

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3)

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(2001)01-0038-07

(接上期)

13 填料并用对动态性能的影响(白炭黑与炭黑并用,无偶联剂)

当表面特性不同的两种填料并用时,不同填料粒子间的相互作用会影响聚合物母体中填料的网络化,进而影响填充硫化胶的动态性能。当诸如填料形态和用量等其它参数保持恒定时,问题就是在填充并用填料体系的胶料中填料网络化程度比单独填充其中任何一种填料重还是轻,或是居于二者之间。这可通过热力学中粘能的变化 W 估计出,该热力学过程示意如下(还见图29):

$$W = 2[(\frac{d}{f_1})^{1/2} - (\frac{d}{f_2})^{1/2}]^2 + 2[(\frac{p}{f_1})^{1/2} - (\frac{p}{f_2})^{1/2}]^2 + 2[W_{f_1}^h + W_{f_2}^h - 2W_{f_1f_2}^h] + 2[W_{f_1}^{ab} + W_{f_2}^{ab} - 2W_{f_1f_2}^{ab}] \quad (43)$$

式中, d 为填料表面能的色散分量, p 为源自分子间偶极-偶极和诱导偶极相互作用的极性分量, W^h 为氢键作用形成的粘能, W^{ab} 为酸碱相互作用形成的粘能。 f_1 和 f_2 代表填料1和2, f_1f_2 为填料1和2的相互作用。这个公式表示一种弹性体填充两种不同填料时,只有在两种填料在强度和性质两方面具有完全相同的表面能特性,即 $\frac{d}{f_1} = \frac{d}{f_2}$, $\frac{p}{f_1} = \frac{p}{f_2}$, $W_{f_1}^h = W_{f_2}^h = 2W_{f_1f_2}^h$ 和 $W_{f_1}^{ab} = W_{f_2}^{ab} = 2W_{f_1f_2}^{ab}$, 进而 $W = 0$ 的条件下,两种填料才会在聚合物母体中形成随机联合填料网络。只有在两种填料由于氢键作用 $W_{f_1f_2}^h$ 、酸碱相互作用 $W_{f_1f_2}^{ab}$ 和/或其它极性相互作用形成的粘能足以补偿相同填料间粘能而导致 $W < 0$ 的条件下,这两种填料才会在聚合物母体中优先形成联合填料网

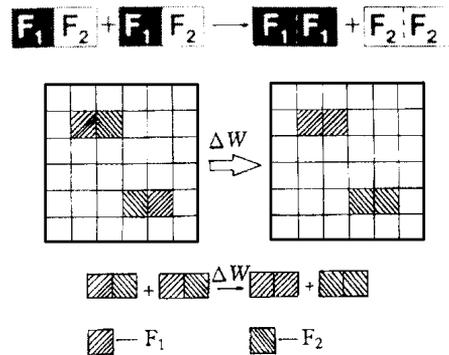


图29 在填料并用体系中与重聚过程有关的能量变化与填料附聚过程中粘能的推导类似[见公式(32)~(36)],人们直接可得到:

络。这些条件是难以满足的,对诸如炭黑和白炭黑等橡胶通用的填料尤其如此,故人们通过直观推理估计最有可能形成两种填料网络或两种不同填料附聚体的混合物,至少从热力学观点上看是如此,因为 W 通常是正的。

以炭黑 N234(表面积为 $119 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和白炭黑 HiSil 210(表面积为 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 为例研究了填料并用对填充硫化胶动态性能的影响。所有填充胶料的填料用量均为 50 份。填料组成对 0.2% DSA 下的 G 和由 G 在 0.2% 和 120% DSA 下的差值 $G_{0.2-120}$ 表征的 Payne 效应的影响示于图 30。随着炭黑/白炭黑用量比例改变,在低应变振幅下的 G 和 Payne 效应不呈线性变化。这表明与单用其中一种填料相比,随着并用体系中炭黑或白炭黑用量增大,

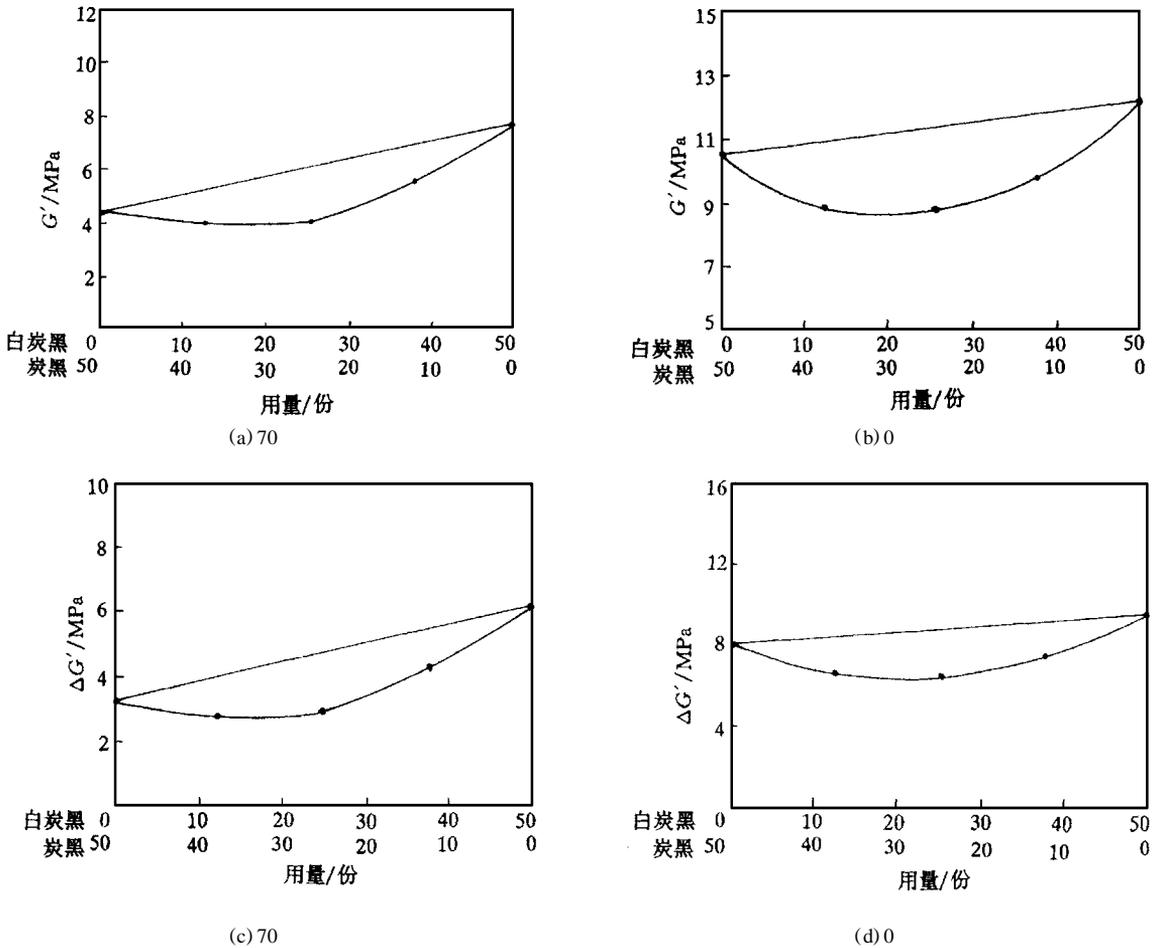


图 30 0.2% DSA 下的 G' 和 G' 在 0.2% 和 120% DSA 下的差值 $G_{0.2-120}$ 与炭黑和白炭黑并用比的关系

基本配方 : S-SBR Duradene 715 100 ; 填料 50

G' 和 Payne 效应先降低, 然后提高。换言之, 对应于并用体系的试验点不是遵循从单用两种填料结果推导而来的单调增函数, 而总是位于该增函数线之下。

从单用两种填料的增函数所获得的 Payne 效应的偏差意味着, 在填充并用填料的胶料中填料网络化较轻。用公式 (43) 很容易解释这些结果。一方面, 白炭黑与炭黑聚集体间的相互作用比两种填料中任何一种都要弱。另一方面, 尽管白炭黑的表面积比炭黑大, 随着白炭黑用量增大, 可能导致聚集体间距缩小, 但是同种填料的聚集体间距可能也在填料网络化中起作用, 因为不管是单用还是并用体系, 填料总用量是相同的。在后一种体系中, 具有较大吸引势能的同种填料聚集体的平均间距比任何一种单用都大。相应地, 根据填料网络形成的热力学

和动力学可预计, 聚集体的絮凝较轻, 正如在低应变下的 G' 和 Payne 效应一样。

填料并用对填料网络形成的作用预计也会对硫化胶的动态滞后产生很大影响。在 70% DSA 下 $\tan \delta$ 与应变振幅的关系示于图 31。填充炭黑的硫化胶在约 8% DSA 下只出现一个峰, 白炭黑胶料的 $\tan \delta$ 直到本研究所用最大振幅也未到达最大值。相比之下, 填充并用填料的硫化胶似乎有两个峰 (或肩), 一个与炭黑一致, 另一个在所用最大振幅下似乎并未出现。在纯白炭黑胶料中也观察到后者。如果考虑低应变下的 $\tan \delta$, 在填充并用填料体系的硫化胶中似乎存在 3 种填料网络 (或附聚体), 即炭黑填料网络、白炭黑网络和白炭黑-炭黑填料网络。后者由于填料-填料相互作用较弱而很弱, 以致于在低应变振幅下就很容易打破和重建, 导致其滞

后比单用一种填料的胶料要高。填料并用体系的 $\tan \delta$ -DSA 曲线似乎是这 3 种填料网络在动态应变下的叠加结果。

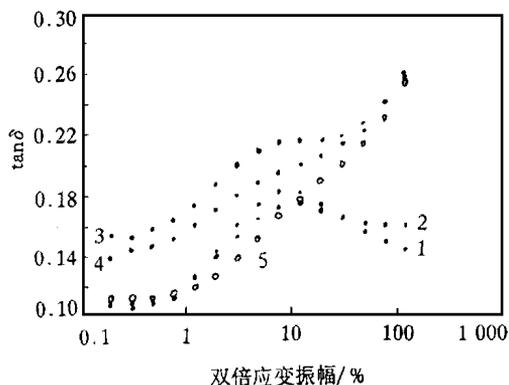


图 31 填充炭黑 N234/白炭黑 HiSil 210 并用体系的硫化胶在 70 和 10 Hz 下 $\tan \delta$ 与应变的关系

炭黑/白炭黑并用比(总用量 50 份): 1—100/0; 2—75/25; 3—50/50; 4—25/75; 5—0/100; 基本配方同图 30

在 5% DSA 和 10 Hz 下测得的温度与 $\tan \delta$ 的关系可支持上述观察结果, 见图 32。试验结果总结如下:

① 在较低温度下, 炭黑用量较多的并用体系的滞后比纯炭黑填充橡胶高。白炭黑用量较多的并用体系的 $\tan \delta$ 居单用两种填料之间。

② 在较高温度下, 白炭黑用量较多的并用体系的 $\tan \delta$ 随温度升高而增大, 但是与白炭黑胶料相比, 这种现象不够明显。炭黑用量较多的并用体系的 $\tan \delta$ 随温度升高而降低, 但是与炭黑填充硫化胶相比, 降低速率较慢。

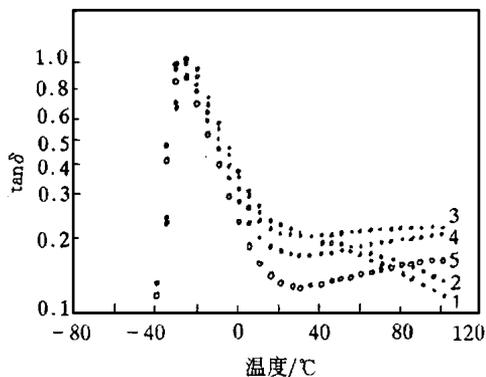


图 32 填充炭黑 N234/白炭黑 HiSil 210 并用体系的硫化胶在 5% DSA 和 10 Hz 下 $\tan \delta$ 与温度的关系

注同图 31

所有这些观察结果都可认为是起因于填料网络形成的变化。不同填料和多种附聚体间较弱的填料-填料相互作用还会影响填充并用体系硫化胶的动态滞后与温度的关系。

14 炭黑和白炭黑在极性聚合物 NBR 中的应用比较

根据公式 (36), 对像白炭黑这样的高极性填料, 当聚合物极性提高时, 差值 w 会减小。因此, 聚集体间的吸引势能会减至最小。另外, 填料网络会因聚合物分子链上引入能与填料表面形成强氢键的官能团而进一步受到抑制。以白炭黑作填料时, 由于共聚丙烯腈 (ACN) 的高极性和聚合物分子链上 $-\text{CN}$ 基团与白炭黑表面的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 基团形成的强氢键, NBR 可能就是这样一种聚合物。聚合物分子间的氢键反而较弱。Tan 等人对一系列粘性相似但 ACN 含量不同的 NBR 进行研究发现, 用孟山都硫化仪最小转矩测得的粘度随 ACN 含量增大而大幅度下降, 见图 33。图 33 示出规范化最小转矩, 即填充橡胶 (50 份填料) 与纯胶最小转矩差值与 ACN 含量的关系曲线。用聚丁二烯获得 ACN 含量为零的点。即使微观结构可能不同, 但是表面能和极性的差异不会太大。出于比较的目的, 炭黑 N110 的结果也包括在内, 它与本研究所用的白炭黑具有相同的表面积。尽管白炭黑填充胶料的粘度比对应的炭黑胶料高得多, 但是其随 ACN 含量增大而下降的速率也高得多。这些影响可以根据导致填料网络化驱动力急剧下降的聚合物-填料和填料-填料相互作用加以解释, 因为当 ACN 含量增大时, 极性作用和氢键加强。对于给定聚合物, 炭黑胶料的填料网络化比白炭黑胶料轻, 而高 ACN 含量白炭黑胶料轻是其粘度较低的主要因素。根据影响胶料粘度的另一个因素结合胶的观点可预计, 结合胶会产生相反的影响。具体来说, 炭黑比白炭黑具有较高结合胶, 高 ACN 含量白炭黑胶料的结合胶含量也较高。

Tan 等人还指出, 与 NR 相比, 炭黑和白炭黑填充 NBR 胶料的动态性能的差异大大下降。

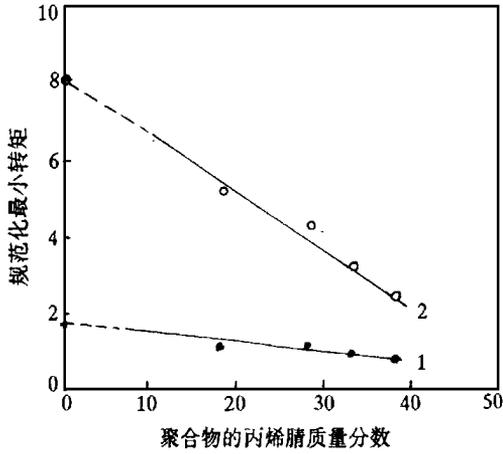


图 33 炭黑 N110 和白炭黑填充 NBR 的 ACN 含量在 160 与规范化最小转矩的关系
1—炭黑 N110; 2—白炭黑

图 34 示出用恒应力模型 (圆柱体样品尺寸为 10 mm × 10 mm, 预负荷 50 N, 摆幅 25 N) 在室温和 16 Hz 下所测的填料体积分数与填充橡胶弹性模量的关系曲线。为了规范用量和聚合物差异的影响, 数据以规范化 E 表示。 $E = (E_s - E_c) / E_g$, 其中 E_s , E_c 和 E_g 分别为白炭黑和炭黑硫化胶以及未填充硫化胶的弹性模量。规范化 $\tan \delta$ 的结果示于图 35。从 E 和 $\tan \delta$ 的观测结果得出了与白炭黑和炭黑胶料动态性能对比以及不同 ACN 含量 NBR 白炭黑填充胶料粘度对比相同的结论:

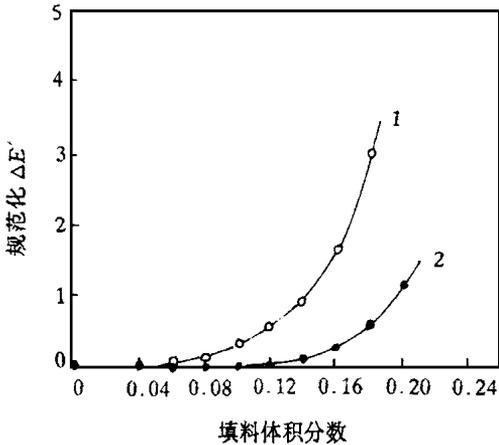


图 34 用白炭黑和炭黑填充的 NR 和 NBR 胶料的填料体积分数与其硫化胶弹性模量之差规范化 E 的关系
1—NR; 2—NBR

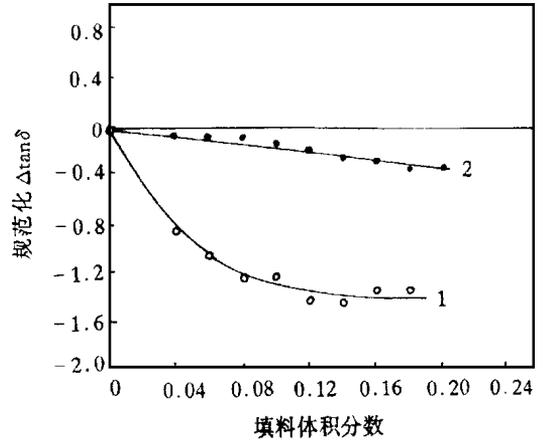


图 35 用白炭黑和炭黑填充的 NR 和 NBR 胶料的填料体积分数与其硫化胶损耗因子之差规范化 $\tan \delta$ 的关系
注同图 34

⑧ 白炭黑填充 NR 胶料由于白炭黑和橡胶之间的表面能差异较大, 填料网络化和填料网络稳定性在低应变振幅下加强导致 E 增大而 $\tan \delta$ 降低。

⑨ 从 NR 到 NBR, 由于白炭黑表面与极性聚合物之间的亲和力增大, 填料网络化减弱。

15 白炭黑表面改性对动态性能的影响

白炭黑表面改性是改变表面特性以满足使用要求的最有效的途径之一。文献中报道的许多途径都可以用。在橡胶工业中常用的有两条途径, 即通过填料表面对某些化学品的吸附进行表面化学改性和物理改性。

15.1 通过物理吸附进行的表面改性的影响

当某种化学品, 例如二元醇、甘油、三乙醇胺、仲胺以及二苯胍 (DPG) 或二邻甲苯胍 (DOTG) 加入到白炭黑填充的胶料时, 通过色散相互作用、极性相互作用、氢键和酸-碱相互作用, 它们可牢固地吸附于填料粒子表面。通常这些材料的极性或碱性基团吸附于白炭黑表面, 而极性较小或亚烷基团则吸附于聚合物表面, 因而增大了与烃类聚合物的亲和力。结果, 白炭黑的网络化被强烈抑制, 从而改善其在聚合物中的分散, 降低胶料的粘度和硫化胶的硬度。有关动态性能, 这种改性可降低动态模量。增大二甘醇 (DEG) 用量对填充 50 份白炭黑而

不充油 NR 过氧化物硫化胶在低应变振幅 (小于 2%) 和室温下所测的 E 的影响示于图 36。尽管 DEG 对未填充胶料的影响不大,但是增大 DEG 的用量导致白炭黑硫化胶的 E 急剧下降。然而,DEG 主要是物理吸附于白炭黑表面,易于用溶剂从硫化胶中萃取出来。事实上,用乙醇萃取之后,白炭黑填充橡胶的 E 基本上得以恢复。这个现象可能归因于萃取 DEG 后填料网络的恢复。另外,通过萃取 E 的提高很大,以致于可能提供有关填料网络结构的某些信息。如果萃取后硫化胶的高模量与填料网络的恢复有关,则白炭黑聚集体间可能靠得很近,即在聚集体间可能没有或仅有很少的橡胶,因为在交联聚合物中填料聚集体在萃取后仅能移动很短的距离形成填料网络。另一个可能的解释可能与很弱的聚合物-填料相互作用有关,DEG 可能作为聚合物-填料界面间的润滑材料,因而降低模量。然而如果是这种情况,它则不可能成为低 E 的主要原因,因为在这种极低的应变振幅下,不可能出现聚合物分子沿填料表面大面积滑动的情况。无论如何,因为很容易用溶剂萃取或在高温下蒸发,故通过化学品物理吸附的表面改性不可能成为优选的方法。另外,由于聚合物-填料相互作用较弱,这种方法也很少用于高补强胶料。

15.2 白炭黑表面化学改性的影响

用化学改性可按使用要求改变填料表面。

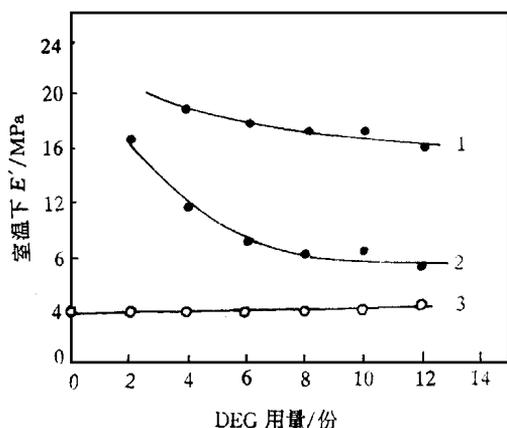


图 36 用乙醇萃取对 DEG 用量不同的白炭黑 VN 2 填充 NR 硫化胶 E 的影响

1—萃取后的白炭黑胶料;2—白炭黑胶料;3—未填充胶料

对橡胶制品所用填料,两种化学品已用于表面改性:可改变表面特性的化学基团在填料表面的接枝和可与聚合物反应的接枝。后者通常称为偶联剂或双官能偶联剂,因为它们可提供填料表面和聚合物分子之间的化学交联。即使聚合物在这些接枝中没有发生化学反应,前者有时仍称为单官能偶联剂。

(1) 用单官能化学品对白炭黑的表面改性

对改变白炭黑化学特性的表面化学改性的研究发现,接枝白炭黑在不同场合有许多用途。根据填料网络化热力学分析可预计,齐聚物或聚合物分子链的接枝会导致白炭黑表面能在性质和强度方面发生很大改变,使其表面与聚合物的类似,进而消除填料网络化的驱动力。尽管这种想法尚未实现,但是白炭黑的一些改性可提供表面能对填料粒子在聚合物中絮凝影响的重要性的证据。

通过气相法白炭黑 (Aerosil 130, 表面积为 $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 与甲醇和十六醇的酯化反应,Donnet 等人揭示出填料表面能的色散和极性分量都急剧减小。在用十六醇改性白炭黑的情况下,尽管表面极性几乎被完全消除,产生一个完全疏水表面,但是其 ϵ 却与烃聚合物和聚乙烯类似。根据悬浮体的流变性能研究了表面改性对填料网络化的影响,可得到一些有关粒子网络或絮凝结构形成的信息。改性和未改性气相法白炭黑在角鲨烯中的悬浮体,一种典型的 NR 液体胶料的剪切应力 (τ) 与剪切速率增大和减小的关系曲线示于图 37。角鲨烯悬浮液的稳态和瞬间剪切性能定性地与这种未填充流体的流变性能相区别,即使悬浮液的体积浓度低至 1.28%。尽管介质流动符合牛顿特性,但是未改性白炭黑的分散却由于剪切应力随剪切速率非线性增大显示出非牛顿特性。另外,悬浮体还可在很低剪切速率下的表观屈服应力的存在表征;在低剪切速率区外的假塑性特性由图中曲线的曲率以及强度取决于固体分散相的性质并与时间有关的触变过程的出现显示出。这些都符合与填料粒子相互作用强度有关的微观结构的破坏机理。这意味着在未改性白炭黑的悬浮液中,由于起因于白炭黑与流体介

质表面能差异,尤其是填料聚集体间的氢键作用的填料-填料相互作用而形成很发达的三维网络结构,导致胶料高粘度。施加剪切应力时,这种三维填料网络部分破坏,并且这种破坏随剪切速率增大而加强。表面酯化后可观察到,因为白炭黑与角鲨烯的表面能差异和填料粒子间的氢键作用减小,触变过程急剧减弱。具体而言,十六烷基化白炭黑不再与很大的可逆功软化或强烈剪切变稀效应有关。这是由于硅烷醇基团的数量减少和白炭黑通过大量接枝长烷基链覆盖高极性表面所致。

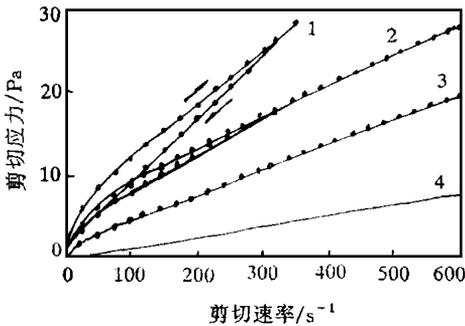


图 37 在角鲨烯中悬浮的白炭黑、甲醇和十六醇改性白炭黑(白炭黑-C₁,白炭黑-C₁₆)的剪切应力与剪切速率的关系

1—白炭黑(体积分数 0.012 8); 2—白炭黑-C₁(体积分数 0.012 8); 3—白炭黑-C₁₆(体积分数 0.012 8); 4—角鲨烯

Donnet 等人还报道了类似的炭黑表面改性的结果(见图 38)。尽管有类似表面积的炭黑与白炭黑角鲨烯悬浮液相比,非牛顿特性和触变现象要轻得多,但是根据前面所讨论的表

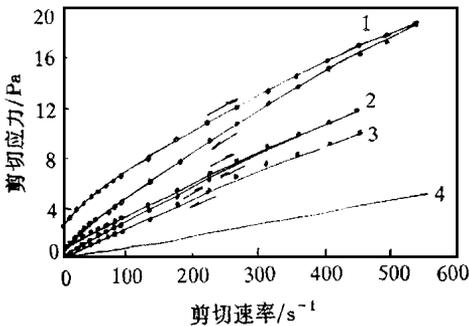


图 38 在角鲨烯中悬浮的甲醇和十六醇改性炭黑(N110-C₁, N110-C₁₆)的剪切应力与剪切速率的关系

1—N110(体积分数 0.065); 2—N110-C₁(体积分数 0.065); 3—N110-C₁₆(体积分数 0.065); 4—角鲨烯

面特性可预计,通过酯化使炭黑表面烷基化后由于增大了填料表面与流体母体的相似性,也可避免网络形成。

已发现将带有长烷基链的单官能硅烷,例如十八烷基三甲氧基硅烷(ODTMS)或十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)接枝到白炭黑上也可产生非极性和低能量表面,因而增大与烃聚合物的相容性和亲合力。当这种改性白炭黑添加到 NR 里时,胶料填料网络化较轻,可由图 39 所示的大大降低的 Payne 效应表征。

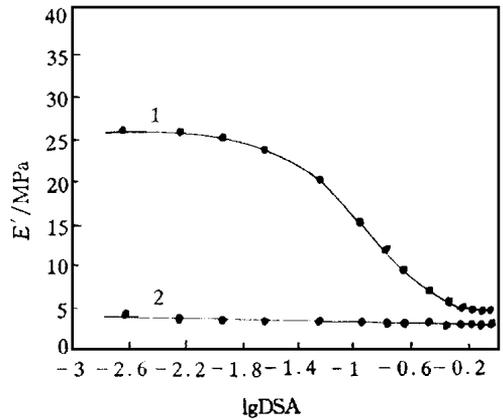


图 39 填充白炭黑和 HDTMS 改性白炭黑 NR 的 E' 与应变的关系(频率 5 Hz, 23 °C)

1—白炭黑; 2—白炭黑-HDTMS

尽管白炭黑通过单官能化学品改性会大大改善填料的微观分散,并得到低滞后材料,但是聚合物-填料相互作用较弱会降低静态模量和破坏性能,尤其是耐磨耗性能。

(2) 用双官能化学品(偶联剂)对白炭黑的表面改性

此处所谓的双官能化学品是指能在聚合物和填料表面建立分子桥的一类化学品。这些化学品通常定义为加强聚合物-填料相互作用,进而改善填充材料使用性能的偶联剂。属于这类偶联剂的化学品有很多,包括钛酸盐基偶联剂、锆酸盐基偶联剂和其它已用于无机填料补强聚合物配方中的金属配位化合物偶联剂。也许无机填料,特别是白炭黑改性最重要的偶联剂是具有通式 $X_3 - m R_m (CH_2)_n Y$ 的双官能有机硅烷类,其中 X 为可水解基团,例如卤素、烷氧基或醋酸基, Y 为直接或通过其它化学品能与聚

合物发生化学反应的官能团。最重要的偶联剂也可能是能与聚合物链有强烈物理作用的一类化学品。对 Y 基团而言,重要的硅烷偶联剂包括氨基、环氧基、丙烯酸盐、乙烯基和含硫基团,例如缩硫醇、硫氰酸盐和多硫化物。双官能硅烷偶联剂常含有 3 个 X 基团 ($m = 0$), 官能团 Y 通常处在 1 位 ($n = 3$)。实际上,当白炭黑用于烃类橡胶时,最常用和最有效的偶联剂是 γ -巯丙基三甲氧基硅烷和商品名为 Si69 的双(3-三乙氧基甲硅烷丙基)-四硫化物 (TESPT)。事实上,就商业化偶联剂而言, TESPT 是能使白炭黑用于轮胎胶料,尤其是胎面胶的最常用的硅烷。应用 TESPT 也是白炭黑在“绿色轮胎”胶料中成功地替代炭黑的因素。

白炭黑用 TESPT 预改性或在现场改性,即把偶联剂在密炼机上加到混炼胶中, TESPT 的乙氧基直接或像前述的水解后与白炭黑表面的硅醇基发生反应。在第二步中,四硫化基团由于热处理和/或硫黄/促进剂体系的影响而断裂,并在胶料混炼和硫化过程中与橡胶链反应形成单、双和多硫共价键。

尽管在白炭黑和橡胶间引入共价键会加强导致体系破坏性能,尤其是耐磨耗性能大大改善的橡胶-填料相互作用,但是白炭黑用 TESPT 硅烷化也会因为下述原因急剧减弱填料网络化趋势:

⑧ 降低填料表面能,包括色散和极性分量,这不仅由于高极性基团硅醇基数量减小,而且由于形成 TESPT 层而使剩余硅醇基不易于接近橡胶链。就性质而言,硅烷接枝的能量和极性都较低。

⑨ 由于填料表面与聚合物的偶联反应以及或许在混炼中,尤其是在较高温度和在较长时间混炼中有极少量交联而导致结合胶含量增大。这会大大提高聚合物母体的粘度,并在聚合物中提供一定数量的锚点(结合胶),进而防止填料聚集体絮凝,尽管胶料总体粘度可能由于填料网络化大大减轻而比未硅烷化胶料低。

已证实结合胶含量因偶联反应而提高。通过物理吸附消除结合胶但不能使白炭黑与聚合物间化学交联键断开的氨处理,基本上不改变

结合胶含量。通过未填充 SBR 胶料(无凝胶聚合物)凝胶的形成已揭示出在如 160 °C 较高温度下的混炼期间聚合物会发生少量交联。在 160 °C 下,含 3 份 TESPT 的 SBR 未填充胶料的凝胶含量在 5 min 后增加很快,这当然与借助硫黄给予体 TESPT 产生的少量交联有关。在密炼机中发生的这种反应取决于温度和混炼时间。

采用偶联剂可大大抑制白炭黑的网络化,进而提高动态性能。尽管 Payne 效应急剧降低,甚至低于对应的炭黑胶料,但是动态滞后却大大改善。典型用于轿车轮胎胎面的改性白炭黑和炭黑胶料在 5% DSA 和 10 Hz 下所测的 $\tan \delta$ 的比较示于图 40。两种胶料都是添加 25 份油和 75 份填料的 S-SBR (Duradene 715)/BR 并用胶(并用比 75/25),白炭黑为罗纳普朗克的 Zeosil 1165,炭黑为 N234。在白炭黑胶料中,添加 12 份 X50S (50% 的 TESPT 和 50% N330 炭黑的混合物)作偶联剂。明显地,在 -30 °C

下出现一交叉点,这表明在高温和低温下,改性白炭黑的滞后性能得到大大改善。这些结果再加上与炭黑胶料相比具有较低的滚动阻力、较好的抗湿滑性能和类似的耐磨耗性能当然构成了白炭黑填充轮胎胶料改善轮胎使用性能的基础。

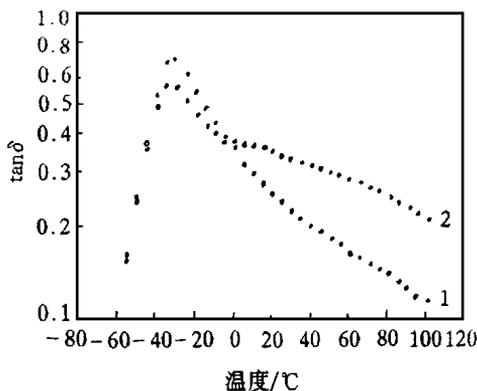


图 40 填充白炭黑/ TESPT(X50S)和炭黑 N234 的硫化胶在 5% DSA 和 10 Hz 下 $\tan \delta$ 与温度的关系

1—白炭黑-X50S; 2—炭黑 N234

(未完待续)