料

表 3 试验配方 份

原材料	配方 编 号		
	A	B	C
S-SBR	75	75	75
BR	25	25	25
白炭黑 B	80	0	0
炭黑 N234	0	80	0
CSDP 填料 A	0	0	变量
TESPT	0	0	变量
TESPT/ N330 (50/ 50)	12. 8	0	0
操作油(Sundex 8125)	32. 5	32. 5	变量
蜡(Sunroof imp.)	1. 5	1. 5	1. 5
氧化锌	2. 5	3. 5	3. 5
硬脂酸	1. 0	2. 0	2. 0
防老剂 ¹⁾	2. 0	1. 5	1. 5
促进剂 CBS ²⁾	1. 7	1. 35	1. 5
促进剂 DPG ²⁾	2. 0	0	0. 7
促进剂 TBzTD	0	0	变量
硫黄	1. 4	1. 35	1. 5

注:1)防老剂 A,商品名为 Flexzone 7P,化学名为 N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基对苯二胺。2)促进剂 CBS 为 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺;促进剂 DPG 为二苯胍。

-填料的相互作用。

各体系的选择和优化取决于所需胶料的加工性能和硫化胶性能的要求。

选定配方后就需仔细设计混炼工艺,以获得所希望的使用性能,并充分利用材料优势。

2.1 混炼工艺设计

轮胎胎面胶混炼除要求填料和其它配合剂

在聚合物基体中均匀分散外,还应尽量加强聚合物-填料的相互作用,以确保高耐磨性能,并减轻填料网络化,以确保低滞后损失和正常的胶料加工性能。

虽然减轻填料网络化对后者影响很大,但研究发现,附聚或絮凝主要发生于如硫化等高温条件下。这个过程主要取决于填料聚集体的扩散。填料聚集体的扩散由其相互间的吸引力、平均距离、扩散常数和时间的控制。

聚集体在聚合物基体中的扩散常数取决于聚集体的尺寸、聚合物基体的粘度和温度。根据这些对炭黑絮凝的研究和填料絮凝动力学分析,提出下述在给定聚合物-填料体系和填料用量条件下减轻填料网络化的方法:

- ® 改善初始填料分散性;
- ® 提高结合胶含量,以增大有效聚集体的尺寸和聚合物基体的粘度;
- ® 使聚合物分子间产生少量交联,以增大有效相对分子质量,进而提高聚合物基体的粘度;
- ® 缩短胶料加工时不必要的焦烧时间和提高硫化速率。

最后一个方法主要与配方设计有关,而其它方法则与胶料混炼有关。记住这些可更好地

表 4 试验混炼工艺

混炼阶段		工艺 A	混炼阶段	工艺 B
一段	Brabender 的 Plasti-corder EPL-V 型密炼机	60 r · min ⁻¹ , 80 ,风冷, 100 下开始混炼	一段	Brabender 的 Plasti-corder EPL-V 型密炼机
0 min		加聚合物	0 min	加聚合物
1 min		加填料、偶联剂和油	1 min	加填料、偶联剂(如果有)
3 min		清扫	160	加油
7 min		排胶	7 min 或 160	排胶
		在开炼机上薄通 3 次		在开炼机上薄通 3 次
		在室温下至少停放 2 h		在室温下至少停放 2 h
二段	60 r · min ⁻¹ , 80 ,风冷, 100 下开始混炼		二段	60 r · min ⁻¹ , 80 ,风冷, 100 下开始混炼
0 min		加一段母胶	0 min	加一段母胶
1 min		加氧化锌、硬脂酸	1 min	加氧化锌、硬脂酸
3 min		加 Flexzone 7P 和石蜡	3 min	加 Flexzone 7P 和石蜡
4 min 或 165		排胶	4 min 或 165	排胶
		在开炼机上薄通 3 次		在开炼机上薄通 3 次
		在室温下至少停放 2 h		在室温下至少停放 2 h
三段	35 r · min ⁻¹ , 80 ,风冷, 100 下开始混炼		三段	35 r · min ⁻¹ , 80 ,风冷, 100 下开始混炼
0 min		加二段母胶	0 min	加二段母胶
1 min		加硫化剂	1 min	加硫化剂
2 min		排胶	2 min	排胶
		在开炼机上薄通 3 次		在开炼机上薄通 3 次

确定双相填料胶料的混炼工艺。使用偶联剂时,偶联剂与填料在混炼期间发生反应,并需特别考虑偶联剂与其它配合剂的加料顺序。例如,CSDP 填料填充胶料采用 TESPT 时,不仅白炭黑相能与偶联剂发生反应,而且炭黑相也能与之反应,可能与偶联剂的乙氧基团发生反应的所有配合剂都要排除。

总之,为了充分利用填料表面和反应-时间的关系,并获得最大改性,偶联剂应与填料在其它配合剂加入前一起加入。这将防止其它配合剂分子占据填料表面而妨碍其活性点接受偶联剂并阻止填料偶联剂反应。

这对 CSDP 填料填充胶料很关键,因为 CSDP 填料在其不同区域表面能的分散分量和极性分量都较高,故其表面对油和其它大多数配合剂都有较大的亲和力。

另一方面,先加油后加偶联剂时,偶联剂在聚合物基体或在胶料中的浓度比先加偶联剂后加油时低。从化学平衡观点看,结果造成填料表面接受偶联剂量较小,降低了表面改性的效率。

因此,较好的混炼工艺应该是偶联剂和填料与聚合物首先加入,填料混入后温度达到如 160 等一定高度后再加入油和其它配合剂。

2.2 配方设计

除了聚合物类型,轿车轮胎胎面胶配方中的其它组分也对决定胶料性能起重要的作用。其中,填料和油用量、硫化体系及对 CSDP 填料胶料而言的 TESPT 用量对控制胶料的加工性能和橡胶产品的使用性能最重要。以 S-SBR 和 BR 的聚合物并用体系为基础,采用表 3 中配方 C 研究这些组分用量变化的影响。

以前对 CSDP 填料 A 的研究表明,促进剂 DPG 对胶料粘度和硫化特性的影响很大,但对硫化胶物理性能影响却不大。促进剂 CBS 用量在 1.3~1.7 份时的影响也很小。

因此,对变量 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 采用正交设计和几个附加实用配方进行研究,用量范围分别为 70~80,25~40,0~4 和 0~0.5 份。结果用所选关键性能的曲线表示,以观测数据的变化趋势并突出配方中各组分的相互作用。在这些曲线下面还给出了 2 个对比胶料的结果。

应该指出,对上述组分用量变化对胶料性能的影响的观测局限于所研究材料的类型和用量范围。尽管总的来说许多原则应适用于所研究的其它聚合物和这些配合剂的其它用量,但是在设计聚合物的硫化特性和/或配合剂用量与本研究差别特别大的配方时须特别注意。

2.3 硫化特性

在油和 CSDP 填料 A 用量一定(如 32.5 份油和 80 份填料)时,由 150 下 t_{s2} 表征的焦烧时间主要由 TESPT 和促进剂 TBzTD 控制。从图 1 可看出,这些组分的任何一种用量增大都将降低加工安全性。油可稍微提高胶料的加工安全性,而填料用量对胶料的焦烧时间影响不大。

对本研究所用配方,尽管 CSDP 填料填充胶料的 t_{s2} 比炭黑胶料短得多,但对所研究的大多数促进剂和偶联剂体系,双相填料可比白炭黑提供更高的加工安全性。

至于正硫化时间 t_{90} 和由 t_{90} 与 t_{s2} 之差表征的硫化速率,提高硫化速率和缩短硫化时间最有效的添加剂是促进剂 TBzTD(见图 2)。在促进剂 D 和 CBS 用量分别为 0.7 和 1.5 份时, TESPT 用量较小时对正硫化时间影响不大,而用量较大时会缩短 t_{90} 。增大偶联剂用量似乎会降低硫化速率。

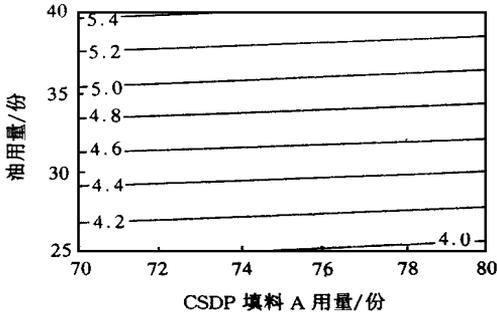
另一方面,填料和油用量对正硫化时间似乎影响不大。就本研究所用硫化体系而言,CSDP 填料填充胶料在任何情况下都比白炭黑胶料的硫化速率高,硫化时间短。

2.4 结合胶

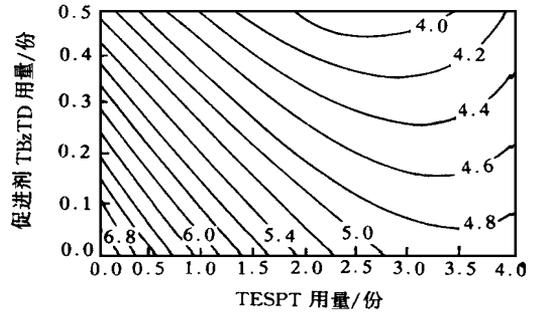
正像使用普通填料时所观察到的,增大填料用量一定导致结合胶含量增大(见图 3)。这可能主要归因于填料与聚合物界面面积增大的缘故。通过增大油用量来减小结合胶含量,这显然与减小聚合物与填料表面有效接触面积有关,而且降低了聚合物在母胶中的体积分数。

促进剂 TBzTD 对结合胶形成没有影响,而 TESPT 却会显著提高结合胶含量。

高用量偶联剂胶料结合胶增多意味着偶联剂已使聚合物链与填料表面形成一定量交联键。这一点在白炭黑胶料中已得到证明,因为单纯偶联剂与填料表面反应不会促进结合胶形成。因 TESPT 可作硫黄给予体,故还有可能

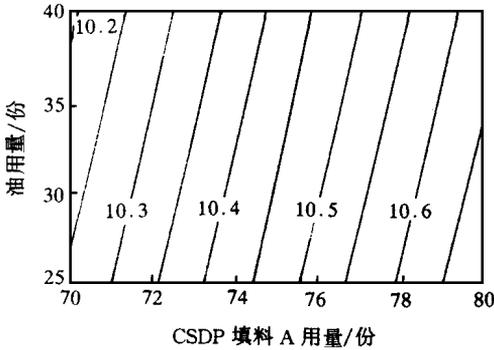


(a) TESPE 2.0 份, 促进剂 TBzTD 0.25 份

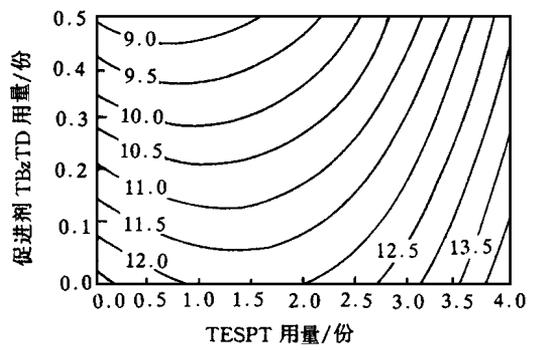


(b) CSDP 填料 A 80 份, 油 32.5 份

图 1 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 t_2 的影响
白炭黑:3.0 min; 炭黑:10.8 min

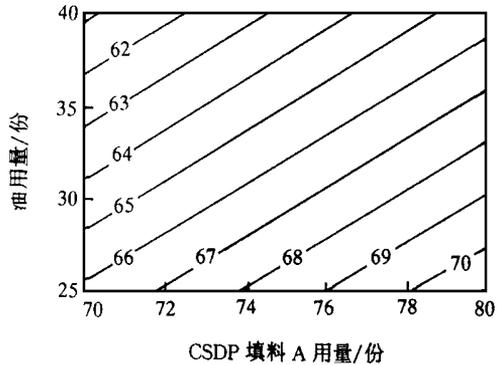


(a) TESPE 2.0 份, 促进剂 TBzTD 0.25 份

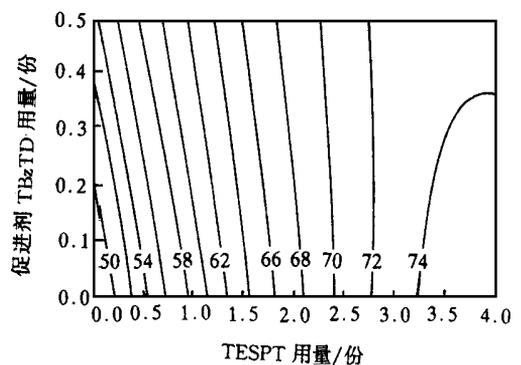


(b) CSDP 填料 A 80 份, 油 32.5 份

图 2 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 t_{90} 的影响
白炭黑:15.6 min; 炭黑:18.9 min



(a) TESPE 2.0 份, 促进剂 TBzTD 0.25 份



(b) CSDP 填料 A 80 份, 油 32.5 份

图 3 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对结合胶形成的影响
白炭黑质量分数:0.81; 炭黑质量分数:0.53

是聚合物在混炼期间发生轻度交联。另外,混炼期间接枝于聚合物链上的 TESPT 两半之间的氢键可能参与了结合胶的形成。

2.5 粘度

降低粘度最有效的方法是增大油用量和减小填料用量(见图 4)。对采用 2 份 TESPT、0.25 份促进剂 TBzTD 和 25 份油的胶料,填料用量从 80 份减至 70 份可降低粘度约 18 点。

在油用量大时,这个影响小得多,从图 4 可

见,油用量为 40 份时,粘度仅降低 8 点。同样,油降低粘度的有效性在很大程度上取决于填料用量。填料用量从 70 份增至 80 份时,增大 15 份油可分别降低粘度 19 和 27 点。

与油和填料相比, TESPT 和促进剂 TBzTD 对粘度的影响小得多。在 TESPT 用量小时,粘度似乎随促进剂 TBzTD 用量增大略有提高,而在偶联剂用量较大时,则观察到相反的情况。将促进剂 TBzTD 作为变量时, TESPT

也有同样的作用效果。

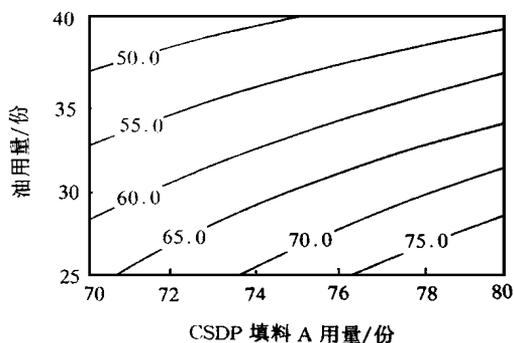
在促进剂 TBzTD 用量较小时,增加 4 份 TESPT 可提高粘度约 6 点,这可能比根据结合胶含量预测的低得多,根据结合胶预测提高约 58% (28% 的绝对值)。

在促进剂 TBzTD 用量大时,粘度随结合胶增多而下降。这可能是由于结合胶对填料网络形成的影响所致。用白炭黑胶料已证明,较多的结合胶能阻止填料粒子絮凝或附聚,而絮凝或附聚由于将聚合物包覆于附聚体内可能会大大提高有效体积分数,进而提高胶料粘度。

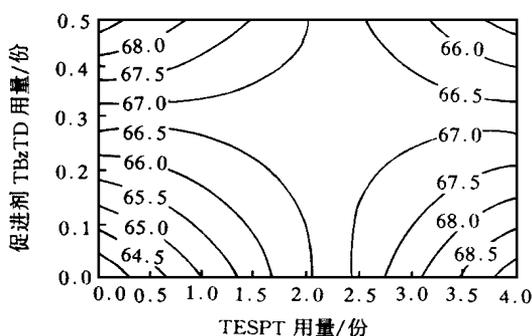
这也可能适用于双相填料胶料。显然,结合胶对粘度的影响已被其对填料网络化的影响部分补偿。

2.6 应力-应变性能

就普通填料而言,增大填料用量可导致胶料硬度、100% 定伸应力和 300% 定伸应力提高,而增大油用量则会导致这些性能下降(见图 5~7)。对扯断伸长率则观察到相反的结果(见图 8)。然而,本研究在所用填料用量范围内,填料用量对拉伸强度的影响却不那么明显,这可能是由于试验误差所致(见图 9)。

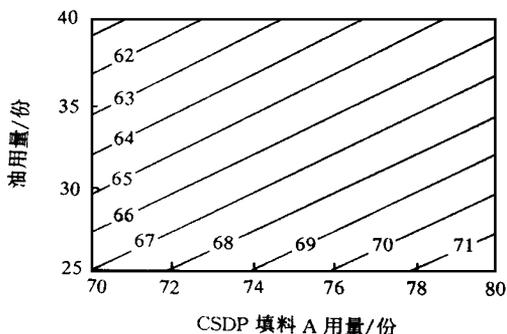


(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份

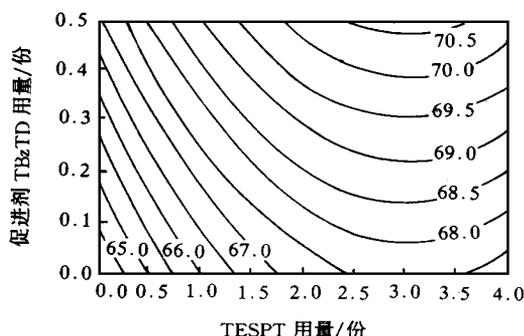


(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 4 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对胶料门尼粘度 [ML(1+4)100] 的影响
白炭黑:70;炭黑:62

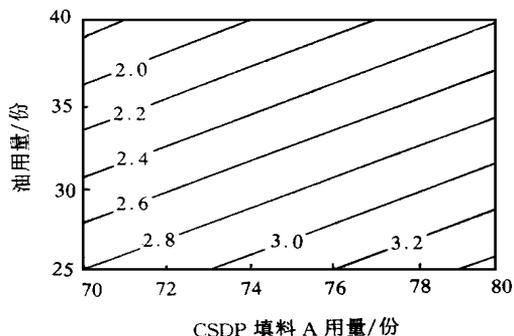


(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份

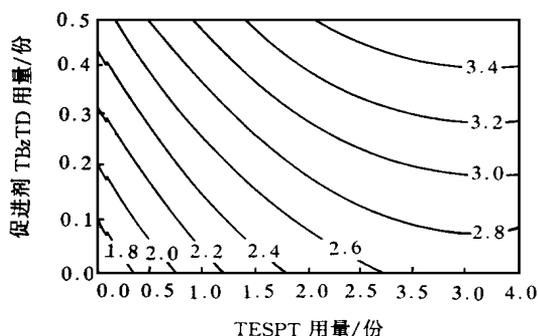


(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 5 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对硫化胶邵尔 A 型硬度的影响



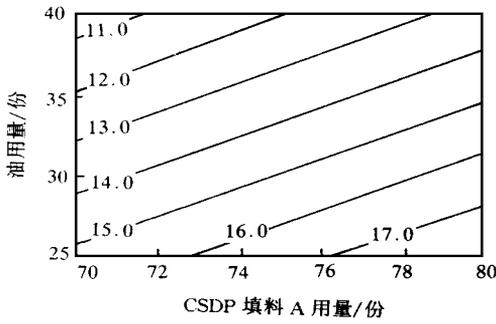
(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份



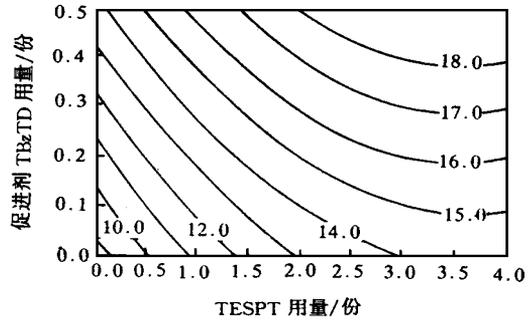
(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 6 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对胶料 100% 定伸应力的影响

白炭黑:2.1 MPa;炭黑:2.2 MPa

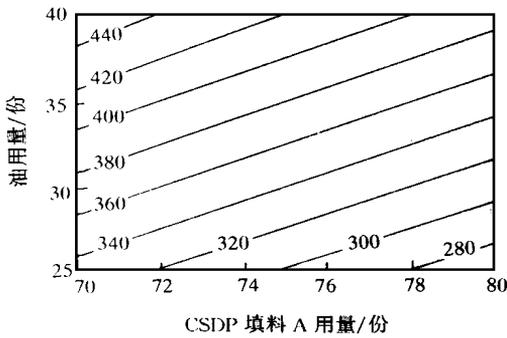


(a) TESPE 2.0 份, 促进剂 TBzTD 0.25 份

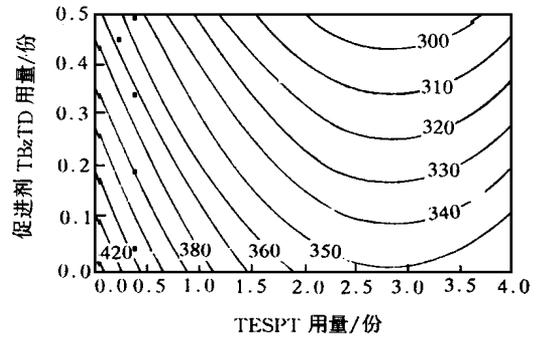


(b) CSDP 填料 A 80 份, 油 32.5 份

图 7 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 300% 定伸应力的影响
白炭黑: 9.8 MPa; 炭黑: 10.2 MPa

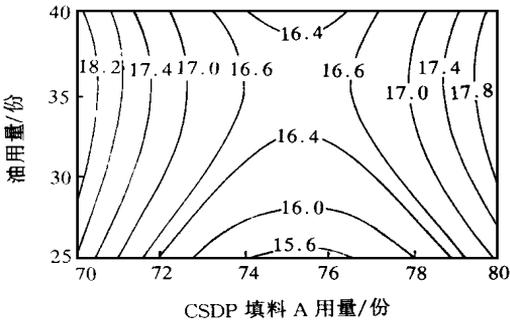


(a) TESPE 2.0 份, 促进剂 TBzTD 0.25 份

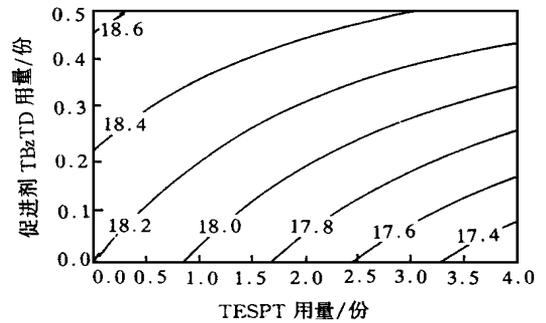


(b) CSDP 填料 A 80 份, 油 32.5 份

图 8 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对胶料扯断伸长率的影响
白炭黑: 453%; 炭黑: 426%



(a) TESPE 2.0 份, 促进剂 TBzTD 0.25 份



(b) CSDP 填料 A 80 份, 油 32.5 份

图 9 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对胶料拉伸强度的影响
白炭黑: 17.6 MPa; 炭黑: 15.8 MPa

对油用量的影响也发现同样的规律。在填料和油用量恒定时, 促进剂 TBzTD 用量较大会导致胶料硬度和静态模量较高, 而扯断伸长率下降。TESPT 用量变化也对除胶料拉伸强度以外的所有上述应力-应变响应影响很大。

对于所研究的 TESPT 用量, 在试验误差范围内对拉伸强度观察到的影响不大。似乎存在一个临界用量, 低于该用量时胶料的硬度、100% 定伸应力和 300% 定伸应力下降, 而随 TESPT 用量的增大扯断伸长率升高。

高于该临界点时, 这些性能变化基本上与

上述方向相反。TESPT 临界用量根据不同性能而稍有变化, 但是总的来说在 2.8~3.5 份范围内。

胶料的 300% 定伸应力与 100% 定伸应力的比值一直是聚合物-填料相互作用的一个量度。可以确信它与聚合物分子沿和/或从填料表面滑动和/或脱离有关。该比值越高, 聚合物-填料相互作用越强。对于双相填料填充胶料, 该比值为 5.3~5.9, 大大高于白炭黑和炭黑填充硫化胶。这表明, 总的来说, CSDP 填料的聚合物-填料相互作用高于普通填料。

2.7 耐磨性能

对于采用卡博特磨损试验机在滑移 14 % 条件下测量的耐磨性能,影响它最重要的变量是 TESPT 和 CSDP 填料用量,油和促进剂 TBzTD 用量次之。填料和 TESPT 用量增大使耐磨性能提高,而增大油用量则一般会产生相反的影响。

尽管发现耐磨性能也受促进剂 TBzTD 的影响,但是其影响不能与填料和偶联剂用量相比。CSDP 填料胶料的耐磨性能总比白炭黑胶料高,即使偶联剂用量小得多也是如此。采用适当的配合获得比普通炭黑胶料更好的耐磨性能。

2.8 电阻率

不像白炭黑是绝缘体,CSDP 填料被划分为导电材料,其电阻率比普通炭黑高。如表 5 所示,对填充胶料观察到同样的影响。除了其固有的绝缘性较高外,CSDP 填料填充胶料的这种性能还可能起因于其它两种机理。CSDP

材料填料-填料的相互作用较低导致降低材料导电性的填料网络化减轻。如添加偶联剂,偶

表 5 填充硫化胶的电阻率

项目	白炭黑	炭黑 N234	CSDP 填料 A
$\lg[\rho / (\Omega \cdot \text{cm})]$	> 8.2	2.9	4~6

联剂的非导电部分能接枝于填料表面,降低填料聚集体的导电性。

另外,可以进一步抑制填料网络化以降低胶料的导电性。

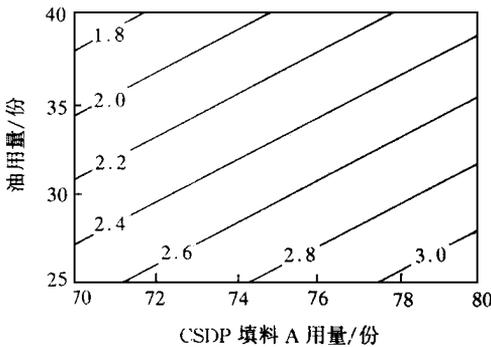
尽管 CSDP 填料填充胶料的电阻率比炭黑胶料高 $10^3 \sim 10^6 \text{ cm}$,CSDP 填料填充胶料用于胎面时仍被视为导电材料。

2.9 动态性能

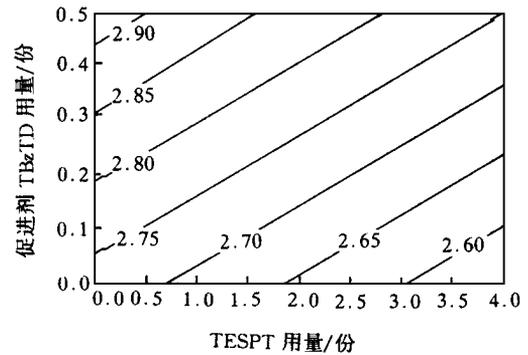
(1) 弹性模量

在高温(70)和低温(0)下,所有参数的变化对 G (1.5 % DSA, 10Hz) 的影响都类似(见图 10 和 11)。简言之,填料和促进剂 TBzTD 用量增大导致 G 增大。增大油和偶联剂用量的影响则正相反。

G 随着 TESPT 用量增大而减小。尽管该影响不是很大,但其主要作用是抑制填料网络化。由于包覆橡胶较少,会减小填料的有效体积,因为聚合物和填料间的化学交联键会增加,

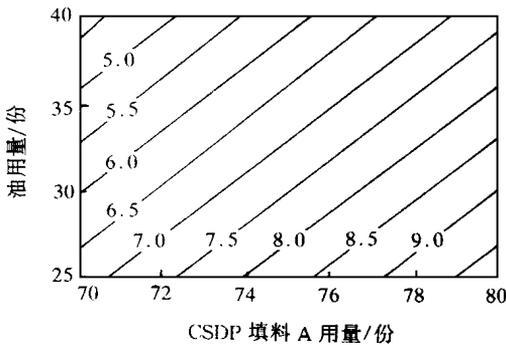


(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份

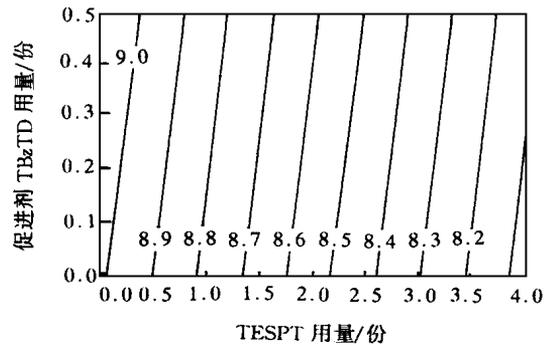


(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 10 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 70 和 1.5 % DSA 条件下硫化胶弹性模量的影响
白炭黑:3.2 MPa;炭黑:3.7 MPa



(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份



(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 11 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 0 和 1.5 % DSA 条件下硫化胶弹性模量的影响
白炭黑:8.7 MPa;炭黑:15.1 MPa

至少不会随 TESPT 用量的增大而降低,交联密度也是如此。这两个影响都会导致较高的动态模量。

与普通填料相比,尽管双相填料可与白炭黑相比拟,但由于填料附聚作用较低,故其 G 比炭黑低。

(2) 损耗模量

对填充橡胶, G 主要与能破坏和重新形成的填料网络部分有关,在一定程度上取决于与聚合物热运动或聚合物链的柔性相关的温度,聚合物链的柔性是反复变形过程中能量损耗的又一因素。

从图 12 和 13 可见, G 随油和 TESPT 用量增大而明显减小,随填料用量的增大而大幅度上升。

然而,促进剂 TBzTD 的影响比较小。在填料较少所致填料网络化较弱的条件下, TESPT 和油用量较大应是导致 G 较小的主要原因。在高温下, TESPT 对其用量较大时降低 G 的影响减弱,这可能是由于 TESPT 部分接枝造

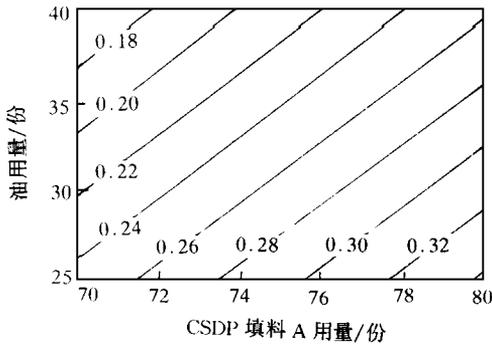
成的分子链改性降低分子链柔性所致。它还可能与残留于聚合物基体和/或接枝于聚合物链上的一定量的偶联剂形成的某种结构有关。

在动态应变过程中,这种结构可能会发生变化而造成额外的能量损耗。这种影响在低温下不可能很重要,因此时分子链的运动性急剧下降。对图 13 和 14 中曲线所示结果,在所研究的各种变量条件下,大多数双相填料胶料的 G 比白炭黑胶料小,而且在高、低温下都远远小于炭黑胶料。

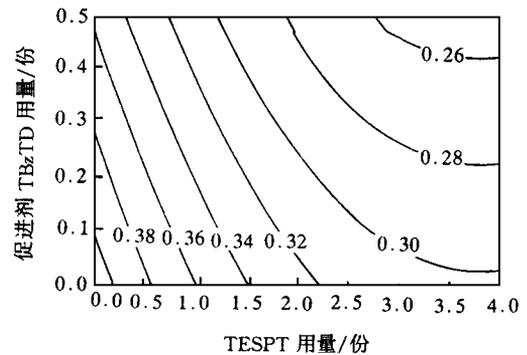
(3) 损耗因子

各种变量对由损耗因子(1.5% DSA,在 70 和 0 下应变移位)表征的滞后损失的影响示于图 14 和 15。应注意,在 TESPT 和促进剂 TBzTD 用量(2.0 和 0.25 份)不变时,调节填料和油用量所致的高、低温下 tan 值最大变化范围为 10%~15%。油的作用很小,而填料的影响在其用量较大和高温下较明显。

相比之下,在填料和油用量(80 和 32.5 份)不变时, TESPT 和促进剂 TBzTD 用量变化

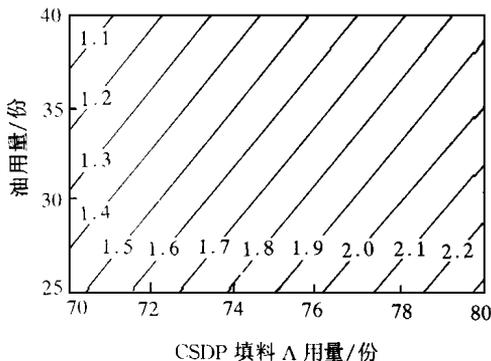


(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份

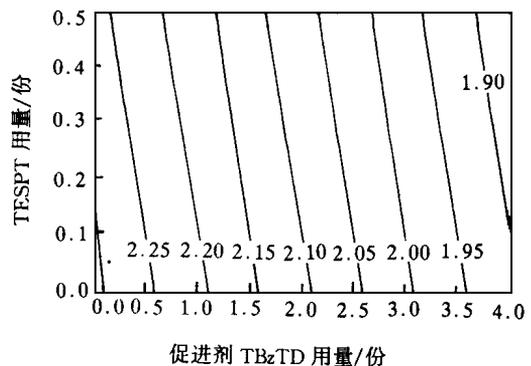


(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 12 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 70 和 1.5% DSA 条件下硫化胶粘性模量的影响
白炭黑:0.40 MPa;炭黑:0.66 MPa

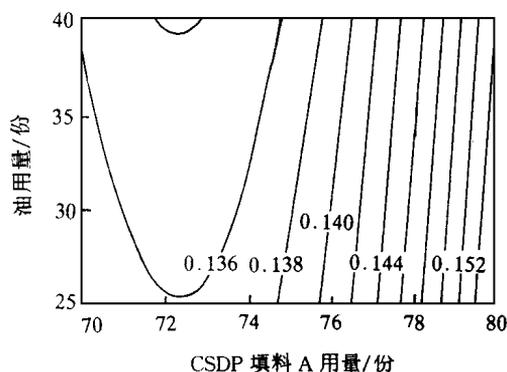


(a) TESPE 2.0 份,促进剂 TBzTD 0.25 份

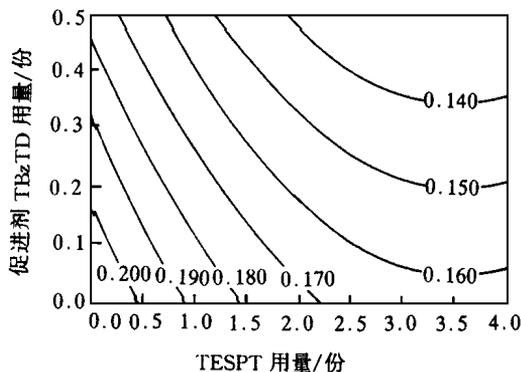


(b) CSDP 填料 A 80 份,油 32.5 份

图 13 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 0 和 1.5% DSA 条件下硫化胶粘性模量的影响
白炭黑:2.25 MPa;炭黑:3.63 MPa

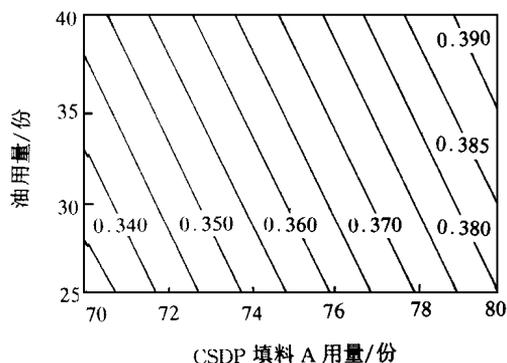


(a) TESPE 2.0份, 促进剂 TBzTD 0.25份

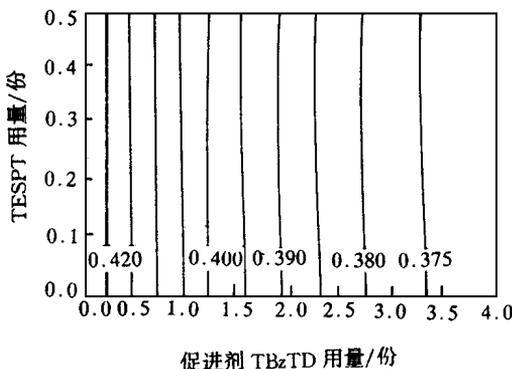


(b) CSDP 填料 A 80份, 油 32.5份

图 14 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 70 和 1.5% DSA 条件下硫化胶 tan 值的影响
白炭黑: 0.176; 炭黑: 0.250



(a) TESPE 2.0份, 促进剂 TBzTD 0.25份



(b) CSDP 填料 A 80份, 油 32.5份

图 15 CSDP 填料 A、油、TESPT 和促进剂 TBzTD 用量对 0 和 1.5% DSA 条件下硫化胶 tan 值的影响
白炭黑: 0.409; 炭黑: 0.463

的影响则不同。在 0 下, 偶联剂和促进剂 TBzTD 不同组合对 tan 值的最大影响为 8%, 但是高温下 tan 值下降 38%。在低温下, 促进剂 TBzTD 的影响比偶联剂小得多, 但是在高温下, 2 种配合剂对降低滞后损失起同样重要的作用。如果以质量为基础做比较, 促进剂 TBzTD 似乎更有效, 因为 0.5 份促进剂 TBzTD 的作用与 2 份左右 TESPT 相同。

高温下的滞后损失随 TESPT 用量增大呈非线性下降。对降低 tan 值, 偶联剂最佳用量约为 3.3 份。TESPT 最佳用量的存在可以根据前述其对动态模量的影响进行解释。然而, tan 值随促进剂 TBzTD 用量单调下降可能与其对胶料硫化特性和聚合物基体结构有关。

增大促进剂兼硫黄给予体促进剂 TBzTD 的用量可提高交联密度, 并缩短交联键长度, 即减少每个交联键硫原子数。这会增大动态模量的弹性分量而减小粘性分量, 使滞后损失下降。

然而, 从填料网络化动力学观点看, 促进剂

TBzTD 用量增大对促进硫化反应也起重要作用。人们已了解到, 填料在胶料中的凝聚主要发生于硫化阶段。在高温下, 凝聚过程的控制因素填料聚集体在聚合物基体中的分散因数是很高的。这是因为降低基体粘度使胶料兼具短焦烧时间和正常的加工安全性及添加超促进剂以提高硫化速率, 能有效延缓填料网络化进程。由于聚合物基体粘度迅速升高, 进而在填料网络形成前, 聚合物交联将填料聚集体固定。

在高温下, 与炭黑胶料相比, 无论填料、油、硫化体系和偶联剂用量如何, CSDP 填料总是显示出优越的滞后性能。与白炭黑相比, 调节这些关键参数即能与白炭黑胶料相比拟。换言之, 轮胎配方技术人员在获得与高温下 tan 值密切相关的白炭黑轮胎那样的滚动阻力与其它轮胎使用性能要求时, 具有很大灵活性。

有关 CSDP 填料胶料在低温下的滞后损失, 在 0 下炭黑胶料一般比 CSDP 填料胶料高。然而, 随着温度进一步降低, 会看到相反的

现象:双相填料温度函数 $\tan \delta$ 值的升高速率高得多。事实上,如图 16 所示,在约 -10 时有一交叉点,低于此点,CSDP 填料胶料的滞后性能比较好。

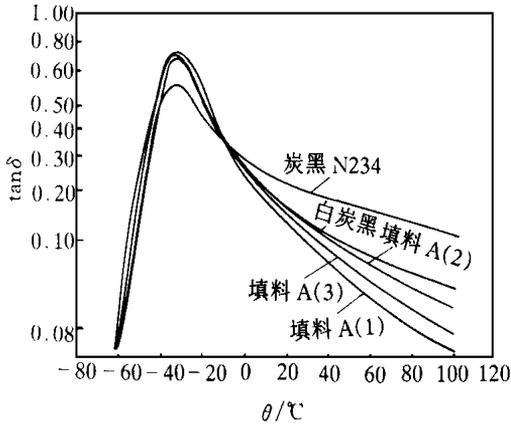


图 16 填充各种填料及油、TESPT 和促进剂 TBzTD 不同用量下 S-SBR/BR(并用比 75/25)硫化胶的 $\tan \delta$ 值与温度的关系(5% DSA, 10 Hz)

	配合剂用量/份			
	填料	油	TESPT	TBzTD
白炭黑	80	32.5	6.4	0
炭黑 N234	80	32.5	0.0	0
CSDP 填料 A(1)	75	40.0	2.0	0.25
CSDP 填料 A(2)	80	32.5	2.0	0
CSDP 填料 A(3)	80	32.5	2.0	0.50

如前所述,该点取决于聚合物的玻璃化温度及诸如应变幅度和频率等试验条件。另外,如果改变混炼条件等配合和加工条件,该点可能会在有限范围内移动。

应该提到,尽管促进剂 TBzTD 可有效降低滞后损失,但它可能由作为助促进剂广泛用于橡胶工业的诸如二硫化四甲基秋兰姆等其它硫黄给予体所代替。然而,促进剂 TMTD 是由被视为致癌物的亚硝胺的原始物仲胺(二甲基胺)所衍生的。

尽管如此,在相同质量下,它们对胶料粘弹性能的影响是相似的。在相同摩尔浓度下,促进剂 TBzTD 的效果比较好。TBzTD 也是由二苄胺制备的,在硫化过程中会生成相应的二苄

基亚硝胺。然而,已证明这种亚硝胺是不致癌的, DBzNA 的反应产物是无害的。

另外, DBzNA 是低挥发性材料。确实,促进剂 TMTD 和 DBzNA 作助促进剂与噻唑类和次磺酰胺类促进剂并用时, TMTD 产生一定量的亚硝胺,而对 DBzNA 则未探测到亚硝胺衍生物。

3 结论

CSDP 填料是一种橡胶补强剂,它特别适用于轮胎补强。尽管该材料仍处在开发的早期阶段,但已证明比传统填料有很大的优势。

这种新材料的特性,尤其是填料-填料相互作用较低和聚合物-填料相互作用较高,使其用于胎面胶很有吸引力。基于对配合剂相互作用的理解,详细研究了这些材料在胎面胶,尤其是轿车轮胎胎面胶中的应用以及它们与混炼工艺和配方设计的关系。

有关混炼,讨论了各组分的添加顺序及混炼过程中的热处理。在轿车轮胎胎面胶中,用填料、油、偶联剂 TESPT 和促进剂 TBzTD 作变量用统计学方法研究了配方设计。

研究表明,与炭黑和白炭黑胶料相比,采用适当的混炼工艺和胶料配方,这种新填料对低温下高或相等 $\tan \delta$ 值和高温下低 $\tan \delta$ 值的滞后性能与高耐磨性能的平衡改进很大。

在轮胎使用性能方面,这条途径提供了大大降低滚动阻力而改进耐磨性能及保持牵引性能的可能性。

另外,它在混炼和挤出方面的良好的加工性能和所需偶联剂比白炭黑胶料小,这会产生很大的经济效益。

可以相信,随着对这种新材料的了解加深和知识积累,它在胶料加工和轮胎使用性能方面的优越性会变得日趋明显。

译自美国“Rubber & Plastics News”,
1998-02-09(12)