

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 2)

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)12-0737-08

(接上期)

8 填料网络形成的动力学——絮凝

对于填充胶料,在填料和聚合物间总存在表面能差异,以致即使对填料在聚合物母体中分散很均匀的体系,填料聚集体在胶料储存和硫化过程中也始终有絮凝形成填料网络的趋势。这种现象在胶体体系中通常称为絮凝,而在胶料中特指填料网络化,最近 Böhm 等人在有关通常也被视为填料絮凝量度的 Payne 效应的胶料热处理研究中对此进行了很好的验证。他们发现,炭黑最初分散越差,聚合物相对分子质量越小,热处理温度越高,絮凝速率越快。在相同热处理条件下,热处理时间越长,Payne 效应越大。除了填料聚集体间的吸引势能外,絮凝过程取决于由布朗运动导致的形成热动态稳定附聚体的聚集体扩散。对一给定聚合物-填料体系,填料聚集体在聚合物母体中的分散特性在絮凝动力学中起重要作用。在胶体化学中已证实,控制絮凝的主要因素胶体体系的扩散常数 Δ 与温度 T 和阻尼因子 f 有关:

$$\Delta = kT/f \quad (37)$$

式中, k 为波兹曼常数。阻尼因子取决于介质粘度 η 和填料粒子的尺寸和形状。对一半径为 a 的球形粒子,根据 Stokes 定律,阻尼因子 f 为

$$f = 6\pi\eta a \quad (38)$$

因此

$$\Delta = kT \cdot \frac{1}{6\pi\eta a} \quad (39)$$

这个公式表示在给定温度下,填料的絮凝速率基本上由聚合物的粘度和聚集体的尺寸决

定。对诸如炭黑粒子等非对称粒子,可根据 Stokes 等效半径估计出扩散常数:

$$\frac{f}{f_0} = \frac{\Delta_0}{\Delta} \quad (40)$$

式中, f 和 Δ 分别为非对称粒子的阻尼因子和扩散常数, f_0 和 Δ_0 则分别为具有相同质量和体积的等效球体的阻尼因子和扩散常数。对非对称粒子, f/f_0 始终大于 1, 导致扩散常数较低, 这意味着高非对称性填料的网络化速率较低。在高结构炭黑情况下, 在聚集体内部存在的巨大空隙所包容的大量橡胶导致比其相应的低结构炭黑更大的等效半径。

根据扩散观点可推断, 聚合物和填料的下述性能对降低絮凝速率, 即填料网络化有利:

- ® 聚合物粘度较高;
- ® 填料的聚集体尺寸(或有效聚集体尺寸)大;
- ® 填料结构较高。

控制填料网络化动力学过程的另一个因素是填料聚集体间的平均距离, 一个聚集体必须扩散这个距离与另一个聚集体接触或结合。粒子间平均距离 δ_a 可根据 Wang, Wolff 和 Tan 提出的下列公式估算:

$$\delta_a = \frac{6.000}{\rho S} (K\phi^{1/3}\beta^{1/3} - 1)\beta^{0.43} \quad (41)$$

式中, S 为表面积, ρ 为密度, ϕ 为填料的体积分数, K 为取决于聚集体在聚合物中排列的常数。对于松散装填, K 为 0.806; 对于最密实装填, K 为 0.906。在随机装填情况下, K 为通常所采用的 0.85。在这个公式中, β 为扩大因

数,是填料有效体积分数与实际体积分数之比。这个因数可分别根据 Medalia 或 Kraus 公式进行计算。在大多数情况下,由 Wang, Wolff 和 Tan 根据粉末 DBP 吸收值和等效球体的随机装填推导出的公式更适用于这个目的:

$$\beta = \frac{\phi_0}{\phi} = \frac{0.0181 \text{ DBP 吸收值} + 1}{1.59} \quad (42)$$

从公式(41)可明显看出,有关填料聚集体间距离,填料用量和表面积是主要控制因素。因为粒子尺寸小的炭黑具有较大的表面积,故在相同用量下这种炭黑的聚集体间距较短。公式(42)包括了 DBP 吸收值的影响,即结构越高,距离越短,填料网络化越容易。然而,与表面积相比,DBP 吸收值对 δ_a 的影响要小得多。

9 减轻填料网络化的途径

如果上述推断是合理的,则有若干途径可抑制填料网络化,进而降低胶料滞后。

(1) 热力学途径

⑧ 通过填料表面改性和/或聚合物改性减小聚合物和填料间的表面特性差异,尤其是表面能。

⑨ 通过填料表面改性、聚合物改性或/和采用化学或物理偶联剂提高填料-聚合物的相互作用和相容性。

⑩ 并用具有不同表面特性的填料。

(2) 动力学途径

⑪ 提高填料在胶料中的初始分散度。

⑫ 通过改变填料形态增大聚集体表面间的平均距离。

⑬ 增加结合胶以增大有效聚集体尺寸和聚合物母体的粘度。

⑭ 使聚合物分子间产生少量交联,以提高有效相对分子质量,进而提高聚合物母体的粘度。

⑮ 缩短胶料加工所不必要的焦烧时间并提高硫化速率,以在发达的填料网络形成之前锁闭填料聚集体。

实际上,胶料配方人员已在有意或无意中利用了这些原则去改进填料的微观分散,从而降低胶料粘度并提高诸如硬度、应变-应力特

性、动态性能、疲劳性能和耐磨性能等硫化胶的物理性能。

10 填料形态对动态性能的影响

除了表面特性,在填料其它各种参数中对改变填充橡胶动态性能最有效的是填料的形态,即粒子尺寸或表面积和结构。这两个参数的作用可能涉及不同的机理,故分别加以讨论。

10.1 表面积的影响

已广泛报道过在炭黑用量恒定情况下,Payne 效应随表面积增大而提高。Payne 效应提高意味着炭黑的小粒子(聚集体)在聚合物母体中附聚的趋势增强。另外也已广泛报道过,由 $\tan \delta$ 表征的动态滞后随填料表面积增大而提高,如图 20 所示,这在聚合物处于橡胶态的温度下一般是正确的。专门用填充 50 份一系列表面积不同(见表 1)的炭黑的 S-SBR (Duradene 715) 硫化胶的 DSA 与 $\tan \delta$ 的关系曲线进行比较。然而,在橡胶进入转变区的低温下, $\tan \delta$ 在很大范围应变振幅内随炭黑表面积减小而提高(见图 21)。从中等应变振幅(5% DSA)和 10 Hz 的 $\tan \delta$ 温度曲线上也可观察到同样的结果。如图 22 所示,在 0 °C 附近存在一临界点,高于此点,小粒子炭黑的 $\tan \delta$ 较高;低于此点, $\tan \delta$ 随表面积减小而提高。这在不同温度下 $\tan \delta$ 与 CTAB 表面积呈线性关系的曲线上要更明显得多(见图 23)。

炭黑表面积对动态滞后与温度关系的影响可以根据热力学和动力学主要通过填料网络化进行解释。从热力学观点看,烃类聚合物是低表面能材料,而炭黑的表面能要高得多。在室温下,根据接触角测量的 NR 和 E-SBR1500 的表面能的色散分量为 29.5 和 28.8 mJ m^{-2} ,其极性分量也相当低。尽管这两种聚合物的表面能不能直接转用到所用的 S-SBR 上,但假设它们不会有太大差别可能是合理的。相比之下,炭黑及用不同方法制造的炭产品(甚至石墨)的表面能要比这些聚合物要高得多。另一方面还报道过,炭黑的色散和极性分量(由极性物质和填料间的极性吸收相互作用表征)随表面积增大而提高。因此,根据公式(36),填料聚集体间

的吸引势能会较高,因而可预计小粒子炭黑的填料网络化较发达。

相应地根据公式(31)可知,填料-聚合物相互作用也会随表面积增大而提高。人们通过直

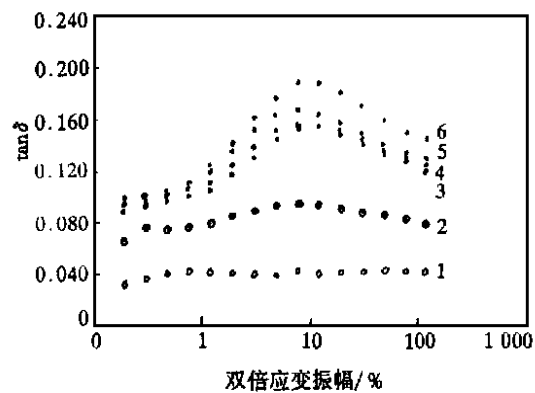


图 20 在 70 °C 和 10 Hz 下填充不同形态炭黑的 S-SBR 胶料 $\tan \delta$ 与应变的关系
1—未填充胶料;2—N660;3—N236;
4—N347;5—N330;6—N234

配方: S-SBR(Duradene 715) 100; 填料 50; 氧化锌 3;
硬脂酸 2; 抗氧化剂 1; 促进剂 CBS 1.25;
促进剂 MBT 0.2; 硫黄 1.75。两段混炼

表 1 炭黑的分析特性

炭黑	CTAB/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	DBP/ [$\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	CDBP/ [$\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]
N660	37	90	74
N330	82	102	88
N326	83	72	69
N347	88	124	98
N234	119	125	103

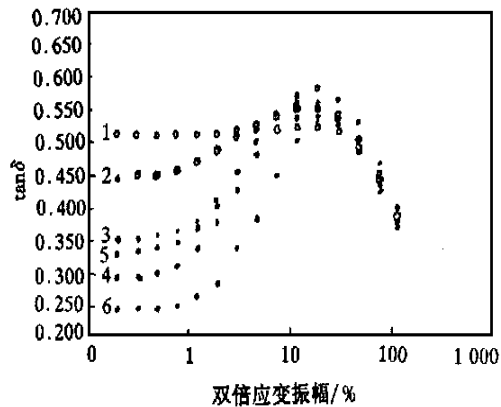


图 21 在 0 °C 和 10 Hz 下填充不同形态炭黑的 S-SBR 胶料 $\tan \delta$ 与应变的关系
注同图 20

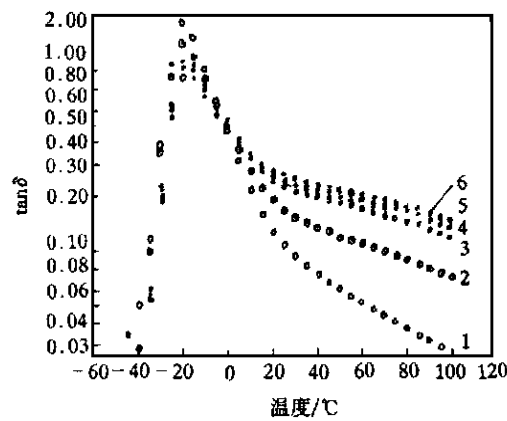


图 22 在 5 % DSA 和 10 Hz 下填充不同形态炭黑的 S-SBR 胶料 $\tan \delta$ 与温度的关系
注同图 20

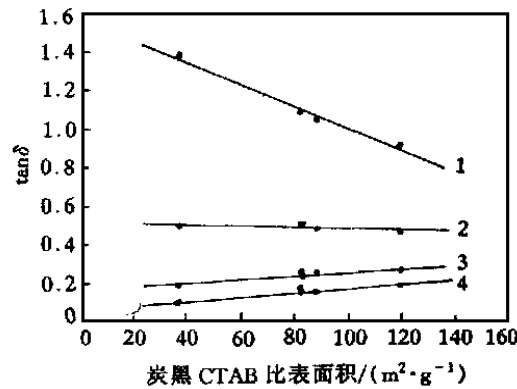


图 23 在不同温度下炭黑表面积与 $\tan \delta$ 的关系
1—20 °C;2—0 °C;3—-20 °C;4—-70 °C

觉可得出诸如下述推断:

® 小粒子炭黑较强的聚合物-填料相互作用会导致较厚的橡胶壳,与同样填充量下单位体积胶料中较大的界面面积相结合会形成比大粒子炭黑固定程度更高的橡胶壳。固定橡胶的较大体积首先会增大填料的有效体积,正如前面所讨论的,这会导致在较高温度下滞后较高,在较低温度下滞后较低。

® 由于提高聚合物粘性的较强的聚合物-填料相互作用及填料与聚合物间的巨大的界面面积,预计总结合胶量会增大。这与较强的填料聚集体有效体积相结合会大大降低小粒子炭黑的絮凝速率。

上述热力学和动力学机理在有关对填料网络化影响方面似乎互相矛盾。然而,当考虑聚

集体间距后,填料网络化受炭黑表面积影响很大,因为在填料用量恒定时,聚集体间距主要与表面积有关,并与其成反比,见公式(41)。炭黑表面积越大,聚集体间距越短,可预计填料网络越发达。这可能是填充炭黑的所有级别 SBR 1500 在较高温度(60 °C)下的 $\tan\delta$ 与聚集体间距有很好的相关性的原因。另外正如所料的是,以不同用量填充从 N400 系列到 N200 系列补强炭黑的 SBR1500 硫化胶在 60 °C 下的 $\tan\delta$ (14.5 % 静态压缩,20 % DSA,0.25 Hz) 和以不同用量填充从 N900 系列到 N100 系列炭黑的 SBR1712 充油硫化胶在 24 °C 的 $\tan\delta$ (14.5 % 静态压缩,25 % DSA,1 Hz) 与根据 Carughers, Cohen 和 Medalia 所述具有一维长度的所谓的填充-界面面积参数有很好的相关性,并且可能与聚集体间距有关。

10.2 结构的影响

大量研究人员研究了炭黑结构对动态滞后,尤其是损耗因子的影响。人们普遍发现,与普通产品相比,通过反应炉或将不同聚集体尺寸产品并用得到的聚集体尺寸分布宽的炭黑在橡胶态温度下的 $\tan\delta$ 值较低。Kraus 假设这可能是由于炭黑附聚体(填料网络)的结构差异所致。基于结构对炭黑表面能影响不大的事实,Wang 等人将聚集体尺寸分布对滞后的影响主要归因于由于拓宽聚集体尺寸分布所致的聚集体间距增大,这可减弱网络化程度,进而降低 $\tan\delta$ 值。

然而,在将较高温度(高于室温)下的 $\tan\delta$ 与通常视为结构量度的 DBP 吸收值作曲线时却未观察到损耗因子与炭黑结构间有很好的相关性。这可从示出 3 种具有类似表面积而 DBP 值不同(表 1) N300 系列炭黑(N326, N330 和 N347)结果的图 20 和 22 中看出。这种现象可以根据结构对有效体积分数和填料网络化的影响来解释。从流体动力学观点看,由于在聚集体中吸留较多橡胶而体积分数较大的较高结构炭黑会得出较高 G' 和 G'' 。因此,既然 $\tan\delta$ 是 G'' 与 G' 之比,那么由于结构原因,流体动力学对 $\tan\delta$ 的影响会大幅度减小。

另一方面,从填料网络化观点看,结构对填

料网络形成的影响有些复杂。由于聚集体吸橡胶,预计会有两种相反的影响:1) 较高结构炭黑由于有效体积较大所致聚集体间距较小[见公式(41)和(42)]会对絮凝有利;2) 聚集体有效尺寸较大会降低可能对填料网络化是个不利因素的炭黑在聚合物母体中的扩散速率。

还证实,结构较高炭黑的结合胶质量分数要比其相应的低结构炭黑大得多(见图 24)。这会导致由于增大有效聚集体尺寸和聚合物介质的粘度而降低聚集体在聚合物母体中的扩散速率。高结构炭黑的结合胶含量较高据认为主要是由于混炼过程中聚集体较易被打破的缘故。一些研究已证实炭黑初始结构或聚集体尺寸在混炼后大大降低,而 Ban 和 Hess 在其通过硫化胶和炭黑凝胶热解回收的炭黑的 EM(电子显微镜)综合研究中指出,这种现象在高结构炭黑情况下更明显(见表 2)。在其它研究中也得到类似的结论。炭黑结构打破明显至少有 3 种后果:

- ® 增大单位体积胶料的聚合物-填料界面。
- ® 产生新鲜表面。
- ® 减小聚集体尺寸。

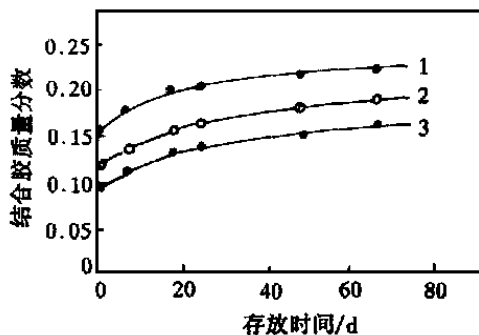


图 24 填充 40 份不同炭黑的 BR 的结合胶质量分数与存放时间的关系

1—N347; 2—N330; 3—N326

炭黑	CDBP/ [mL · (100 g) ⁻¹]	CTAB/ (m ² · g ⁻¹)
N347	98	87
N330	85	84
N326	67	84

结构较高炭黑结合胶含量较大必然与聚合物-填料界面面积增大有关,而且还与混炼过程中新产生表面的较大表面活性或较大吸收能力有关。通过炭黑压缩试验证实了新鲜表面的高

表面活性。在相当高的压力(165.5 MPa)下压缩炭黑,表面能和化学品吸收能随炭黑表面积增大而大幅度提高。Gessler 认为新表面是导致炭黑-聚合物相互作用加强的易获得新自由基源。尽管在混炼过程中填料聚集体的打破导

致高结合胶含量,进而抑制填料网络化,但是聚集尺寸减小和表面能增大对絮凝有正面影响。看起来结构对填料网络化的影响很复杂,以致结构与动态滞后的相关性不能清楚地确定。

表 2 混炼对在不同聚合物中的炭黑聚集尺寸的影响

介 质	炭黑用量/份	HAF-HS		HAF-LM	
		[DBP = 155 mL · (100 g) ⁻¹]		[DBP = 71 mL · (100 g) ⁻¹]	
		质量值/(nm ³ × 10 ⁻³)	体积保持率/ %	质量值/(nm ³ × 10 ⁻³)	体积保持率/ %
干燥炭黑	参比	736	100	332	100
BR/OEP	70	560	76	298	90
SBR1712	70	485	66	306	92
SBR1500	50	416	56	284	86
SBR1500	70	378	51	224	67

注:在介质中炭黑的质量值和体积保持率为薄层硫化胶热解所得炭黑数据。

关于结构对低温滞后的影响,所获曲线与高温下所获得的稍有不同。正如从图 21 所看到的,在 0 °C 下的滞后在大应变振幅范围内随结构降低而提高。这也可从示出结构较高的炭黑在 -20~5 °C 下得出较低 $\tan \delta$ 的图 22 中看出。如前所述,对在低温下所获得的结果,这种影响或许由于应变振幅的测量误差似乎不太明显。预计从不同橡胶部分,即橡胶壳、吸留橡胶和包覆橡胶对填充胶料动态性能的影响也可得到同样的结果。相信在填充硫化胶中这 3 种类型橡胶相互重叠可能是合理的,即部分吸留橡胶也可能是包覆橡胶或橡胶壳,反之亦然,如图 25 所示。如果相同表面积和表面活性的炭黑的填料网络化或附聚相似或吸留的橡胶量相同,则结构较高的炭黑会吸留较多与包覆橡胶和橡胶壳不重叠的橡胶,导致橡胶体积分数较低。尽管在聚合物母体低滞后对填充橡胶总滞后仅有极小影响的高温下,不重叠吸留橡胶不会引起 $\tan \delta$ 重大改变,但是它会大幅度降低低温下的滞后,因为在转变区中自由聚合物对能量损耗起重要作用。

11 炭黑石墨化对动态性能的影响

当炭黑在惰性气氛中以相当高的温度,如 2 700 °C 左右加热时,所有官能团都分解,进而石墨晶体的尺寸急剧增大。处理后的产品通常称为石墨炭黑。当这种炭黑混入聚合物时,胶

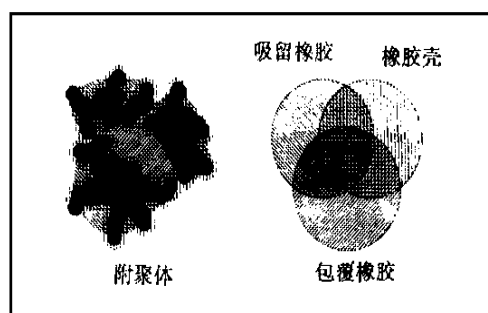


图 25 与炭黑有关的不同橡胶类型的重叠
料在高应变下模量很低,拉伸应力小,耐磨性能极差。这种特性一直归因于聚合物-填料相互作用较弱。然而关于动态性能,已发现石墨炭黑的弹性模量(Payne 效应)及损耗模量比其对应的未石墨化产品高,正如在较高温下下的 $\tan \delta$ 一样。明显的 Payne 效应——在较高温下较高的滞后似乎意味着石墨炭黑会形成较发达但相互作用较弱的网络。如果这是事实,则应反映在其对低温动态滞后的影响上,即石墨炭黑填充橡胶的 $\tan \delta$ 应较低。

最近用填充 50 份 N330 和其对应石墨化产品 N330G 的硫化胶证实了这种观察结果。试验样品用两种聚合物体系,即 S-SBR Duradene 715 和官能化 S-SBR NS116 (70 份)/NS114(30 份)的并用物制备。NS116 是链端基为 100 % 4,4'-双(二乙基氨基)二苯(甲)酮,并且含有锡偶联的 21 % 结合苯乙烯和 60 % 乙

烯基丁二烯的 S-SBR。NS114 是链端基为 80 % 4,4'-双(二乙基氨基)二苯(甲)酮,并且含有锡偶联的 18 % 结合苯乙烯和 50 % 乙烯基丁二烯的 S-SBR。提供石墨炭黑絮凝化趋势较高的附加支持证据的 $\tan\delta$ 温度关系结果如图 26 所示。在 5 % DSA 恒定应变振幅和 10 Hz 频率下, N330 G 胶料在高温下的 $\tan\delta$ 始终较高,在低温下则正相反,根据聚合物的 T_g ,在一定温度下有一交叉点。这是高网络化填充体系的典型特征。

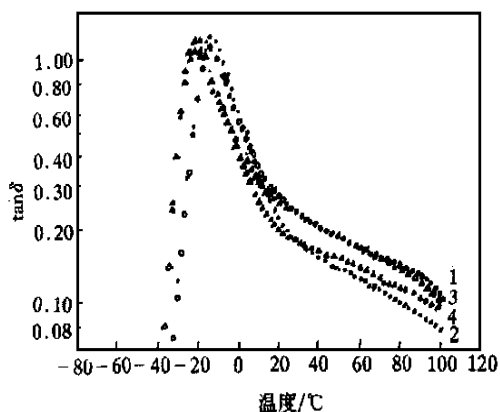


图 26 在 5 % DSA 和 10 Hz 下填充炭黑 N330 和 N330 G 的硫化胶的 $\tan\delta$ 与温度的关系

1—NS116/NS114-N330 G; 2—NS116/NS114-N330;

3—Duradene 715-N330 G; 4—Duradene 715-N330

基本配方: 聚合物 100; 填料 50

如果炭黑石墨化对动态滞后的影响归因于附聚体较弱而又较发达的结构,即会出现为什么会形成这种结构的问题。已报道过,表面能的色散和极性分量都会因导致填料附聚吸引势能降低的炭黑石墨化而大幅度降低。然而与聚合物相比,石墨化炭黑的表面能仍然很高,这意味着即使不能与未石墨化炭黑相比拟,石墨炭黑也有高附聚趋势。另一方面,通过根据逆气相色谱法 (IGC) 测量的吸收能分布已证实,对填料在弹性体中的补强性能负主要责任的炭黑表面的高能量点在石墨化过程中由于石墨基部边缘消失和晶体结构缺陷的减少而几乎全部消失。因此,填充橡胶的结合胶含量会急剧降低。实际上,经过石墨化, N330 填充的 Duradene 715 的结合胶质量分数从 0.274 降为 0.036。在 NS116/NS114 体系中, N330 填充胶料的结

合胶质量分数为 0.245,而在其石墨化炭黑胶料中未发现结合胶。因为结合胶会大大提高聚集体的有效尺寸并提高聚合物母体的粘度,未石墨化炭黑的聚集体絮凝速率要低得多。另外,作为进一步减弱炭黑附聚锚点的结合胶可能与聚合物母体缠结。结果与石墨化炭黑相比,即使从热力学观点看,未石墨化炭黑也更易形成填料网络,而动力学影响对控制絮凝可能起主导作用,因此预计石墨炭黑会形成更发达的网络。另一方面,因为未石墨化炭黑的填料-填料相互作用较强,故不管是通过连接橡胶壳还是聚集体直接接触,网络一旦形成,就会比石墨化炭黑强。因此,综合考虑影响填料絮凝的各种不同的因素,最终应预计到石墨炭黑的网络较弱但更发达。

应该指出,为解释填料对动态性能的影响,已提出结合胶/缠结模型。在该模型中,炭黑通过其对橡胶有效交联密度的影响而影响填充橡胶的动态性能,而这种影响受原胶与结合胶的缠结控制。根据结合胶/缠结模型可预测到,结合胶含量越高,吸收点越多,低应变模量越高,Payne 效应会越明显。显然,这个模型不能由石墨炭黑填充橡胶在低应变振幅下 Payne 效应较高,即弹性模量较高来证明是合理的。与未石墨化炭黑相比,炭黑的石墨化会急剧减少吸收点并降低结合胶含量。另外,结合胶的概念与未硫化胶有关。如 Medalia 和 Kraus 所述,在填料混炼胶中,结合胶分子链延伸进入可与未吸收橡胶分子互相自由混合的聚合物母体中。硫化时,它们则变成网络的一部分,与自由橡胶 (原胶) 截然不同。因此,在硫化胶中,结合胶失去其鉴别特征,尽管在填料表面上和附近的聚合物分子链段能被固定。

12 炭黑与白炭黑在烃橡胶中的比较

沉淀法白炭黑作为白色补强填料在橡胶工业中应用已有很长时间。尽管在鞋底胶料中可完全替代炭黑,但是它在轮胎胶料中的应用却仅限于两种胶料,即改善抗崩花掉块性能的越野轮胎胎面胶和提高帘线表面与橡胶材料粘合性能的织物和钢丝帘布粘合胶料。即使在这两

种胶料中,白炭黑也是以低用量,即 10~15 份与炭黑并用。它不能完全替代炭黑作轮胎胶料特别是胎面胶主要填料的原因是,除了硫化特性和加工性能不佳外,它赋予填充橡胶很低的破坏性能。白炭黑橡胶的这种特性始终要涉及其弱聚合物-填料相互作用和强填料-填料相互作用,二者都与化学性质和表面物理化学性质有关。

炭黑表面由一定比例无序碳原子,但主要是由边缘和晶格缺陷处带有某些官能团(大部分为含氧基团)的石墨基层构成,与炭黑相比,白炭黑表面由硅氧烷和硅醇基团组成。从表面物理化学性质来看,根据采用 IGC 方法对不同化学品的吸收研究发现,炭黑表面能的色散分量 γ_s^d 大,而白炭黑的小。与之相反,根据填料表面与极性化学品间的极性相互作用估计的表面能的特性或极性分量,白炭黑要比炭黑大得多。关于聚合物-填料和填料-填料相互作用, Wang 等人能根据与其表面能不同分量有关的典型胶料的吸收能区分这两种填料。原则上如以前所阐述的,填料有极性表面,而烃类橡胶通常为非(或很低的)极性材料。由填料表面较大的 γ_s^d 所致的诸如庚烷(C_7)等的非极性化学品的较大的表面吸收能表明填料与烃橡胶间的相互作用能力较强。然而,由较大 γ_s^p 所致的诸如乙腈(MeCN)等较高极性化学品的较大吸收能却代表在烃类橡胶中填料聚集体间的相互作用。乙腈的吸收能 ΔG_{MeCN}^0 与庚烷的吸收能 $\Delta G_{C_7}^0$ 的关系曲线示于图 27。很明显,这两种填料的数据位于曲线上不同的区域,从而可清楚地看出两种表面特性之间的区别。可以理解,当 $\Delta G_{C_7}^0$ 恒定时, ΔG_{MeCN}^0 的增大会提高填料与烃类橡胶的不相容性,进而加强聚集体的附聚化。在 ΔG_{MeCN}^0 相同时, $\Delta G_{C_7}^0$ 较大代表填料-聚合物的相互作用较强。另外与对应炭黑相比,在白炭黑表面的硅醇基数量较大会在白炭黑聚集体间产生较强的氢键和较强的填料网络。此外,白炭黑与烃橡胶填料-聚合物相互作用较弱也会导致有利于填料絮凝的结合胶含量较低。事实上, Wolff 等人已证实,具有类似表面积和结构的白炭黑和炭黑在 NR 中,白炭黑

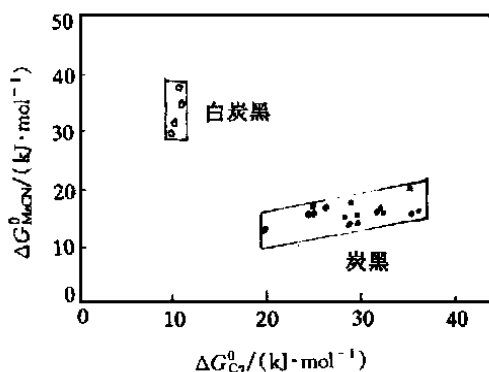


图 27 炭黑和沉淀法白炭黑的乙腈吸收能与庚烷吸收能的关系(150 °C)

胶料的 Payne 效应比炭黑胶料高得多。

无疑白炭黑网络的这种特性将加强 $\tan \delta$ 与温度的依赖关系。在 5 % DSA 和 10 Hz 下填充炭黑和白炭黑的 S-SBR 硫化胶的 $\tan \delta$ 与温度的关系曲线示于图 28。正如所预计的,在转变区中白炭黑胶料的 $\tan \delta$ 值大大低于炭黑硫化胶。在温度超过 20 °C 的橡胶态,尽管主要由于在填料网络的反复破坏和重建过程中的能量损耗而使炭黑胶料的滞后仍然较高,但是主要由于填料-填料相互作用和填料-聚合物相互作用的减弱, $\tan \delta$ 随温度急剧下降。相反,注意到白炭黑填充橡胶的滞后随温度提高,最终在 90 °C 左右与炭黑胶料有一交叉点是令人感兴趣的。另外,这也可从强大和高度结构化的填

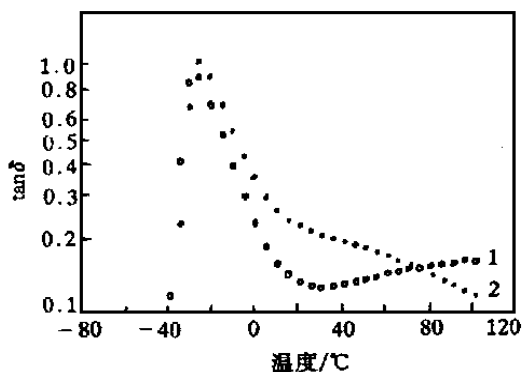


图 28 填充炭黑 N234 和沉淀法白炭黑 HiSil 210 的硫化胶在 5 % DSA 和 10 Hz 下 $\tan \delta$ 与温度的关系
基本配方: 聚合物 100; 填料 50
1—白炭黑 HiSil 210; 2—炭黑 N234

料群集体推断出。随着温度提高,填料-填料相互作用减弱会提高可以在5% DSA的周期性形变过程中被打破和重建的填料网络的比例,它是高温下能量损耗的主要根源。这个过程似乎不会达到平衡,换言之,一定量附聚体在高达100℃的这种动态应变下仍保持不变。因为它与粘度观测结果一致,故这可能符合事实。已有报道,在相同表面积和类似结构条件下,所测的白炭黑填充胶料在100℃下的门尼粘度,甚至用孟山都硫化仪在155℃所测的最小转矩比对应炭黑胶料要高得多,即使结合胶含量有利于后者。这种现象通常与填料在聚合物母体中

的填料絮凝有关。

根据上述讨论,可提出一些将白炭黑填料网络化程度降至最低以获得较好平衡动态性能的策略。在其它方面中,至少从热力学观点可考虑下述两条途径:

® 改变聚合物体系以提高白炭黑与聚合物的亲和力;

® 白炭黑表面改性以提高与给定聚合物的相容性。

在讨论这两条途径之前,我们首先讨论一下并用两种填料对填充橡胶动态性能的影响。

(未完待续)

中国轮胎翻修利用协会第四届第三次理事扩大会议在广东东莞召开

中图分类号:TQ336.1+6 文献标识码:D

中国轮胎翻修利用协会第四届第三次理事扩大会议暨全国橡胶工业信息总站翻胎分站网员会议于2000年9月25~29日在广东省东莞市召开。会议对协会2000年的工作进行了总结,并研究部署了今后的工作内容。协会理事长姜治云作了“轮胎翻新要立足市场,加快改革开拓新产品”的报告,分析了我国废旧轮胎利用的现状和存在的主要问题,指出了我国废旧轮胎利用情况与发达国家存在的差距,指明了我国翻胎行业的发展方向。会议还通过了常务理事会的有关决议,通报了全国橡胶工业信息总站翻胎分站重新组建情况,征求了广大会员的意见和建议,提出了网站建设和工作安排的一些设想。

(北京橡胶工业研究设计院 李花婷供稿)

乌克兰研制新装置处理废旧轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

乌克兰基辅大学科研人员亚力山大·别久赫运用电磁冲击法处理汽车废旧轮胎获得了成功。

处理废旧汽车轮胎的传统方法为燃烧和高温分解,这两种方法既需要消耗大量能源,又会造成环境污染。

乌克兰科学家研制的电磁冲击法是利用电磁场的作用,在废旧轮胎内部形成脉冲磁场,将轮胎中的橡胶与金属分离。分离后的橡胶与轮胎金属部件都保持了原有的特性与功能,能再次用来生产轮胎。另外,运用该方法还缩短了处理废旧轮胎的周期。为获得所需要的电磁场环境,科研人员研制出功率为4000W的高压电磁装置。

(摘自《华声报》,2000-09-20)

10年后北京公路总里程 将达到15000多公里

中图分类号:U412.1 文献标识码:D

据悉,北京在干线公路中,以汽车专用公路为骨架系统,重点建成公路一环、公路二环和北京对外放射线。在县乡公路中,打通所有断头路,连通有关重要集镇和居民居住点,达到县乡通柏油路,村村通公路,建成以干线公路为骨架,县乡公路为支脉,干线和支线协调发展,路网布局合理,技术等级较高,结构优化,满足社会经济发展水平,适应人口及城镇布局的发展要求,具有现代化水平的公路网。到2010年,公路网总里程达到15500km,其中,高速公路510km,汽车一级专用公路120km,一级公路230km,二级公路1300km,三级公路6400km,四级公路6900km。

(摘自《中国化工报》,2000-10-31)