

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 4)

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)02-0099-06

(接上期)

16 炭黑表面改性对动态性能的影响

16.1 白炭黑和炭黑化学改性效率的差异

如果白炭黑的性能由于表面改性而超过炭黑,自然又会出现是否可对炭黑进行表面改性以提高其使用性能的问题。事实上,在提高炭黑在烃类聚合物中的补强性能这个方向上已做了大量工作。大多数改性的重点都在新偶联剂的开发上。其中最有效的化学品是苯并咪唑黄嘌呤(BFO)、N,N-双(2-甲基-2-硝丙基)-1,6-二氨基己烷(Sumifine 1162)以及最近出现的对氨基苯黄酰基叠氮化合物(amine-BSA)。采用硅烷偶联剂,尤其是 TESPT 加强填料-聚合物相互作用,减弱填料-填料相互作用并改善橡胶补强可能已做了更多的努力。尽管已取得了一定的成功,但是似乎炭黑填充橡胶通过偶联剂获得的动态性能,尤其是滞后的改进不像白炭黑填充硫化胶那么明显。可考虑有若干原因造成了这种差异。仅就偶联反应而言,除了偶联剂的性质外,这种反应取决于填料表面化学特性,即:

- ⑧ 化学官能团的类型;
- ⑧ 官能团与给定偶联剂的反应活性;
- ⑧ 填料表面官能团的浓度;
- ⑧ 填料表面官能团的分布。

不像表面均匀覆盖一层硅氧烷和各种硅醇基(离析的、原始的和连位的)的白炭黑表面,炭黑表面不仅含有氢原子(大部分在芳香环内),而且还含有一定数量的不同含氧基团,如酚基、羧基、醌基、内酯基、酮基、乳醇基和吡喃酮基

等。对于给定的偶联剂,不同基团具有不同的反应性。例如,对于 TESPT,白炭黑表面所有类型的硅醇基与乙氧基的缩合反应性大约相同。然而如果是炭黑,尽管对炭黑表面的硅烷化化学特性尚不甚了解,但是因其化学性质差别太大,预计不同官能团不会具有相同的偶联反应性。通过氧化炭黑的硅烷偶联反应可以证实这一看法。TESPT 用于硝酸氧化炭黑的效果比用于气相臭氧氧化炭黑大,表示与羧基和酚基的反应性较高,因为在硝酸处理的炭黑表面的这种类型的氧化物的浓度比臭氧氧化产品要高得多。对于其它偶联剂,活性基团为羧基、苯基,或者为内酯基。

关于官能团的浓度,对于像 N220 这样的典型的炉法炭黑,如果炭黑的表面氧含量规范为诸如羧基或酚基等活性氧化物,官能团的表面浓度大约为:—COOH 1~2个 $\cdot\text{nm}^{-2}$,或—OH 2~4个 $\cdot\text{nm}^{-2}$ 。事实上 Rivin 已报道,在炭黑 N220 中表面官能团的浓度大约为:—OH 3个 $\cdot\text{nm}^{-2}$,—COOH 0.05个 $\cdot\text{nm}^{-2}$ 。炭黑中活性官能团的这种浓度比白炭黑要低得多。对橡胶工业用大多数沉淀法白炭黑而言,其硅醇基的表面浓度为 4~7个 $\cdot\text{nm}^{-2}$ 。

炭黑与白炭黑偶联改性效果的差异可能还与其微观结构有关。白炭黑为非晶体材料,其官能团(即离析、原始和连位硅醇基)随机地分布于填料表面(见图 41)。然而炭黑聚集体由准石墨晶体构成,官能团仅位于石墨晶体基层的边缘,见图 42。这意味着除了官能团的反应性和浓度外,在两种填料表面官能团的分布也

不同。显然,这将会导致偶联剂接枝表面覆盖不一样。硅醇基随机地分布于白炭黑表面可使偶联接枝均匀地分布于表面,导致较好的表面覆盖。如果是炭黑,偶联剂接枝仅位于石墨晶体基层的边缘,导致较差的表面覆盖。活性官能团的浓度较高及其在表面的随机分布可能是白炭黑偶联反应超过炭黑的优势。

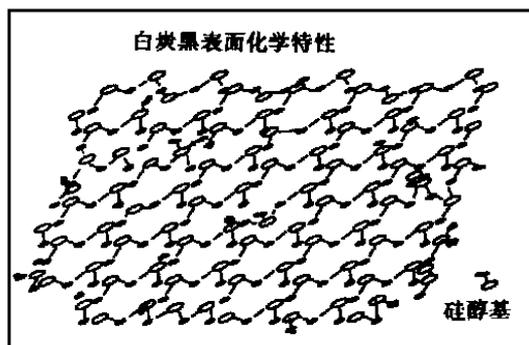


图 41 白炭黑的表面化学特性

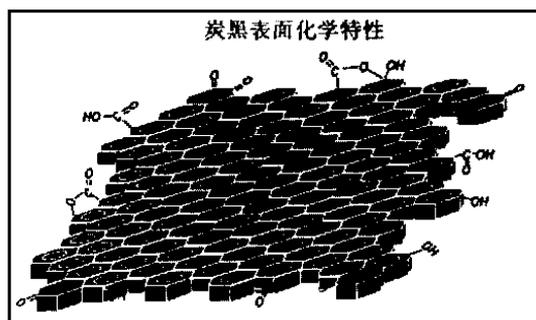


图 42 炭黑的表面化学特性

根据上述讨论,可以采取某些方法来获得较好的或更有效的炭黑偶联改性,即开发一种新偶联剂和/或为偶联反应改变炭黑表面。对炭黑填充胶料而言,任何有效的偶联剂除了在胶料加工温度下与聚合物分子具有高反应性和通过位于石墨晶体基层边缘的官能团易于与炭黑表面反应外,还必须易于在晶层上反应,以获得提供优化覆盖的偶联接枝在表面上随机均匀的分布。对于给定偶联剂,如果表面化学特性和表面微观结构可以改变,可能会提高偶联效率。

16.2 为偶联反应而进行的炭黑表面改性

对于仅能与某些官能团反应的偶联剂,例如与氧基团反应的 TESPT 和 N,N-双(2-甲基-2-硝丙基)-1,6-二氨基己烷等,从填料观点考

虑可用于提高偶联效率和改善偶联接枝覆盖的途径有两条:

- ® 减小石墨晶体的尺寸;
- ® 提高给定偶联剂活性基团的浓度。

减小石墨晶体的尺寸会增大石墨晶体基层边缘和缺陷的密度,同时改善官能团的分布。有若干方法可用来改变表面微观结构以减小晶体基层尺寸,包括:

- ® 改变反应炉设计和炭黑生产的工艺条件;
- ® 等离子体处理;
- ® 炭黑氧化;
- ® 用硅化合物进行表面处理。

(1) 炭黑生产工艺参数的改变

晶体尺寸随粒子(或聚集体)增大而增大。炭黑在反应炉内形成过程中通过适当的反应炉设计和调整工艺参数可减小晶体尺寸。这已考虑为提高表面活性的有效途径,尽管存在下述事实:a)由于胶料易加工性的要求,对轮胎级炭黑有限制;b)非晶体或无序碳原子部分有随表面积增大而扩大的趋势。对于后者,在橡胶补强中细粒子炭黑无序部分高含量所起的作用尚不清楚。如果粒子很细,在填料表面可能有高密度晶格缺陷,因为晶体尺寸随粒子减小而减小。在后续急冷加工工序后,在表面形成更多的含氧基团。然而,这会导致非常差的混炼和分散性能,再加上混炼成本提高,会妨碍这种方法的实际应用。

(2) 等离子体处理

已报道采用某种等离子体(如空气、氨和氩)处理会破坏石墨化炭黑良好的组织结构,使石墨表面上的晶体表面缺陷数量激增。这种结果也适用于未石墨化炭黑。因为等离子体轰击不优先选择不同表面结构,既不优选石墨基层,也不优选无序的炭黑部分,故腐蚀可能随机地发生于炭黑表面。另外,通过适当选择活性气体可能在表面上同时接枝上一些化学基团,为偶联反应提供一个活性表面。Takeshita 等在低温下用氧和空气作处理气体进行真空等离子体处理,可在炭黑表面引入大量 $-OH$ 基团。当硅烷偶联剂用量相同时,处理过炭黑的胶料

室温下的滞后比未处理炭黑胶料低得多。

尽管这种方法似乎很有吸引力,但是由于高成本和低效率,其大量生产的可能性令人怀疑。

(3) 炭黑氧化

关于用气相氧化或液相氧化的氧化方法,炭黑因受氧攻击而降解,产生不同的降解产物,大部分为二氧化碳。结果是石墨基层尺寸减小,含氧基团浓度大幅度提高。当氧化炭黑与硅烷偶联剂并用时,通过 30 下 $\tan \delta$ 所测的生热大幅度降低。这当然与表面含氧基团偶联效率较高,可使填料微观分散良好,进而降低在橡胶态下胶料的滞后有关。

然而应指出,因为与非晶体部分相比,组织良好的晶体不易受氧攻击,故在晶体尺寸大幅度减小之前可能会形成发达的微孔表面。

17 炭黑/白炭黑双相填料

从炭黑表面改性观点看,在炭黑反应炉中通过物理和/或化学共气化或共生加工工艺在炭黑表面引入某些化合物或杂原子是减小晶体尺寸,进而提高表面晶体缺陷浓度的另一条途径。另外,如果适当选择掺杂剂,就会很好地控制掺杂反应,一些偶联反应化合物就会在表面上掺杂。炭黑结构中表面缺陷的高浓度和掺杂微区的高反应性会大幅度加强偶联反应。事实上,卡博特公司最近开发的炭黑/白炭黑双相填料即是这种方法的一个成功范例。

顾名思义,炭黑/白炭黑双相填料(CSDP 填料)由两相构成,即炭黑相和分散于炭黑中的细粒子白炭黑相(微区)。这种填料的开发和商业化是从 1942 年油炉法工艺问世以来过去的 50 年中炭黑工业发生的最重要的事件之一。尽管在一般意义上,表面积、结构和表面活性可通过改变炭黑生产参数加以调整,但是引入白炭黑相对普通炭黑额外增加了一维。因此,填料性能改变了,从而可以满足橡胶制品的各种使用要求。白炭黑含量、微区尺寸、在聚集体中的分布和表面化学特性等的改变会大大影响填料-填料和聚合物-填料相互作用及与偶联剂的反应性,进而大大影响填充橡胶的性能。事实

上,当这种填料用于烃橡胶时,与具有类似表面积 of 普通炭黑或白炭黑相比,与炭黑和白炭黑物理混合有关的填料-聚合物相互作用较高,而填料-填料相互作用较低。

与具有相同白炭黑含量的炭黑/白炭黑混合物相比,一系列双相填料胶料的结合胶含量较高表明 CSDP 填料填充胶料的填料-聚合物相互作用较强。这种填料较高的表面活性归因于炭黑相表面微观结构的改变。正如前文所述,引入杂物可能会在石墨晶格上的炭黑相内形成更多的可作为橡胶吸收活性点的表面缺陷和/或较小的晶体尺寸。这种考虑是基于扫描隧道显微镜研究的定性分析结果。已发现双相炭黑的表面形状与普通炭黑差异很大。从统计学上看,CSDP 填料中组织良好的炭黑结构(准石墨)的表面积比相应的普通炭黑小。

与相应的白炭黑和炭黑相比,CSDP 填料混炼所需转矩较小和混入时间较短表明其易于混炼,这似乎意味着掺杂聚集体间的填料-填料相互作用比炭黑聚集体间和白炭黑聚集体间弱。然而从图 43 所示的填充硫化胶的应变依赖关系可得到良好的证据,图 43 包括填充 50 份 CSDP 填料 D(硅质量分数为 0.035 5)、具有类似表面积和结构的相应的未掺杂填料及 Hi-Sil 210 白炭黑的 Duradene 715 的结果。尽管从化学组成观点上看,掺杂炭黑介于炭黑与白炭黑之间,但是在此实际观察到的却是掺杂炭黑的 Payne 效应最低,使用偶联剂时其值更低。相对其它两种填料,未偶联 CSDP 填料的低 Payne 效应主要与聚集体间较弱的填料-填料相互作用有关。这种特性可能涉及多种机理,但是在具有不同表面特性,尤其是表面能的填料表面之间相互作用较弱的基础上最容易解释。根据公式(43),当 CSDP 聚集体分散于聚合物母体时,白炭黑微区与相邻聚集体的炭黑相间的相互作用应比炭黑聚集体间和白炭黑聚集体间低。另外,由于掺杂,聚集体能直接面对相邻粒子同类型表面的比例和可能性也大大减小。结果,白炭黑聚集体间及相邻聚集体上白炭黑微区间高填料-填料相互作用的主要原因是氢键作用较弱,因为聚集体平均间距也较大。从

絮凝动力学观点看,导致结合胶含量较高的 CSDP 填料炭黑相的较高表面活性也对填料网络化较轻有贡献。

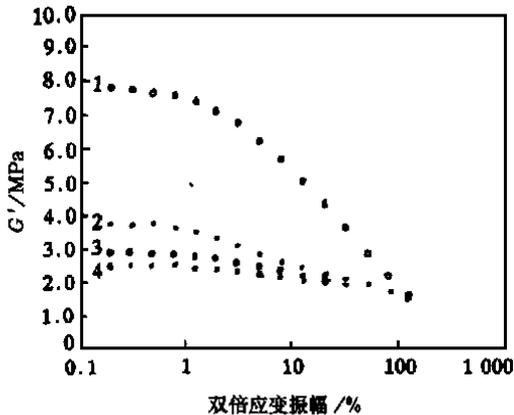


图 43 填充不同填料的硫化胶在 70 和 10 Hz 下 G 与应变的关系

1—白炭黑 HiSil 210;2—炭黑 N234;3—CSDP 填料 D;4—CSDP 填料 D- TESPT

根据 CSDP 填料填充橡胶填料网络受抑制的观点可预计,动态滞后的温度平衡将得到改善。据报道,对于轮胎胎面胶所用所有类型弹性体,通过采用掺杂硅质量分数即使仅为 0.035 5 的白炭黑,其在 70 下的 $\tan \delta$ 也会急剧降低,并用偶联剂 TESPT 时 $\tan \delta$ 会进一步降低。另一方面,在低温下的滞后通过采用双相填料,尤其与偶联剂 TESPT 并用可得到提高。通过各种聚合物填充 CSDP 填料硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线与其普通炭黑胶料比较可证实这种观察结果(见图 44)。图 44 清楚地示出在已标明的试验条件,即 5% DSA 和 10 Hz 下,对所有聚合物体系而言,CSDP 填料与其未改性填料的 $\tan \delta$ -温度曲线都存在一交叉点。尽管通过填料改性未改变 $\tan \delta$ 峰值温度,但是最大值却提高了,由于掺杂和偶联,高温下的滞后降低了。另一方面,交叉点因聚合物不同而改变,显示出对聚合物的 T_g 强烈的依赖性。这可从示出交叉点温度与玻璃化转变温度关系曲线的图 45 中清楚地看出。对于这种特定配方和工艺条件,聚合物存在一临界 T_g ,低于此值就不可能使 CSDP 填料填充硫化胶在 0 下的滞后高于未掺杂炭黑胶料。对于这个特定体系和试验条件,该临界温度约为 - 35 。

另一方面,由于 CSDP 填料本身的填料-填料相互作用比白炭黑和炭黑弱,当使用偶联剂进一步提高胶料滞后时,达到与白炭黑胶料同样的滞后水平所需的偶联剂较少。对于类似于轿车轮胎胎面胶(80 份填料和 32.5 份油)的配方,填充商业化 CSDP 填料 A(硅质量分数为 0.048 8)和 2 份 TESPT 的胶料与用 6.4 份 TESPT 的白炭黑胶料相比,在高温下滞后较低,在低温下滞后相当(见图 46)。因为偶联剂是迄今最昂贵的配合剂,故从经济角度看,这会使掺杂炭黑在轮胎胎面中的应用大大胜过白炭黑。

18 填充聚合物填料硫化胶的动态性能

根据公式(36),为获得没有填料絮凝的填充橡胶,从表面能观点上看,理想的填料应该与聚合物介质具有相同的表面特性。仅有两条途径可满足此项要求: 用与聚合物母体相同且成为填料一部分的聚合物分子链对现有的填料进行化学改性,使填料表面得到充分屏蔽,产生热动力学均匀的界面; 填料与聚合物具有相同的化学组成,填料唯一的不同是其高体积量。

关于第 1 条途径,为在填料,尤其是炭黑表面通过接枝反应或通过现场聚合反应引进聚合物链已做了大量工作。一些综述性文献已不仅对炭黑,而且对无机填料作了报道。聚合物包覆填料在具有类似结构的聚合物中显示出良好的分散性。然而,大多数应用研究都与表面改性对胶料静态机械和电性能的影响有关。对动态性能的影响则很少有人问津。

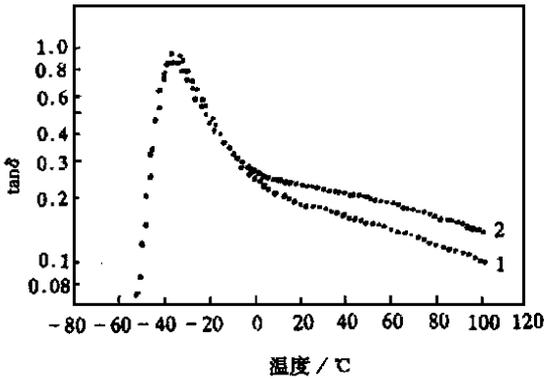
关于第 2 条途径,很难获得一种组成与橡胶完全相同而模量差异很大的填料。然而可能制备出与橡胶具有类似化学组成而在使用温度下处于玻璃态或高度交联态的细粒子材料。

前者的一个例子是由聚苯乙烯或苯乙烯-丁二烯(低浓度)共聚物组成的粒状材料,已作为典型填料用于 SBR 硫化胶以研究橡胶补强机理。这些填料已揭示出强(化学)和弱(物理)相互作用对填充橡胶物理性能的影响。

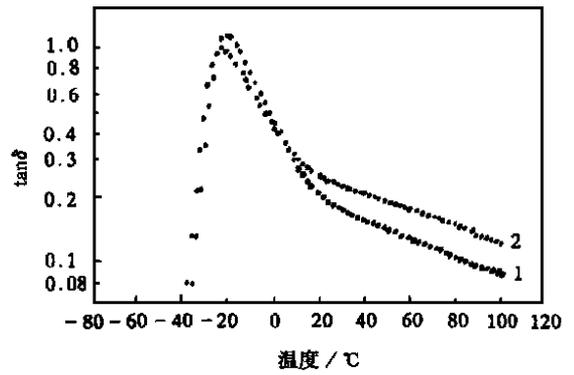
后一种考虑的一个良好的例子是由普通二

烯类单体乳液共聚合后再加一定交联制备的聚合微粒凝胶。Schuster 通过仔细控制试验条件能获得粒子尺寸和尺寸分布、表面化学特性及 T_g 得到良好控制的微粒凝胶。当聚合物填料加入聚合物时可发现,填料网络化(由 Payne 效应表征)与聚合物的特性以及填料粒子尺寸的关系非常密切。

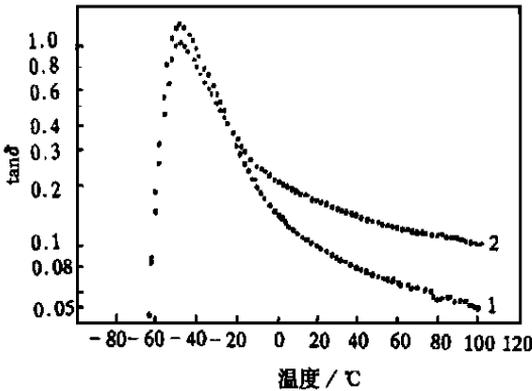
当粒径为 60 nm 的聚苯乙烯 (PS) 填料加入到化学组成与其类似的 SBR 中时不存在 Payne 效应,而如果是 NR,则可观察到显著的 Payne 效应(见图 47)。这当然是由于导致填料附聚程度不同的填料表面与聚合物化学组成的差异所致。另一方面,在 NR 中加



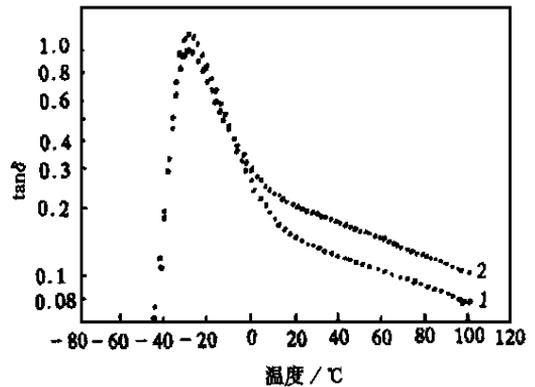
(a) E-SBR 1500



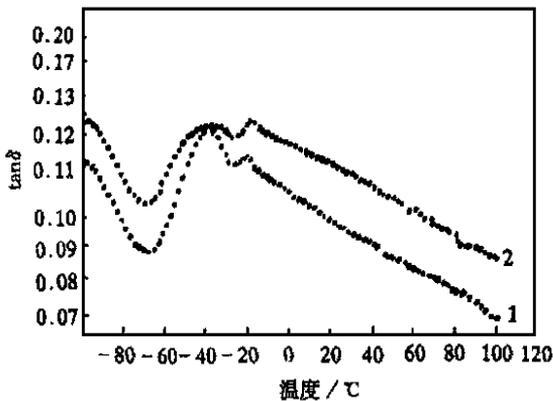
(b) S-SBR Duradene 715



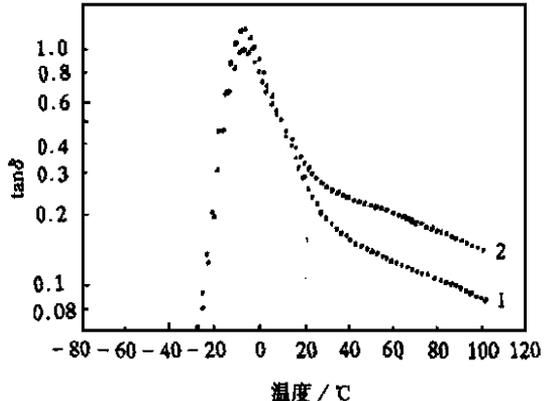
(c) NR



(d) S-SBR SL 754



(e) BR



(f) S-SBR NS 116

图 44 炭黑与 CSDP 填料-TESPT 填充橡胶(50 份填料)在 5% DSA 和 10 Hz 下 $\tan \delta$ 与温度的关系
SL 754 为结合苯乙烯质量分数 0.15、乙烯基质量分数 0.57 的锡偶联 S-SBR。1—炭黑;2—CSDP 填料 D-TESPT

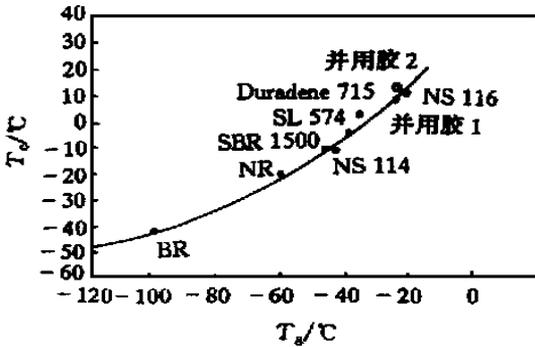


图 45 各种填充炭黑和 CSDP 填料-TESPT 硫化胶的交叉点温度与 T_g 的关系

并用胶 1: NS 116/ NS 114 (并用比 80/ 20); 并用胶 2: NS 116/ NS 114 (并用比 80/ 20), 强力混炼

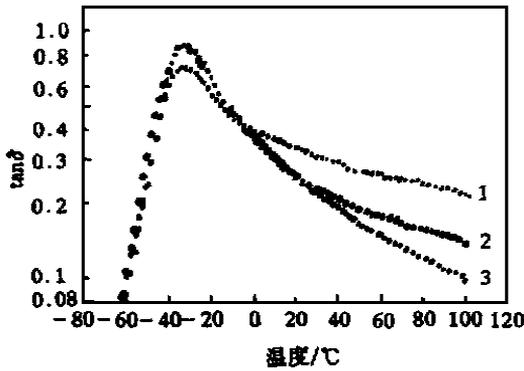


图 46 填充不同填料硫化胶在 5% DSA 和 10 Hz 下 $\tan \delta$ 与温度的关系

1—炭黑 N234; 2—白炭黑-TESPT; 3—CSDP 填料-TESPT。
基本配方: S-SBR Duradene 715 75; BR 25;
填料 80; 油 32.5

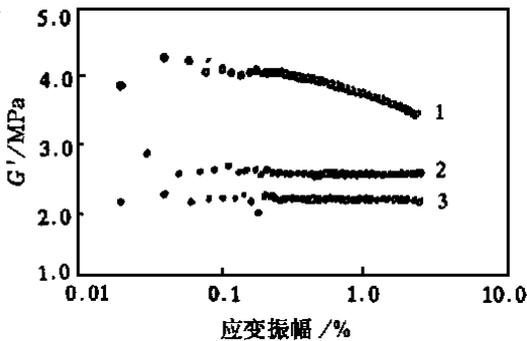


图 47 填充 PS 聚合物填料的 NR 和 SBR 硫化胶的 G' 与应变的关系

1—NR/ PS 填料(60 nm); 2—SBR/ PS 填料(60 nm); 3—NR/ PS 填料(400 nm)。填料体积分数为 0.2

入大粒子 PS 填料(直径为 400 nm)可消除 Payne 效应。这是根据填料网络形成动力学预

测的,因为在填料用量恒定情况下,随着粒子尺寸增大,填料网络化将会由于扩散常数减小[公式(39)]和粒子间距增大[公式(41)]而减弱。

通过改变聚合物填料的表面特性可进一步证实上述结果。已发现尽管聚丁二烯微粒凝胶(BR-微粒凝胶)填充 NR 时 Payne 效应很弱,但是通过能增大聚合物和填料表面间表面特性差异的 BR-微粒凝胶的表面环氧化可大幅度加强 Payne 效应(见图 48)。

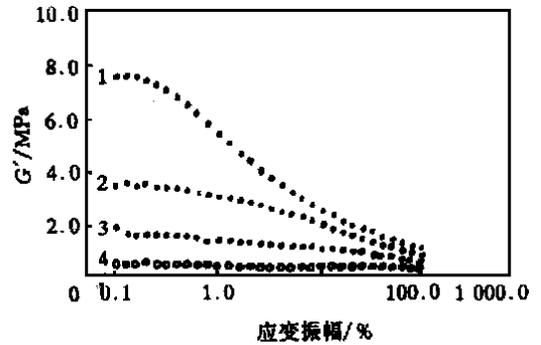


图 48 填充炭黑和聚合物填料的 NR 硫化胶 G' 与应变的关系

1—炭黑 N220; 2—NR-环氧化 BR 微粒凝胶;
3—NR-BR 微粒凝胶; 4—NR 未填充胶

Nuyken 等人也观察到类似的结果。利用偶氮改性种子乳液,他们能合成具有高度交联的 PMMA 内核和聚苯乙烯外壳的聚合物填料。正如所料,当在 SBR 中加入 30% (质量) 这种填料时,其过氧化二异丙苯硫化胶不存在 Payne 效应或 $\tan \delta$ 与应变的关系很小(见图 49)。

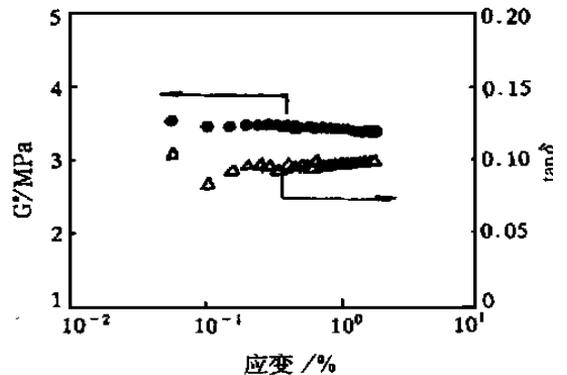


图 49 填充 30% (质量) 聚合物填料 PMMA/ PS 的 SBR 硫化胶在 20 下 G' 和 $\tan \delta$ 与应变的关系

(未完待续)