

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(续完)

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)03-0157-07

(接上期)

19 胶料加工对填充硫化胶动态性能的影响

在实际胶料中,除了聚合物和填料外,还有其它多种配合剂,每一种都在加工、硫化或产品最终使用中起特定的作用。当这些配合剂与聚合物和填料混合在一起时,它们相互作用形成每一相都具有不同表面形态和组成的多相络合或复合物。这些对动态性能影响重大的参数会受到包括混炼、开炼、挤出、压延、模压和注压的加工工序的影响。在这些工序中,混炼或许比其它任何一种都更关键。在此工序(伴随材料的基本物理变化可能还发生一些化学反应),填料和其它配合剂的加入和分散基本完成。当考虑填充橡胶的动态性能时也是如此。在本文中,加工工艺对动态性能的影响特指胶料混炼的影响。

混炼是一个复杂的过程。控制混炼生产效率和质量的因素有诸如聚合物、填料和加工助剂等材料的易变性、设备设计和操作条件。讨论这些因素超出了本文的范围,但是在其它文献中对这个重要的题目给出了极佳的指导。在本文中仅就上面提到的因素以及在混炼过程中出现并影响填料网络形成,进而影响胶料动态性能的基本物理过程和化学反应加以讨论。

19.1 强力混炼

没有一个单一而简单的方法可以确定混炼是否处于其最佳状态。混炼恰如其分的测量和标准通常取决于产品的应用场合。对于轮胎胎面胶料,普通的判据是在取得最高生产效率的同时获得满意水平的炭黑分散,尤其是微观分

散以及满意的胶料物理性能。在炭黑填充胶料普通混炼中,一段混炼排料时间刚好在加填料时间之后。预计从诸如开炼机、挤出机以及加硫化剂的密炼机等下游设备得到的补充加工都在较低温度($< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行,它们将提供充分的分散和良好的物理性能。除了硫化之外,在整个加工过程中,胶料仅有很短时间达到 $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是从材料处于室温开始的混炼时间仅为 $1.5\sim 2\text{ min}$ 的一段混炼的排胶温度。这就是说在硫化之前的上游加工过程中,由于温度较低,材料和胶料的基本物理变化过程是主要的。然而,采用高温混炼可对多种橡胶的硫化胶物理性能产生良好的影响。采用高温混炼制备胶料可提高回弹性、降低滞后、降低低定伸下的应力和提高高定伸下的应力、改善耐磨耗性能以及降低硬度等,表明在聚合物母体中形成了微观分散良好的填料网络。如果确实如此,这种技术可用于改善不同温度下动态滞后的平衡以满足轮胎胎面胶的要求。这是 Welsh, Richmond, Keach 和 Emerson 最近发表的一篇优秀论文的背景。

采用表3所示的一系列高结构炭黑和两个并用聚合物体系,即 S-SBR Solflex 1216/顺式BR(并用比 70/30)和官能化 S-SBR NS 116/顺式BR(并用比 75/25),以及乳聚 SBR, Welsh 等研究了延长混炼时间和高温混炼对与轮胎胎面应用有关的橡胶性能的影响(Solflex 1216, 结合苯乙烯质量分数为 0.12 和乙烯基丁二烯为 0.46)。S-SBR/BR 胶料的主要结果总结于表4中。胶料制备采用表5所示的普通和强力两种

不同的混炼程序。在普通程序中,除硫化剂以外的所有配合剂均在一段加入。强力混炼程序包括三段,第1段类似于普通混炼的第1段,但额外增加了热处理用的第2段,即一旦温度达到约 165 °C,则通过升降压砣、改变螺杆转速和调节冷却水保持该温度 5 min。很明显,强力混炼的特征为门尼粘度和硬度较低、在高定伸下应力较高和 300 %定伸应力与 100 %定伸应力比值较大以及由回弹性和 $\tan\delta$ 所测的在高温下滞后降低和在较低温度下滞后提高。这些是填料网络化程度较轻及聚合物-填料相

互作用较强的硫化胶的特性。相应地,用英国便携式滑动试验机(BPST)分别在湿和干混凝土表面测得的胶料湿和干牵引性能得以改善。

通过强力混炼改善滞后性能已在卡博特实验室用填充普通炭黑和 CSDP 填料的 S-SBR 得到证实。然而如果是 NR,用强力混炼制备的试样在高温(70 °C)下测得的硫化胶的滞后稍高。NR 这个出人意料的特性可能与后面将讨论的聚合物的性能有关。

当将强力混炼所获得的硫化胶的优异性能归因于填料网络化得到抑制时,它可能也反映出混炼温度和时间对在混炼过程中发生的控制填料网络形成的物理和化学过程的影响。仅对聚合物和填料而言,尽管混炼可视为填料在聚合物中混合、分布和分散的一个过程,但是表 6 所示的过程却是同时发生的。这些可能是控制填料网络化的主要因素。

在混炼过程中,在分散的同时形成结合胶。形成结合胶的主要原因是聚合物分子在填料聚集集体表面的物理吸附,尽管不能排除各种化学吸收,像 NR 这样一些具有高机械-化学敏感性

表 3 填料形态学性能

项 目	N339	N234	N100-LH	N300-LH
吸碘值/(mg g ⁻¹)	90.9	120.4	114.8	76.5
氮吸附表面积/(m ² g ⁻¹)	91.9	125.3	123.1	90.9
CTAB 表面积/(m ² g ⁻¹)	95.4	115.7	126.0	87.6
着色力(ITRB)/%	111.2	122.3	124.4	102.4
DBP 吸收/ [mL ·(100 g) ⁻¹]	119.6	123.7	136.6	130.3
压缩 DBP/ [mL ·(100 g) ⁻¹]	95.3	101.0	109.2	107.5

表 4 混炼程序对橡胶性能的影响

项 目	N339		N300-LH		N234		N100-LH	
	普通混炼	强力混炼	普通混炼	强力混炼	普通混炼	强力混炼	普通混炼	强力混炼
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	90.0	71.0	90.0	77.0	98.2	84.0	95.0	86.0
拉伸强度/MPa	19.5	20.0	18.6	19.3	16.7	18.9	19.1	20.9
扯断伸长率/%	430	360	360	310	360	320	390	330
100 %定伸应力/MPa	2.8	3.2	3.5	3.8	2.9	3.4	3.0	3.8
300 %定伸应力/MPa	13.1	16.4	15.1	18.7	12.9	17.3	13.8	19.0
邵尔 A 型硬度/度	66	64	68	65	70	67	72	67
Zwick 回弹值/%								
0 °C	17.6	14.0	21.2	17.7	20.0	17.0	20.0	14.4
23 °C	37.0	41.4	40.6	46.0	34.6	37.8	35.4	37.9
70 °C	53.0	59.4	57.0	64.0	49.3	54.4	48.3	55.6
100 °C	60.0	65.9	63.8	70.2	55.8	60.6	54.6	62.2
$\tan\delta$								
70 °C								
MTS ¹⁾	0.208	0.161	0.171	0.131	0.222	0.191	0.225	0.180
RDA- II ²⁾	0.093	0.087	0.092	0.059	0.092	0.100	0.119	0.100
0 °C								
MTS ¹⁾	0.276	0.337	0.283	0.355	0.209	0.296	0.203	0.292
RDA- II ²⁾	0.233	0.278	0.260	0.339	0.194	0.228	0.221	0.264
BPST								
湿混凝土	59.2	59.3	54.7	57.2	56.6	57.7	55.3	58.1
干混凝土	97.6	99.8	94.7	99.5	96.7	101.3	92.2	99.0

注:1)转矩型,12 Hz 和 3 % DSA;2)压缩型,12 Hz,直径为 5.08 cm、高为 2.54 cm 的柱形试样,预负荷 60.19 kg,动态负荷摆幅为 ± 30.095 kg。

表 5 混炼程序

混炼阶段	普通混炼程序	混炼阶段	强力混炼程序
一段	橡胶加入密炼机并破碎 加填料 添加所有其它配合剂和最后一批填料 在达到 5 min 或 165 ℃任一指标时排料 在开炼机上下片并停放 24 h	一段	橡胶加入密炼机并破碎 加填料 添加所有其它配合剂和最后一批填料 在达到 5 min 或 165 ℃任一指标时排料 在开炼机上下片并停放 24 h
终段	一段母炼胶加入密炼机 30 s 后加入硫化剂 在 100 ℃以下排料 在开炼机上下片并冷却至室温	二段	一段母炼胶加入密炼机 温度升至 165 ℃并保持 5 min 在开炼机上下片并停放 24 h
		终段	二段母炼胶加入密炼机 30 s 后加入硫化剂 在 100 ℃以下排料 在开炼机上下片并冷却至室温

表 6 混炼过程中发生的物理和化学变化过程

填料在聚合物中的混合、分布和分散	
聚合物	填料
结合胶形成	
聚合物分子链在填料表面的物理吸附和化学吸收	
聚合物分子胶凝	填料聚集体打破
聚合物分子断链	
与其它配合剂的相互作用	

的聚合物尤其如此。在混炼过程中结合胶形成得非常快,80 %的结合胶可能在 Brabender 密炼机混炼的最初几分钟内形成。尽管形成速率降低,但是随混炼时间延续不断形成结合胶(见图 50)。这个过程在混炼阶段似乎不会结束,因为在胶料停放期间结合胶仍在形成(见图 24)。热处理和混炼时间延长会加速所有这些过程。通过提高温度可加强聚合物分子链段的活动能力,可加快聚合物分子链扩散以迁移至更利于物理吸附和化学吸收的位置。另外,当填料和聚合物混合时,聚合物能渗进填料聚集

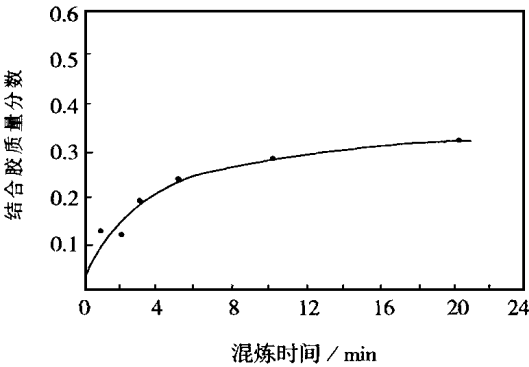


图 50 混炼时间对填充 40 份高结构中超耐磨炉黑 BR 结合胶形成的影响
混炼温度为 130 ℃

体内部,使自由聚合物分子被物理包覆。这个过程可能还涉及强力混炼对其有利的结合胶的形成,因为胶料粘度随温度提高而降低。

有明显的证据说明聚合物在高温下胶凝化。这与聚合物分子甚至在无硫化剂时都可发生交联有关。在采用聚合物溶液在玻璃基片上制备的纯 BR 薄膜进行的空气老化研究中发现,聚合物胶凝在几分钟内开始,抗氧化剂可延迟其进程。当仅含无凝胶 S-SBR、氧化锌、硬脂酸和抗氧化剂的未填充胶料在低温下制备并在 160 ℃的模型中加热时,在所用最短加热时间 20 min 内可获得可测凝胶量(用结合胶测量所用的 100 目不锈钢笼评价)。在相同试验中,加热 40 min 的试样凝胶质量分数达 0.50 以上。因此,认为在高温下的密炼机内发生类似的化学变化过程,尤其当延长混炼时间时可能是合理的。在填充胶料中,也可发生交联反应,结果聚合物分子链以及聚合物凝胶与填料-结合胶复合物(填料-凝胶),即填料聚集体与直接附着于其上的聚合物分子发生交联。因为用标准方法所测的结合胶在一般意义上与其在普通橡胶溶剂中的不溶解性有关,故结合胶由真正结合于填料表面上的聚合物部分和凝胶组成,不管凝胶是否交联成填料-凝胶。在此处,强力混炼又可提高由于聚合物交联形成的结合胶含量。

在高剪切混炼过程中可发生分子链断裂现象,该过程受混炼强度的影响。这是由于机械-化学降解所致,并会导致聚合物相对分子质量减小,进而降低粘度。这种现象已用 NR 证实,事实上已被采用作为日常塑炼方法。减小聚合

物相对分子质量会大大降低结合胶含量。然而,尽管含聚异戊二烯的聚合物会很快出现分子链断裂过程,但是 SBR,由于其高机械-氧化稳定性,情况似乎不是如此。在一系列系统研究中,Cotten 证明在 Brabender 密炼机中塑炼不会大幅度改变 SBR 的相对分子质量及其分布。因此,如果将填料-凝胶和橡胶-凝胶作为总结合胶,结合胶含量则随混炼时间延长而大幅度提高,如图 51 所示,当混炼温度很高时,这种影响要明显得多。然而对 NR 而言,结合胶含量随混炼时间延长(或通过开炼机辊筒次数)先提高,然后下降。这可从图 52(a)中看出,图中示出了填充 50 份炭黑 N330(Philblack O)脱蛋白 NR 混合溶剂母炼胶中结合胶含量与开炼机混炼工艺参数的关系曲线。与 BR 和 SBR 相比,NR 在较高混炼温度下结合胶含量下降也明显得多[见图 52(b)]。正如在第 8 部分所讨论的,结合胶在有效降低填料粒子絮凝速率方面起重要作用,部分原因是:1)提高聚合物母体粘度;2)增大填料聚集体的有效尺寸;3)混炼后填料-聚集体和聚合物-凝胶络合物通过聚合物分子与聚合物母体交联和缠结而固定。

分子断链会有利于填料网络的形成,因为它可以降低结合胶含量以及在聚合物母体中引入更多的链终端,已知这是聚合物材料机械滞后后的主要来源之一。相应地,高强度混炼对炭黑填充 NR 的动态滞后不利。

结合胶形成可能还与在混炼过程中发生的另一过程填料聚集体的打破有关。这个现象在强力混炼中比较严重。正如前面所提到的,高结构对这个过程较有利,它已被认为是造成高结构炭黑结合胶含量较高的原因之一。因此,Welsh 和他的合作者的研究基于高结构炭黑(表 3)就不出人意料了,尽管对低结构炭黑也可观察到同样的现象,但程度较低。

应该提到,尽管强力混炼可提高结合胶含量,但却不能提高胶料粘度。事实上,在大多数情况下粘度都降低(见表 5)。从根据结合胶预测的粘度与实测值之间的矛盾来看,笔者确信填料网络对未硫化胶粘度的影响可说明强力混炼胶料粘度低或类似的原因。可以确信,填料

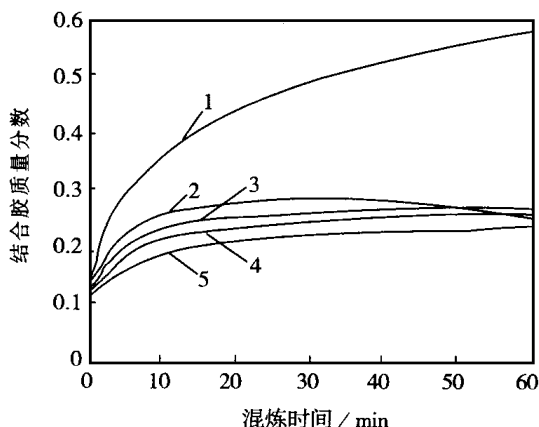
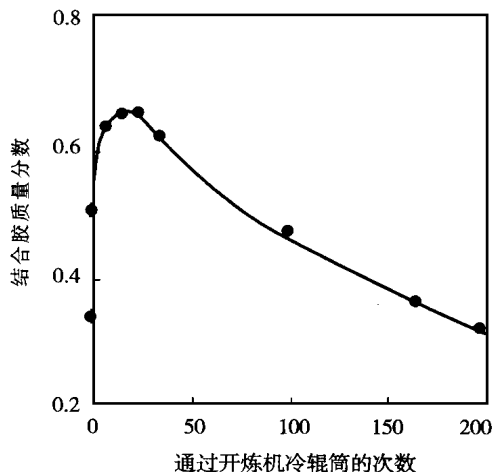
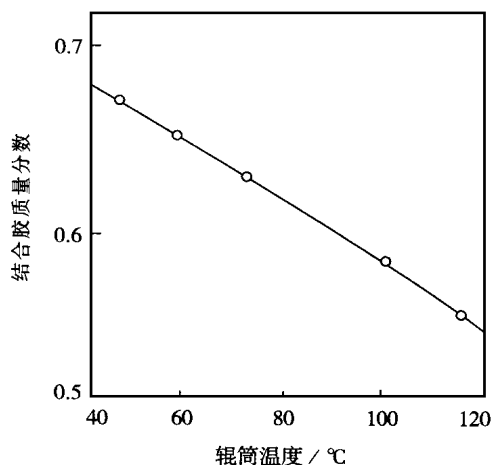


图 51 混炼时间和温度对填充 41.5 份高结构炭黑 N330 BR 的结合胶形成的影响

1—160 °C; 2—132 °C; 3—104 °C; 4—82 °C; 5—20 °C



(a) 通过冷辊筒次数的影响



(b) 混炼温度的影响(通过辊筒 5 次)

图 52 混炼条件对混合溶剂 NR 炭黑 N330 母炼胶中结合胶含量的影响

附聚能大幅度提高粘度,因为有效填料量会由于附聚体包覆橡胶而增大。结果,在聚合物母体中填料聚集体的较低结构的结构络合物会过度补偿结合胶量增大的影响。因此从总体上看,预计胶料粘度不会较低。有很好的证据支持这个推断。采用偶联剂 TESPT,白炭黑胶料的结合胶含量可提高达 100 % (未偶联胶料为 21.1 %,偶联胶料为 41.5 %) ,但是用 DEFO 塑性计所测的粘度下降 20 %。通过添加 2.5 份 TESPT,用 50 份白炭黑的胶料的门尼粘度从 150 降至 80,这当然可归因于对填料网络化的抑制。

19.2 配合剂的加料顺序

除了混炼温度和时间外,已发现配合剂的添加顺序是影响橡胶性能的另一个关键参数。根据易操作性、加工性和最终硫化材料的性能设计混炼顺序仍是一门艺术。从科学观点上看,它不仅需要对混炼过程,而且还有硫化状态中不同组分之间的相互作用有一些基本的了解。可以说它们对动态性能同样重要,因为网络形成最终由这些相互作用控制。

据报道,结合胶形成因配合剂加料顺序变化而变动很大。图 53 示出了含不同配合剂但用相同程序(即一段密炼机混炼,加入全部配合剂后加入聚合物,保持恒定输入能量)制备的 NR 胶料的结果。发现仅含 40 份炭黑(N330)的胶料结合胶含量最高,再添加 5 份油、5 份氧化锌和 2 份硬脂酸的胶料结合胶含量最低。即使加 2 份抗氧化剂(N -异戊基- N' 苯基对苯二胺)与炭黑共同混炼也可大大抑制结合胶形成。炭黑与其它配合剂共混结合胶含量比炭黑单独与聚合物混炼低的原因很明显。尤其是胺类抗氧化剂可作为自由基清除剂防止混炼过程中聚合物胶凝。当炭黑与包括抗氧化剂等其它配合剂共混时,其用于吸附聚合物的表面积和活性中心点数量会因这些小分子的吸附而大幅度减小。配合剂分子一旦被吸收就很难为聚合物分子链所取代,对首先在密炼机中塑炼聚合物,然后再加入填料和其它配合剂的混炼程序也是如此。混炼过程中,与极性较低的聚合物相容性较差的极性较高的配合剂将被驱至极性相对较

高的填料表面。对于较好相容性和较低极性的油,由于与聚合物分子之间对填料表面高能量点的竞争使混炼顺序同样重要,对像炭黑这样与烃橡胶相互作用较强的填料尤其如此。对于热处理炭黑,Donnet 等发现与油和炭黑一起加入预塑炼 SBR 中的混炼程序相比,炭黑先加入预塑炼橡胶并混炼至炭黑完全混入再加油的程序结合胶质量分数高 0.40。正如所料,混炼顺序对结合胶含量的影响会反映到填充橡胶的动态性能上。事实上,为了获得较好的动态性能(尤其是较好的滞后对温度的依赖关系),已将炭黑和炭黑/白炭黑双相填料填充胶料的混炼程序优化,在填料完全混入聚合物后再加油,然后再加其它配合剂。

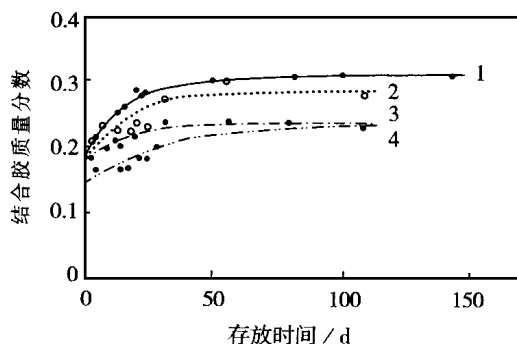


图 53 配合剂添加顺序和存放时间对炭黑 N330 填充(40 份) NR(SMR 5CV) 结合胶形成的影响
1—炭黑;2—炭黑+氧化锌+硬脂酸;3—炭黑+IPPD;
4—炭黑+氧化锌+硬脂酸+油

19.3 偶联剂的混炼顺序

使用偶联剂时,利用它的有效方法是用偶联剂对填料表面预改性。事实上,用各种硅烷预改性的白炭黑已实现商品化,预改性炭黑也已取得专利。除了偶联剂的效率较高外,混炼程序的较大灵活性、加工过程中乙醇释放的消除(因硅烷偶联剂)以及水分的减少是预改性填料,特别是白炭黑的额外优点。然而,当必须进行现场进行填料表面改性时(即偶联剂与填料在混炼过程中发生反应,这可能比使用预改性产品更经济),应特别考虑偶联剂和其它配合剂的添加顺序。例如,在添加 TESPT 的白炭黑胶料中,所有可能与偶联剂的乙氧基团产生干扰的配合剂都必须排除。因此,对第二段只为混

入硫化剂的二段混炼程序, TESPT 和白炭黑应在其它配合剂之前一起加入, 以充分利用时间来获得最佳改性。在多段混炼情况下, 硅烷最好在一段加入, 以获得较好的动态滞后性能。

当考虑加油时, 偶联剂在油之前加入比较好, 因为油分子可占据填料表面并阻断填料-偶联剂反应。由于油与白炭黑表面的相互作用较弱和填料表面极性较高, 允许极性材料硅烷被驱至硅醇基并与之反应, 这对白炭黑胶料可能并不是很关键。然而, 因为炭黑表面与油有较高的亲和力, 可阻碍活性点接受偶联剂, 故这对炭黑填充橡胶很重要。在这种情况下, 较好的混炼程序应是偶联剂与填料一起先加入聚合物中, 然后再加入油和其它配合剂。

20 胶料预交联对填充硫化胶动态性能的影响

在一份研究报告中, MRPRA 描述了各种能在 Brabender Plasticorder 密炼机中在超过 150 °C 的高温混炼过程中用诸如双-4-(1,1-二甲丙基)二硫化苯酚(BAPD)、二硫代二己内酰胺(DTDC)、二硫代二吗啉(DTDM)等一些硫给予体改性的聚合物-炭黑母炼胶。他们发现在反应性混炼后, 一定数量的硫给予体键合到聚合物分子链上, 由结合胶含量大幅度提高显示出聚合物-填料相互作用加强了。结果, 动态滞后(由 23 °C 下的 $\tan \delta$ 表征)大大降低。尽管低滞后可能与填充橡胶的较高交联密度有关, 因为硫给予体可起额外交联剂的作用, 但是高结合胶含量阻止填料絮凝也是改善滞后性能的一个关键机理。高结合胶含量可能是由于一些官能团接枝于聚合物分子链上造成的聚合物改性所致。在清楚地确定填料表面官能团的化学反应性之前, 可有把握地推断这些极性一般比烃聚合物高的官能团可被强烈吸附于填料表面。这是由于在色散相互作用之外, 还涉及到导致结合胶含量较高的额外特性(极性)相互作用。然而, 高结合胶含量当然与聚合物胶凝化(预交联)有关, 因为添加剂在一般方式下会活化成为硫给予体(即在混炼过程中作有效交联源)。在含硫给予体胶料的硫化温度 150 °C 以上尤其如此。

Terakawa 和 Muraoka 最近给出了利用交联剂改善动态性能的另一个例子。当环氧化天然橡胶(ENR)和 50 份炭黑 N330 在密炼机里与二胺类促进剂混炼时, 与相应的非胺类胶料相比, 结合胶含量大大提高。在硫化胶性能中, 100 %定伸应力(室温下测定)与 E' (在低应变振幅和 70 °C 下所测, 表示 Payne 效应)的比值大大减小, $\tan \delta$ 降低。在 0 °C 下 $\tan \delta$ 温度曲线与不含二胺类促进剂胶料有一清楚的交叉点(见图 54)。Terakawa 和 Muraoka 将动态性能的改善归因于交联密度提高以及由于胺与炭黑上的官能团强相互作用所导致的填料-聚合物相互作用加强。高交联密度始终与较低的滞后有关, 而低 Payne 效应和温度曲线的交叉现象却强烈暗示出抑制填料网络化对改善高、低温下动态性能的贡献。尽管通过添加胺类促进剂可加强填料-聚合物的相互作用, 但是正如前面所述, 在混炼过程中环氧基与胺发生交联反应的可能性很高。众所周知, 环氧材料与胺在室温下即可发生交联反应, 随着温度升高, 反应速率提高很快。尽管在 Terakawa 的研究中未特别指明温度, 但是预计排料温度在 120 °C 以上, 故预计聚合物会发生胶凝。

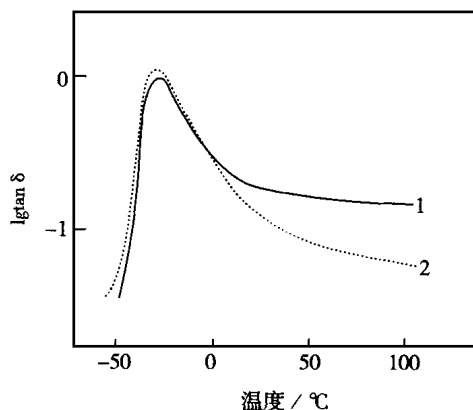


图 54 六亚甲基二胺(HMDA)对炭黑 N330 填充 ENR [环氧化率(摩尔分数)为 0.25] 的温度依赖关系的影响

1—ENR; 2—ENR/HMDA(1 份)

在极端情况下, Gerspacher 及其合作者能获得宏观和微观分散皆较好的硫化胶, 因而通过采用动态硫化改善动态性能, 即在密炼机中加入包括硫黄和促进剂在内的所有硫化剂, 将

密炼机转矩提高到产生一定程度交联的给定水平。然而,当胶料交联程度较高时,采用普通设备进行的诸如开炼和挤出等后续工序就不可能进行了。

早加入交联剂的另一个优点与偶联剂的应用有关。正如在 15.2 节中所述,像 TESPT 这样的偶联剂有 3 个作用:改性填料表面以减弱填料-填料相互作用;在填料表面与聚合物分子链之间引入共价键以加强聚合物-填料相互作用;产生较高含量的结合胶(包括聚合物凝胶)以防止填料絮凝。最后一个作用可通过在混炼初期加入额外的硫黄同时减小偶联剂用量加以补偿。在这种情况下,单用硫黄的交联速率很低,以致胶料粘度不会很快提高,通过调节温度和时间可将加工性能控制在合格的范围内。

既然已了解到胶料絮凝主要发生在硫化阶段,因此值得提及一下。从动力学上看,改善胶料硫化特性(即以不必要的焦烧时间的缩短和硫化速率提高为根据)还会阻止填料网络形成。据报道,对炭黑/白炭黑双相填料填充胶料,在高温下的 $\tan\delta$ 和 Payne 效应随硫化体系中超促进剂四苄基二硫化秋兰姆(TBzTD)在所用量范围内(0~0.5 份)增加而单调下降。尽管这会影响对动态性能产生影响的硫化胶的交联密度和交联结构,但是由于聚合物母体粘度迅速提高,由添加超促进剂所致的短焦烧时间和高硫化速率会有效延缓并最终阻止填料网络化进程。

21 结论

在过去几年中,已报道了大量研究工作在应用普通填料和开发新产品改善橡胶补强,尤其是动态性能方面所取得的进展。一方面所有人都同意填料作为填充橡胶配方中的主要组分

在改善橡胶制品的动态性能方面具有重要作用,另一方面还就填料改变动态应力-应变响应的方式,尤其是原因提出了许多新概念、理论、实践、现象和观察结果。这当然意味着填充橡胶络合物的真实世界不仅是复杂和深奥的,还可能涉及多种机理。然而必须承认,最终近似和相对非特性地解释填料对橡胶性能的影响的可能性是存在的,即与所有填料参数有关的现象应该遵循通用规则。笔者确信,关于填料对给定聚合物和硫化体系的影响,填料网络化,包括结构和强度是控制填充橡胶特性的主要(尽管不是唯一的)参数。从热力学和动力学观点看,填料网络形成尤其与填料-填料和聚合物-填料以及聚合物-聚合物相互作用有关。正如在前言里所述的,本文试图评论填料特性对与加工条件和添加剂有关的动态性能的影响。既然聚合物-填料相互作用不仅受填料影响,故聚合物的特性,例如化学组成、包括相对分子质量及其分布的分子链微观结构、构型、立规性、单体单元分布和顺序及其官能度都是非常重要的。所有这些因素都会大大影响与其它添加剂和填料表面的物理和/或化学相互作用以及聚合物分子之间的相互作用,这不仅会影响填料网络形成,而且会影响聚合物母体的粘弹响应。另外,在硫化过程中形成的由交联密度、交联结构和分子链改性表征的聚合物网络结构在对填充橡胶的总体动态性能的贡献上同样重要。在本文中仅讨论了与影响填料网络形成有关的一些方面。进一步讨论这些参数超出了本文的范畴,然而最近出版的一本手册对这些重要课题给出了一些指导。

(吴秀兰摘译 涂学忠校)

译自美国“Rubber Chemistry and Technology”,
71[3],520~589(1998)

轮胎用白炭黑

中图分类号:TQ330.38⁺1 文献标识码:D

随着在绿色轮胎胎面胶料中成功地用白炭黑/硅烷取代了炭黑,对定制白炭黑的需求有了

显著增长。分析了这些定制白炭黑的性能、它们与硅烷的反应以及用于轮胎胶料时可以提高的性能。

(涂学忠译自“IRC2000 论文集”摘要 A-4)