

填充剂-填充剂与填充剂-聚合物的相互作用

Gerspacher M, O'Farrell C P, Yang H H, Nikiel L
(Sid Richardson Carbon Co.)

中图分类号:TQ330.38 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2001)05-0288-06

20世纪初,粒状填充剂的使用使充气轮胎的生产发生了根本性的变化。一开始是为了降低成本,但不久人们就发现,这些粒状填充剂使轮胎性能得到了改善,在当时,实质上是大大提高了轮胎的耐磨性,也就是延长了轮胎的使用寿命。

从此以后,橡胶工业相继诞生了一系列的新技术。20世纪末,高技术聚合物和填充剂广泛用于现代化轮胎的生产。人们对轮胎品质的要求越来越高,其中良好的耐磨性、低滚动阻力以及优异的牵引性是其中3项最苛刻的要求。这3项性能有时被称作所谓“魔三角”,即若其中某一项性能提高,其它两项性能则下降。

本文通过对胶料中各种材料间相互作用的研究,证明这种“魔三角”关系是可以打破的。

1 轮胎原材料

生产轮胎需使用多种配合剂,就对轮胎性能的影响及用量而言,其中最重要的两种配合剂是聚合物(弹性体)和颗粒填充剂(炭黑和白炭黑)。将这些配合剂进行配炼生产出的胶料具有粘弹性。

粘弹性理论,至少在线性粘弹性范围内是易于理解、模拟和描述的。值得一提的是,在轮胎使用中总的频率和温度范围内,弹性体呈橡胶态。但是,人们可以想象,轮胎高速运转时,胎面与道路界面处的少量胎面材料可能处于非常高的频率下。因此,弹性体很可能更接近玻璃态。关于这一点,本文后半部分有更详细的讨论。此外,胶料中的弹性体会表现出准线性粘弹性行为。

这些弹性体对动态应变能输入的力学响应可用著名的复合模量 $G^*(\omega)$ 描述, $G^*(\omega)$ 为弹性模量 $G'(\omega)$ 和损耗模量 $G''(\omega)$ 的函数 ($\omega = 2\pi f$, f 为频率)。

1.1 炭黑

对炭黑特性的表征、解释和说明已做过大量的研究工作。读者可参考作者于1996年发表的论文以及其他人的论著。

总的来说,尺寸大小不一的聚集体从几何体角度来看,均具有较强的各向异性空间分布。炭黑表面基本上呈现出两种类型的碳原子分布——乱层微晶粒子和“无定形”非平面碳微区。

关于这些晶体和无定形碳早有介绍,而且材料学中普遍认为表面最活跃部分位于晶体边缘。

另一方面,当今轮胎业所用的炉法炭黑没有表面基团,即使有量也不大,从测定浸渍热的试验结果以及作者的试验结果可以推断,炉法炭黑不具微孔性。

1.2 白炭黑

白炭黑是近年越来越受人关注的另一种补强填充剂。与炭黑不同,白炭黑的表面覆盖着硅氧烷基 ($\text{Si}-\text{OH}$)。这些基团具有相互间形成氢键的强烈倾向,从而导致白炭黑组织的附聚。

由于这种强烈的附聚对胶料的最终性能产生负面影响,因此,必须用硅烷对白炭黑表面进行化学处理,以改善白炭黑的分散性。此外,还需特殊的配合技术,因而使用白炭黑的成本很高。但是现已证实,它已向传统的炭黑配方工艺所能获得的性能提出了挑战。

2 胎面胶

生产轮胎胶料需要将聚合物、填充剂,有时还有油、硫化剂和抗降解剂等助剂混合在一起。由于胶料中的填充剂和聚合物对粘弹性有影响,因此本文的主题即是确定其相互作用的重要性。只有了解了这些相互作用,才能在新的千年来临之际取得进步,生产出符合要求的轮胎。为阐述原材料间的相互作用对胶料性能的影响而对胎面进行研究是明智之举。因为轮胎的三个关系最为紧密的性能(滚动阻力、牵引性和磨损性)都与胎面胶料有关。

胎面整体变形主要受诸如充气压力、胎面设计等因素的影响。一般说来,这种变形的振幅大大低于 50 %应变,而轮胎/车轮行驶速度所产生的频率也大大低于 50 Hz,约 20 Hz 或更小。另一方面,考虑到胎面与路面间的接地面积,胎面接地区变形一定发生在频率非常高的时候。表 1 中的数据即为胎面接地区可能遇到的频率值,同时假设在这种频率非常高的时候,轮胎的变形非常小。

表 1 胎面形变频率

速度/(km·h ⁻¹)	吸出物间距离/mm	频率/MHz
30	0.01	2.23
30	0.05	0.45
40	0.01	2.68
40	0.05	0.54

总之,行驶过程中轮胎的胎面胶易产生以下两种方式变形。

- (1) 整个胎面在频率相当低的时候发生应变范围大大低于 50 %的变形;
- (2) 轮胎/路面界面上非常小的一部分胎面在频率非常高的情况下(MHz),产生非常小的应变变形。

以上说明,研究胎面胶的粘弹性必须考虑应变能输入的两种方式,即 0.1 %~50 %应变下的低频及高频(MHz)和低应变。

由于众所周知的 WLF 关系只适用于无填充剂胶料,并不适合填充弹性体,为此而特别开发了高频率低应变的声频频谱仪。

3 胎面胶的粘弹性

3.1 低频

为做有关试验,需要以下设备:对于 10 %以下的应变,需要一台 Rheometric SIV 硫化仪;对于 10 %以上的应变,需要一台 Instron 8501 伺服-液压拉力试验机的简单夹层剪切装置。典型试验应在 1 Hz 频率、室温条件及各种应变下进行。

3.2 高频

相关文献对高频声频频谱仪进行了描述。典型试验还包括为测定材料的纵向吸声因数(α)而对各种厚度的胶片所能吸收的声能进行研究。

高频下进行 1 Hz、室温以及 1 MHz、聚合物玻璃化温度下的温度位移两种类型的试验。

4 试验胶料的评估

总的来说,试验胶料配方来自 ASTM D 3191 典型配方,聚合物类型、炭黑填充量以及硫化时间均不同。

依据所研究的参数,为了评估填充剂在填充剂-填充剂、填充剂-聚合物相互作用中的地位,对炭黑填充胶以及无填充剂胶料进行了试验;同时,对各种交联密度也进行了研究,以评估它们在上述作用中的地位以及对聚合物-聚合物相互作用的影响。

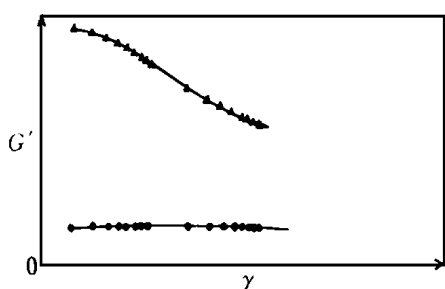
5 试验结果

5.1 低频(应变位移)

(1)应变范围为 0.1 %~10 %

在室温下且应变范围为 0.1 %~10 %时,对在 160 °C $\times$ t₉₀条件下硫化的炭黑填充胶(50 份炭黑)和无填充剂胶料进行测试。众所周知,在所研究的应变范围内,无炭黑填充胶的转矩和应变之间存在的线性关系不适宜炭黑填充胶。事实上,此时若在胶料中加入炭黑,那么转矩和应变间线性关系的背离发生在应变非常低的时候。这表明,在线性粘弹性弹性体中加入像炭黑这样的填充剂会生产出非线性粘弹性的胶料。

将测试材料 G 对应变(γ)作图(见图1),

图1 G' 与 γ 的关系

▲—填充炭黑 N299; ●—未填充胶料

图1表明,所得结果与以上所述相同。从这些最初获得的试验结果可得出以下结论。

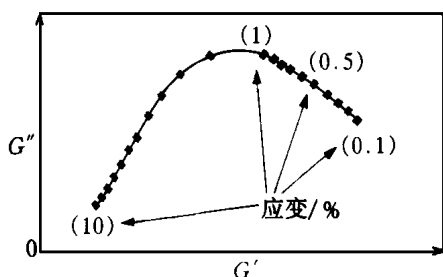
①无填充剂胶料的模量与应变无关;

②非线性填充胶的复合模量比无填充剂胶料的高得多;

③若填充胶的 G' 随着应变的上升而单调下降,则相对应的 G'' 在 1%~2% 应变之间总是出现最大值。

这些随应变而发生的变化必定是存在的,而且被称为“ G Plot”的表达通式被提为参数表达式 $G' = f_1(\gamma)$ 和 $G'' = f_2(\gamma)$ 的表达通式。

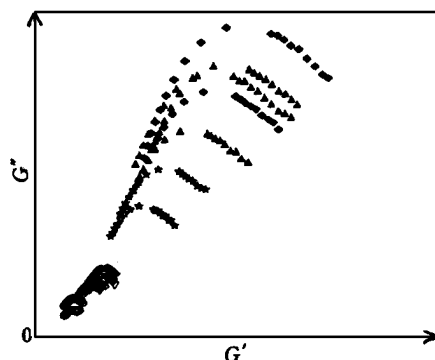
图2所示为在给定应变为 0.1%, 0.5% 和 1.0% 时, G'' 对 G' 的 G Plot 图。本文自始至终都将采用这个表达式来描述橡胶胶料的低频粘弹性行为。

图2 典型的 G Plot 曲线

这种类型的曲线绝对适合所有炉法炭黑。

图3所示为 ASTM D 3191 SBR 胶料配方中各类炭黑的 G Plot 图。

可以看出,这些 G Plot 之间均具有密切的关系。事实上,不考虑炭黑和聚合物的类别,就能够通过一个 G Plot 总图来描述所有炭黑填充胶在一定温度和弹性体呈橡胶态下的粘弹特性。在特定的体系中,每一种炭黑的 G Plot 均

图3 采用宽范围炭黑等级胶料的 G 曲线

◆—炭黑 N110s; ▲—炭黑 N200s; ☆—炭黑 N300s;
◇—炭黑 N400s; ▽—炭黑 N600s;
○—炭黑 N700s

可采用表征炭黑特性的 a_i 和 b_i 大小的正交转换从 G Plot 总图中分解出来。这表明,决定所有炭黑 G Plot 形状的现象是相同的,而与聚合物无关。显然,此种现象以及 a_i 和 b_i 大小是与炭黑和聚合物有关的。

正如有文献所述,将产生这种行为的原因归结为炭黑渗入聚合物网络又形成了一种网络;同时也说明,当在应变很低(0.1%)的情况下对填充剂网络进行测试时,填充剂网络能够被热运动破坏。事实上,炭黑网络表现出一种典型的对温度依赖关系,大约在 90~100 °C,其 $\ln G$ 对 $1/\theta$ 的图中有一个明显的转折点。这表明,试验样品从一种连续的填充剂网络状态转换到另一种由热运动造成网络效应逐渐消失的状态。

(2) 10%以上的应变

正如有文献中所述,在室温下进行 1 Hz 简单剪切样品几何结构应变位移(0.5%~50%)试验(见图4)。结果表明,应变为 0.5%~10% 时, G Plot 行为与旋转剪切试验的 G Plot 行为一致;当应变约为 10% 时, G Plot 行为发生了变化,而且与聚合物或炭黑类型无关,这是较为普遍的现象。若应变为 10% 以上, G'' 和 G' 之间的线性关系常外推至坐标轴原点 ($G' = G'' = 0$)。这表明,决定该行为的机理类型在所研究的应变范围内未发生任何变化。

下文是对应变为 10% 以上时 G'' 和 G' 的线性关系的解释。渗透了炭黑的网络破裂,填

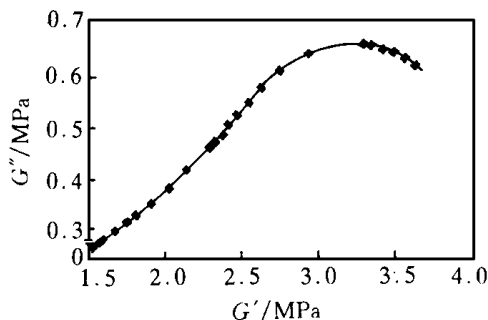


图4 应变为0.5%~50%时胶料的模量曲线

充剂形成一些次网络。这些次网络基本上是由大量的聚集体组成。然而,次网络分解,它们在聚合物基体中不再形成渗透结构。再进一步假设,由于额外应变能的输入,这些次网络又分解成更小的次次网络,等等。

网络分解形成次网络的方式以及次网络的大小必定与聚集体形态学有关系。

如果能接受这种假想次网络概念,那么就能够用通过破裂界面的动量传递来解释能量耗散。

能量不仅通过界面耗散而且还通过其附近区域耗散的公认假设理论以及公认耗散理论,使人们能通过次布朗运动而遍及样品次界面的动量传递机理进行评估。这一概念曾得到Heinrich的进一步评述。

关于这一理论以及上文提到的所有理论的要点,都是填充剂-填充剂原始相互作用而不是聚合物-填充剂间的相互作用。

5.2 高频

如前所述,声频频谱仪能够测试1 MHz下温度为173~340 K内的胶料。

(1) 高频-室温

将频谱仪设定在1 MHz和303 K状态下,进行炭黑类型和聚合物类型影响的研究。

定量(50份)炭黑类型的变化不会对 α_L 产生显著的影响。因数的变化区间是0.198~0.200,总体变化为4.5%,而炭黑类型的变化范围却较大,从胎体中炭黑N660到胎面中炭黑N110。

(2) 高频-低温

与低频试验结果相比(见图5),不同聚合物在1 MHz下的 T_g 位移是50 °C。

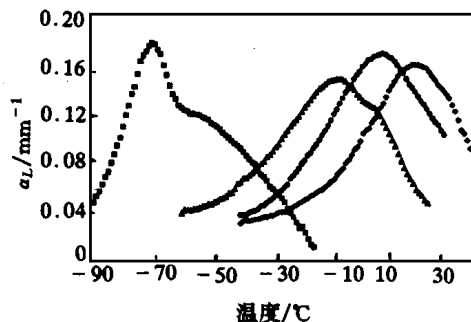


图5 不同聚合物在1 MHz下的吸声因数与温度的关系

▲—SBR1502; ●—Duradene 751; ◆—SBR
(苯乙烯质量分数为0.5); ■—聚丁二烯

6 材料间相互作用的研究

在上述两个频率范围内,配合技术的变化可使我们更好地理解以下三种相互作用的重要性:聚合物-聚合物、填充剂-聚合物以及填充剂-填充剂。

为评估主要配合剂及其相互作用的重要性,曾进行以下配合工艺的变更。

(1) 聚合物的变化

对微结构、不饱和性以及化学成分有很大区别的聚合物 IIR, BIMS, EPDM 及 S-SBR 进行了研究。

(2) 炭黑的变化

除上文提到的炭黑等级的变化以外,还评估了在氮吸附值恒定的情况下聚集体立体各向异性的变化。

(3) 配炼/加工工艺的变化

为评估填充剂-填充剂网络密度的重要性以及填充剂-聚合物相互作用的重要性,对与炭黑分散性有直接关系的密炼时间进行了调整。后者的重要性很可能随着分散性的提高而逐步加强;另一方面,为评估聚合物网络密度对所检测性能的影响,还对不同的硫化时间导致交联密度和/或类型的变化进行了研究。

6.1 聚合物变化的结果

尽管聚合物在不饱和程度上存在着很大的差别,使用上述掺有炭黑的聚合物进行1 Hz和30 °C的应变位移试验,试验结果却表现出典型的 G' -Plot响应。图6显示即为上述所有胶料

的 $\Delta G'_{\max}$ 变化情况。 $\Delta G'_{\max}$ 表示填充胶和非填充胶 G' 的差异。

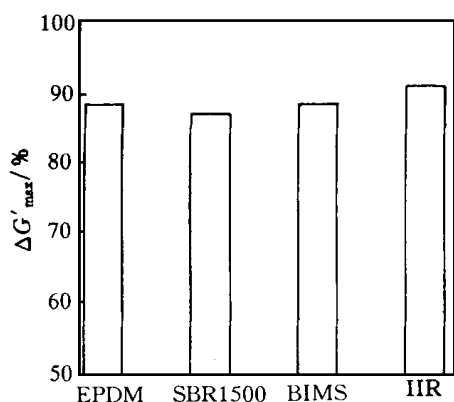


图6 不同聚合物的 $\Delta G'_{\max}$ 变化率

上述所有情况说明,通过添加炭黑,无论采用何种聚合物, $G'_{\max}$ 均提高 85% (原文为 95%——编者注) 以上。

在 1 Hz、室温下用声频频谱仪测试上述填充胶和非填充胶,结果见图 7。从图 7 可以明显看出,与低频试验恰恰相反,就吸声因数绝对值而言,弹性体起最主要的作用。

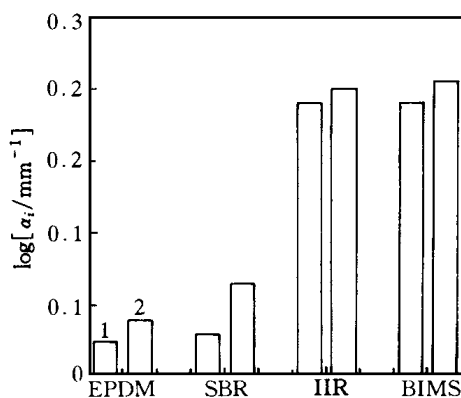


图7 聚合物类型与吸声因数的对数关系

1—未填充;2—填充 50 份炭黑 N330

从上述两组试验可以得出以下结论,低频状态下,主要是填充剂网络,即填充剂-填充剂相互作用是最基本的,而在高频情况下,聚合物网络即聚合物-聚合物相互作用是最基本的。

6.2 炭黑变化的结果

采用压缩 DBP (CDBP) 试验,可以直接测试炭黑聚集体立体各向异性的程度。在氮吸附

值一定的情况下,CDBP 越高,炭黑聚集体的支化程度越高,也就是立体各向同性结构越多。在氮吸附值约为 $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 时,采用不同 CDBP 的样品,在 1 Hz 和 30°C 下,应变在 0.1%~10% 和 0.5%~40% 内进行应变位移。

图 8 所示是对这次试验的总结。图 8 表明,随 CDBP 的升高, G' 呈现出有规律的下降,并且 CDBP 较高的样品, G' 随应变的上升而明显缓慢的下降。

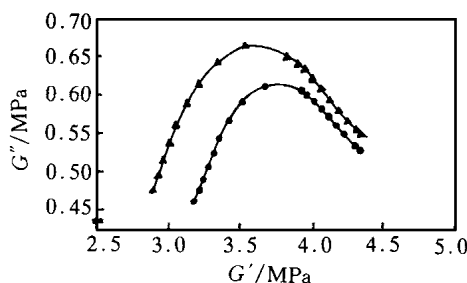


图8 炭黑结构对低应变下胶料动态性能的影响

▲—CDBP 为 110; ●—CDBP 为 90

0.5%~40% 的应变试验表现出绝对相同的趋势,将一种高支化聚集体与支化较轻的聚集体相比较,就能很容易假设高支化聚集体将形成密度低得多的网络,所以相应形成的次网络就较小,但是数量较大。这种结构和次结构大小以及数量的假定,能够解释为比表面积相同而 CDBP 不同的炭黑的行为。

上述情况再一次说明填充剂-填充剂相互作用是最原始的。

使用同样的样品,采用高频声频频谱仪进行试验,可以看出,高支化聚集体的吸声因数略高。在试验过程中,由于应变特别低,填充剂网络没有破裂;而且,由于填充剂的分散性较好,吸声因数很可能上升,这将会加强填充剂-聚合物相互作用,导致聚合物链段的流动性降低,因此吸声因数增高。

6.3 配炼/加工工艺的变化

6.3.1 密炼时间

调整密炼时间可以获得程度不等的分散性。图 9 所示的低应变、低频试验表明,填充剂具有较好的分散性(炭黑在胶料中的分布更加均匀),换句话说,网络密度较小减弱了填充剂的补强作用。由于填充剂-填充剂相互作用较

小,因此填充剂分散性较好就意味着有更多的聚合物表面可以和填充剂发生作用,因此,填充剂补强作用的下降表明,聚合物-填充剂相互作用只起辅助作用,而且是在低频区。这种现象是普遍存在的,与炭黑类型或聚合物类型无关。

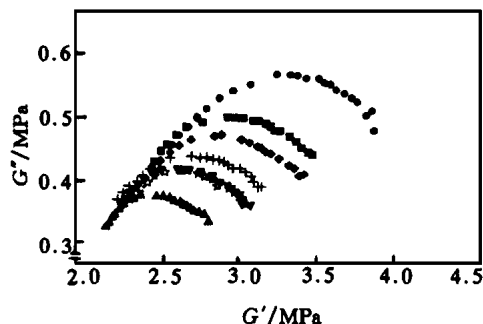


图9 密炼时间对低应变下胶料动态性能的影响

●—1 min; ■—2 min; ◆—3 min; + —4 min;
▼—5 min; ☆—7 min; ▲—10 min

另一方面,在高频状态下(见图10),较好的分散性导致吸声因数增大。如前所述,填充剂由于分散性较好而较多地参与相互作用,导致弹性体链段(与1 MHz相对应)的流动性进一步降低,这一观点也许可以解释这一现象。然而,必须提到,与聚合物的吸声特性相比,这种较好的分散性引起的吸声特性的变化还是非常小的,表明在高频声频频谱仪中,聚合物-聚合物相互作用比填充剂-聚合物相互作用要重要得多。

6.3.2 炭黑填充量

众所周知,炭黑用量的增大会使低频应变位移发生很大的变化,这是因为在进行所有低频试验时,增大填充剂的填充量,导致填充剂网络更加“坚固”。

在进行高频试验时,若填充剂用量的变化与低频试验相同,吸声因数也呈增大状态,这是

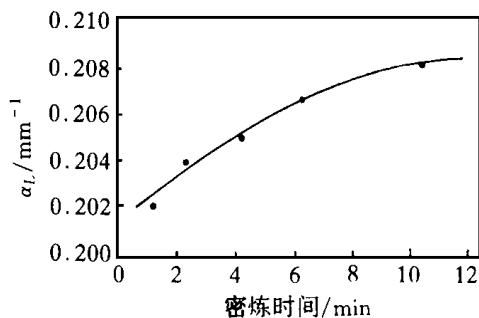


图10 密炼时间对高频下胶料粘弹性能的影响

因为炭黑填充量越大,聚合物流动性降低(填充剂-聚合物相互作用)的可能性就越大;但是,与因聚合物类型的变化而可能导致吸声因数的变化相比,这种降低是非常小的。

6.3.3 硫化时间

硫化时间的变化对 G Plot 仅产生轻微的影响,同时,对高频粘弹性产生净效应。对于这一现象,我们可以再一次解释为,硫黄交联引起聚合物流动性进一步下降,这是由聚合物-聚合物相互作用造成的。

7 结论

如果填充剂-填充剂和聚合物-聚合物相互作用是显著的,那么,增强填充剂-聚合物相互作用将有益于胶料的高频行为以及密炼过程中填充剂的分散性。由于良好的炭黑分散性减小了填充剂网络对低频下滞后的影响,但能增强填充剂-聚合物相互作用,改善高频行为,因此人们可以假设,在改善滚动阻力的同时也可以改善牵引力,从这一点看,“魔三角”关系是可以打破的。

(王小琼摘译 涂学忠校)

译自美国“Rubber World”,220[1],

27~33(1999)

烟台轮胎厂推出“山玲”牌 “新世纪王”载重轮胎

中图分类号:U463.341+.3 文献标识码:D

烟台轮胎厂依靠科技进步,成功地开发出又一轮胎新产品——“山玲”牌“新世纪王”

10.00-20 16PR 载重轮胎。

该轮胎外观设计采用国际先进技术,花纹

耐磨且美观,胎体材料分布均匀而科学,其高速行驶性能按国家载重轮胎攻关的试验标准,在3 000 kg 负荷下,行驶1 360 km,最终速度为100 km·h⁻¹,共行驶了16.5 h,达到了国内同类规格轮胎的先进水平。

(山东玲珑集团公司政治处

刘纯宝供稿)