[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 7/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410056272.X

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100469829C

[22] 申请日 1997.3.25

[21] 申请号 200410056272.X

分案原申请号 97195156.X

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 1 [33] US [31] 08/625,163

[32] 1996. 6.13 [33] US [31] 60/020,479

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 钟 斌 梅林达·A·马布里
弗雷德里克·H·朗夫
伊凡·Z·波多布尼克
斯科特·A·韦斯特维尔
阿伦·C·摩根
马尔科姆·J·安德鲁斯

[56] 参考文献

US4703079A 1987.10.27

US4383074 1983.5.10

JP3－227375A 1991.10.8

GB705344A 1952.4.21

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

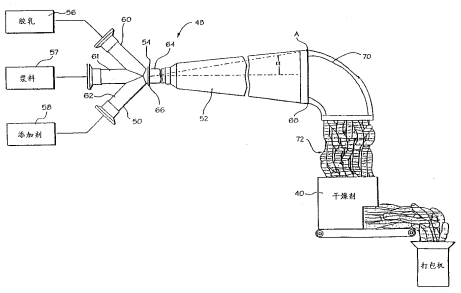
权利要求书 4 页 说明书 87 页 附图 30 页

[54] 发明名称

新型弹性体组合物、其制备方法及设备

[57] 摘要

由新的连续流法和设备制备了弹性体组合物，其中将粒状填料和弹性体胶乳的物料流加入到凝聚反应器的混合区中，以形成从混合区经凝聚区至反应器出料端的连续的半承压流混合物。 将粒状填料流在高压下加入到混合区中，例如形成射流，目的是将弹性体胶乳流足够强有力地输送，以使在出料端之前用粒状填料将弹性体基本上完全凝聚。 无需包括暴露于酸或盐溶液或类似物的凝聚步骤，即可实现高效和有效的弹性体的凝聚。 如此制备了新型弹性体组合物。 这些新型弹性体组合物可以是固化的或未固化的，并且结合了以前从未达到的材料性能，如填料、弹性体的选择，填料的掺入量，以及粗粒分散水平。



1. 一种含有天然橡胶和每100份橡胶30～75份结构和表面积比邻苯二甲酸二丁酯吸收：十六烷基三甲基溴化铵吸收小于1.2的炭黑的弹性体复合物，其粗粒分散D(%)不大于0.3%。

2. 权利要求1的弹性体复合物，其中炭黑的结构和表面积比邻苯二甲酸二丁酯吸收：十六烷基三甲基溴化铵吸收小于1.0。

3. 一种含有天然橡胶、每100份橡胶30～75份炭黑和每100份橡胶0～20份增量油的弹性体复合物，该炭黑的表面积十六烷基三甲基溴化铵吸收为45～250，当十六烷基三甲基溴化铵吸收大于65并小于250时结构邻苯二甲酸二丁酯吸收(cc/100g)小于 110，当十六烷基三甲基溴化铵吸收为 45至小于65时邻苯二甲酸二丁酯吸收小于80 + 1.6(十六烷基三甲基溴化铵吸收－45)，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散D(%)如下表示：

(i) $D(\%) < 1.0\%$

当 MW_{sol} 小于 0.7×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(1.0) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.7\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.7\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

4. 一种含有天然橡胶、每100份橡胶30～70份炭黑和每100份橡胶0～20份增量油的弹性体复合物，该炭黑的结构邻苯二甲酸二丁酯吸收为 110至小于 80 + 1.6(十六烷基三甲基溴化铵吸收－45)，表面积十六烷基三甲基溴化铵吸收大于65并小于250，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散D(%)如下表示：

(i) $D(\%) < 0.3\%$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(0.3) + 2.8\times(MW_{sol} - 0.35\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.35\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

5. 一种含有天然橡胶、每100份橡胶40～70份炭黑和每100份橡胶0～20份增量油的弹性体复合物，该炭黑的结构邻苯二甲酸二丁酯吸收(cc/100g)为80 + 1.6(十六烷基三甲基溴化铵吸收－45)至160，表面积十六烷基三甲基

溴化铵吸收为 45 至小于 90，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示：

(i) $D(\%) < 0.1\%$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(0.1) + 2.0\times(MW_{sol} - 0.30\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.3\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

6. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 STERLING® 6740 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示：

(i) $D(\%) < 0.1\%$

当 MW_{sol} 小于 0.3×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(0.1) + 2.0\times(MW_{sol} - 0.3\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.3\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

7. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 N234 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示：

(i) $D(\%) < 0.3\%$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(0.3) + 2.8\times(MW_{sol} - 0.35\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.35\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

8. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 N110 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示：

(i) $D(\%) < 0.5\%$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(0.5) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.35\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.35\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

9. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 N326 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示:

(i) $D(\%) < 1.0\%$

当 MW_{sol}(重均)小于 0.7×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(1.0) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.7\times10^6)\times10^{-6}$

当 $0.7\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

10. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 BLACK PEARL® 800 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示:

(i) $D(\%) < 1.5\%$

当 MW_{sol} 小于 0.65×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(1.5) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.65\times10^6)\times10^{-6}$

当 $0.65\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

11. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 REGAL® 660 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示:

(i) $D(\%) < 1.0\%$

当 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(1.0) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.6\times10^6)\times10^{-6}$

当 $0.6\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol} 为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

12. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 REGAL® 250 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示:

(i) $D(\%) < 1.0\%$

当 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(1.0) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.6\times10^6)\times10^{-6}$

当 $0.6\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol}为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

13. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 N330 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示:

(i) $D(\%) < 1.0\%$

当 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(1.0) + 2.5\times(MW_{sol} - 0.6\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.6\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol}为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

14. 一种含有天然橡胶、每 100 份橡胶 30～70 份 N351 炭黑和每 100 份橡胶 0～20 份增量油的弹性体复合物，该弹性体复合物的炭黑在天然橡胶中的粗粒分散 D(%)如下表示:

(i) $D(\%) < 0.3\%$

当 MW_{sol} 小于 0.55×10^6 时；和

(ii) $\log(D) < \log(0.3) + 2.0\times(MW_{sol} - 0.55\times10^6) \times 10^{-6}$

当 $0.55\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时，

MW_{sol}为天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。

15. 含有权利要求 1 至 14 任一项的弹性体复合物的固化弹性体复合物。

16. 含有权利要求 1～14 任一项的弹性体复合物或固化弹性体复合物的硫化橡胶，其按照 ASTM D3629-94 测定的裂纹增长速率不超过 1.20cm/百万周。

新型弹性体组合物、其制备方法及设备

本分案申请是申请号为97195156.X，申请日为1997年3月25日，发明名称为“新型弹性体组合物、其制备方法及设备”的分案申请。

发明领域

本发明涉及一种新的弹性体组合物的制备方法和设备，以及由这一方法和设备制得的新型弹性体组合物。更特别地，本发明涉及制备粒状填料细分散于弹性体中的弹性体母料的连续流法和设备，这些弹性体母料例如为炭黑粒状填料细分散于天然橡胶中的弹性体组合物，如无固化剂的母料组合物，基于有固化剂的组合物，以及由这些母料组合物形成的橡胶材料和制品。

背景技术

商业上具有重要意义的许多制品是由弹性体组合物形成的，在这些弹性体组合物中粒状填料分散于任何各种形式的合成弹性体、天然橡胶或弹性体共混体中。例如，在天然橡胶和其它弹性体中，炭黑被广泛地用作增强剂。通常是制备一种母料，即填料、弹性体和各种任选添加剂如增量油的预混物。炭黑母料是由不同等级的商品可得的炭黑制备的，这些炭黑每单位重量的表面积和“结构”上均不同。许多在商业上具有重要意义的制品是由这种炭黑粒状填料分散在天然橡胶中的弹性体组合物形成的。这些制品包括例如交通工具的轮胎，其中使用不同的弹性体组合物作胎面部分、胎侧、钢丝胶清和胎体。其它制品包括例如发动机架衬套、传送带、挡风玻璃上的刮水器等。尽管使用现在可得的材料和生产工艺可实现范围很广的性能特性，但在工业上一直需要发展具有改进性能并降低现有生产工艺的成本和复杂性的弹性体组合物。特别是如大家所公知的，粗粒分散的量，即炭黑或其它填料在弹性体内分散的均匀性，会严重地影响性能特性。对于用强力混合炭黑或其它填料与天然橡胶或其它弹性体(例如在班伯里混炼机或类似的设备中)制备的弹性体组合物，在粗粒分散体中任何的提高均需要时间更长或更强力的混合，所带来的不利之处是增加了能耗，延长了生产时间以及类似一些问题。对于具有一定表面积和结构特性的炭黑填料来说，超过一定程度的分散，用公知的混合设备和工艺已经是不可能或商业上不实际的了。此外，这种延长时间或更强力的混合，由于降低了其分子量而使天然橡胶降解，使得最终的弹性体配料对于某些应用来说是不希望的。

使用具有较高或较低结构和表面积的炭黑来控制弹性体组合物的性能，这是公知的。具有较高表面积和较低结构的炭黑，公知地，可以提高抗裂纹扩展性和抗切割和碎落性，以及通常其耐磨性和其它特性。然而，在天然橡胶的降解为可接受的情况下，商业上可获得的混合技术已不能实现炭黑在弹性体中分散的良好均匀性。实际上，对于典型的炭黑在天然橡胶中的加料量，如 45 ~ 75phr(每百份橡胶中的份数)，以及 0 ~ 10phr 的油加料量，低结构炭黑如 DBPA 小于 110cc/100g 的炭黑，特别地它们的表面积大于约 45 ~ 65m^2/g(CTAB)，不论混合的时间和强度，要实现配料具有约小于 1 % 的未分散的炭黑(测为粗粒分散，如下所述)是不可能的。而且，如上所述，在目前商业上广泛使用的高能耗强力干混法中，分散这些炭黑所必需的弹性体的素炼，导致不可接受水平的天然橡胶弹性体聚合物链的断裂。导致的天然橡胶分子量的降低对于许多工业应用来说是不希望的。例如公知地在胎面胶的应用中，较低的分子量导致不希望的所谓轮胎滚动阻力的增加。

而且，尽管理论分析指出，使用具有较高表面积和较低结构的炭黑可对弹性体组合物的某些性能带来所希望的改进，但现在仍不能用公知的物理研磨或其它素炼方法得到这种既很好地保持了天然橡胶的分子量，又得到炭黑的粗粒分散含量令人满意的弹性体组合物。现已发现，通常，炭黑对弹性体的补强性能随炭黑粒径的减小而增加。然而公知地，用极细的炭黑则会发生异常的情形，即不能达到希望的性能的改进。这被理解为至少部分地归因于，若弹性体聚合物不发生过分的断链，则通常的弹性体配料方法不能将炭黑在天然橡胶中充分地分散。因此在使用这种炭黑的情况下，随之也不能充分地利用炭黑与天然橡胶间的自然亲和作用。

由于一段时间以来，炭黑在天然橡胶中的良好分散已被确认为是获得良好质量和稳定产品性能的最重要的目标之一，因此在橡胶中的分散质量的评价方法上，人们作出了大量的努力。已开发的方法包括例如，Cabot 分散图(Cabot Dispersion Chart)和各种图象分析法。分散质量即可被定义作达到的混合状态。炭黑的理想分散状态是，炭黑附聚体(或颗粒)被破碎为相互间均匀分离(由分配混合实现)的聚集体(通过分散混合实现)，所有炭黑聚集体的表面被橡胶基质完全润湿(通常称作掺混)。

在橡胶工业中，通常与较差的粗粒分散相关的问题可被分为主要四类：产品性能，表面缺陷，外观和分散效率。含炭黑橡胶配料的功能性能和耐久

性，如拉伸强度，疲劳寿命和耐磨性，实质上受粗粒分散质量的影响。未分散的炭黑还导致最终产品的表面缺陷，包括可见的缺陷。由于功能上的原因在模塑薄制品中，以及由于美观和功能上的原因在挤出型材中，消除存在的表面缺陷是至关重要的。

一种商品图象分析仪，如由 Kontron Electronik GmbH(Munich, Germany)可得的 IBAS 小型图象分析仪，可被用来测定炭黑或其它填料的粗粒分散。典型地，在橡胶工业上使用的定量粗粒分散测试中，临界尺寸为 10 微米。典型地，尺寸大于约 10 微米的缺陷由未分散的炭黑或其它填料，以及任何粗粒分或其它污染物构成，它们将影响视觉和功能性能。因此，测定粗粒分散包括，用图象分析法测定每单位考察面积上的表面上(由显微切片、挤出或切割产生)尺寸大于 10 微米的这类缺陷的总面积。粗粒分散 D(%)由下述计算:

$$\%\text{ 未分散面积}(\%) = \frac{1}{A_m}\sum_{i=1}^{m} N_i \frac{\pi D_i^2}{4}$$

其中 A_m = 考察的总样品表面积

N_i = 尺寸为 D_i 的缺陷的数目

D_i = 具有与该缺陷相同面积的圆的直径(等价圆直径)

m = 图象的数目

炭黑或其它填料在未固化的天然橡胶和其它适宜的弹性体中的粗粒分散，可用切割表面样品的图象分析来评价。典型地，在切割表面上任意选取 5 至 10 个光学图象用作图象分析。优选地，用数字式滤波器技术除去刀痕等。这样切割表面的图象分析就提供了有关炭黑在天然橡胶配料中分散质量的信息。特别地，未分散面积的百分数 D(%)表示炭黑粗粒分散的质量。随着粗粒分散质量的降低，未分散面积的百分数增加。因此，可通过降低未分散面积的百分数来提高分散质量。如上所述，混合操作直接影响混合效率和粗粒分散。通常，在弹性体如天然橡胶母料中，可通过延长混合时间和更强力的混合达到较好的炭黑粗粒分散。然而遗憾的是，通过长时间更强力的混合所达到的较好的粗粒分散，却使炭黑分散于其中的弹性体发生了降解。这在对机械/热降解高度敏感的天然橡胶中尤其成问题。用公知的混合技术和设

备，如班伯里混炼机进行长时间和更强力的混合，降低了天然橡胶母料-组合物的分子量。因此公知地，实现了炭黑在天然橡胶中粗粒分散的改进，也随之带来了相应的、通常是不希望的橡胶分子量的降低。

除干混工艺外，连续地将胶乳和炭黑浆料加入到搅拌的凝聚罐中也是公知的。这种“湿法”工艺通常用于合成弹性体，如 SBR 中。凝聚罐中含有一种凝聚剂，如典型地 pH 值约 2.5 ~ 4 的盐或含水的或酸性溶液。胶乳和炭黑浆料在凝聚罐中混合并凝聚为小的颗粒(典型地直径为几毫米)，称为湿碎粒。典型地，通过振动筛或类似物将碎粒和酸废液分离。然后将碎粒倾倒至第二搅拌罐中，在那里将其洗涤至 pH 值为中性或接近中性。然后再使这些碎粒经历其它的振动筛或干燥步骤等。对于天然和合成弹性体的凝聚，已提出过这一方法的不同改变。在与本发明类似的为 Cabot Corporation 申请的、授予 Hagopian 等的 U.S.P.4029633 中，公开了一种制备弹性体母料的连续法。制备一种炭黑的含水浆料并与天然或合成弹性体胶乳混合。任选地使用任何各种公知的膏化剂，将该混合物进行所谓的膏化操作。在炭黑/胶乳混合物的膏化处理之后，将其进行凝聚步骤。特别地，将膏化的炭黑/胶乳混合物以单一粘附流的形式引入到凝聚液流的中央。在凝聚前，膏化的炭黑/胶乳混合物固体流通过凝聚液流而经历了剪切和雾化，然后再经过一适宜的反应区而完成凝聚。在这一凝聚步骤后，该方法剩下的部分实质上与通常的一样，包括从废物“乳清”中分离出碎粒，并洗涤和干燥这些碎粒。一种有些类似的方法公开于授予 Heller 等的 U.S.P.3048559 。将炭黑的含水浆料连续地与天然或合成弹性体或胶乳的物料流进行混合。在被称为包括强烈水压湍流和冲击的条件下混合这两种物料流。如上述 Hagopian 等的专利的情形，炭黑浆料和弹性体胶乳的混合流随后通过加入酸或盐凝聚液而凝聚。

在各种粒状填料分散于适当的弹性体中的弹性体配料工业中，特别是例如炭黑分散于天然橡胶的情形，长期以来人们一直需要改进的粗粒分散。如上所讨论的，改进的粗粒分散可相应地提供改进的美观和功能特性。特别希望的是炭黑在天然橡胶中新的弹性体配料，其中天然橡胶的分子量较高而同时又能实现改进的粗粒分散。本发明的目的就是解决这些长期存在的需要中的一部分或全部。

发明概述

按照本发明的第一方面内容，制备弹性体母料的方法包括，同时将粒状填料流和弹性体胶乳流加入到凝聚反应器的混合区内。凝聚区从混合区开始延伸，优选地，在从入口端至出料端的下游方向上，截面积逐渐增加。弹性体胶乳或者为天然胶乳或者为合成胶乳，粒状填料流含有有效凝聚胶乳的炭黑或其它粒状填料。优选地，粒状填料流以连续的高速率喷射流的形式加入到混合区中，而胶乳流则以低速率加入。粒状填料流的速率、流速和粒料浓度要足以形成胶乳流受到高剪切的混合物，并且混合物的湍流要至少在凝聚区的上游部分中形成，以使在出料端之前弹性体胶乳和粒状填料基本上完全凝聚。按照优选的实施方案，这样即可实现基本上完全凝聚，而不需要使用酸或盐凝聚剂。

按照本发明的另一方面内容，一种制备弹性体母料的连续流法包括：将胶乳流和粒状填料流连续地并同时引入到凝聚反应器的混合区中，在凝聚区中形成弹性体胶乳和粒状填料的混合物的连续半承压流。以“蠕虫”或小球形式的弹性体母料碎粒，以基本上连续流动的形式从凝聚反应器的出料端被送出，在这同时胶乳和粒状填料物料流不断地被送入凝聚反应器的混合区中。明显地，为便于控制和收集弹性体母料产物，如立即进行和随后的其它处理步骤，在凝聚反应器的出料端，柱塞流和大气压或接近大气压的条件是有利的。

按照关于设备方面的内容，提供了将弹性体胶乳流加入到前述凝聚反应器的混合区中的设备，优选地是在低压和基本上为层流的条件下，以及同时将粒状填料流加入到混合区中的设备，这是在足以形成具有足够速率和动能的射流的压力下进行的，以使该粒状填料流携带上如上所述的弹性体胶乳，而在由混合区出来的混合物流到达凝聚反应器的出料端之前完成凝聚。按照在以下详述的某些优选的实施方案，弹性体胶乳流的加料设备以及另外的粒状填料流的加料设备，各自包括在混合头中的一个进料通道，该混合头与确定凝聚区的基本上为管状的组元构成整体。混合区可位于在混合头内的这种进料通道的接头处。按照某些优选的实施方案，混合区仅仅是凝聚区的同轴延伸。在某些优选的实施方案中，凝聚反应器截面积的逐步增加是连续的，而在另一些优选的实施方案中，这种逐步增加是分段的。此外，所提供的凝聚反应器的任选特征可以是，在出料端有一分流器，如下进一步详述。此处公开的用于弹性体母料的连续流法生产的设备，其另外的任选和优选的特征

将在下面详细叙述。

按照本发明再一方面的内容，提供了一种作为上述方法或设备的产物的弹性体组合物。按照优选的实施方案，提供的新型弹性体组合物具有前所未有的粒状填料的粗粒分散水平，弹性体分子量，粒料加入量，粒状填料的选择(包括，例如特别高表面积和低结构的炭黑填料)和/或其它特性。在这方面，这里公开的方法和设备即使对于某些填料，如结构表面积比 DBP： CTAB 小于 1.2，甚至小于 1 的炭黑，也可在弹性体如天然橡胶中获得良好的粗粒分散，而弹性体的分子量降低很小或不降低。按照本发明再一方面的内容，还提供了中间产物以及最终产物，它们是由这里公开的方法或设备而制得的弹性体组合物形成的。

利用这里公开的方法和设备，可以连续流法制得弹性体母料，该方法包括在湍流水平和甚至不使用通常的凝聚剂而可足以实现凝聚的流动控制条件下，混合弹性体胶乳和粒状填料流。事实上，立即就会看出它的巨大的商业益处，即不需要将弹性体和填料进行强力的干素炼，或者将液态胶乳/粒料组合物暴露于凝聚剂流或凝聚剂罐，即可获得弹性体母料碎粒，也就是凝聚的胶乳。因此，在一般的商业操作中，可以省去使用酸性凝聚溶液的成本和复杂操作。包括了胶乳和粒料的预混合的现有技术，如上述 Heller 等的专利和 Hagopian 等的专利均未意识到可以不将胶乳/粒料混合物暴露于通常的凝聚剂溶液，以及其所带来的成本和废物处理的不利之处，而实现凝聚。

可以准确地计量胶乳流和粒状填料流加入到凝聚反应器的混合区中的速率，以获得高的产出速率，而在凝聚反应器的出料端，在产物碎粒中几乎没有的游离胶乳和未分散的填料。不想受理论的限制，现可理解为除了凝聚固体在混合区，和/或在下游凝聚区中形成，在混合区中建立了一种准单一相体系。为强烈混合和将粒料分散在胶乳流中并凝聚，粒状填料流加入到凝聚反应器混合区中的非常高的速率，以及它相对于胶乳物料流的速率差，据信在获得足够的湍流，即通过粒状填料射流的冲击而使胶乳受到的足够强力剪切上，是非常重要的。高混合能量制备出具有良好分散的产物母料碎粒，同时产物的输送受到控制。产生的凝聚物然后形成所需的挤出物。

按照本发明再一方面的内容，还提供了一种新的弹性体组合物，它包括在天然橡胶中分散的粒状填料，其中填料在弹性体组合物中的粗粒分散水平小于约 0.2 % 未分散面积，优选小于约 0.1 % 未分散面积。与上述一致，这

里的粗粒分散是指炭黑的粗粒分散 D(%)，表示缺陷大于 10 微米的未分散面积的百分比。在这里公开的天然橡胶和其它弹性体组合物中，天然橡胶的分子量，即溶胶部分的 MW_{sol}(重均)，优选为至少约 300000，更优选地至少为约 400000，在某些优选的实施方案中为 400000 ~ 900000。任选地，弹性体组合物还含有增量油，如约 0 ~ 20phr，更优选地约 0 ~ 10phr 增量油，和/或其它例如在天然橡胶和炭黑填料配料中任选使用的公知的组分。如下面与某些优选的和代表性的实施方案相关的进一步详述，这里公开的新的弹性体组合物具有非常良好的物理性能和特性。相应地，本发明具有显著的技术优越性。

按照本发明的再一方面内容，提供了新的弹性体组合物，其中该组合物具有新的至今未曾获得的性能上的组合，包括特定的炭黑填料的粗粒分散水平，天然橡胶的分子量，炭黑加入量，炭黑特性(包括表面积和结构，例如特别高表面积和低结构的炭黑填料)和/或其它特性。按照本发明的各个不同方面，提供了母料组合物和中间产物，以及由它们形成的最终产物。

本发明各种实施方案的这些和其它方面及有利之处，将通过下面某些优选实施方案的进一步详述，而被进一步地理解。

附图简述

下面对于某些优选实施方案的说明，将参考附图，其中：

图 1 为说明按照某些优选实施方案制备弹性体母料的设备和方法的流程示意图；

图 2 为与图 1 的流程示意图一致的优选实施方案的部分示意的正视图；

图 3 为与图 1 的流程示意图一致的另一优选实施方案的部分示意的正视图；

图 4 为装配图 3 实施方案的混合头/凝聚反应器的部分正视图；

图 5 为对应图 4 的部分正视图，说明的是另一优选的实施方案；

图 6 为从图 5 的线 6-6 处切开而得到的剖视图；

图 7 为适用于另一优选实施方案的混合头的剖视图；

图 8 为在按照本发明的某些非常优选的母料组合物中使用的炭黑的表面积和结构性能(CTAB 和 DBPA)的图解；

图 9 - 25 说明的是按照本发明的含有图 8 所示炭黑的新的弹性体组合

物的粗粒分散、天然橡胶分子量和/或其它特性，在某些情形下还带有涉及用于对比的对照物样品的数据，说明由这些弹性体组合物所得到的物理性能上的显著改进；

图 26 - 29 说明的是炭黑的形态性能，即结构(DBPA)和表面积(CTAB)，并确定了适用于特定产品应用的炭黑(通过这些形态性能)的区域；和

图 30 和 31 说明的是按照本发明的新的弹性体组合物，以及用于对比的对照物样品的粗粒分散和天然橡胶的分子量。

应当理解的是，这些附图在比例上并不是很精确。为表述方便或说明得清楚，某些特征可能被放大或缩小。除非另加说明或在文中另有清楚的表述，在下述中所用的方向性数字是基于图中所示的各组件的走向。通常，按照本发明的不同实施方案的设备可以不同的排列方式使用。在保持本发明有益之处的前体下，使用一般性的技能并考虑到对于特定应用的那些公知因素，如所需的产量、材料的选择、工作周期等，来确定本发明设备的适宜尺寸和连接走向，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的。在一个图中用到的参考数字也可用于其它图中，代表相同的特征或元件。

某些优选实施方案的详细说明

利用这里公开的方法和设备，可以连续流法制得弹性体母料，该方法包括在湍流水平和甚至不使用通常的凝聚剂而可足以实现凝聚的流动控制条件下，混合弹性体胶乳和粒状填料流。事实上，立即就会看出它的巨大的商业益处，即不需要将弹性体和填料进行强力的干素炼，或者将液态胶乳/粒料组合物暴露于凝聚剂流或凝聚剂罐，即可获得弹性体母料碎粒，也就是凝聚的胶乳。因此，在一般的商业操作中，可以省去使用酸性凝聚溶液的成本和复杂操作。包括了胶乳和粒料的预混合的现有技术，如上述 Heller 等的专利和 Hagopian 等的专利均未意识到可以不将胶乳/粒料混合物暴露于通常的凝聚剂溶液，以及其所带来的成本和废物处理的不利之处，而实现凝聚。

可以准确地计量胶乳流和粒状填料流加入到凝聚反应器的混合区中的速率，以获得高的产出速率，而在凝聚反应器的出料端，在产物碎粒中几乎没有游离胶乳和未分散的填料。不想受理论的限制，现可理解为除了凝聚固体在混合区和/或在下游凝聚区中形成，在混合区中建立了一种准单一相体系。为强烈混合和将粒料分散在胶乳流中并凝聚，粒状填料流加入到凝聚反

应器混合区中的非常高的速率，以及它相对于胶乳物料流的速率差，据信在获得足够的湍流，即通过粒状填料射流的冲击而使胶乳受到的足够强力剪切上，是非常重要的。高混合能量制备出具有良好分散的产物母料碎粒，同时产物的输送受到控制。产生的凝聚物然后形成所需的挤出物。

下面讨论为制备这里公开的新的弹性体组合物的某些优选实施方案，包括方法和设备。尽管本发明的各种优选实施方案可以使用多种不同的填料和弹性体，但下述关于本发明方法和设备方面的详细描述的某些部分，为方便起见在某些情形下，将主要说明它们在制备含有天然橡胶和炭黑的母料中的应用。在保持本发明有益之处的前体下，按照下述的操作原则使用这里公开的方法和设备，制备含有许多可选择的或其它的弹性体、填料和其它材料的母料，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的。简单地说，这种制备弹性体母料的方法包括，同时将炭黑或其它填料的浆料与天然橡胶胶乳流或其它适宜的弹性体流加入到凝聚反应器的混合区中。凝聚区从混合区开始延伸，优选地，在从入口端到出料端的下游方向上，其截面积逐渐增加。优选地，浆料以连续的高速率射流流体的形式加入到混合区中，而天然橡胶胶乳流则以相对较低的速率加入。填料浆料的高速率、流速和粒料浓度要足以形成混合物和胶乳流的高剪切，混合物的湍流要至少在凝聚区的上游部分中形成，并且在出料端之前基本上完全凝聚弹性体胶乳。按照优选的实施方案，这样即可实现基本上完全凝聚，而不需要使用酸或盐凝聚剂。优选的制备弹性体母料的连续流法包括，将胶乳流和填料浆料连续并同时地加入到凝聚反应器的混合区中，在凝聚区中形成胶乳和填料浆料的混合物的连续半承压流。以“蠕虫”或小球形式的弹性体母料碎粒，以基本上连续流动的形式从凝聚反应器的出料端被送出，在这同时胶乳和炭黑浆料物料流不断地被送入凝聚反应器的混合区中。明显地，为便于控制和收集弹性体母料产物，如立即进行和随后的其它处理步骤，在凝聚反应器的出料端，柱塞流和大气压或接近大气压的条件是有利的。可以准确地计量天然橡胶胶乳流和炭黑浆料加入到凝聚反应器的混合区中的速率，以获得高的产出速率，而在凝聚反应器的出料端，在产物碎粒中几乎没有游离胶乳和未分散的炭黑。不想受理论的限制，现可理解为除了凝聚固体在混合区和/或在下游凝聚区中形成，在混合区中建立了一种准单一相体系。为强烈混合和将粒料分散在胶乳流中并凝聚，炭黑浆料加入到凝聚反应器混合区中的非常高的速率，以及它相对于天

然橡胶胶乳物料流的速率差，据信在获得足够的湍流，即通过粒状填料射流的冲击而使胶乳受到的足够强力剪切上，是非常重要的。高混合能量制备出具有良好分散的新的产物，同时产物的输送受到控制。产生的凝聚物然后形成所需的挤出物。

现结合附图说明前述优选的公开于此制备弹性体组合物的设备和工艺，其中制备弹性体母料的连续流法，是将弹性体胶乳如天然橡胶胶乳(田间胶乳或浓缩物)的连续半承压流，与填料浆料如炭黑的含水浆料在凝聚反应器中混合，该凝聚反应器有一延伸的凝聚区，凝聚区以逐渐增加的截面积，优选地从入口端延伸至出料端。术语“半承压(semi-confined)”流表示一特别有利的特征。这里所用的该术语是指，在凝聚反应器内的混合的胶乳流和填料浆料之后的流路，在混合区的上游是封闭或基本上封闭的，而在其相对的凝聚反应器的下游端，即凝聚反应器的出料端是开放的。在凝聚区的上游部分以正在进行的、至少是准稳定态的形式保持湍流条件，同时在凝聚反应器的开口出料端基本上是柱塞流条件。出料端至少是以可允许凝聚胶乳排出的形式呈开放态，通常是在大气压下或接近大气压下，典型地，凝聚胶乳仅以重力形式滴落(任选地可在有护罩或屏蔽的流路内)至适宜的收集装置中，如脱水挤出机的进料斗中。这样，半承压流导致了在至少凝聚反应器的一部分内轴向或径向上延伸的湍流梯度。不想受理论的限制，现可理解为，在允许高湍流混合和在凝聚反应器的上游部分凝聚，以及固体产物在出料端基本上为柱塞流出料上，凝聚区是很重要的。以连续射流注入到混合区中的炭黑或其它填料浆料的注射，是以正在进行的方式进行的，同时很容易收集在基本上为柱塞流条件下出料的弹性体母料碎粒，通常在凝聚反应器的出料端为大气压力。类似地，浆料通过浆料喷嘴进入混合区的轴向速率，典型地在凝聚区的上游端实质上高于在出料端的速率。当浆料进入混合区时，典型地其轴向速率为几百英尺每秒，优选地，浆料是从一小孔，按照下述优选实施方案的轴向取向的进料管进入的。在一典型的应用中，所得液流在截面积逐渐增加的凝聚反应器的入口端的轴向速率可以为，例如 5 ~ 20 英尺每秒，更通常地 7 ~ 15 英尺每秒。再次形成对照的是，在一典型的应用中，正在出料的母料碎粒产物在出料端的轴向速率大约为 1 ~ 10 英尺每秒，更通常地为 2 ~ 5 英尺每秒。这样，前述的半承压湍流便实现了其非常显著的优势，即即使没有随后的以物料流或罐形式的酸、盐或其它凝聚液的处理，天然橡胶或其

它弹性体胶乳也可通过与炭黑或其它填料的混合而凝聚，同时从凝聚反应器中以受控的，优选准模塑产物的形式被输送，而进行随后的加工。

在这一方面应当这样理解，当提及凝聚反应器在出料端为“开放”状态时，并不是有意要指出料端必须暴露于视线或很容易用手触及。相反，它可永久地或可分离地与收集装置或随后的加工装置，如分流器(下面进一步描述)、干燥器等相连。凝聚反应器的出料端为开放状态具有重要的意义，在凝聚反应器的凝聚区内的、在高压下并且阻止任何明显的在混合区中的向后(即上游)流动的湍流，可以在流向和流出出料端时，建立前述的压力和/或速率梯度。

在这一点上还应当意识到的是，该液流的湍流在朝向出料端沿着凝聚反应器是减小的。实质上在出料端之前已成为固体产物的柱塞流，这依赖于生产能力的利用百分率、材料的选择等因素。这里当提及在凝聚反应器的出料端或在其之前该液流实质上为柱塞流时，应当被理解为基于这样的事实，即在出料端的物料流主要或完全由母料碎粒组成，母料碎粒也就是凝聚的弹性体母料的小球或“蠕虫”。典型地，在凝聚区的流动变成基本上为柱塞流的那一点处，碎粒被准模塑至凝聚区的内部形状中。有利地，“蠕虫”和小球的主要部分为柱塞流形式，这样它们通常或主要地沿着轴向移向出料端，并且在任一时刻在靠近出料端的凝聚区的一给定截面上，它们均具有相当均一的速率，这样它们较易于被收集和控制，而进行进一步的加工。因此有利地，这里公开的流体相混合可在稳定态或准稳定态条件下进行，以获得较好的产物均匀性。

在图 1 中示意地说明了这里公开的方法和设备的一个优选实施方案。本领域技术人员将意识到，体系构造的各个方面和组件选择等，将在某种程度上取决于具体应用的特殊性。因此，例如体系的最大产出能力和材料选择的灵活性等因素，将影响体系各组件的尺寸和设计。通常，在保持本发明有利之处的前体下，这些考虑将在本领域技术人员的能力范围之内。如图 1 所示的体系，包括将天然橡胶胶乳或其它弹性体胶乳流，以低压和低速率连续地加入到凝聚反应器的混合区中的设备。更具体地，所示的胶乳压力罐 10，在一定压力下储有要供应的胶乳。或者，也可以使用配有一个蠕动泵或一系列泵或适宜加料装置的胶乳储存罐，用它储存通过加料管线 12 送至凝聚反应器 14 的混合区的弹性体胶乳流体。在罐 10 中的胶乳流体可储存在空气或

氮气等压力下，以使胶乳流被加入到混合区中时，其管线压力优选为小于10磅/平方英寸(表压)，更优选为约2～8磅/平方英寸，典型地为约5磅/平方英寸。胶乳加料装置中的胶乳进料压力、流动管线及连接等，应当被排列为使流动的胶乳流受到的剪切尽可能合理的低。优选地，例如，所有的流动管线均为光滑的，若有的话仅使用大半径的转向装置，并且管线和管线的相互连接为光滑的或呈流线型的。选择压力以产生流向混合区所希望要的流速，适宜的流速的一个实例为不大于约12英尺/每秒。

适宜的弹性体胶乳流体包括天然的和合成的弹性体胶乳和胶乳混合物。当然，胶乳必须要适于由选定的粒状填料而凝聚，并且必须要适合于最终橡胶产物的应用目的。在保持本发明有利之处的前体下，选择适宜的弹性体胶乳或适宜的弹性体胶乳混合物用于这里公开的方法和设备，对于本领域技术人员来说将在其能力范围之内。代表性的弹性体包括但不受限于，橡胶，1,3-丁二烯，苯乙烯，异戊二烯，异丁烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，丙烯腈，乙烯和丙烯及类似物的聚合物(例如均聚物，共聚物和/或三元共聚物)。由差示扫描量热法(DSC)测定的弹性体的玻璃化转变温度(Tg)为约-120 ℃至0 ℃。弹性体的例子包括但不受限于，丁苯橡胶(SBR)，天然橡胶及其衍生物如氯化橡胶，聚丁二烯，聚异戊二烯，聚(苯乙烯-共-丁二烯)，及它们中任何一个的油增量的衍生物。也可以使用上述任何的混合物。胶乳可以在含水载体流体中。或者，液体载体可以是烃溶剂。在任何情形下，弹性体胶乳流必须适于以适当的速率、压力和浓度来进行受控的连续加料。特别适宜的合成橡胶包括，约10～70重量%的苯乙烯和约90～30重量%的丁二烯的共聚物，如19份苯乙烯和81份丁二烯的共聚物，30份苯乙烯和70份丁二烯的共聚物，43份苯乙烯和57份丁二烯的共聚物，以及50份苯乙烯和50份丁二烯的共聚物；共轭二烯如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等的聚合物和共聚物，这些共轭二烯与含有乙烯基的可共聚合单体的共聚物，这些含乙烯基的可共聚合单体例如为苯乙烯，甲基苯乙烯，氯代苯乙烯，丙烯腈，2-乙烯基吡啶，5-甲基-2-乙烯基吡啶，5-乙基-2-乙烯基吡啶，2-甲基-5-乙烯基吡啶，烷基取代的丙烯酸酯，乙烯基酮，甲基异丙烯基酮，甲基乙烯基醚，α-亚甲基羧酸及其酯和酰胺，如丙烯酸和二烷基丙烯酰胺。适用于此的还有乙烯和其它α-烯烃如丙烯、丁烯-1和戊烯-1的共聚物。如下面进一步指出的，本发明的橡胶组合物除弹性体和填料外，还可含有固化剂，偶联剂，以及任

选地，各种加工助剂、油增量剂和抗降解剂等。

在这方面，应当理解的是这里公开的弹性体组合物还包括硫化的组合物(VR)，热塑性硫化物(TPV)，热塑性弹性体(TPE)和热塑性聚烯烃(TPO)。通过它们能被挤出和模塑成型几次而不丧失性能的特性，可对 TPV 、 TPE 和 TPO 材料作进一步分类。因此在制备弹性体组合物时还可以使用一种或多种固化剂，例如硫、给硫体、活化剂、促进剂、过氧化物和其它用于弹性体组合物硫化的体系。

当弹性体胶乳含有天然橡胶胶乳时，天然橡胶胶乳可包括田间胶乳或胶乳浓缩物(例如由蒸发、离心过滤或乳液分层法制备)。当然，天然橡胶胶乳必须要适合于用炭黑凝聚。典型地，提供的胶乳在含水载体流体中。或者，液体载体可以是烃溶剂。在任何情形下，弹性体胶乳流必须适于以适当的速率、压力和浓度来进行受控的连续加料而进入混合区。这里天然橡胶胶乳公知的不稳定性被很好地适应了，这是因为它在体系中受到相对低的压力和低剪切作用，直到它在混合区与超高速率和动能的炭黑浆料相遇而形成前述的半承压湍流。例如在某些优选的实施方案中，天然橡胶在约 5 磅/平方英寸的压力下被送入混合区，其加料速率为约 3 ~ 12 英尺每秒，更优选为约 4 ~ 6 英尺每秒。在保持本发明有利之处的前体下，选择适宜的胶乳或胶乳混合物，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的，并且通常，对于选择标准的认识在本领域也是公知的。

粒状填料流，例如炭黑浆料，通过加料管线 16 在凝聚反应器的入口端被送入混合区中。浆料可含有在适宜载体流中的任何适宜的填料。载体流的选择将主要取决于粒状填料的选择和体系参数。水性的和非水性的液体均可使用，但考虑到成本、易获得性和制备炭黑和某些其它填料浆料的适用性，在许多实施方案中优选水作载体液体。

当使用炭黑填料时，炭黑的选择将主要取决于弹性体母料产物的特定用途。任选地，炭黑填料还可包括任何可成浆料并且按照这里公开的原则可被送入混合区的材料。适宜的其它粒状填料包括，例如导电填料，增强填料，含有短纤维(典型地，长径比 L/D 小于 40)的填料，薄片等。因此，可用于按照这里公开的方法和设备制备弹性体母料的代表性的粒状填料为，炭黑，煅制二氧化硅，沉淀二氧化硅，涂敷炭黑，化学官能化炭黑，如那些附有有机基团的炭黑，和硅处理的炭黑，它们可单独或者相互结合使用。适宜的化学

官能化炭黑包括公开于PCT/US95/16194(WO9618688)中的那些，这里将其公开内容引为参考。对于硅处理的炭黑，是将含硅的物质如硅的氧化物或碳化物，分布于炭黑聚集体的至少一部分上，使其成为炭黑内在固有的部分。通常炭黑以聚集体的形式存在，每一聚集体构成一单一的相，即碳相。该相以石墨晶体和/或无定形碳的形式存在，并且通常为这两种形式的混合物。如在本文其它地方所描述的，通过至少在炭黑聚集体的一部分表面沉淀含硅的物种，如二氧化硅，可对炭黑聚集体进行改性。其结果可称为硅涂敷的炭黑。这里称为硅处理的炭黑材料并不是进行涂敷和其它改性的炭黑聚集体，而实际上是表示不同类型的聚集体。在硅处理的炭黑中，聚集体含有两相。一相是碳，它仍为石墨晶体和/或无定形碳，而第二相为二氧化硅(也可以是其它含硅的物种)。因此，硅处理的炭黑中的含硅物种相为聚集体的内在固有部分；它分布于聚集体的至少一部分中。应当意识到的是，多相聚集体完全不同于上述的二氧化硅涂敷的炭黑，它仅由预先形成的单一相炭黑聚集体构成，聚集体的表面上沉淀有含硅的物种。这种炭黑可以是表面处理的，目的是在炭黑聚集体的表面上安置二氧化硅官能团。在该方法中，对已存在的聚集体进行处理，以使聚集体表面的至少一部分上沉淀或涂敷有二氧化硅(也可以是其它含硅物种)。例如，可在较高pH值，如6或更高的含水浆料中，用硅酸钠水溶液在炭黑聚集体表面上沉淀无定形二氧化硅，如在未审定的日本专利申请公开63-63755中所述的。更具体地，可将炭黑分散在水中，得到由例如约5重量%的炭黑和95重量%的水组成的含水浆料。将该浆料加热至大于70℃，例如至85～95℃，并用碱溶液将pH值调节至6以上，例如10～11。分别制备硅酸钠溶液，其中含有沉积在炭黑上的所需量的二氧化硅，以及一种酸溶液，以将硅酸钠溶液的pH值调节至中性pH。将硅酸钠和酸溶液滴加入浆料中，通过适量的酸或碱溶液使浆料维持在其初始pH值。溶液的温度也要维持。建议的硅酸钠溶液的加入速率是校准滴加的速率，以使相对于炭黑的总量，每小时加入约3重量%的硅酸。在滴加过程中应搅拌浆料，滴加完成后还要再搅拌几分钟(如30)至几小时(即2～3)。相反，硅处理的炭黑是通过在挥发性含硅化合物的存在下生产炭黑而得到的。优选地，这种炭黑是在按标准型式设计的或“分段的”带有燃烧区的煅烧炭黑反应器中制备的，燃烧区之后有一直径收敛的区域，一直径有限的原料注射区，和一反应区。淬火区位于反应区的下游。典型地，将淬火液，通常为水，喷洒至从反

应区中流出的新形成的炭黑粒子流中。在制备硅处理的炭黑时，在淬火区上游的某一点将前述的挥发性含硅化合物引入到炭黑反应器中。适用的化合物为在炭黑反应器温度下呈挥发性的化合物。其例子包括但不受限于，硅酸盐如四乙氧基原硅酸盐(TEDS)和四甲氧基原硅酸盐，硅烷如四氯硅烷和三氯甲基硅烷；以及挥发性硅氧烷聚合物，如八甲基环四硅氧烷(OMTS)。可挥发化合物的流速将决定硅在处理的炭黑中的重量百分比。典型地，硅在处理的炭黑中的重量百分比为约 0.1 ~ 25 %，优选约 0.5 ~ 10 %，更优选约 2 ~ 6 %。可挥发化合物可预先与形成炭黑的原料相混合，并与原料一起引入至反应区中。或者，在原料注射点的上游或下游，将可挥发化合物单独引入到反应区中。

如上所述，可以使用添加剂，在这一点上对于硅处理的炭黑，适宜使用的应当是适于偶联二氧化硅或炭黑的偶联剂。炭黑和许多其它适宜的粒状填料为商品可得的，并且对于本领域技术人员来说是公知的。

粒状填料或粒状填料化合物的选择将主要取决于弹性体母料产物的具体应用。如这里所使用的，粒状填料可包括任何按照这里所公开的原则能够成浆并且送至混合区的材料。适宜的粒状填料包括，例如导电填料，增强填料，含有短纤维(典型地，长径比 L/D 小于 40)的填料，薄片等。除上述的炭黑和二氧化硅型填料外，填料也可由粘土、玻璃、聚合物，如芳族酰胺纤维形成。在保持本发明有利之处的前体下，选择适用于这里公开的方法和设备的粒状填料，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的，并且预期，任何适用于弹性体组合物的填料均可并用到使用本发明公开内容的弹性体组合物中。当然，也可以使用这里公开的各种粒状填料的混合物。

本发明的与图 1 相一致的优选实施方案特别适合于制备含有炭黑含水浆料的粒状填料流。按照公知的原则，每单位重量具有较低表面积的炭黑必须要在粒状浆料中以较高的浓度使用，才能达到与每单位重量具有较大表面积的炭黑在较低浓度时相同的凝聚效率。搅拌混合罐 18 接收水和炭黑，例如任选地已造粒的炭黑，以制备初始混合物流体。该混合物流通过出料口 20 进入配有泵送设备 24，如隔膜泵等的流体管线 22。管线 28 通过入口 30 将混合物流送入胶体磨 32 或者管线研磨机中。炭黑分散于含水载体液体中形成分散体流，该分散体流经过出口 31 和流体管线 33 被送至均化器 34 中。在管线 33 上设有泵送设备 36，优选地包括渐进腔泵等。均化器 34 使炭黑

在载体液体中的分散进一步细化，形成送至凝聚反应器 14 的混合区中的炭黑浆料。在流体输送中有一入口 37 连接从胶体磨 32 中出来的管线 33 。优选地，均化器 34 可包括例如，由 Microfluidics International Corporation(Newton, Massachusetts, USA)商品可得的 Microfluidizer®体系。同样适用的均化器例如为由 APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc.(Wilmington, Massachusetts, USA)商品可得的 MS18 、 MS45 和 MC120 型系列均化器。其它适宜的均化器也是商品可得的，并且在保持本发明有利之处的前体下，对于本领域技术人员来说是显而易见的。典型地，按照上述体系制备的在水中的炭黑，至少约 90 % 的聚集体小于约 30 微米，更优选地，至少约 90 % 的聚集体小于约 20 微米。优选地，炭黑被破碎至平均尺寸为 5 ~ 15 微米，例如约 9 微米。出口 38 将炭黑从均化器中经物料管线 16 送至混合区。在均化器这一步浆料压力可达到 10000 ~ 15000 磅/平方英寸，离开均化器时压力为约 600 磅/平方英寸或更高。优选地，使用的炭黑含量较高，以减小除去过量水或其它载体的负荷。典型地， 10 ~ 30 重量% 的炭黑为优选的。在保持本发明有利之处的前体下，本领域技术人员将会意识到，浆料中的炭黑含量(重量百分比)和浆料流入混合区的速率应当与天然橡胶胶乳流入混合区中的速率相协调，以达到所需的炭黑在母料中的含量(以 phr 计)。按照公知的原则选择炭黑的含量，以使材料特性和性能适合于产物的具体应用。典型地例如，使用足量的 CTAB 值为 10 或更大的炭黑，以使炭黑在母料中的含量至少为约 30phr 。

优选地，浆料一制备就立即用于母料生产。传送浆料的流体导管和任何可任选的储罐等，应建立和维持基本上保持炭黑在浆料中分散的条件状态。也就是，粒状填料在浆料中的再凝结或沉出应当被避免或降低至实际中合理的程度。优选地例如，所有的流体管线均为光滑的，并且管线与管线间的连接部分也是光滑的。任选地，在均化器和混合区之间使用一蓄压池，以减小浆料在混合区的浆料喷嘴管尖处的压力或速率波动。

在如上所述的适当的过程参数下，通过管线 12 送至混合区的天然橡胶胶乳或其它弹性体胶乳流，以及通过管线 16 送至混合区的炭黑浆料，可制备出一种新的弹性体组合物，特别是弹性体母料碎粒。也可以使用将各种添加剂并用入弹性体母料的设备。含有一种或多种添加剂的添加剂流可以一种单独的物料流的形式被送至混合区。若适宜的话，可以将一种或多种添加剂

与炭黑浆料进行预混合，更典型地，与弹性体胶乳流进行预混合。也可以之后将添加剂混合入母料中，例如通过干混工艺。对本领域技术人员来说公知的有许多添加剂，它们包括例如，抗氧剂，抗臭氧剂，增塑剂，加工助剂(例如液体聚合物、油等)，树脂，阻燃剂，增量油，润滑油，或者任何它们的混合物。这些添加剂的一般用途及选择对本领域技术人员来说是非常熟知的。在保持本发明有利之处的前体下，它们在这里公开的体系中的使用是很容易被理解的。按照某些可选择的实施方案，也可以类似的方式结合使用固化剂，以制备可称作可固化基础配料的可固化弹性体组合物。

混合区/凝聚区的组合装配将在下面进一步详述。弹性体母料碎粒从凝聚反应器 14 的出料端送至适宜的干燥设备中。在图 1 的优选实施方案中，母料碎粒要经过多步干燥。它首先被送至一脱水挤出机 40 ，然后通过传送机或简单的自身重力滴落或其它适宜的设备 41 送至一干燥挤出机 42 。在与图 1 所述相一致的通常优选的用炭黑填料制备天然橡胶母料的实施方案中，典型地，脱水/干燥操作使水含量减小至约 0 ~ 1 重量%，更优选 0.0 ~ 0.5 重量%。适宜的干燥器为公知并商品可得的，包括例如挤出机干燥器，流化床干燥器，热空气或其它烘箱干燥器等，如由 French Oil Machinery Co.,(Piqua, Ohio, USA)获得的 French Mills 。

出自干燥挤出机 42 的干燥的母料碎粒，通过一冷却传送机 44 被送至打包机 46 。打包机是图 1 设备的任选的、有利的特征，在那里干燥的母料碎粒在一腔室内被挤压，而成为形状稳定的挤压块料等。典型地，为运输或进一步的加工等， 25 ~ 75 磅重的弹性体母料被挤压成为块料或打包。或者是，产物以粒料的形式提供，例如通过切碎碎粒。

包括混合区/凝聚区组合装配的、适合于按照图 1 的实施方案的凝聚反应器 14 的尺寸和特殊的设计特征，将部分地取决于这些设计因素，如所需的生产能力、要加工的材料的选择等。一优选的实施方案说明于图 2 中，其中凝聚反应器 48 有一在接头 54 处用紧密液密封连接到凝聚区 52 的混合头 50 。图 2 示意地说明了将弹性体胶乳送至混合区的第一子系统 56，将炭黑填料或其它粒状填料流送至混合区的子系统 57 ，以及将任选的添加剂流、压缩空气等送至混合区的子系统 58 。图中说明混合头 50 有三个进料通道 60 、 61 和 62 。进料通道 60 输送的是天然橡胶胶乳流，进料通道 62 直接输送气体和/或添加剂流。与使用直接注射添加剂的优选实施方案相关的，当使

用烃添加剂，或更通常地与水不混溶的添加剂时，获得了显著的有利之处。尽管使用可以制得适于与弹性体胶乳进行预混合的添加剂乳液的乳液介质是公知的，但按照本发明的优选实施方案却使用了添加剂的直接注射，这种实施方案既省去了使用乳液介质，又省去了以前用于形成乳液的诸如罐、分散装置等设备。由此可降低生产成本和生产的复杂性。如下面进一步详述的，优选地，浆料送入混合区所经过的进料通道 61 ，与凝聚反应器的混合区和凝聚区是同轴的。尽管图中仅显示了一个接收弹性体胶乳流的进料通道，但在浆料被送至所经过的中央进料通道的周围，可安排任何适宜数目的进料通道。因此，例如在图 2 的实施方案中，使用了将环境空气或高压空气或其它气体送至混合区所要经过的第四进料通道。压缩空气可同样与浆料经中央同轴进料通道 61 被注射。当不使用时可暂时或永久地封住辅助进料通道。

图中显示，凝聚反应器 48 的凝聚区 52 具有一轴向长度可依据具体应用的设计要求而选择的第一部分 64 。任选地，凝聚区在其全部或基本上全部轴向长度上可具有恒定的截面积。这样，例如从混合区至出料端，凝聚反应器可提供一简单的径直湍流通道。然而优选地，由于上述的原因，并如附图中所述的优选实施方案所示，从入口端 66 至出料端 68 ，凝聚区 52 的截面积逐渐增加。更具体地，从入口端至出料端，其截面积在轴向方向上逐渐增加。在图 2 的实施方案中，凝聚区截面积逐渐增加的方式是这样的，即在恒定截面积部分 64 之后，其截面积持续不断地增加。除非另加说明，当提及凝聚反应器(或者更确切地，凝聚反应器内的凝聚区)和其它组件的直径和截面积时，均是指开放流动通道的截面积和这些流动通道的内径。

弹性体组合物，特别是以母料碎粒 72 形式的凝聚的弹性体胶乳，从凝聚反应器 48 经分流器 70 出料。分流器 70 为一在出料端 68 连接在凝聚反应器上的、可调节的管道。其可调节的目的是将弹性体母料碎粒有选择地送至任何各种不同的接收场所。有利地，这一特征可使从产物物料流中移走母料碎粒更方便，例如为测试用，或者是在生产的开始，起始过程不稳定导致的产物性能不佳。此外，分流器在将产物从凝聚反应器中引导至不同的后加工途径上，提供了设计上的灵活性。按照图 1 的优选实施方案所示，从凝聚反应器 48 出料的母料碎粒经分流器 70 接收在干燥器 40 中。

如图所示，在入口端 66 和出料端 68 之间，凝聚反应器的截面尺寸以一

个总的角度α增加。角α大于0°并且在优选的实施方案中小于45°，更优选小于15°，最优选为0.5°～5°。如图所示角α为一半角，因为它是从凝聚区的中央轴至凝聚反应器端点处的凝聚区外圆周处的点A测定的。关于这一点应当理解的是，凝聚反应器上游部分即靠近入口端66部分的截面积，优选地增加得足够缓慢，以按照上述的原则实现凝聚物的准模塑。凝聚区扩大的角度太大将导致弹性体母料不是以所需的小球或蠕虫形式的碎粒而制备，并简单地通过凝聚反应器而喷洒出。在某些实施方案中，凝聚反应器的内径增加得太慢，将导致物料和反应产物阻塞在混合头内。在其中胶乳已基本上凝聚并且流动实质上已成为柱塞流的凝聚区的下游部分，凝聚区的截面积可以或者增加或者不增加。因此，在截面积逐渐增加的优选实施方案中，当提及凝聚区时，应当理解为主要是指其中流动基本上还不是柱塞流的凝聚区部分。

凝聚区的截面积(即至少凝聚区的上游部分，如刚刚在上面所述的)可以分段式的方式增加，而不是以如图2的实施方案中所述的持续不断的方式增加。在图3所述的实施方案中，按照公开于此的方法和设备制备弹性体母料的连续流动体系，如图所示包括混合头/凝聚区组件，其中凝聚区的截面积以分段式的方式增加。优选地，在这种分段式的实施方案中，凝聚区的各个单独组成部分与其相邻的部分具有呈流线型的连接。也就是说，它们结合在一起形成光滑的并通常为连续的凝聚区表面，其相反的情况是，例如从一部分至下一部分直径急剧地或瞬时地增加。图3的凝聚区以三步的形式增加，也就是说有四个不同的部分或子区74～77。与刚刚在上面所述的设计原则相一致，从入口端66至出料端68处的点A，凝聚区53的截面积以一个总的角度增加，以在凝聚反应器的上游部分实现必要的流动控制。第一部分74可被认为包括(a)紧接在混合区下游的混合头50的恒定直径部分，和(b)在入口端66的接头54处与(a)相连的相同或相近直径部分。这一第一部分具有恒定的截面直径D_1和轴向尺寸或长度L_1。在该第一部分74中，长度L_1应大于直径D_1的3倍，更优选大于5倍直径D_1，最优选约直径D_1的12～18倍。典型地，该部分的长度为约15倍D_1。优选地，随后的每一部分具有恒定的截面尺寸，并且截面积大约为前一部分(即上游)的两倍。因此例如，部分75具有恒定的截面尺寸，并且其截面积为部分74的两倍。类似地，部分76的截面积为部分75的两倍，部分77的截面积为部分76的两倍。在部分

75 ~ 77 的每一个中，优选地其长度大于其直径的 3 倍，更优选为其直径的 3 ~ 7 倍，通常为其直径的 5 倍。因此例如，部分 76 的轴向尺寸 L_3，优选地为其直径 D_3 的 5 倍。

对应于图 3 实施方案的混合头和凝聚区组件连接，部分以剖视图地表示在图 4 中。混合头 50 通过接头 54 与凝聚区扩展部分 53 成为一体。它提供了这样一种混合区，其中多个物料通道 60 、 61 和 62 形成一个会合点，并具有一基本上与扩展部分 53 内的凝聚区部分同轴的、延伸的并基本上为圆柱型的通道 80 。应当意识到，对于公开于此的方法和设备的可操作性来说，没有必要精确地区分混合区和/或凝聚区的界限。在保持本发明有利之处的前体下，在流动通道会合区域的设计上可给出多种变体，这对于本领域技术人员来说是显而易见的。在这一点上作为通常的指导原则，例如在图 4 所述类型的实施方案中，浆料管尖 67 通常位于圆柱体部分 80 的起点位置的上游，并近似地位于物料通道会合区域的轴向的中央。优选地，在这些实施方案中，由浆料管尖 67 至圆柱体部分 80 的起始位置的圆周周边可想象为一圆锥，有利地，由这一圆锥确定的最小截面积应大于，或至少是等于胶乳物料通道 60 的截面积。优选地，通道 80 和，其中弹性体胶乳基本上完全凝聚之前有湍流存在的凝聚区的至少上游部分，均为圆形截面。

炭黑浆料或其它粒状填料流的进料装置，如图所示，包括一基本上与混合室同轴地延伸至向混合区开放的开口或浆料喷嘴管尖 67 的进料管 82 。这是这里所述的优选实施方案的非常有利的特征。如上所述，炭黑浆料以相对于胶乳进料速率为非常高的速率被送至混合区中，狭窄内径进料管 82 的同轴排列，将导致湍流流动状态的良好发展。优选地，通道 80 的直径 D_m(如上所述，优选地，该直径基本上等同于紧接下来的凝聚区部分 74 的直径 D_1)至少为浆料进料管 82 内径的两倍，更优选为约进料管 82 直径的 4 ~ 8 倍，典型地为其直径的 7 ~ 8 倍。如图所示，在混合头 50 的进料通道 61 的上游端，进料管 82 与入口 83 形成紧液密封。轴向进料管 82 的直径主要取决于所需的浆料的体积流速，以及在其经过浆料喷嘴管尖 67 进入混合室时的轴向速率。在保持本发明有利之处的前体下，本领域技术人员将很容易地确定正确的或所需的体积和速率，并且部分地，体积和速率将是材料选择和浓度的函数。如在这里说明和公开的实施方案，其中炭黑浆料的进料管是可移动的，这些实施方案提供了在不同时间生产不同母料组合物的所需的灵活性。在一

个生产运转中使用的进料管，可以被移走并换成适合于下一生产运转的、更大或更小内径的进料管。对于浆料在出进料管中的压力和速率，可以称为喷洒或喷射入混合区。在至少某些实施方案中这应当理解为是指，浆料高速喷射进入基本上已经充满流体的区域。因此，对于浆料刚一经过浆料喷嘴管尖时的分布，它是一种喷射状态，而不一定是自由飞行材料液滴简单扩展轨道中的状态。

另外的进料通道 60 和 62 分别与进料通道 60 和下游通道 80 以角度 β 形成会合点 84 和 85 。在多数实施方案中，角 β 的值可以从大于 0°至小于 180°。典型地，例如 β 为 30° ~ 90°。希望能够防止负压，即当胶乳流从浆料喷嘴管尖 67 处的高速浆料排出时，形成的胶乳流的气穴，因为这将导致不连贯的混合，并由此导致母料产物的不一致性。空气或其它气体可以被注射或以其它方式加入到混合区中，以帮助破坏任何这种真空。此外，还希望有一将天然橡胶胶乳引至进料通道 60 的入口端 86 的、展宽的进料管线，用作胶乳流储存器。在图 4 的优选实施方案中，胶乳进料通道 60 与相邻于浆料喷嘴管尖 67 的混合区交叉。然而，或者也可以是，胶乳进料通道与浆料喷嘴管尖 67 上游或下游的混合通道交叉。

典型地，将炭黑浆料或其它粒状填料流输送至进料管 82 的压力为大于约 300 磅/平方英寸(表压)，如约 500 ~ 5000 磅/平方英寸，例如为约 1000 磅/平方英寸。优选地，液体浆料通过浆料喷嘴管尖 67 送至混合区的速率为大于 100 英尺/秒，优选约 100 ~ 800 英尺/秒，更优选约 200 ~ 500 英尺/秒，例如约 350 英尺/秒。图 4 中的箭头 51 表示经进料通道 60 和 62 进入浆料喷嘴管尖 67 下面的通道 80 的弹性体胶乳和辅助物料的总流动方向。因此，浆料和胶乳流按照上面所给的数值，以大不相同的进料流速率被送入混合区中。然而不想受任何理论的限制，现可理解为不同的进料速率实现了胶乳在混合区中的剪切条件，这将导致良好的粗粒分散和凝聚。

图 5 和图 6 说明了可选择的优选实施方案，其中在图 4 实施方案中的单一轴向进料管 82 ，被多个轴向伸展的进料管 90 ~ 92 取代。还可以使用甚至更多数目的进料管，例如轴向伸展的进料管可至多约 6 或 8 个。有利地，对于不同配料的生产，通过使用不同直径的不同进料管，可以实现生产的灵活性。同样，多个进料管可同时使用，以实现在凝聚反应器的混合区和凝聚区内的良好的湍流状态。

混合头的另一种可选择的实施方案说明于图 7 中。如图所示，混合头限定了混合区 179。轴向进料通道 161 安放了适合于将炭黑浆料或其它粒状填料流以高速加入到混合室 179 的进料管 182。可以看出进料管 182 的内径终止于浆料喷嘴管尖 167。恒定直径喷嘴段 168 紧接在浆料喷嘴管 167 的上游，该段直通于较大内径区域 169。优选地，段 168 的轴向尺寸为其直径的约 2 ~ 6 倍，例如约 5 倍。将弹性体胶乳流输送至混合区的第二进料通道 160，以 90°角与混合区 179 形成会合点 184。胶乳流进料通道 160 的截面直径实质上大于浆料喷嘴管尖 167 和段 168 的截面直径。不想受任何理论的限制，连接有位于喷嘴段上游的较大直径部分的喷嘴段 168，其轴向的延伸据信对经进料管 182 进入混合区 179 的浆料的流动，提供了有利的稳定性。发现进料管 182 的内腔具有 20°的倒角时其运作功效良好，也就是说，锥形区域 169 以大约 20°角向上游方向扩展。混合区 179 的下游为延伸的凝聚区。与上述的原则相一致，这种凝聚区仅是在一定程度上延伸的。也就是说，其轴向尺寸仅在一定程度上大于其直径。然而优选地，还是使用逐渐扩大的凝聚区。

如上所述，弹性体母料的凝聚基本上是在凝聚反应器的终点或其之前完成。也就是说，凝聚发生在凝聚反应器的凝聚区内，而不需要加入凝聚剂溶液或类似物的物料流。这并不排除某些起始发生在混合区的凝聚的可能性。在这一点上混合区可以认为是凝聚区的延伸部分。同样，当提及弹性体母料在离开凝聚反应器之前基本上完全凝聚时，也并不是指排除这种可能性，即适应于最终产物的具体用途而进行任何不同目的的后加工和后处理步骤。在这一点上，在这里公开的使用天然橡胶胶乳的新方法的优选实施方案中，基本上完全凝聚是指至少约 95 重量％的胶乳的橡胶烃凝聚，更优选至少约 97 重量％，最优选至少约 99 重量％的实现了凝聚。

公开并描述于此的方法和设备可制备具有良好物理性能和特性的弹性体组合物。本发明的新型弹性体组合物包括由上述方法和设备制得的母料组合物，以及由这些母料组合物制得的中间配料和最终产物。特别地，可使用天然橡胶胶乳(胶乳浓缩物或田间胶乳)和不同等级的炭黑填料，制得具有良好物理性能和特性的弹性体母料。已成功使用的有现在商业上广泛用于如轮胎胎面胶应用上的炭黑，以及以前认为商业上不适合用于公知的生产设备和方法中的炭黑。那些由于其高表面积和低结构使得它们不能在实际中以通常商业上的炭黑加入量达到可接受的粗粒分散水平和/或不能保持弹性体分子

量的不适宜的炭黑，对于公开于此的新型弹性体母料组合物来说，是非常优选的。现发现这些弹性体组合物具有良好的炭黑在天然橡胶中的分散，并且能够很好地保持天然橡胶的分子量。而且，这些有利结果的取得不需要包括酸性溶液或其它凝聚剂的处理罐和物料流的凝聚步骤。因此，这不但可以带来成本和这类凝聚剂处理的复杂性的降低，而且不需要处理由这些操作带来的废物。

在不明显降低分子量的条件下，现有公知的干素炼工艺不能达到与本发明相同的这类填料的分散水平，因此，不能制得按照本发明某些优选实施方案得到的新型天然橡胶母料组合物。在这一点上，本发明公开了炭黑在天然橡胶中具有良好粗粒分散的新型弹性体组合物，甚至使用结构与表面积比 DBPA： CTAB 小于 1.2，甚至小于 1.0 的炭黑，同时天然橡胶保持了高分子量。在不明显降低分子量的条件下，以前公知的混合工艺不能实现如此良好的炭黑的粗粒分散，因此，不能制得本发明的新型母料组合物和其它弹性体组合物。优选的按照本发明的、具有以前未曾达到的炭黑粗粒分布水平的新型弹性体母料，可以代替现有公知的粗粒分散水平较差的母料使用。因此，可按照公知的技术将公开于此的母料并用入固化配料中。与那些其它的可比的、含有较差粗粒分散母料的固化配料相比，现发现在优选实施方案中，这些新的固化配料的物理性能和特性通常与它们是可比的，并且在某些情况下明显地优于它们。然而按照本发明制备的母料，却可以降低混合时间，减少能量输入，和/或其它成本开支。

特别地，对于某些优选的实施方案，可以制备出具有良好物理性能和特性的天然橡胶胶乳和炭黑填料母料。甚至使用特别高表面积和低结构的炭黑，也可以得到炭黑的良好粗粒分散，同时不会带来为达到同等程度的炭黑分散而进行足够长时间和足够强力的干素炼所导致的天然橡胶的降解。关于这一点特别有利的是，使用结构表面积比 DBPA： CTAB 小于 1.2，甚至小于 1.0 的炭黑，可制得其中达到高度分散的新型天然橡胶母料组合物。这里所用的炭黑结构可以用邻苯二甲酸二丁酯吸收(DBPA)值来量度，按照 ASTM D2414 所述的方法，表示为 DBPA 厘米 ^{3}/100g 炭黑。按照 ASTM D3765-85 所述的方法，炭黑表面积可用 CTAB 来量度，表示为米 ^{2}/g 炭黑。因此，得到了以前从未得到的性能结合的新型天然橡胶母料，例如物理性能如分子量分布和填料分散水平，和/或结合使用了以前认为是不适宜的填料，如特别高

表面积和低结构的炭黑。按照公开于此的方法和设备制得的天然橡胶母料的分散质量，可参照公知的特征 MW_{sol}(重均)和粗粒分散显示出来。特别地，按照优选实施方案制得的母料的粗粒分散水平，明显优于用干素炼法制备的、 MW_{sol} 近似相等的母料的粗粒分散水平。最特别的是，这些优选实施方案的分散水平并不明显地依赖于炭黑填料的形态。可以理解的是，其它影响使用公开于此的方法和设备可达到的分散水平的因素，包括炭黑在浆料中的浓度，输入到浆料中的总能量，以及物料流混合过程中输入的能量等。

公开于此的炭黑在天然橡胶中的母料的粗粒分散质量，明显优于以前公知的、 MW_{sol}(重量平均)近似相等的母料的粗粒分散质量。在新型弹性体组合物的某些优选实施方案中，获得了良好的炭黑分布，同时获得了以前未曾达到的状态，即 MW_{sol} 近似为田间胶乳态的天然橡胶的分子量(例如约1000000)。特别地，在上述优选的使用低结构和高表面积炭黑，如 DBPA 小于 $110cm^3/100g$， CTAB 大于 45 ~ $65m^2/g$，并且 DBPA： CTAB 小于 1.2，优选小于 1.0 的炭黑的实施方案中，这种分散质量的优势是明显的。

实施例

测试方法

在下述的实施例和对比例中，使用了下述的测试方法。

1. 结合橡胶：将重量为 0.5g±0.025g 的样品进行称重并将其放置在密封烧瓶中的 100ml 甲苯中，室温下放置约 24 小时。然后用 100ml 新鲜的甲苯替换原来的甲苯，并将烧瓶放置 4 天。然后将样品从溶剂中取出，在通风柜中于室温下进行 24 小时的空气干燥。然后于室温下在真空烘箱中对样品进一步干燥 24 小时。然后对样品进行称重，并由重量损失的数据计算结合橡胶。

2. MW_{sol}：在本说明书和权利要求中使用的 MW_{sol} 是指天然橡胶的溶胶部分的重均分子量。按照下述进行分子量测试用的标准 GPC 操作：

2.1 由 Polymer Laboratories, UK 得到的两个 10μm 10^6 埃柱，一个 10μm 500 埃柱，和一个 10μm 混合床柱。

2.2 在 215nm 进行 UV 检测。

2.3 溶剂：四氢呋喃(THF)。

2.4 浓度：通常在 THF 中为 2mg/ml。

2.5 将样品放置在 THF 中溶解 3 天，用 BHT 稳定。

2.6 离心分离出溶液中的任何凝胶，并将上清液注射到柱上。

2.7 样品制备 将样品用来制得溶胶的浓度为 0.5 ~ 0.05 重量%，以使为精确测定分子量分布时检测器有良好的响应。基于掺入的填料，按照下式调节样品的重量:

样品重量 = (100 + 填料的掺入量(phr))*20/100±2mg

将样品放置在防紫外线的管形瓶中，并将其在 4ml 稳定的含有 0.02 % 丁基化的羟基甲苯的四氢呋喃(THF)中溶解 3 天。将主要含有溶胶部分的来自溶解步骤的上清液转移至 Teflon 离心管中，在 Avanti 30(Beckman)离心机中以 26000 转/分钟(对应于 57500g 的最大场强)的速度将其进行 60 分钟的离心分离。在这一场强下大部分的凝胶相沉淀出来，得到无凝胶的上清液。再用稳定的 THF 对该无凝胶的溶液以 1： 5 进行稀释。这时将样品转移至 GPC 管形瓶中，并放置在 Waters 717 Auto-Sampler(Water Corporation, Milford, Massachusetts, USA)中，准备进行 GPC 测试。

分子量测定 然后测定溶胶部分的重均分子量 MW_{sol}。用 Millenium 软件(由 Water Corporation, Milford, Massachusetts, USA 获得), 在时间增长为 15 至 35 分钟这段时间内，以谷对谷的方式确定基线。这段时间对在 2.1 中所述的柱的设置是适宜的，其移动相的流动速率设定为 0.75ml/min 。一旦得到了合理的基线，便可以测定分布。将流出时间转化为分子量。从商品可得的标准品制备含一系列分子量并且分子量分布很窄的聚苯乙烯(EasiCal: Polymer Laboratories, U.K.)溶液。聚苯乙烯分子量转变为聚异戊二烯分子量等价量是基于普适的 Benoit 及其合作者的校正方法。流体力学半径正比于分子量与特性粘度的乘积。在将聚苯乙烯分子量转变为聚异戊二烯分子量等价量后，标准曲线即将绝对分子量与洗脱时间关联起来。标准物的走样与样品的走样是在相同的条件下进行的，并基于最适合于标准物的数据将标准物进行积分，以确定给定洗脱时间的合适的分子量。一旦适当地将基于时间的分布转变为分子量后，就可以通过 Water's Millenium 软件计算出适当的平均分子量。

3. 门尼粘度: 测定 ML(1+4)@100 ℃用的是标准方法。

4. 试样固化条件: 将测试片在 150 ℃下固化，固化时间如下:

4.1 拉伸试片: 20 分钟。

4.2 回弹性: 23 分钟。

4.3 硬度: 23 分钟。

4.4 生热性: 25 分钟。

5. 分散: 用 Cabot Dispersion Chart 法，用 50 倍的光学显微照片进行主观评估(ASTM D2663 Method)。

6. 应力－应变: 按照 BS903:A2 和 ISO 37 进行测试。

7. 硬度: 23 ℃下，按照 ISO 48(1994)进行测定。

8. 回弹性: 23 ℃下，按照 BS903:A8(1990),方法 A(8mm 模制圆盘测试片)进行测试。

9. 生热性: 按照 ASTM D623，方法 A 进行测定。

9.1 起始温度: 23 ℃。

9.2 静态负荷: 24lbs。

9.3 冲程: 0.225 英寸。

9.4 频率: 30Hz。

9.5 进行 30 分钟。

10. Tan δ: 在 Rheometrics® model RDS II 上进行测定。报告值为由应变扫描(strain sweep)而来的最大值。在 0 ℃、30 ℃、60 ℃和 1Hz 下进行应变扫描，并且应变为 0.1 % ~ 60 %。

11. 抗裂纹扩展性: 按照 ASTM D3629-94 测定。

实施例 A

按照本发明制备弹性体母料。特别地，制备的弹性体母料含来自马来西亚的标准天然橡胶田间胶乳，以及 52.5phr 由 Cabot Corporation 得到的商品级 N234 炭黑组成的填料。下述表 1 给出了天然橡胶田间胶乳的性能。

表 1 天然橡胶胶乳性能

添加剂	% 干燥橡胶	% 总固体	% 灰分	氮 ppm	挥发性脂肪酸	ML(1+4) @100 ℃
0.15%HNS[a] 0.3 % NH_3, ZnO, TMTD[b]	28.4	34.2	0.38	0.366	0.052	68

a. HNS: 中性硫酸羟胺，门尼粘度稳定剂。

b. ZnO/TMTD: 用于生物防腐，典型地为 0.025%的 1: 1 混合物。

下述表 2 给出了全部的配料配方，它是典型的商品卡车轮胎胎面配方，公知地，它在固化过程中具有良好的抗返原性。

表 2 母料配方

组分	重量份
橡胶	100
炭黑	52.5
ZnO	4.0
硬脂酸	2.0
6PPD(抗氧剂)	2.0
Sunproof Improved(蜡)	2.0
Ennerflex 74(芳香油)	3.0
总计	165.5

弹性体母料的生产设备基本上与参考附图图 1 和图 7 所述的设备一致。浆料喷嘴管尖(参见图 7 中的 167)的直径为 0.039 英寸，段(参见图 7 中的 168)的轴向长度为 0.2 英寸。凝聚区的直径为 0.188 英寸，在混合区和出料端之间直径为常数的轴向长度为 0.985 英寸。下面进一步详细地描述母料的制备。

1. 炭黑浆料的制备。在配有搅拌器的炭黑浆料罐中将成袋的炭黑与去离子水混合。搅拌器将颗粒破碎成碎片，形成 12.5 重量% 炭黑的粗浆料。在操作过程中，通过空气隔膜泵将该浆料连续地送至胶体磨进行初始分散。然后通过渐进腔泵将浆料送至均化器，特别是由 APV Gaulin, Inc.得到的 M3 型均化器。由均化器制得细粉末浆料。浆料由均化器至混合区的流动速率由均化器速度设定，均化器起到高压正排代泵的作用。用 Micromotion® 质量流率计监测浆料的流动速率。炭黑浆料在 50 ~ 100 磅/平方英寸的压力下被送至均化器，均化器的压力设定为 4000 磅/平方英寸，这样浆料以射流状被引入到混合区中，流率为 4.1 ~ 4.4 lb/min，速率约 130 英尺/秒。

2. 胶乳输送。将胶乳加入到一 100 加仑加压物料罐中。在加入前先向胶乳中加入抗氧剂乳液。加入的抗氧剂由 0.3phr 三壬基苯基亚磷酸酯(TNPP)和 0.4phr Santoflex® 134(烷基芳基对苯二胺混合物)组成。对于每一种抗氧

剂，在每 100 份抗氧剂中用 3 份油酸钾制成 15 重量% 的乳液，并用氢氧化钾调节乳液的 pH 值为约 10 。还要加入 3phr 增量油。用空气压力(51 磅/平方英寸)将胶乳从物料罐送至凝聚反应器的混合区中。胶乳流率为 3.2 ~ 3.4 lbs/min，约 3.8 英尺/秒，其流率为自动计量，并用 Micromotion®质量流率计和橡胶管夹紧阀加以控制。通过维持胶乳进料速率和炭黑浆料进料速率的适当比率，来得到所需的 52.5phr 的炭黑掺入量。

3. 炭黑和胶乳的混合。通过将胶乳输送入炭黑浆料中而使炭黑浆料和胶乳混合。在输送过程中，炭黑紧密地混合入胶乳中并且混合物发生了凝聚。柔软、湿润、蓬松的“蠕虫”状凝聚物从凝聚反应器中出料。

4. 脱水。从凝聚反应器出料的湿碎粒含有约 79 % 的水。用脱水挤出机(The French Oil Machinery Company; $3^1/2$ 英寸直径)将湿碎粒脱水至水分为约 5 ~ 10 %。在挤出机中，湿碎粒被挤压，水从碎粒中挤压出并经过挤出机有沟槽的机筒而排出。

5. 干燥和冷却。脱水的碎粒滴落到第二挤出机中，在那里它将受到再次的挤压和加热。在碎粒经过挤出机的口模板排出时，水分被闪蒸掉了。产物在出口时的温度为约 300°F，水分含量为约 0.5 ~ 1 重量%。通过强力空气振动传送机使热的干燥碎粒迅速冷却(约 20 秒)至约 100°F。所得的干燥碎粒含约 66 重量% 的橡胶固体和约 33 重量% 的炭黑。

实施例 B

由干素炼法制备一对照物母料。对照物使用与实施例 A(见上述表 2)相同的配方，不同的是天然橡胶为 SMR 10，而不是胶乳。它是通过在 OOC 班伯里混炼机(约 3kg)中，50rpm 下用 10phr 炭黑而进行的橡胶的预素炼制备的。预素炼进行约 3 分钟，至总量为 $800MJ/m^3$。

实施例 A 和实施例 B 的对比

在 OOC 班伯里混炼机(约 3kg)中以两步混合操作将实施例 A 的母料和实施例 B 的对照物母料进行混合配料。下面表 3 列出了第一步的混合方案。可以看出，由实施例 A 的母料得出了改进的混合方案。

表 3 第一步混合方案

时间(分钟)	实施例 A	实施例 B 干混对照物
0.0	所有组分	预素炼的橡胶
0.5		炭黑和油
1.0	吹扫(sweep)	
1.5		剩余的组分
2.0		
2.5		吹扫
3.0		
X	在约 700MJ/m^3 时卸料	在约 1000MJ/m^3 时卸料

在第二步中，加入下述表 4 所列的固化剂，并再进行 500MJ/m^3 的混合循环。

表 4 最后加入固化剂的步骤

组分	重量份
步骤 1 的配料	165.5
Goodyear Winstay 100(抗氧剂)	1.0
TBBS(硫化促进剂)	1.8
硫	1.0
总计	169.3

因此，实施例 A 母料配料过程所需的班伯里混炼能量，约为实施例 B 的对照物材料进行预素炼和配料所需的班伯里混炼能量的 53 %。即使不考虑能量输入的降低，现发现实施例 A 的材料具有非常好的粗粒分散，并且其溶胶部分的分子量(重均)MW_{sol} 实质上高于对照物的溶胶部分的分子量。这些数据总结于下面的表 5 中。

表 5 配料和固化数据

样品	混合能量(MJ/m^3)				ML(1+4,100 ℃)		MW
	预素炼	步骤 1	最后一步	总计	步骤 1	最后一步	重均
实施例 A	0	694	500	1194	102	72	444900
实施例 B	800	965	500	2265	92	67	327000

对于固化(老化前)的实施例 A 和对照物材料的其它测试结构列于下面表 6 中。

表 6 其它测试数据

样品	硬度	100 % 模量 (MPa)	300 % 模量 (MPa)	拉伸强度(MPa)		
实施例 A	71	2.82	16.1	28.7		
实施例 B	72	3.12	16.2	28.5		
样品	断裂伸长率(%)	回弹性(%)	生热性(℃)	最大 Tan δ		
				60 ℃	30 ℃	0 ℃
实施例 A	526	56.5	70.5	0.203	0.240	0.290
实施例 B	511	57.6	76.5	0.206	0.236	0.286

实施例 C

按照本发明制备弹性体母料。特别地，制备的弹性体母料含来自马来西亚的标准天然橡胶田间胶乳，以及 55phr 由 Cabot Corporation 得到的商品级 Regal® 660 炭黑组成的填料。配料的配方(不包括用量很少的通常的胶乳添加剂)列于下表 7 中。

表 7 母料配方

组分	重量份
橡胶	100
炭黑	55
Santoflex 134(抗氧剂)	0.4
TNPP(抗氧剂)	0.3
总计	155.7

弹性体母料的生产设备基本上与参考附图图 1、图 3 和图 7 所述的设备一致。浆料喷嘴管尖(参见图 7 中的 167)的直径为 0.025 英寸，段(参见图 7 中的 168)的轴向长度为 0.2 英寸。凝聚区(见图 3 中的 53)包括直径为 0.188 英寸并且轴向长度(部分在混合头内，部分在密封的扩展部分内)约为 0.985 英寸的第一部分；直径为 0.266 英寸并且轴向长度为 1.6 英寸的第二部分；直径为 0.376 英寸并且轴向长度为 2.256 英寸的第三部分；以及直径为 0.532 英寸并且轴向长度为 3.190 英寸的第四部分。此外，在上述各部分之间还有轴向很短，并呈流线型的内连接部分。下面进一步详细地描述母料的制备。

1. 炭黑浆料的制备。在配有搅拌器的炭黑浆料罐中将成袋的炭黑与去离子水混合。搅拌器将颗粒破碎成碎片，形成 14.9 重量% 炭黑的粗浆料。用管线研磨机对该粗浆料进行再循环。在操作过程中，通过空气隔膜泵将该浆料连续地送至胶体磨进行初始分散。然后通过渐进腔泵将浆料送至均化器，特别是由 Microfluidics International Corporation 得到的 Microfluidizer Model M210，进行加压和剪切，从而制得细粉末浆料。浆料由 microfluidizer 至混合区的流动速率由 microfluidizer 的速度设定， microfluidizer 起到高压正排量泵的作用。用 Micromotion® 质量流率计监测浆料的流动速率。炭黑浆料在约 130 磅/平方英寸的压力下被送至 microfluidizer，其出口压力设定为 3000 磅/平方英寸，再至出口压力设定为 450 磅/平方英寸的蓄压器（ accumulator), 这样浆料以射流状被引入到混合区中，流率为约 3.9 lb/min，速率约 300 英尺/秒。

2. 胶乳输送。将胶乳加入到一罐中，特别是 55 加仑的桶中。在加入前先向胶乳中加入抗氧剂乳液。加入的抗氧剂由 0.3phr 三壬基苯基亚磷酸酯(TNPP)和 0.4phr Santoflex® 134(烷基芳基对苯二胺混合物)组成。对于每一种抗氧剂，在每 100 份抗氧剂中用 3 份油酸钾制成 15 重量% 的乳液，并用氢氧化钾调节乳液的 pH 值为约 10。用蠕动泵将胶乳从物料罐送至凝聚反应器的混合区中。胶乳流率为 3.2 ~ 3.3 lbs/min，约 3.9 英尺/秒，并用 Endress + Hauser(Greenwood, Indiana, USA)质量流率计进行计量。通过维持胶乳进料速率和炭黑浆料进料速率的适当比率，来得到所需的 55phr 的炭黑掺入量。

3. 炭黑和胶乳的混合。通过将胶乳输送入炭黑浆料中而使炭黑浆料和胶

乳混合。在输送过程中，炭黑紧密地混合入胶乳中并且混合物发生了凝聚。柔软、湿润、蓬松的“蠕虫”状凝聚物从凝聚反应器中出料。

4. 脱水。从凝聚反应器出料的湿碎粒含有约 78 % 的水。用脱水挤出机(The French Oil Machinery Company; $3^1/2$ 英寸直径)将湿碎粒脱水至水分为约 12 ~ 13 %。在挤出机中，湿碎粒被挤压，水从碎粒中挤压出并经过挤出机有沟槽的机筒而排出。

5. 干燥和冷却。脱水的碎粒滴落到第二挤出机中，在那里它将受到再次的挤压和加热。在碎粒经过挤出机的口模板排出时，水分被闪蒸掉了。产物在出口时的温度为约 280°F ~ 370°F，水分含量为约 0.3 ~ 0.4 重量%。通过强力空气振动传送机使热的干燥碎粒迅速冷却(约 20 秒)至约 100°F。

实施例 D 和 E

由干素炼法制备两种干混合对照物母料。这些对照物使用与实施例 C(见上述表 7)相同的配方，不同的是在实施例 D 中，橡胶为 RSS1 NR，而不是胶乳。在实施例 E 中橡胶为 SMR 10 NR。它们是在 BR 班伯里混炼机中通过橡胶的预素炼而制备。实施例 D 中橡胶在 118rpm 下素炼 10 分钟。实施例 E 中橡胶在 77rpm 下素炼 4 分钟。

实施例 C、D 和 E 的对比

在 BR 班伯里混炼机中对实施例 C 的母料，和实施例 D 和 E 的两种对照物母料进行混合配料。下表 8 给出了混合配料的方案。

表 8 配料方案

母料	预素炼	第 I 步混合	第 II 步(最后)混合
实施例 C	无	无	BR 班伯里混炼机，77rpm, 4.5 分钟
实施例 D	BR 班伯里混炼机，118rpm, 10 分钟	BR 班伯里混炼机，77rpm, 3 分钟	BR 班伯里混炼机，77rpm, 4.5 分钟
实施例 E	BR 班伯里混炼机，77rpm, 4 分钟	BR 班伯里混炼机，77rpm, 8 分钟	BR 班伯里混炼机，77rpm, 4.5 分钟

配料配方列于下表 9 中。

表 9 步骤 II 固化剂的加入

组分	重量份
实施例 4 的母料或实施例 5 或 6 第一步的干混合料	155
Azo 66(氧化锌)	4.0
Hystrene 5016(硬脂酸)	2.0
Santoflex 13(抗氧剂)	2.0
Sunproof Improved(蜡)	2.0
Wingstay 100(抗氧剂)	1.0
Santocure NS(硫化促进剂)	1.8
硫	1.0
总计	168.8

全部三个配料均具有良好的固化行为，并且返原现象极小。除能量输入有所降低外，现发现实施例 C 的材料，其粗粒分散明显优于干混合对照物，并且其溶胶部分的分子量(重均)MW_{sol} 实质上高于对照物的溶胶部分的分子量。这些数据总结于下表 10 中。

表 10 母料和配料的性能

	实施例 C	实施例 D	实施例 E
母料性能			
门尼粘度 ML(1+4)@100 ℃	125	124	126
结合橡胶(%)	50	32	44
$MW_{sol}(\times 10^{-6})$	0.678	0.466	0.463
未分散面积的百分数(%)	0.12	1.48	2.82
配料性能			
硬度	62	65	62
100 % 模量(磅/平方英寸)	239	315	270
300 % 模量(磅/平方英寸)	1087	1262	1216
拉伸强度(磅/平方英寸)	4462	4099	4344
伸长率(%)	675	591	600
最大 Tan δ，@60 ℃(应变扫描)	0.189	0.237	0.184
裂纹增长速率(cm/1 百万次循环)	0.8	5.0	5.8

其它实施例和对比例

按照本发明的非常优选的弹性体组合物是按照公开于此的方法和设备制备的。特别地，由天然橡胶胶乳和炭黑填料形成的新型弹性体组合物，与以前公知的由相同或相似起始原料形成的组合物相比，具有明显优于它们的粗粒分散水平和/或天然橡胶的分子量。图 8 显示了用于这些优选母料组合物的各种炭黑填料的表面积和结构，特别是显示了按照 ASTM D3765-85 的、表示为平方米每克炭黑的 CTAB 表面积，和按照 ASTM D2414 的、表示为立方厘米 DBP 每 100 克炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(DBPA)吸收值。如图所示，图 8 分成炭黑的三个不同的区域。区域 I 含有低结构和高表面积的炭黑，它们是以通常的干混合工艺最难于分散在天然橡胶和其它弹性体中的那些炭黑。因此，区域 I 的炭黑不象其它炭黑那样广泛地在商业上使用。以通常的干混合工艺用区域 I 的炭黑制备的母料和固化弹性体组合物，具有较差的粗粒分散，以及典型地，较低的 MW_{sol}。区域 II 的炭黑较区域 I 的具有较高的结构。典型地，在交通工具轮胎制品等的应用中，它们在天然橡胶中可以获得良好的分散，若将它们进行延长的干混合，则天然橡胶的 MW_{sol} 明显地降低。图 8 中区域 III 的炭黑具有相对于其结构较低的表面积。相应地，它们以干混合法用于天然橡胶中时，具有可接受的分散水平，但仍然伴随着不期望的较低的 MW_{sol}。图 8 中所有三个区域的炭黑的分散，特别是粗粒分散，均在公开于此的弹性体组合物中获得了明显的改进，并且按照优选的实施方案，它们可同时获得明显较高的天然橡胶的 MW_{sol}。

对照物样品 1 - 443

按照下述方法由干混合工艺制备母料的对照物样品，目的是与本发明的弹性体组合物进行比较。

1. 天然橡胶的素炼

为制备具有较宽范围分子量的干母料，在 BR 班伯里混炼机中用下述条件(填充因子: 0.75)对成包的商品天然橡胶(RSS1， SMR CV，和 SMR 10)进行素炼:

表 11 天然橡胶素炼条件

样品编号	素炼	转子速度(rpm)	冷却水	素炼时间(分钟)
M1	无			
M2	进行	77	有	4
M3	进行	118	有	6
M4	进行	118	有	10

2. 混合炭黑与预素炼的天然橡胶

为制备具有不同粗粒分散水平质量的天然橡胶干混合母料，在 BR 班伯里混炼机上使用下述的混合方法。填充因子为 0.70 。母料组分及混合方法如下表 12 所述。

表 12 天然橡胶干母料配方

组分	phr(每 100 重量份橡胶的份数)
天然橡胶	100
炭黑	见下表
油	见下表
Santofex(抗氧剂)	0.4
TNPP(抗氧剂)	0.3
混合方法: 0 分钟: 加入预素炼的天然橡胶(77rpm， 45C) 1 分钟: 加入炭黑、油和抗氧剂	

如表 13 所示，以不同的混合时间对 M1 ~ M4 预素炼天然橡胶样品进行干混合，得到了不同的粗粒分散水平。例如，表 13 中的样品编号 M2D1 ，表示按照表 12 的配方混合 10 分钟的预素炼的天然橡胶 M2(见上表 11)的对照物样品。

表 13 混合时间

干混合 NR 母料样品编号	预素炼的 NR	混合时间
M1D4	M1	4
M1D3	M1	6
M1D2	M1	8
M1D1	M1	10
M2D4	M2	4
M2D3	M2	6
M2D2	M2	8
M2D1	M2	10
M3D4	M3	4
M3D3	M3	6
M3D2	M3	8
M3D1	M3	10
M4D4	M4	4
M4D3	M4	6
M4D2	M4	8
M4D1	M4	10

3. 天然橡胶母料对照物样品的最终混合

为评价配料的性能，在表 13 的干素炼天然橡胶母料对照物样品中，按照表 14 所示的配方加入其它的组分。

表 14 为最终混合而加的其它组分

组分	量(phr)
Azo 66(氧化锌)	4.0
Hystere 5016(硬脂酸)	2.0
Santoflex 13(抗氧剂)	2.0
Sunproof Improved(蜡)	2.0
Wingstay 100(抗氧剂)	1.0
Santocure NS(硫化促进剂)	1.8
硫	1.0

按照标准的固化工艺在 150 ℃下将配料进行固化，直到基本上完全固化，典型地，固化时间为 10 ~ 30 分钟。在这一点上，对于所有的对照物样品，以及按照下述方式(见“优选实施方案的样品”)制备的、固化并测试配料性能及特性的、所有的本发明弹性体组合物样品，使用了相同或基本上相同的最终混合方法，包括在上述表 14 中所给的配方。

下述的表 15 ~ 23 给出了对照物样品 1 ~ 443 的溶胶分子量 MW_{sol} 和粗粒分散 D(%)。在表中，样品按炭黑的选择加以分组。对于一个给定的表，样品是按照天然橡胶的选择和炭黑及油的掺入量来分组。表头按照标准的术语给出此信息。因此例如，表 15 的表头为“N330/55phr/0”，它表示 55phr 的 N330 炭黑，没有油。表的副标题表示天然橡胶的选择。特别地，如图所示，对照物样品 1 ~ 450 是由标准级天然橡胶 RSS1、SMRCV 和 SMR 10 制得的。对这些天然橡胶所作的技术上的描述是广泛可得的，例如在 Lippincott and Peto, Inc.(Akron, Ohio, USA)出版发行的 Rubber World Magazine's Blue Book 中。在任何预素炼(M1)之前的天然橡胶的分子量 MW_{sol}，以及在各种不同量的预素炼(M2 ~ M4)之后的 MW_{sol}，也列在下面的表 15 ~ 23 中。

表 15

编号	N330/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1300			971	
M2		932			725	
M3		664			596	
M4		485			482	
M1D1	1	465	4.24	17	426	4.35
M1D2	2	571	3.70	18	467	3.89
M1D3	3	706	4.79	19	486	4.86
M1D4	4	770	4.52	20	535	4.78
M2D1	5	445	3.66	21	380	2.44
M2D2	6	490	2.68	22	398	3.71
M2D3	7	512	3.68	23	433	4.30
M2D4	8	581	3.93	24	498	5.81
M3D1	9	373	1.33	25	342	3.79
M3D2	10	402	2.50	26	358	4.35
M3D3	11	407	2.98	27	371	5.55
M3D4	12	452	3.35	28	408	5.01
M4D1	13	311	3.63	29	311	3.66
M4D2	14	337	3.40	30	325	5.31
M4D3	15	362	5.03	31	344	5.91
M4D4	16	382	5.23	32	369	5.67

表 16

编号	Black Pearl 800/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	Sample No.	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1041			869	
M2		786			662	
M3		663			491	
M4		527			420	
M1D1	113	507	12.20	129	418	5.15
M1D2	114	551	15.10	130	482	4.94
M1D3	115	700	10.20	131	515	6.93
M1D4	116	786	5.72	132	583	8.74
M2D1	117	420	5.65	133	403	2.60
M2D2	118	441	6.50	134	438	2.74
M2D3	119	549	7.70	135	434	2.83
M2D4	120	606	5.88	136	530	3.88
M3D1	121	387	3.26	137	366	2.38
M3D2	122	409	2.98	138	378	2.83
M3D3	123	456	3.61	139	399	3.04
M3D4	124	483	4.61	140	431	2.39
M4D1	125	339	2.13	141	311	2.22
M4D2	126	367	2.23	142	332	2.27
M4D3	127	360	2.60	143	344	2.27
M4D4	128	403	1.96	144	390	2.73

表 17

编号	N351/33phr/20phr		
	RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1300	
M2		803	
M3		601	
M1D1	401	854	2.08
M1D2	402	969	3.41
M1D3	403	1040	3.68
M1D4	404	1130	4.91
M2D1	405	648	1.15
M2D2	406	668	2.16
M2D3	407	675	2.98
M2D4	408	721	4.70
M3D1	409	532	1.10
M3D2	410	537	2.17
M3D3	411	535	2.45
M3D4	412	558	4.06

表 18A

编号	Regal 250/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1332			1023	
M2		896			748	
M3		603			581	
M4		408			504	
M1D1	33	585	6.95	49	609	1.93
M1D2	34	669	8.03	50	634	3.29
M1D3	35	759	10.5	51	681	2.21
M1D4	36	896	14.1	52	702	4.09
M2D1	37	580	2.71	53	539	2.14
M2D2	38	602	2.61	54	569	2.72
M2D3	39	631	3.61	55	587	4.75
M2D4	40	667	5.43	56	595	6.25
M3D1	41	457	1.53	57	466	2.88
M3D2	42	476	2.09	58	449	3.19
M3D3	43	493	2.32	59	464	4.53
M3D4	44	495	3.54	60	500	5.89
M4D1	45	372	1.53	61	423	2.89
M4D2	46	382	2.09	62	433	3.42
M4D3	47	381	2.32	63	437	4.39
M4D4	48	403	3.54	64	447	4.73

表 18B

编号	Regal 250/65/0			Regal 250/75/0			Regal 250/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1138			1138			1138	
M2		901			901			901	
M3		660			660			660	
M4		483			483			483	
M1D1	65	570	1.50	81	539	2.87	97	661	1.89
M1D2	66	622	3.25	82	624	4.50	98	702	2.69
M1D3	67	707	7.50	83	685	4.17	99	741	3.14
M1D4	68	788	4.77	84	763	14.35	100	822	5.24
M2D1	69	534	1.62	85	484	4.32	101	593	0.91
M2D2	70	548	4.19	86	512	2.96	102	572	3.48
M2D3	71	585	4.31	87	557	4.71	103	642	4.23
M2D4	72	621	6.21	88	605	4.85	104	664	5.35
M3D1	73	459	3.64	89	429	2.27	105	507	2.65
M3D2	74	469	5.79	90	446	2.68	106	544	2.96
M3D3	75	511	5.30	91	466	3.46	107	535	3.69
M3D4	76	541	9.13	92	491	6.22	108	524	3.27
M4D1	77	380	2.34	93	368	2.11	109	416	1.85
M4D2	78	392	2.86	94	372	3.13	110	413	3.18
M4D3	79	399	4.59	95	375	2.92	111	418	6.96
M4D4	80	395	4.57	96	388	2.92	112	441	6.46

表 19

编号	N326/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1200			1060	
M2		1030			934	
M3		724			777	
M4		635			644	
M1D1	145	550	3.49	161	644	1.15
M1D2	146	636	3.54	162	661	1.32
M1D3	147	650	5.89	163	697	1.35
M1D4	148	724	4.79	164	732	2.01
M2D1	149	517	3.16	165	590	1.50
M2D2	150	572	2.41	166	621	1.56
M2D3	151	613	3.11	167	641	2.22
M2D4	152	696	4.37	168	676	2.31
M3D1	153	489	2.78	169	551	1.22
M3D2	154	521	1.93	170	550	1.62
M3D3	155	504	3.14	171	563	2.06
M3D4	156	538	2.81	172	578	2.68
M4D1	157	415	1.74	173	487	1.96
M4D2	158	447	2.17	174	495	2.22
M4D3	159	466	3.13	175	505	2.99
M4D4	160	469	2.93	176	526	3.37

表 20

编号	N110/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		937			730	
M2		764			653	
M3		569			541	
M4		449			463	
M1D1	369	360	1.24	385	334	1.28
M1D2	370	426	2.50	386	339	1.60
M1D3	371	490	2.69	387	372	1.42
M1D4	372	618	4.68	388	413	2.80
M2D1	373	340	0.69	389	309	0.72
M2D2	374	356	0.85	390	314	1.17
M2D3	375	395	0.90	391	342	1.27
M2D4	376	433	1.17	392	380	2.94
M3D1	377	295	0.81	393	271	0.94
M3D2	378	313	1.27	394	292	0.93
M3D3	379	333	1.20	395	314	1.43
M3D4	380	353	1.35	396	351	1.77
M4D1	381	255	1.12	397	260	0.74
M4D2	382	269	1.14	398	267	0.93
M4D3	383	287	1.30	399	284	1.49
M4D4	384	316	1.67	400	297	1.83

表 21(A)

编号	S6740/55phr/0		
	RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1080	
M2		837	
M3		724	
M4		532	
M1D1	412	515	1.24
M1D2	413	556	1.32
M1D3	414	633	1.41
M1D4	415	732	1.43
M2D1	416	433	0.86
M2D2	417	451	0.90
M2D3	418	495	1.53
M2D4	419	542	2.15
M3D1	420	405	0.25
M3D2	421	418	0.50
M3D3	422	447	0.75
M3D4	423	469	0.73
M4D1	424	371	0.21
M4D2	425	387	0.42
M4D3	426	382	0.30
M4D4	427	396	0.56

表 21(B)

编号	S6740/55phr/0		
	SMRCV		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		876	
M2		754	
M3		574	
M4		444	
M1D1	428	433	0.25
M1D2	429	441	0.36
M1D3	430	467	0.34
M1D4	431	540	0.84
M2D1	432	399	0.35
M2D2	433	399	0.41
M2D3	434	422	0.62
M2D4	435	469	0.44
M3D1	436	340	0.44
M3D2	437	363	0.81
M3D3	438	377	0.89
M3D4	439	403	0.86
M4D1	440	363	0.65
M4D2	441	328	1.05
M4D3	442	342	1.52
M4D4	443	360	1.99

表 22(A)

编号	Regal 660/55phr/0								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1110			836			746	
M2		844			709			632	
M3		609			584			492	
M4		522			513			416	
M1D1	177	674	8.35	193	564	1.87	209	501	9.54
M1D2	178	792	7.89	194	611	2.50	210	572	6.68
M1D3	179	891	8.53	195	708	3.08	211	681	7.37
M1D4	180	676	7.46	196	671	2.31	212	594	7.18
M2D1	181	598	8.56	197	520	5.28	213	463	2.82
M2D2	182	602	3.89	198	558	4.85	214	483	4.57
M2D3	183	697	6.40	199	603	2.88	215	565	3.92
M2D4	184	659	5.71	200	541	4.25	216	550	5.68
M3D1	185	473	2.03	201	486	2.79	217	395	2.13
M3D2	186	506	1.66	202	482	2.76	218	393	1.98
M3D3	187	562	1.94	203	504	3.54	219	443	2.49
M3D4	188	559	4.33	204	526	2.41	220	449	1.90
M4D1	189	401	2.18	205	415	3.16	221	335	1.49
M4D2	190	426	1.72	206	418	2.92	222	345	1.71
M4D3	191	466	1.48	207	446	2.80	223	363	1.78
M4D4	192	449	3.57	208	465	3.13	224	374	2.35

表 22(B)

编号	Regal 660/45/0			Regal 660/65/0			Regal 660/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1245			1245			1245	
M2		876			876			876	
M3		625			625			625	
M4		482			482			482	
M1D1	225	646	3.45	241	563	14.55	257	639	1.63
M1D2	226	697	3.04	242	638	14.09	258	699	3.55
M1D3	227	762	7.70	243	691	13.64	259	814	5.44
M1D4	228	830	6.75	244	790	11.26	260	764	11.25
M2D1	229	574	4.79	245	469	5.88	261	572	2.77
M2D2	230	589	3.02	246	507	7.31	262	580	4.39
M2D3	231	636	6.41	247	558	9.72	263	610	5.51
M2D4	232	675	6.55	248	543	10.59	264	638	7.29
M3D1	233	471	2.66	249	420	5.48	265	474	4.10
M3D2	234	481	5.17	250	426	6.97	266	485	5.72
M3D3	235	510	7.78	251	468	8.81	267	502	6.24
M3D4	236	518	7.89	252	471	9.55	268	495	7.13
M4D1	237	388	3.20	253	335	5.19	269	390	5.02
M4D2	238	392	5.65	254	344	6.06	270	365	5.88
M4D3	239	397	5.14	255	344	5.59	271	410	7.45
M4D4	240	403	7.54	256	361	8.54	272	388	7.59

表 23(A)

编号	N234/55phr/0								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1060			845			743	
M2		811			712			621	
M3		595			577			445	
M4		466			477			388	
M1D1	273	350	1.88	289	312	0.61	305	325	0.78
M1D2	274	476	3.40	290	317	0.64	306	363	1.66
M1D3	275	459	2.70	291	361	1.03	307	400	1.89
M1D4	276	665	2.70	292	419	1.56	308	459	1.73
M2D1	277	323	0.40	293	304	0.76	309	294	0.54
M2D2	278	371	0.73	294	306	0.72	310	321	1.24
M2D3	279	398	0.74	295	318	0.74	311	354	1.28
M2D4	280	464	1.42	296	357	1.30	312	363	1.39
M3D1	281	278	0.47	297	260	0.53	313	260	0.69
M3D2	282	304	0.83	298	272	0.65	314	268	0.48
M3D3	283	323	0.82	299	295	0.58	315	289	1.38
M3D4	284	360	1.06	300	302	1.14	315	303	0.78
M4D1	285	251	0.61	301	244	0.53	317	236	1.00
M4D2	286	266	0.51	302	253	0.81	318	239	0.77
M4D3	287	273	0.64	303	266	0.62	319	257	0.72
M4D4	288	282	0.53	304	296	0.88	320	268	1.30

表 23(B)

编号	N234/45/0			N234/65/0			N234/65/10		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M1		1185			1185			1185	
M2		828			828			828	
M3		623			623			623	
M4		462			462			462	
M1D1	321	507	7.33	337	336	3.44	353	395	5.51
M1D2	322	598	8.15	338	458	5.09	354	478	7.68
M1D3	323	731	8.97	339	479	8.17	355	555	9.46
M1D4	324	772	12.02	340	706	9.90	356	637	8.39
M2D1	325	486	3.48	341	255	3.22	357	295	0.58
M2D2	326	479	5.44	342	288	3.34	358	352	1.23
M2D3	327	527	5.51	343	295	4.65	359	394	1.35
M2D4	328	566	7.70	344	393	5.45	360	449	2.37
M3D1	329	419	0.88	345	237	1.50	361	292	0.86
M3D2	330	423	1.24	346	252	1.78	362	286	1.14
M3D3	331	431	2.55	347	270	2.88	363	313	2.19
M3D4	332	458	4.03	348	304	3.92	364	340	2.51
M4D1	333	341	0.62	349	226	1.18	365	265	0.83
M4D2	334	338	1.13	350	214	1.81	366	273	0.99
M4D3	335	319	1.37	351	233	2.97	367	291	1.39
M4D4	336	354	2.06	352	258	3.83	368	307	2.41

优选实施方案的实施例

制备了按照本发明的弹性体组合物的另外一些样品。特别地，按照本发明使用大体上如上述实施例 A 的设备和方法，制得了一系列天然橡胶弹性体组合物 1 ~ 32 。这些弹性体组合物含有性能如下表 24 所示的、来自马来西亚的天然橡胶田间胶乳。这些弹性体组合物的每一个中还含有具有图 8 中区域 I 、 II 或 III 的形态性能(结构和表面积)的炭黑。特别地，使用了下述炭黑: Regal® 660 ， N234 ， N326 ， N110 ， Regal® 250 ， N330 ， Black Pearl® 800 ， Sterling® 6740 和 N351 。炭黑的掺入量为 30 ~ 75phr ，增量油的掺入量为 0 ~ 20phr 。弹性体组合物样品 1 ~ 32 的具体制备细节列于下面的表 25 中。

如上所述，用于制备弹性体组合物 1 ~ 32 的设备和方法大体上如实施例 A ，包括表 2 所示的母料配料添加剂。下面给出用于制备弹性体组合物 1 ~ 32 的设备和方法的详细描述。

1. 设备

使用基本上按照参考附图图 1 、图 4 和图 7 所述的母料生产设备制备本发明的样品 1 ~ 32 。对于每一样品 1 ~ 32 ，浆料喷嘴管尖(参见图 7 中的 167)的直径和段(参见图 7 中的 168)的轴向长度列于表 25 中。从混合区至出料端，设备的凝聚区具有四个直径逐渐增大的区域。表 25 中列出了四个区域的每一个(第一个区域部分在混合头内，部分在密封的扩展部分内)的直径和轴向长度。在各区域之间还有轴向很短，并呈流线型的内连接部分。

2. 炭黑浆料的制备

在配有搅拌器的炭黑浆料罐中将成袋的炭黑与去离子水混合。搅拌器将颗粒破碎成碎片，形成炭黑的粗浆料。每一个样品中炭黑在炭黑浆料中的浓度(重量百分数)列于表 25 中。在操作过程中，通过空气隔膜泵将该浆料连续地送至胶体磨进行初始分散。然后通过空气隔膜泵将浆料送至胶体磨中，然后再通过渐进腔泵将浆料送至均化器，特别是由 Microfluidics International Corporation 得到的 Microfluidizer Model M210 ，制得细粉末浆料。浆料由 microfluidizer 至混合区的流动速率由 microfluidizer 的压力设定，microfluidizer 起到高压正排量泵的作用。用 Micromotion® 质量流率计监测浆料的流动速率。对于每一样品，炭黑浆料被送至均化器的压力及均化器的出口压力(所有的压力均为磅/平方英寸(表压))列于表 25 中。从均化器出来的炭

黑浆料被送至蓄压器中，以减小浆料在混合区的浆料喷嘴管尖处的任何压力波动。对于每一样品，浆料喷嘴管尖压力和浆料被送至混合区中的流率列于表 25 中。

3. 胶乳输送

将胶乳加入到 55 加仑的物料桶中。在加入前先向胶乳中加入抗氧剂乳液。加入的抗氧剂由表 25 这所示量的三壬基苯基亚磷酸酯(TNPP)和 Santoflex® 134(烷基芳基对苯二胺混合物)组成。对于每一种抗氧剂，在每 100 份抗氧剂中用 4 份油酸钾制成 40 重量%的乳液，并用氢氧化钾调节乳液的 pH 值为约 10 。若需要的话，按表 25 中所示的量加入增量油。用蠕动泵将胶乳从物料桶送至凝聚反应器的混合区中。胶乳流率和速率列于表 25 中。用 Endress + Hauser 质量流率计对胶乳流进行自动计量。通过维持胶乳进料速率和炭黑浆料进料速率的适当比率，来得到所需的炭黑掺入量。

4. 炭黑和胶乳的混合

通过将胶乳输送入炭黑浆料中而使炭黑浆料和胶乳混合。在输送过程中，炭黑紧密地混合入胶乳中并且混合物发生了凝聚。柔软、湿润、蓬松的“蠕虫”状凝聚物从凝聚反应器中出料。

4. 脱水

从凝聚反应器出料的湿碎粒的水分含量列于表 25 中。用脱水挤出机(The French Oil Machinery Company; $3^1/2$ 英寸直径)将湿碎粒脱水。在挤出机中，湿碎粒被挤压，水从碎粒中挤压出并经过挤出机有沟槽的机筒而排出。对于每一本发明的样品，最终的碎粒水分含量列于表 25 中。

5. 干燥和冷却

脱水的碎粒滴落到第二挤出机中，在那里它将受到再次的挤压和加热。在碎粒经过挤出机的口模板排出时，水分被闪蒸掉了。产物在出口时的温度及水分含量列于表 25 中。通过强力空气振动传送机使热的干燥碎粒迅速冷却(约 20 秒)至约 100°F 。

表 24 天然橡胶胶乳的性能

胶乳类型	来源	添加剂	% 干橡胶	% 总固体	% 灰分	氮 ppm	挥发性脂肪酸
浓缩物	TITI 胶乳 SDN.BHD.	0.35%NH_3 ZnO,TMTD 0.1%HHS	60	62.0	0.15	0.29	0.022
田间胶乳	RRIM[a], 9/94	0.15%HNS[c] 0.3%NH_3 ZnO,TMTD[b]	28.4	28.4	0.38	0.366	0.052

a. RRIM 为马来西亚橡胶研究院

b. ZnO/TMTD： 用作生物防腐剂，典型地为 1： 1 的混合物

c. HNS： 中性硫酸羟胺，门尼粘度稳定剂

表 25 本发明样品的制备详述

本发明样品序号	Cabot 弹性体组合物				浆料喷嘴管尖		MicroFluidizer	
	胶乳类型	炭黑		油掺入量 (phr)	直径 (英寸)	段长度 (英寸)	入口压力 (磅/平方英寸)	出口压力 (磅/平方英寸)
		类型	掺入量 (phr)					
1	田间胶乳	N330	55	0	0.025	0.5	190	3000
2	田间胶乳	N330	55	0	0.039	1	300	0
3	田间胶乳	N330	55	0	0.039	1	300	0
4	田间胶乳	REGAL 250	55	0	0.025	0.5	180	3500
5	田间胶乳	REGAL 250	65	0	0.025	0.5	300	10000
6	田间胶乳	REGAL 250	75	0	0.025	0.5	200	13000
7	田间胶乳	REGAL 250	65	10	0.025	0.5	250	12000
8	田间胶乳	BLACK PEARL 800	55	0	0.025	0.5	200	4000
9	田间胶乳	N326	55	0	0.025	1	250	3000
10	田间胶乳	REGAL 660	55	0	0.025	1	-	-
11	田间胶乳	REGAL 660	45	0	0.025	0.5	200	12500
12	田间胶乳	REGAL 660	65	0	0.025	0.5	280	15000
13	田间胶乳	REGAL 660	65	10	0.025	0.5	200	12000
14	田间胶乳	N234	55	0	0.025	1	180	5500
15	田间胶乳	N234	55	0	0.025	0.5	-	14500
16	田间胶乳	N234	55	0	0.025	0.5	-	14500
17	田间胶乳	N234	55	0	0.025	0.5	-	14500
18	田间胶乳	N234	45	0	0.025	0.5	200	13000
19	田间胶乳	N234	65	0	0.025	0.5	220	13000
20	田间胶乳	N234	65	10	0.025	0.5	300	14500
21	田间胶乳	N110	55	0	0.025	1	120	4500
22	胶乳浓缩物	N351	33	20	0.025	0.5	250	12500
23	田间胶乳	STERLING 6740	55	0	0.025	0.5	250	12000
24	田间胶乳	N234	48	5	0.023	0.5	250	11000
25	田间胶乳	N234	53	5	0.023	0.5	250	11000
26	田间胶乳	N234	58	5	0.023	0.5	250	11000
27	田间胶乳	N234	63	5	0.023	0.5	250	11000
28	田间胶乳	N234	68	5	0.023	0.5	250	11000
29	胶乳浓缩物	N234	49	5	0.023	0.5	-	-
30	胶乳浓缩物	N234	54	5	0.023	0.5	-	11000
31	胶乳浓缩物	N234	63	5	0.023	0.5	-	11000
32	胶乳浓缩物	N234	65	5	0.023	0.5	-	11000

表 25（续）

本发明样品序号	凝聚区								CB 浆料 CB 浓度（重量%）
	第一部分		第二部分		第三部分		第四部分		
	直径(英寸)	长度(英寸)	直径(英寸)	长度(英寸)	直径(英寸)	长度(英寸)	直径(英寸)	长度(英寸)	
1	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
2	0.19	1.1	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.9
3	0.19	1.1	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.9
4	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	19.0
5	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	21.0
6	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	21.0
7	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	21.0
8	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	15.0
9	0.19	1.1	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
10	0.19	1.1	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.9
11	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
12	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
13	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	15.2
14	0.19	1.1	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
15	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.7
16	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.7
17	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.7
18	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
19	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
20	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.8
21	0.19	1.1	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	11.8
22	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	15.0
23	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	14.7
24	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
25	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
26	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
27	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
28	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	13.5
29	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8
30	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8
31	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8
32	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2	12.8

表 25 (续)

本发明样品序号	浆料喷嘴管尖压力(磅/平方英寸)	混合区					
		浆料流率(lb/分钟)	浆料速率(英尺/秒)	抗氧化剂		胶乳流率(lbs/分钟)	胶乳速率(英尺/秒)
				TNPP (phr)	Santoflex(phr)		
1	1400	4.6	336	0.3	0.4	4.7	6.8
2	425	8.2	247	0.3	0.4	8.9	13.2
3	425	8.2	247	0.3	0.4	8.9	13.2
4	1500	4.8	344	0.3	0.4	6.7	9.7
5	1500	5.2	370	0.3	0.4	6.8	9.8
6	1575	5.2	370	0.3	0.4	5.9	8.5
7	1550	5.2	370	0.3	0.4	6.9	10.0
8	1800	5.2	380	0.3	0.4	4.9	7.1
9	600	4.2	308	0.3	0.4	4.0	5.8
10	-	4.0	293	0.3	0.4	3.6	5.2
11	1500	5.1	373	0.3	0.4	7.0	10.1
12	1300	4.8	351	0.3	0.4	4.6	6.7
13	1375	4.9	358	0.3	0.4	4.8	6.9
14	900	5.3	388	0.3	0.4	4.8	6.9
15	1400	5.7	420	0.3	0.4	5.4	7.8
16	1400	5.7	420	0.3	0.4	5.4	7.8
17	1400	5.7	420	0.3	0.4	5.4	7.8
18	1600	5.2	381	0.3	0.4	6.5	9.4
19	1650	5.3	388	0.3	0.4	4.5	6.5
20	1625	5.3	388	0.3	0.4	4.6	6.7
21	900	5.3	394	0.3	0.4	4.1	5.9
22	1550	5.1	373	0.3	0.4	5.1	7.6
23	1550	5.2	381	0.3	0.4	5.7	8.3
24	2270	5.1	444	0.3	0.4	6.1	8.8
25	2250	5.1	444	0.3	0.4	5.5	7.9
26	2270	5.1	444	0.3	0.4	5.0	7.2
27	2260	5.1	444	0.3	0.4	4.6	6.6
28	-	5.1	444	0.3	0.4	4.2	6.1
29	2350	5.3	463	0.3	0.4	2.6	3.8
30	2360	5.3	463	0.3	0.4	2.3	3.4
31	2350	5.3	463	0.3	0.4	2.1	3.1
32	2420	5.3	463	0.3	0.4	2.0	3.0

表 25 (续)

本发明样品序号	脱水		干燥和冷却	
	初始粹粒水分 (%)	最终粹粒水分 (%)	产物温度 (°F)	产物水分 (%)
1	77.6	6.5	312	0.3
2	78.7	-	450	0.2
3	78.7	7.8	400	0.2
4	74.9	-	350	0.3
5	78.2	7.9	310	0.2
6	76.4	11.4	-	0.2
7	75.6	8.8	335	0.3
8	77.7	6.5	310	0.2
9	77.9	8.9	345	0.2
10	77.8	-	-	0.4
11	78.7	9.7	285	0.5
12	79.7	-	335	0.2
13	79.1	-	-	0.9
14	77.9	8.4	330	0.1
15	79.2	-	烘箱干燥	-
16	79.2	10.3	烘箱干燥	-
17	79.2	11.2	烘箱干燥	-
18	79.0	15.0	370	0.4
19	80.0	3.6	325	0.3
20	79.5	9.4	345	0.5
21	80.5	9.5	350	0.2
22	65.1	9.1	280	0.3
23	78.1	6	330	0.8
24	77.4	-	380	0.3
25	77.6	-	390	0.4
26	78.1	-	400	0.7
27	78.4	-	410	0.4
28	78.7	-	420	1.1
29	71.2	-	400	0.6
30	72.3	-	420	0.4
31	73.3	-	400-450	0.9
32	74.1	-	400-450	0.2

应当说明的是，样品 2 和 3 是在 Microfluidizer 出口等处几乎无压力的情况下制备的，为的是在相反的方法条件下测定粗粒分散。

通过粗粒分散质量和溶胶部分的分子量 MW_{sol}，显示出了炭黑在所得母料中的良好分散。下面的表 26 列出了本发明样品 1 ~ 32 的 MW_{sol} 和粗粒分散值，以及在每一样品中所用的炭黑和油(若存在的话)。表 26 中的炭黑和油的掺入量以 phr 值表示。

表 26 本发明样品的溶胶分子量和未分散面积

本发明样品序号	CB/掺入量/油	Mw_{sol} (K)	D (%)
1	N330/55/0	305	0.26
2	N330/55/0	726	0.54
3	N330/55/0	544	0.40
4	R250/55/0	876	0.08
5	R250/65/0	670	0.16
6	R250/75/0	655	0.03
7	R250/65/10	519	0.02
8	BP800/55/0	394	0.14
9	N326/55/0	666	0.20
10	R660/55/0	678	0.12
11	R660/45/0	733	0.05
12	R660/65/0	568	0.04
13	R660/65/10	607	0.02
14	N234/55/0	433	0.15
15	N234/55/0	1000	0.10
16	N234/55/0	500	0.15
17	N234/55/0	550	0.10
18	N234/45/0	495	0.17
19	N234/65/0	359	0.20
20	N234/65/10	350	0.11
21	N110/55/0	612	0.17
22	N351/33/20	800	0.10
23	S6740/55/0	630	0.10
24	N234/48/5	569	0.05
25	N234/53/5	485	0.12
26	N234/58/5	447	0.12
27	N234/63/5	403	0.13
28	N234/68/5	378	0.16
29	N234/49/5	618	0.12
30	N234/54/5	482	0.16
31	N234/63/5	390	0.17
32	N234/65/5	325	0.20

炭黑掺入量为 55phr 的所有本发明样品的结果列于图 9 的半对数坐标图中，同时还有通过干混合工艺制备的相应系列的上述天然橡胶对照物样品的粗粒分散和 MW_{sol} 值。图 9 中显示了每一炭黑掺入量为 55phr 的一个本发明样品的至少一个数据点，以及所有炭黑掺入量为 55phr 的对照物样品的数据点。(图 9 中还列出了使用 33phr N351 炭黑和 20 份增量油的对照物样品 401 ~ 412 。)由表 26 和图 9 可以看出，本发明样品具有良好的粗粒分散。特别是，甚至 MW_{sol} 值在 0.85×10^6 以上时，本发明样品的 D(%)值通常在 0.2 % 以下，而对照物样品在任何 MW_{sol} 值下均不能得到这么好的粗粒分散。因此，图 9 中的数据清楚地表明，新型弹性体组合物在很宽范围 MW_{sol} 值的粗粒分散质量，明显优于使用可比较的组分以公知的干混合法所能达到的粗粒分散质量。图 9 中各数据点使用的符号以及在随后的图 10 ~ 25 中所用的符号，说明于下面的图例中。

图例说明

图 9 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW



图 10 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(区域 I)



图 11 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(区域 II)

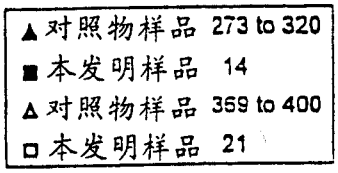


图 12 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(区域 III)

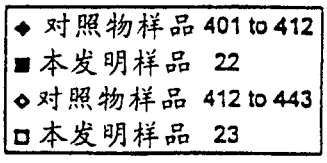


图 13 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(N330炭黑, 55 phr)

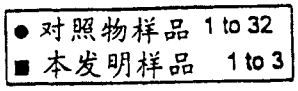


图 14 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(REGAL 250 炭黑)

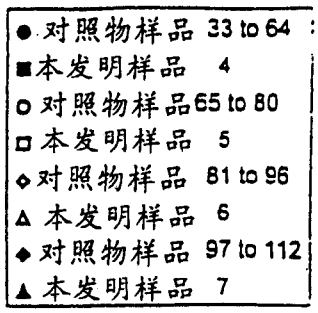


图 15 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(BLACK PEARL 800 炭黑, 55 phr)

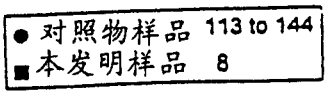


图 16 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(N326 炭黑, 55 phr)

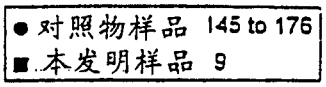


图 17 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(REGAL 660炭黑)



图 18 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(N234 炭黑)



图 19 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(N110 Carbon Black, 55 phr)

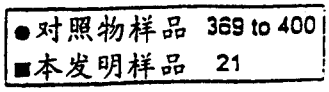


图 20 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(N351 Carbon Black, 33 phr)

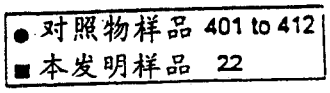


图 21 NR母料的分散质量和溶胶部分的MW
(STERLING 6740 Carbon Black, 55 phr)

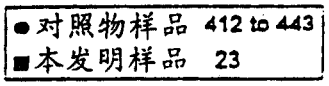


图 22 溶胶部分 MW 对裂纹增长速率的影响
(含有 55 phr 掺入量N234 Carbon Black @ 的 NR配料)

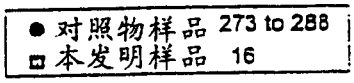


图 23 溶胶部分 MW对裂纹增长速率的影响
(含有 55 phr 掺入量N326 Carbon Black @ 的 NR配料)

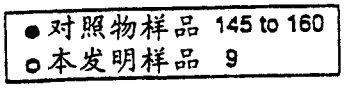


图 24 溶胶部分 MW对裂纹增长速率的影响
(含有 55 phr 掺入量REGAL 234 Carbon Black @
的 NR 配料)

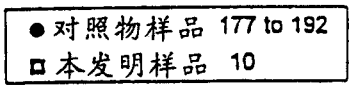
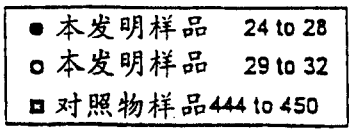


图 25 含有不同 N234 炭黑掺入量的NR配料的最大 Tan δ
(应变扫描 @ 60℃)



图例说明

图 30 含有两相(炭黑/二氧化硅)附聚体的NR母料的粗粒分散质量和溶胶部分的 MW

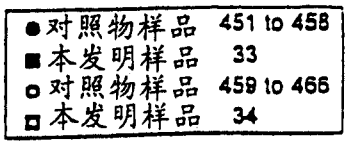


图 31 含有炭黑和二氧化硅混合物的 NR母料的粗粒分散质量和溶胶部分 MW

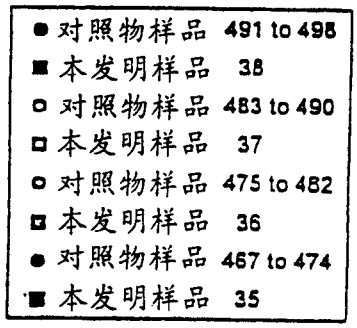


图 9 中的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$D(\%) < 0.2\ \%$ (1)

当 MW_{sol} 小于 0.45×10^6 时；和

$\log(D) < \log(0.2) + 2.0\times[MW_{sol} - (0.45\times10^6)] \times 10^{-6}$ (2)

当 $0.45\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

由上述可以看出，上式(1)中的粗粒分散 D(%)为测定的缺陷大于 10 微米的未分散面积的百分数。由图 9 可看出，对于天然橡胶干母料来说， D(%)等于 0.2 % 是区域 I 、 II 和 III 中所有炭黑的粗粒分散质量的临界值。也就是说，在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.2 % 的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.45×10^6 的情况下也如此，如上述式(1)所述。当图 9 中的干母料对照物样品的 MW_{sol} 在 0.45×10^6 和 1.1×10^6 之间时，其分散质量更差，而相反的， MW_{sol} 在该区间的本发明样品的分散质量仍保持良好。图 9 中 MW_{sol} 在 0.45×10^6 和 1.1×10^6 之间的优选实施方案中，没有一个超过了优选的粗粒分散极限 0.2 %。在这一点上，可以看出，对于图 9 中(以及在下述的其它图中)落在 X 轴上(即 D(%)值为 0.1 %)的优选实施方案的数据点，可以具有 0.1 % 或更好(即更低)D(%)值的粗粒分散质量。

区域 I 炭黑样品

含图 8 中区域 I 形态性能(即结构和表面积)的炭黑的本发明样品，以及相应的用这些区域 I 炭黑制得的上述对照物样品，在图 10 的半对数坐标图中对其进行了比较。具体地，图 10 显示了含有炭黑 Regal® 660、 N326、 Regal® 250、 N330 和 Black Pearl® 800，炭黑掺入量为 30 ~ 75phr，增量油掺入量为 0 ~ 20phr 的本发明样品和相应的对照物样品的粗粒分散值和 MW_{sol} 值。图 10 显示了所有本发明样品的良好的粗粒分散，代表了按照本发明公开内容的弹性体组合物的优选实施方案。有利地，图 10 中所有本发明样品均位于线 101 之下，而所有的对照物样品均具有较差的分散，位于线 101 之上。事实上，即使是含有最难于分散的区域 I 的炭黑，图 10 中的优选实施方案也均落在 0.3 % 的 D(%)值之下。有利地，甚至在 MW_{sol} 值大于 0.7×10^6 的情况下，最优选实施方案的 D(%)值也均不超过 0.2 %。图 10 中的数据清楚地显示出，公开于此的含有区域 I 炭黑的、 MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于使用可比较的组分以公知的干混合法所能达到的粗粒分散质量。图 10 中的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下

式描述:

$D(\%) < 1.0\ \%$ (3)

当 MW_{sol} 小于 0.7×10^6 时; 和

$\log(D) < \log(1.0) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.7\times10^6)] \times 10^{-6}$ (4)

当 $0.7\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

可以看出, D(%)为测定的缺陷大于 10 微米的未分散面积的百分数, 并且按照本发明对于天然橡胶母料来说, 1 %是所有区域 I 中炭黑的粗粒分散质量的临界值。也就是说, 在任何 MW_{sol} 值下, 没有一个干素炼母料达到 1.0 %或更好的粗粒分散质量, 即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.7×10^6 的情况下, 如上述式(3)所述。当图 10 中的干母料对照物样品的 MW_{sol} 在 0.7×10^6 和 1.1×10^6 之间时, 其分散质量更差。而相反的, MW_{sol} 在该区间的本发明样品的分散质量仍保持良好。图 10 中 MW_{sol} 在 0.7×10^6 和 1.1×10^6 之间的优选实施方案, 很好地落在优选的粗粒分散极限 0.2 %以下。可以看出, 含有区域 I 炭黑的本发明的弹性体组合物, 具有迄今从未达到的粗粒分散质量和 MW_{sol} 之间的平衡。

区域 II 炭黑样品

含图 8 中区域 II 形态性能(即结构和表面积)的炭黑的本发明样品, 以及相应的用这些区域 II 炭黑制得的上述对照物样品, 在图 11 的半对数坐标图中对其进行了比较。具体地, 图 11 显示了含有炭黑 N234 和 N110, 炭黑掺入量为 40 ~ 70phr, 增量油掺入量为 0 ~ 10phr 的本发明样品和相应的对照物样品的粗粒分散值和 MW_{sol} 值。图 11 显示了所有本发明样品的良好的粗粒分散, 代表了按照本发明公开内容的弹性体组合物的优选实施方案。有利地, 图 11 中所有本发明样品均位于线 111 之下, 而所有的对照物样品均具有较差的分散, 位于线 111 之上。事实上, 图 11 中的优选实施方案均落在 0.3 %的 D(%)值之下。在任何 MW_{sol} 值的情况下, 最优选实施方案的 D(%)值均不超过 0.2 %。图 11 中的数据清楚地显示出, 公开于此的含有区域 II 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量, 明显优于使用可比较的组分以公知的干混合法所能达到的粗粒分散质量。图 11 中的本发明弹性体组合物的粗粒分散值, 以下式描述:

$D(\%) < 0.3\ \%$ (5)

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(0.3) + 2.8\times[MW_{sol} - (0.35\times10^6)] \times 10^{-6} \quad (6)$$

当 $0.35\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

可以看出，按照本发明对于天然橡胶母料来说，D(%)为 0.30 % 是所有区域 II 中炭黑的粗粒分散质量的临界值，0.35×10^6 是 MW_{sol} 的临界值。也就是说，在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.30 % 或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 的情况下，如上述式(5)所述。当图 11 中的干母料对照物样品的 MW_{sol} 在 0.35×10^6 和 1.1×10^6 之间时，其分散质量更差。而相反的，MW_{sol} 在该区间的本发明样品的分散质量仍保持良好。图 11 中 MW_{sol} 在 0.35×10^6 和 1.1×10^6 之间的优选实施方案，很好地落在优选的粗粒分散极限 0.2 % 以下。可以看出，含有区域 II 炭黑的本发明的弹性体组合物，具有迄今从未达到的粗粒分散质量和 MW_{sol} 之间的平衡。

区域 III 炭黑样品

含图 8 中区域 III 形态性能(即结构和表面积)的炭黑的本发明样品，以及相应的用这些区域 III 炭黑制得的上述对照物样品，在图 12 的半对数坐标图中对其进行了比较。具体地，图 12 显示了含有炭黑 N351 和 Sterling 6740，炭黑掺入量为 30 ~ 70phr，增量油掺入量为 0 ~ 20phr 的本发明样品和相应的对照物样品的粗粒分散值和 MW_{sol} 值。图 12 显示了所有本发明样品的良好的粗粒分散，代表了按照本发明公开内容的弹性体组合物的优选实施方案。有利地，图 12 中所有本发明样品均位于线 121 之下，而所有的对照物样品均具有较差的分散，位于线 121 之上。事实上，图 12 中含有区域 III 炭黑的优选实施方案，甚至在 MW_{sol} 值有利地大于 0.3×10^6，更甚至是在大于 0.7×10^6 的情况下，也均落在 0.1 % 的 D(%)值之下。图 12 中的数据清楚地显示出，公开于此的含有区域 III 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于使用可比较的组分以公知的干混合法所能达到的粗粒分散质量。图 12 中的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 0.1\ \% \quad (7)$$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

$\log(D) < \log(0.1) + 2.0\times[MW_{sol} - (0.30\times10^6)] \times 10^{-6}$ (8)

当 $0.30\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

可以看出，按照本发明对于天然橡胶母料来说，D(%)为 0.1 %是所有区域 III 中炭黑的粗粒分散质量的临界值，0.3×10^6 是 MW_{sol} 的临界值。也就是说，在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.1 %或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 的情况下，如上述式(7)所述。当图 12 中的干母料对照物样品的 MW_{sol} 在 0.30×10^6 和 1.1×10^6 之间时，其分散质量更差。而相反的，MW_{sol} 在该区间的本发明样品的分散质量仍保持良好。图 12 中 MW_{sol} 在 0.30×10^6 和 1.1×10^6 之间的优选实施方案，很好地落在优选的粗粒分散极限 0.2 %以下，并且事实上，均等于或低于 0.1 %的 D(%)值。可以看出，含有区域 III 炭黑的本发明的弹性体组合物，具有迄今从未达到的粗粒分散质量和 MW_{sol} 之间的平衡。

其它样品的比较

如在上述图 8 ~ 12 中那样，本发明样品的作为 MW_{sol} 值函数的粗粒分散值，示意地表示在图 13 ~ 21 的半对数坐标图中。更具体地，所有上述的含有特定炭黑(当这样说明时，它是限制在特定炭黑掺入量范围之内)的本发明样品以及相应的对照物样品，在一个半对数坐标图上表示在图 13 ~ 21 中。(参见上述的图例说明，它们给出了包括在每一图中的本发明样品和对照物样品的参考号。)由此，图 13 显示了上述含有 55phr N330 炭黑的本发明样品和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 13 中的数据清楚地显示出，含有 N330 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 13 中的含有 N330 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$D(\%) < 1\ \%$ (9)

当 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 时；和

$\log(D) < \log(1) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.6\times10^6)] \times 10^{-6}$ (10)

当 $0.6\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 1.0 %的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 的情况下(见上述等式 9)。对于含有 55phr N330 炭黑的对照物样品，其中 MW_{sol} 保持在 0.6×10^6 至 1.1×10^6

之间，其 D(%)值更高，例如未分散面积大于 4 %。

图 14 显示了上述含有 REGAL® 250 炭黑的本发明样品和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 14 中的某些选定的本发明和对照物样品含有油，如上面所给出的。图 14 中的数据清楚地显示出，含有 REGAL® 250 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 14 中的含有 REGAL® 250 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 1\ \% \qquad (9)$$

当 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(1) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.6\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (10)$$

当 $0.6\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 1.0 %或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 的情况下。相反，含有 REGAL® 250 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.6×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值小于 0.2 %。含有 REGAL® 250 炭黑、列于图 14 中的本发明和对照物样品的配料性能及特性，列于下面的表 27 中。可以看出，本发明样品 No.4 具有特别好的抗裂纹增长性，这通过它仅有 0.92cm/百万周的极低裂纹增长速率可以看出。事实上，本发明样品远优于相应的对照物样品。如上所述，据信这主要归因于本发明样品中较好的 MW_{sol} 和炭黑的粗粒分散。

表 27 REGAL 250炭黑掺入量为 55phr的NR配料性能

样品序号	门尼粘度 ML(1+4)@100C	硬度	E100 (磅/平方英寸)	E300 (磅/平方英寸)	拉伸强度 (磅/平方英寸)	E3 (%)
对照物 33	60.63	55.35	181.26	999.82	4090.24	675.0
对照物 34	73.58	57.80	235.14	1293.88	3978.24	595.0
对照物 35	81.49	58.65	243.66	1265.26	4103.41	613.0
对照物 36	84.04	59.95	244.23	1215.87	3960.32	614.0
对照物 37	57.35	56.75	218.70	1259.99	4119.85	502.0
对照物 38	60.10	57.05	216.75	1206.60	4023.65	620.0
对照物 39	68.28	57.25	225.44	1256.23	4134.06	621.0
对照物 40	77.40	59.10	255.15	1330.87	4059.01	597.0
对照物 41	44.40	56.25	216.00	1214.78	4038.68	618.0
对照物 42	47.96	56.50	214.53	1202.93	3944.05	613.0
对照物 43	49.84	57.05	221.26	1229.07	4018.24	611.0
对照物 44	50.10	56.60	210.50	1140.90	4058.33	638.0
对照物 45	36.82	52.90	177.47	982.86	3790.56	533.0
对照物 46	38.23	54.50	198.63	1111.04	3860.56	629.0
对照物 47	35.35	54.60	199.03	1110.00	3871.49	505.0
对照物 48	40.58	55.50	204.52	1139.94	3961.06	632.0
本发明样品4	71.97	57.00	218.18	1230.30	4036.30	611.0

样品序号	回弹率	裂纹增长速率 (cm/百万周)	摩擦损耗 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
对照物 33	64.50	2.00	0.191	0.167	0.091
对照物 34	64.55	1.83	0.182	0.155	0.083
对照物 35	63.75	2.38	0.192	0.150	0.091
对照物 36	63.30	1.42	0.180	0.162	0.091
对照物 37	64.65	3.00	0.168	0.176	0.100
对照物 38	63.45	2.99	0.163	0.184	0.099
对照物 39	63.90	2.17	0.186	0.170	0.092
对照物 40	62.30	1.69	0.182	0.175	0.093
对照物 41	64.20	2.84	0.190	0.189	0.102
对照物 42	64.20	3.24	0.182	0.168	0.103
对照物 43	64.50	3.52	0.177	0.183	0.101
对照物 44	63.90	3.50	0.179	0.185	0.104
对照物 45	63.80	3.86	0.199	0.197	0.104
对照物 46	64.30	3.94	0.191	0.184	0.107
对照物 47	64.35	3.81	0.192		0.106
对照物 48	63.65	3.46	0.180	0.182	0.110
本发明样品A	64:70	0.92	0.190	0.148	0.096

图 15 显示了上述含有 BLACK PEARL® 800 炭黑掺入量为 55phr 的本发明样品和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 15 中的数据清楚地显示出，含有 Black Pearl® 800 炭黑的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 15 中的含有 Black Pearl® 800 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述：

$$D(\%) < 1.5\ \% \qquad (11)$$

当 MW_{sol} 小于 0.65×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(1.5) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.65\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (12)$$

当 $0.65\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 1.0 % 或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.65×10^6 的情况下。相反，含有 Black Pearl® 800 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.65×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值小于 0.2 %。含有 Black Pearl® 800 炭黑、列于图 15 中的本发明和对照物样品的配料性能及特性，列于下面的表 28 中。可以看出，本发明样品 No.8 具有特别好的抗裂纹增长性，这通过它仅有 0.27cm/百万周的极低裂纹增长速率可以看出。事实上，本发明样品远优于相应的对照物样品。如上所述，据信这主要归因于本发明样品中较好的 MW_{sol} 和炭黑的粗粒分散。

表 28 BLACK PEARL 800炭黑掺入量为55 phr的NR 配料的配料性能

样品序号	门尼粘度 ML(1+4)@100C	硬度	E100 (磅/平方英寸)	E300 (磅/平方英寸)	拉伸强度 (磅/平方英寸)	EB (%)
对照物 113	110.5	66.4	345.0	1333.0	3878.0	598
对照物 114	109.0	67.3	367.0	1427.0	4033.0	606
对照物 115	106.4	67.2	363.0	1311.0	3896.0	610
对照物 116	105.7	69.0	322.0	1202.0	3856.0	626
对照物 117	110.6	67.1	316.0	1400.0	4180.0	616
对照物 118	118.9	67.1	310.0	1395.0	3967.0	607
对照物 119	111.9	67.7	309.0	1323.0	4149.0	634
对照物 120	110.6	67.6	373.0	1188.0	4199.0	653
对照物 121	114.7	66.3	287.0	1262.0	4329.0	667
对照物 122	110.6	65.8	288.0	1223.0	4217.0	659
对照物 123	115.0	67.5	280.0	1282.0	4071.0	624
对照物 124	116.5	66.5	309.0	1388.0	4166.0	623
对照物 125	113.4	65.4	281.0	1274.0	3978.0	631
对照物 126	101.4	66.8	280.0	1222.0	4206.0	656
对照物 127	105.5	66.4	262.0	1150.0	4167.0	670
对照物 128	110.7	66.8	292.0	1301.0	4209.0	643
本发明样品8	131.3	62.5	227.0	1291.0	3418.0	532

样品序号	回弹率	裂纹增长速率 (cm/百万周)	摩擦损耗 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
对照物 113	44.7	3.14	0.148	0.281	0.184
对照物 114	45.0	2.72	0.125	0.274	0.185
对照物 115	47.0	2.54	0.163	0.233	0.171
对照物 116	46.6	2.41	0.194	0.244	0.163
对照物 117	40.9	4.56	0.086	0.327	0.214
对照物 118	41.8	2.80	0.112	0.335	0.225
对照物 119	41.7	4.33	0.091	0.321	0.216
对照物 120	42.1	3.89	0.095	0.301	0.207
对照物 121	39.2	3.38	0.075	0.312	0.256
对照物 122	38.7	4.58	0.108	0.344	0.236
对照物 123	40.2	4.79	0.103	0.329	0.232
对照物 124	41.7	3.78	0.102	0.321	0.209
对照物 125	38.9	3.40	0.076	0.352	0.248
对照物 126	38.1	5.57	0.070	0.355	0.241
对照物 127	38.2	4.79	0.073	0.346	0.254
对照物 128	39.4	3.40	0.113	0.357	0.23
本发明样品8	44.8	0.27	0.130	0.297	0.199

图16显示了上述含有N326炭黑掺入量为55phr的本发明样品和对照物样品的分散质量和MW_{sol}。图16中的数据清楚地显示出，含有N326炭黑的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图16中的含有N326炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 1\ \% \qquad (13)$$

当MW_{sol}小于0.7×10^6时；和

$$\log(D) < \log(1) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.7\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (14)$$

当$0.7\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$时。

在任何MW_{sol}值下，没有一个干素炼母料达到1.0 %或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使MW_{sol}小于0.7×10^6的情况下。相反，含有N326炭黑并且MW_{sol}在0.7×10^6之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如D(%)值小于0.2 %。含有N326炭黑、列于图16中的本发明和对照物样品的配料性能及特性，列于下面的表29中。可以看出，本发明样品No.9具有特别好的抗裂纹增长性，这通过它仅有0.77cm/百万周的极低裂纹增长速率可以看出。事实上，本发明样品远优于相应的对照物样品。如上所述，据信这主要归因于本发明样品中较好的MW_{sol}和炭黑的粗粒分散。

表 29 N236炭黑掺入量为 55phr 的NR配料的配料性能

样品序号	门尼粘度 ML(1+4)@100°C	硬度	E100 (磅/平方英寸)	E300 (磅/平方英寸)	拉伸强度 (磅/平方英寸)	EB (%)
对照物 145	64.6	60.5	289	1713	3921	548
对照物 146	88.2	62.4	340	1802	4094	553
对照物 147	91.7	63.3	391	1917	3991	528
对照物 148	96.8	64.3	326	1664	4045	572
对照物 149	62.4	61.5	310	1763	4029	552
对照物 150	67.7	62.6	326	1855	4055	551
对照物 151	76.5	60.6	287	1641	4015	575
对照物 152	79.4	63.6	329	1720	3980	559
对照物 153	57.2	60.1	282	1623	3968	579
对照物 154	57.2	62.8	354	1889	3879	525
对照物 155	57.3	62.2	323	1763	3975	556
对照物 156	60.1	61.9	310	1667	3918	564
对照物 157	45.1	61.2	328	1748	3768	533
对照物 158	50.1	60.6	315	1740	3817	546
对照物 159	53.2	61.3	306	1675	3886	563
对照物 160	50.5	62.6	331	1752	3884	549
本发明样品9	77.8	60.9	277	1563	4167	593

样品序号	回弹率	裂纹增长速率 (cm/百万周)	摩擦损耗 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
对照物 145	57.8	2.84	0.0952	0.225	0.129
对照物 146	58.1	2.52	0.0887	0.217	0.126
对照物 147	57.6	2.03	0.0946	0.205	0.123
对照物 148	56.3	1.63	0.0927	0.221	0.129
对照物 149	57.2	3.39	0.0827	0.234	0.142
对照物 150	56.8	2.77	0.0866	0.234	0.150
对照物 151	55.6	2.61	0.0933	0.241	0.149
对照物 152	54.5	2.79	0.0857	0.249	0.155
对照物 153	55.4	3.12	0.0911	0.258	0.170
对照物 154	56.0	3.35	0.0858	0.241	0.147
对照物 155	55.4	3.63	0.0811	0.254	0.152
对照物 156	54.9	3.55	0.0906	0.261	0.153
对照物 157	55.5	3.02	0.0931	0.254	0.149
对照物 158	55.4	3.81	0.0914	0.249	0.150
对照物 159	54.9	3.23	0.0933	0.240	0.158
对照物 160	55.2	3.19	0.0942	0.246	0.163
本发明样品9	58.4	0.77	0.0939	0.225	0.136

图 17 显示了上述含有 REGAL(商标)660 炭黑的本发明样品和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 17 中的某些选定的本发明和对照物样品含有油，如上面所给出的。图 17 中的数据清楚地显示出，含有 REGAL® 660 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 17 中的含有 REARL® 250 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 1\ \% \qquad (15)$$

当 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(1) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.6\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (16)$$

当 $0.6\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 1.0 % 或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.6×10^6 的情况下。相反，含有 Regal® 660 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.6×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值小于 0.2 %。含有 Regal® 660 炭黑、列于图 17 中的本发明样品 No.10 和对照物样品的配料性能及特性，列于下面的表 30 中。可以看出，本发明样品 No.10 具有特别好的抗裂纹增长性，这通过它仅有 0.69cm/百万周的极低裂纹增长速率可以看出。事实上，本发明样品远优于相应的对照物样品。如上所述，据信这主要归因于本发明样品中较好的 MW_{sol} 和炭黑的粗粒分散。

表 30 REARL 660 炭黑掺入量为 55 phr 的NR 配料的配料性能

样品序号	门尼粘度 ML(1+4)@100°C	硬度	E100 (磅/平方英寸)	E300 (磅/平方英寸)	拉伸强度 (磅/平方英寸)	EB (%)
对照物 177		61.0	213	942		702
对照物 178	87.6	63.2	232	943	4002	694
对照物 179	87.1	64.9	285	1134	4016	644
对照物 180	85.6	64.0	271	1198	4058	618
对照物 181	80.1	61.0	206	945	4098	661
对照物 182	93.4	59.0	192	835	3924	733
对照物 183	89.0	61.0	215	920	4134	698
对照物 184	83.4	62.4	223	996	4236	694
对照物 185	70.1	60.0	178	794	3768	717
对照物 186	69.8	60.3	196	920	4051	666
对照物 187	76.7	63.5	166	866	4157	720
对照物 188	72.1	62.0	191	883	4182	704
对照物 189	54.3	61.2	222	1079	4240	674
对照物 190	55.7	61.1	193	942	4125	692
对照物 191		65.0				
对照物 192	61.1	60.4	191	902	4189	710
本发明样品10	88.1	62.9	249	1202	4292	634

样品序号	回弹率	裂纹增长速率 (cm/百万周)	摩擦损耗 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
对照物 177	54.6				0.131
对照物 178	55.6	2.34	0.1649	0.194	0.129
对照物 179	53.7	2.78	0.1620	0.200	0.140
对照物 180	52.9	2.98	0.1385	0.220	0.153
对照物 181	51.0	3.41	0.1189	0.267	0.185
对照物 182	49.9	3.11	0.1076	0.270	0.194
对照物 183	50.1	3.15	0.1086	0.264	0.192
对照物 184	48.0	3.11	0.1085	0.284	0.208
对照物 185	47.5	4.59	0.0937	0.306	0.209
对照物 186	48.5	4.06	0.1008	0.295	0.211
对照物 187	47.7	3.53	0.1041	0.297	0.198
对照物 188	47.8	3.79	0.0985	0.285	0.207
对照物 189	47.5	3.71	0.0957	0.306	0.203
对照物 190	46.8	4.14	0.0962	0.300	0.200
对照物 191	47.4				0.226
对照物 192	46.5	4.78	0.0897	0.301	0.226
本发明样品10	48.2	0.69	0.0942	0.271	0.178

图18显示了上述含有N234炭黑的本发明样品和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 18 中的某些选定的本发明和对照物样品含有油，如上面所给出的。图 18 中的数据清楚地显示出，含有 N234 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 18 中的含有 N234 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 0.3\ \% \qquad (17)$$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(0.3) + 2.8\times[MW_{sol} - (0.35\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (18)$$

当 $0.35\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.3 % 或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 的情况下。相反，含有 N234 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.35×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值不超过 0.3 % 或甚至是 0.2 %。含有 N234 炭黑、列于图 18 中的本发明样品 No.14 和对照物样品的配料性能及特性，列于下面的表 31 中。可以看出，本发明样品 No.14 具有特别好的抗裂纹增长性，这通过它仅有 2.08cm/百万周的极低裂纹增长速率可以看出。

表 31 N234 炭黑掺入量为 55 phr 的NR配料的配料性能

样品序号	门尼粘度 ML(1+4)@100°C	硬度	E100 (磅/平方英寸)	E300 (磅/平方英寸)	拉伸强度 (磅/平方英寸)	EB (%)
对照物 273	94.5	68.0	386	2077	3718	511
对照物 274	121.6	69.6	464	2299	3925	501
对照物 275	121.4	72.5	564	2545	3994	472
对照物 276	132.2	71.9	511	2259	3964	520
对照物 277	79.6	68.5	468	2453	3857	469
对照物 278	96.3	70.0	531	2499	3874	469
对照物 279	108.6	69.0	406	2131	3863	532
对照物 280	120.3	71.5	476	2273	3852	502
对照物 281	76.4	69.7	556	2723	4027	451
对照物 282	89.8	69.8	553	2574	3896	465
对照物 283	93.6	69.6	506	2416	3867	475
对照物 284	106.7	71.8	526	2384	3788	484
对照物 285	73.3	69.3	529	2586	3831	444
对照物 286	79.2	69.5	531	2574	3856	456
对照物 287	77.8	70.7	544	2486	3834	461
对照物 288	82.8	71.2	485	2295	3799	499
本发明样品14	82.6	71.5	500	2440	3883	531

样品序号	回弹率	裂纹增长速率 (cm/百万周)	摩擦损耗 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
对照物 273	45.9	2.14	0.0563	0.285	0.183
对照物 274	47.2	1.84	0.0583	0.274	0.173
对照物 275	46.1	1.70	0.0538	0.284	0.172
对照物 276	46.9	1.21	0.0620	0.270	0.173
对照物 277	47.1	2.22	0.0628	0.305	0.173
对照物 278	45.8	2.40	0.0634	0.299	0.196
对照物 279	45.4	2.00	0.0680	0.306	0.198
对照物 280	44.2	1.81	0.0646	0.298	0.198
对照物 281	46.3	3.10	0.0598	0.293	0.174
对照物 282	46.5	2.33	0.0537	0.307	0.182
对照物 283	46.4	2.41	0.0594	0.309	0.186
对照物 284	44.2	1.99	0.0579	0.304	0.190
对照物 285	47.0	2.99	0.0554	0.295	0.178
对照物 286	45.6	2.85	0.0551	0.294	0.172
对照物 287	45.4	2.93	0.0569	0.305	0.187
对照物 288	44.0	2.39	0.0647	0.316	0.198
本发明样品14	45.1	2.08	0.0698	0.310	0.198

图 19 显示了上述含有 N110 炭黑掺入量为 55phr 的本发明样品和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 19 中的数据清楚地显示出，含有 N110 炭黑的、MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 19 中的含有 N110 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 0.5\ \% \qquad (19)$$

当 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(0.5) + 2.5\times[MW_{sol} - (0.6\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (20)$$

当 $0.35\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.5 % 的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 的情况下。相反，含有 N110 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.35×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值小于 0.2 %。

图 20 显示了上述含有 N351 炭黑掺入量为 33phr 的本发明样品 22 和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 20 中的数据清楚地显示出，含有 N351 炭黑的、 MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 20 中的含有 N351 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 0.3\ \% \qquad (21)$$

当 MW_{sol} 小于 0.55×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(0.3) + 2.0\times[MW_{sol} - (0.55\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (22)$$

当 $0.55\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 1.0 % 的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.35×10^6 的情况下。相反，含有 N351 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.35×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值小于 0.2 %。

图 21 显示了上述含有 STERLING® 6740 炭黑掺入量为 55phr 的本发明样品 No.23 和对照物样品的分散质量和 MW_{sol}。图 21 中的数据清楚地显示出，含有 STERLING® 6740 炭黑的、 MW_{sol} 值在很大范围内的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于对照物样品的粗粒分散质量。图 21 中的含有 STERLING® 6740 炭黑的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描

述:

$$D(\%) < 0.1\ \% \qquad (23)$$

当 MW_{sol} 小于 0.3×10^6 时; 和

$$\log(D) < \log(0.1) + 2.0\times[MW_{sol} - (0.3\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (24)$$

当 $0.3\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.1 %或甚至 0.2 %的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.3×10^6 的情况下。相反，含有 STERLING® 6740 炭黑并且 MW_{sol} 在 0.3×10^6 之上的本发明的弹性体组合物，具有良好的粗粒分散，例如 D(%)值小于 0.2 %，甚至小于 0.1 %。含有 STERLING® 6740 炭黑、列于图 21 中的本发明样品 No.23 和对照物样品的配料性能及特性，列于下面的表 32 中。可以看出，本发明样品 No.23 具有特别好的抗裂纹增长性，这通过它仅有 0.91cm/百万周的极低裂纹增长速率可以看出。事实上，本发明样品远优于相应的对照物样品。如上所述，据信这主要归因于本发明样品中较好的 MW_{sol} 和炭黑的粗粒分散。

表 32 STERLING 6740 炭黑掺入量为 55 phr 的NR配料的配料性能

样品序号	门尼粘度 ML(1+4)@100°C	硬度	E100 (磅/平方英寸)	E300 (磅/平方英寸)	拉伸强度 (磅/平方英寸)	EB (%)
对照物 412	75.50	65.1	467.0	2308.0	3519	451
对照物 413	85.70	65.7	469.0	2314.0	3655	479
对照物 414	92.70	67.7	462.0	2243.0	3613	472
对照物 415	99.60	66.9	492.0	2260.0	3572	477
对照物 416	74.50	65.8	521.0	2468.0	3584	445
对照物 417	78.20	67.1	502.0	2372.0	3445	436
对照物 418	82.00	66.0	534.0	2418.0	3604	453
对照物 419	86.10	67.8	540.0	2330.0	3620	475
对照物 420	66.70	66.0	515.0	2382.0	3468	444
对照物 421	76.30	67.8	488.0	2310.0	3375	440
对照物 422	78.30	65.8	548.6	2440.0	3549	442
对照物 423	82.10	66.5	487.0	2219.0	3452	466
对照物 424	64.80	66.5	541.0	2448.0	3397	425
对照物 425	67.50	66.5	524.0	2374.0	3474	445
对照物 426	70.30	66.9	546.0	2351.0	3428	446
对照物 427	71.00	68.1	554.0	2340.0	3322	435
本发明样品23	110.50	64.8	453.6	2241.0	3324	443

样品序号	回弹率	裂纹增长速率 (cm/百万周)	摩擦损耗 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
对照物 412	59.8	5.04	0.127	0.202	0.107
对照物 413	60.0	3.63	0.128	0.203	0.108
对照物 414	59.3	3.96	0.126	0.208	0.114
对照物 415	58.8	4.56	0.12	0.217	0.118
对照物 416	60.3	5.67	0.117	0.188	0.094
对照物 417	60.0	4.67	0.112	0.202	0.104
对照物 418	59.3	4.23	0.125	0.204	0.105
对照物 419	57.5	3.22	0.122	0.218	0.117
对照物 420	60.0	4.23	0.131	0.204	0.099
对照物 421	58.8	3.84	0.127	0.206	0.105
对照物 422	59.8	3.98	0.126	0.210	0.106
对照物 423	56.8	3.85	0.12	0.213	0.117
对照物 424	58.3	4.54	0.131	0.200	0.104
对照物 425	58.8	3.65	0.129	0.207	0.100
对照物 426	58.0	3.07	0.134	0.211	0.110
对照物 427	56.9	3.25	0.126	0.217	0.115
本发明样品23	57.3	0.91	0.1642	0.204	0.124

其它实施例：固化样品

将上述的一些母料样品进行固化和测试，这里既包括选定的本发明样品，又包括相应的对照物样品。具体地，用表 9 中的配方，将样品按照上述表 8 中的步骤 II 进行混合以制备最终的配料。然后在每一情形下，用标准的工艺在约 150 ℃下在模具中对最终配料进行固化，直至达到基本上完全固化。按照前述的测试工艺，即使用根据 ASTM D3629-94 的旋转挠曲机，分别测定它们的裂纹增长速率，来测定固化样品的性能特性。用于测定裂纹增长的旋转型挠曲机是商品可得并且是公知的。关于它的描述，例如参见 Proceedings of the International Rubber Conference, 1995(Kobe, Japan), Paper No.27A-6(p.472-475)。 100 ℃及 45°挠曲角下对配料进行测试。通常为本领域技术人员所接受的是，在这种配料中的裂纹增长速率受天然橡胶的分子量和炭黑分散质量，即配料的 MW_{sol} 和 D(%)值的影响。较低的裂纹增长速率是与较高的 MW_{sol} 和较低的 D(%)很好地相关联的。本发明样品 9、10 和 16 等的裂纹增长速率和其它信息列于下述表 33 中。相应对照物样品的测试结果列于下述表 34 中，它们是以所选择的炭黑来分组的。对于本发明样品 24 ~ 32 和相应的对照物样品，还测定了其 Tan δ_{max}@ 60 ℃。本发明样品的 Tan δ_{max}@ 60 ℃值列于下述表 35 中。相应对照物样品的测定结果列于下述表 36 中。

表 36 中的对照物样品 444 ~ 450，是按照上述使用 RSS1 天然橡胶的对照物样品 M2D1 的方法制备的。所有的均使用炭黑 N234，其掺入量(phr)列于表 36 中，一同掺入的还有 5phr 增量油。

表 33 本发明样品的裂纹增长速率

本发明样品序号	炭黑/掺入量/油	Mw_{sol} (K)	裂纹增长速率(cm/百万周)
9	N326/55/0	666	0.77
10	R660/55/0	678	0.69
16	N234/55/0	500	0.88

表 34 对照物样品的裂纹增长速率

编号	N234/55phr/0			编号	N326/55phr/0		
	RSS1				RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	裂纹增长速率 (cm/百万周)		样品序号	Mw_{sol} (K)	裂纹增长速率 (cm/百万周)
M1D1	273	585	2.14	M1D1	145	550	2.84
M1D2	274	669	1.84	M1D2	146	636	2.52
M1D3	275	759	1.70	M1D3	147	650	2.03
M1D4	276	896	1.21	M1D4	148	724	1.63
M2D1	277	580	2.22	M2D1	149	517	3.39
M2D2	278	602	2.40	M2D2	150	572	2.77
M2D3	279	631	2.00	M2D3	151	613	2.61
M2D4	280	667	1.81	M2D4	152	696	2.79
M3D1	281	457	3.10	M3D1	153	489	3.12
M3D2	282	476	2.33	M3D2	154	521	3.35
M3D3	283	493	2.41	M3D3	155	504	3.63
M3D4	384	495	1.99	M3D4	156	538	3.55
M4D1	285	372	2.99	M4D1	157	415	3.02
M4D2	286	382	2.85	M4D2	158	447	3.81
M4D3	287	381	2.93	M4D3	159	466	3.23
M4D4	288	403	2.39	M4D4	160	469	3.19
编号	Regal 660/55phr/0			编号	Regal 660/55phr/0		
	RSS1				RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	裂纹增长速率 (cm/百万周)		样品序号	Mw_{sol} (K)	裂纹增长速率 (cm/百万周)
M1D1	177	674		M3D1	185	473	4.59
M1D2	178	792	2.34	M3D2	186	506	4.06
M1D3	179	891	2.78	M3D3	187	562	3.53
M1D4	180	676	2.98	M3D4	188	559	3.79
M2D1	181	598	3.41	M4D1	189	401	3.71
M2D2	182	602	3.11	M4D2	190	426	4.14
M2D3	183	697	3.15	M4D3	191	466	
M2D4	184	659	3.11	M4D4	192	449	4.78

表 35 本发明样品在60℃下的 Tan δ

本发明样品序号	N234 掺入量/油(phr)	MW_{max} (K)	最大Tan δ @ 60°C
24	48/5	569	0.169
25	53/5	485	0.176
26	58/5	447	0.191
27	63/5	403	0.219
28	68/5	378	0.227
29	49/5	618	0.159
30	54/5	482	0.171
31	63/5	390	0.228
32	65/5	325	0.224

表 36 对照物样品在60℃下的 Tan δ

样品序号	MW (K)	D (%)	N234 掺入量/油 (phr)	最大Tan D (@60 C)
444	428	0.25	37/5	0.154
445	409	0.37	42/5	0.170
446	379	0.42	46/5	0.179
447	361	0.58	51/5	0.195
448	366	0.27	53/5	0.212
449	290	0.39	58/5	0.215
450	296	0.64	63/5	0.245

从表 33 和 34 的对比中可以看出，与对照物样品相比，有利地，本发明样品获得了较低的裂纹增长速率。较低的裂纹增长速率即对应着许多应用场合的良好的耐久性和相关特性，包括轮胎应用等。此外，由表 35 和 36 的比较中还可看出，本发明的样品获得了较好的 Tan δ_{max} 值，也就是其值比对照物样品的低。因此，对于许多产品应用场合，本发明样品获得了改进的性能，例如包括需要相应于低滚动阻力的低滞后的轮胎应用等。

通过图 22 中示意表示的含有 N234 炭黑的本发明样品 16 及相应的对照物样品 273 ~ 288 的测试结果，例证了本发明弹性体组合物的具有优势的性能特性。具体地，图 22 清楚地显示了对照物样品的 MW_{sol} 和裂纹增长速率之间的关系，以及本发明弹性体组合物的良好粗粒分散的有利影响。应当说明的是，图 22 ~ 24 和表 33 ~ 36 中的 MW_{sol} 值是固化前母料材料的。固化材料的分子量应当理解为是很好地与未固化母料的 MW_{sol} 值相关联的。如图所示 MW_{sol} 值在约 0.25×10^6 ~ 0.6×10^6 范围时，对照物样品的裂纹增长速率与 MW_{sol} 呈很好的直线关系。相反，本发明样品 16 在 MW_{sol} 为 0.5×10^6 时，具有明显优于(即较低)任何一个相应对照物样品的裂纹增长速率，这是缘于本发明样品较好的粗粒分散 D(%)。这由类似的显示于图 23 中的情况得到了进一步的证实，其中如图所示，含有 N326 炭黑的本发明样品 9 的裂纹增长速率明显低于任何一个相应对照物样品 145 ~ 160 的，并且很好地位于关联线之下。同样地在图 24 中，本发明样品 10 的良好粗粒分散再一次导致了较低的裂纹增长速率值，该值远位于由相应对照物样品 177 ~ 192 建立的裂纹增长速率和 MW_{sol} 之间的关联线之下。图 25 中，由 60 ℃下的最大 Tan δ 值示意地显示出，本发明样品 24 ~ 28 和 29 ~ 32 优于，即低于相应对照物样品 444 ~ 450 。

上述本发明弹性体组合物的优良的裂纹增长结果，不仅显示了良好的疲劳性能，而且显示了良好的断裂性能，如良好的抗撕裂和抗切割性。上述本发明弹性体组合物的优良的滞后结果，对于车辆轮胎应用来说不仅显示了优良的低滚动阻力(和相应于高燃料经济性)，而且在相关性能上也显示了有益的改进，如较低的生热性。这些优良性能中的一个或多个，如抗疲劳和断裂性，低滞后，低生热性等，使得本发明的弹性体组合物可很好地适用于商业应用，如轮胎应用和工业橡胶制品。在轮胎应用方面，本发明的各种优选实施方案特别适用于：轮胎胎面，特别是载重汽车的子午线和斜交轮胎的胎

面，越野(OTR)轮胎，飞机轮胎等；胎面基部；钢丝表面薄层；胎侧；翻新轮胎的缓冲胶；以及类似的轮胎应用。由本发明各种优选实施方案所获得的优良性能，可以提供改进的轮胎耐久性，胎面寿命和胎体寿命，机动车辆的更好的燃料经济性和其它优点。在工业橡胶制品方面，本发明的各种优选实施方案特别适用于：发动机防振垫，防水垫，桥梁轴承，地震隔离体，坦克履带或胎面，矿用运输带和类似制品应用。由本发明各种优选实施方案所获得的优良性能，可以提供改进的疲劳寿命，耐久性和这些制品应用的其它优点。

图 26 ~ 29 示意地说明了炭黑形态，结构(DBPA)和表面积(CTAB)，大体上对应于图 8 。图 26 中的炭黑形态区域 261 包括现在商业上用于 OTR 轮胎胎面的炭黑。箭头 262 指示这样的方向，即区域 261 可按照本发明被有利地扩展。如抗切割性、抗裂纹增长性和抗撕裂性等性能，应当理解为大体上按趋势箭头 262 的方向改进，然而在过去，由于使用这些高表面积、低结构的炭黑所导致的较低的天然橡胶分子量和/或较差的粗粒分散，却使这些和其它性能降低。由于其良好的粗粒分散和 MW_{sol}，本发明的弹性体组合物可以按照趋势箭头 262 所指示的使用这些低结构高表面积的炭黑，获得明显改进的 OTR 胎面材料。

类似地，图 27 中的炭黑形态区域 271 包括现在商业上用于载重卡车和客车(T/B)轮胎胎面的炭黑。箭头 272 指示这样的方向，即区域 271 可按照本发明被有利地扩展。如耐磨性等性能，应当理解为大体上按趋势箭头 272 的方向改进，然而在过去，由于使用这些高表面积的炭黑所导致的较低的天然橡胶分子量和/或较差的粗粒分散，却使这些和其它性能降低。由于其良好的粗粒分散和 MW_{sol}，本发明的弹性体组合物可以按照趋势箭头 272 所指示的使用这些高表面积的炭黑，获得改进的 T/B 胎面材料。

类似地，图 28 中的炭黑形态区域 281 和 283 分别表示现在商业上用于胎面基部和轿车(PC)轮胎胎面的炭黑。趋势箭头 282 和 284 分别指示这样的方向，即区域 281 和 283 可按照本发明被有利地扩展。如生热性(HBU)和滚动阻力等性能，对于胎面基部应当理解为大体上按趋势箭头 282 的方向改进，然而在过去，由于使用这些高表面积低结构的炭黑所导致的较低的天然橡胶分子量和/或较差的粗粒分散，却使这些和其它性能降低。类似地，如滚动阻力等性能，对于 PC 胎面应当理解为大体上按趋势箭头 284 的方向改进，

然而在过去，由于使用这些高表面积低结构的炭黑所导致的较低的天然橡胶分子量和/或较差的粗粒分散，却使这些和其它性能降低。由于其良好的粗粒分散和任选地在这些弹性体组合物中可保持较高的分子量，本发明的弹性体组合物可以分别按照趋势箭头 282 和 284 所指示的使用这些高表面积低结构的炭黑，获得改进的胎面基部和 PC 胎面。

类似地，图 29 中的炭黑形态区域 291 、 293 和 294 分别表示现在商业上用于胎侧、胶芯和钢丝带轮胎应用的炭黑。趋势箭头 292 和 295 分别指示这样的方向，即区域 291 和 294 可按照本发明被有利地扩展。如生热性(HBU)和疲劳寿命等性能，对于胎侧应当理解为大体上按趋势箭头 292 的方向改进，然而在过去，由于使用这些低结构的炭黑所导致的较低的天然橡胶分子量和/或较差的粗粒分散，却使这些和其它性能降低。类似地，如生热性、加工和钢丝粘合等性能，对于钢丝带弹性体材料应当理解为大体上按趋势箭头 295 的方向改进，然而在过去，由于使用这些高表面积低结构的炭黑所导致的较低的天然橡胶分子量和/或较差的粗粒分散，却使这些和其它性能降低。由于其良好的粗粒分散和任选地在这些弹性体组合物中可保持较高的分子量，本发明的弹性体组合物可以分别按照箭头 292 和 295 所指示的使用这些高表面积和/或低结构的炭黑，获得改进的胎侧和钢丝带橡胶材料。

其它实施例：含其它填料的优选实施方案和对照样品

制备了按照本发明某些优选实施方案的弹性体组合物的其它样品，以及相应的对照物样品。这些中的第一组使用了上述称为二氧化硅处理的炭黑类型的多相附聚体填料。

具体地，本发明样品 33 ~ 34 使用了由 Cabot Corporation (Billerica, Massachusetts) 商品可得的 ECOBLACK® 二氧化硅处理的炭黑。这种 ECOBLACK® 填料所具有的形态性能是，它们的结构和表面积类似于炭黑 N234 的。样品 33 使用了 45phr ECOBLACK® 填料并且无增量油。样品 34 使用了 68phr ECOBLACK® 填料并且无增量油。对于含有天然橡胶和炭黑与二氧化硅混合物的本发明的弹性体组合物，对于各种制品应用的典型填料和增量油用量列于表 37 中。应当理解的是，表 37 中所示的组合物中二氧化硅填料的使用，典型地，将替代类似量的炭黑填料。

表 37 轮胎应用中的典型 NR 配方

应用	炭黑类型	炭黑掺入量	油掺入量	二氧化硅掺入量
卡车/客车胎面	N110,N116,N121,N134,N220,N299	40 - 60 phr	0 -20 phr	0 - 10 phr
OTR 胎面	N110,N116,N220,N231	45 - 65 phr	5 - 10 phr	5 - 20 phr
钢丝带	N326	60 - 75 phr	0 -5 phr	0 - 20 phr
卡车/客车胎面基	N330,N550	40 - 60 phr	0 - 20 phr	
胎体层	N326,N330,N550	40 - 60 phr	5 - 30 phr	
胎侧	N330,N361,N550	30 - 60 phr	5 - 30 phr	
胶芯	N326,N330,N351	50 - 90 phr	0 - 20 phr	
LRR PC 胎面	N234,N299,N339,N343,N347,N361	40- 60 phr	0 - 30phr	

第二组样品使用了二氧化硅和炭黑的混合物。在本发明使用炭黑和二氧化硅填料混合物的实施方案中，通常优选的是其用量的重量比至少为约 60：40。也就是说，为实现弹性体的良好凝聚以及减小和消除填料在母料中的再附聚，优选地，炭黑应为填料的至少约 60 重量%。特别地，在表 40 所示的样品 35 ~ 38 中，炭黑是与由 PPG Industries(Pittsbergh, Pennsylvania, USA) 商品获得的粒状 SiO_2 填料 HiSil®一起使用，该填料的表面积 BBT 为 150m^2/g，表面积 DBPA 为 190mils/100g， pH 值为 7，主要部分的粒径为 19 纳米。

所有的本发明样品，即其它的本发明样品 33 ~ 38，是按照上述的本发明样品 1 ~ 23 所使用的方法和设备制备的。每一本发明样品 33 ~ 38 的有关方法和设备的细节，列于下面的表 38 中。在样品 33 ~ 38 中所使用的田间胶乳或浓缩物，根据具体情况，与上述参考表 24 的相同。应当理解的是，表 38 中的数据平行于上述表 25 中的本发明样品 1 ~ 32 的数据。表 38 中所列的炭黑填料“ CRX2000 ”，为上述的 ECOBLACK® 二氧化硅处理的炭黑。

表 38 本发明样品的制备细节

本发明样品序号	Cabot 弹性体组合物					浆料喷嘴管尖		炭黑浆料炭黑浓度(% 重量)
	胶乳类型	炭黑		HiSil 233 Loading (phr)	油掺入量(phr)	直径(英寸)	段长度(英寸)	
		类型	掺入量(phr)					
33	田间胶乳	CRX2000	46	0	0	0.020	0.5	14.5
34	田间胶乳	CRX2000	58	0	0	0.020	0.5	14.5
35	田间胶乳	N220	43	10	5	0.025	0.5	13.9
36	田间胶乳	N234	41	9	0	0.020	0.5	13.5
37	田间胶乳	N234	31	20	0	0.020	0.5	14.0
38	胶乳浓缩物	STERLING 6740	29	20	0	0.020	0.5	15.5

本发明样品序号	凝聚区							
	第一部分		第二部分		第三部分		第四部分	
	直径(英寸)	长度(英寸)	直径(英寸)	长度(英寸)	直径(英寸)	长度(英寸)	直径(英寸)	长度(英寸)
33	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
34	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
35	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
36	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
37	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2
38	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	0.53	3.2

本发明样品序号	混合区						MicroFluidizer	
	浆料流率 (lb/min)	浆料速率 (ft/sec)	抗氧剂		胶乳流率 (lbs/min)	胶乳速率 (英尺/秒)	入口压力 (磅/平方英寸)	出口压力 (磅/平方英寸)
			TNPP (phr)	Santoflex(phr)				
33	6.2	710	0.3	0.4	田间	7.4	10.7	17000
34	6.2	710	0.3	0.4	田间	5.8	8.3	17000
35	5.2	380	0.3	0.4	田间	4.9	7.1	14500
36	5.0	576	0.3	0.4	田间	4.3	6.2	10000
37	4.8	550	0.3	0.4	田间	4.1	5.9	9500
38	5.1	580	0.3	0.4	浓缩物	2.2	3.2	9000

本发明样品序号	浆料喷嘴管尖压力 (磅/平方英寸)	脱水		Drying and Cooling		混合物类型	生产速率 (lb/hr)	本发明样品序号
		起始碎粒水分 (%)	最终碎粒水分 (%)	产物温度 (°F)	产物水分(%)			
33	-	77.5	>8.0	435	0.2	T-部件(block)	66	33
34	-	78.0	1.6	470	0.3	T-部件(block)	52	34
35	1650	77.9	>4.0	360	0.4	T-部件(block)	54	35
36	3000	79.2	1.0	475	0 5	T-部件(block)	39	36
37	2930	78.9	12.3	435	0.4	T-部件(block)	34	37
38	2600	69.7	4.2	455	0.2	T-部件(block)	48	38

按照上述关于对照物样品 1 ~ 450 的方法和设备制备对照物样品 451 ~ 498。母料 451 ~ 466 的加工编号(见上述表 13)、填料掺入量、橡胶、 MW_{sol} 和粗粒分散，列于下述的表 39 中。本发明样品 33 ~ 38(为方便参考连同填料和油掺入量)的加工编号、填料掺入量、橡胶、 MW_{sol} 和粗粒分散值列于表 40 中。从表 39 中可以看出，在组成上对照物样品 451 ~ 466 对应于本发明样品 33 和 34。类似地，对照物样品 467 ~ 498 对应于本发明样品 35 ~ 38。

表 39

编号	CRX 2000/44/0			CRX 2000/58/0		
	RSS1			RSS1		
	样品编号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品编号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M2		909			909	
M3		590			590	
M2D1	*451*	461	3.48	*459*	333	8.61
M2D2	*452*	474	3.68	*460*	392	5.71
M2D3	*453*	489	7.17	*461*	388	9.48
M2D4	*454*	515	6.28	*462*	394	8.05
M3D1	455	393	2.89	*463*	280	2.23
M3D2	*456*	422	2.87	*464*	298	2.13
M3D3	*457*	435	4.15	*465*	350	4.05
M3D4	*458*	449	3.23	*466*	379	7.22

表 40 本发明样品的溶胶部分分子量和未分散面积

本发明样品序号	炭黑/掺入量	Mw_{sol} (K)	D (%)
33	CRX 2000/44/0	380	0.18
34	CRX 2000/58/0	448	0.10
35	N220/Hilsil 233/43/10/5	500	0.14
36	N234/Hilsil 233/40/10/0	490	0.36
37	N234/Hilsil 233/30/20/0	399	0.23
38	STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0	354	0.39

表 41

编号	N220/Hilsil 233/43/10/5			N234/Hilsil 233/40/10/0		
	RSS1			RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M2		803			909	
M3		601			590	
M2D1	467	493	1.51	475	443	8.74
M2D2	468	537	2.61	476	517	10.9
M2D3	469	523	2.82	477	569	12.5
M2D4	470	615	2.95	478	592	8.25
M3D1	471	417	0.95	479	358	6.65
M3D2	472	438	1.40	480	420	13.8
M3D3	473	433	2.15	481	516	13.9
M3D4	474	485	2.22	482	447	7.25
编号	N234/Hilsil 233/30/20/0			STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0		
	RSS1			RSS1		
	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)	样品序号	Mw_{sol} (K)	D (%)
M2		909			909	
M3		590			590	
M2D1	483	394	4.37	491	430	3.77
M2D2	484	507	5.66	492	488	4.39
M2D3	485	526	4.7	493	517	5.37
M2D4	486	568	5.94	494	563	4.66
M3D1	487	377	8.39	495	375	3.5
M3D2	488	363	4.49	496	380	2.73
M3D3	489	376	5.07	497	419	2.72
M3D4	490	432	5.26	498	448	3.29

通过表 39 ~ 41 中的粗粒分散质量和 MW_{sol} 值的对比，说明了炭黑在本发明样品 33 ~ 38 的母料中的良好分散。本发明样品 33 ~ 34 是由 ECOBLACK® 二氧化硅处理的炭黑制备的，在图 30 的半对数坐标图中将其与相应的对照物样品进行比较。图 30 中可以看出本发明样品的良好的炭黑分散，代表了按照本发明公开内容的弹性体组合物的优选实施方案。有利地，图 30 中本发明样品位于线 301 之下，而所有的对照物样品均具有较差的分散，位于线 301 之上。事实上，甚至在 MW_{sol} 值有利地大于 0.4×10^6 的情况下，图 30 中优选实施方案的 D(%)值也均低于 0.2 %。图 30 中的数据清楚地显示出，公开于此的含有二氧化硅处理的炭黑的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于使用可比较的组分以公知的干混合法所能达到的粗粒分散质量。图 30 中的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述：

$$D(\%) < 1.0\ \% \qquad (25)$$

当 MW_{sol} 小于 0.4×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(1.0) + 2.0\times[MW_{sol} - (0.4\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (26)$$

当 $0.4\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

可以看出，D(%)为测定的缺陷大于 10 微米的未分散面积的百分数，并且对于按照本发明的这些优选实施方案的母料来说，1 %是粗粒分散质量的临界值。也就是说，在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 1.0 %或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.4×10^6 的情况下。图 30 中的优选实施方案均很好地落在该临界值之下。可以看出，含有二氧化硅处理的炭黑的本发明弹性体组合物，具有迄今从未达到的粗粒分散质量和 MW_{sol} 之间的平衡。

在图 31 的半对数坐标图中，将含有炭黑和二氧化硅填料混合物的本发明样品 35 ~ 38 与相应的对照物样品进行了比较。具体地，图 31 显示了本发明样品 35 ~ 38 和相应对照物样品 467 ~ 498 的粗粒分散值和 MW_{sol} 值。图 31 中可以看出本发明样品的良好的炭黑分散，代表了按照本发明公开内容的弹性体组合物的优选实施方案。有利地，图 31 中本发明样品位于线 311 之下，而所有的对照物样品均具有较差的分散，位于线 311 之上。事实上，图 31 中所有优选实施方案的 D(%)值低于 0.4 %。图 31 中的数据清楚地显示出，公开于此的在一定 MW_{sol} 值范围内含有二氧化硅/炭黑混合物的新型弹性体组合物的粗粒分散质量，明显优于使用可比较的组分以公知的干混合法所

能达到的粗粒分散质量。图 31 中的本发明弹性体组合物的粗粒分散值，以下式描述:

$$D(\%) < 0.8\ \% \qquad (27)$$

当 MW_{sol} 小于 0.5×10^6 时；和

$$\log(D) < \log(0.8) + 2.2\times[MW_{sol} - (0.5\times10^6)] \times 10^{-6} \qquad (28)$$

当 $0.5\times10^6 < MW_{sol} < 1.1\times10^6$ 时。

可以看出，D(%)为测定的缺陷大于 10 微米的未分散面积的百分数，并且对于按照本发明的这些优选实施方案的母料来说，0.8 %是粗粒分散质量的临界值。也就是说，在任何 MW_{sol} 值下，没有一个干素炼母料达到 0.8 %或更好的粗粒分散质量，即使是在足够的混合后使 MW_{sol} 小于 0.4×10^6 的情况下。图 31 中的优选实施方案均很好地落在 0.8 %、甚至是 0.4 %的粗粒分散值临界值之下。可以看出，含有二氧化硅/炭黑混合物的本发明弹性体组合物，具有迄今从未达到的粗粒分散质量和 MW_{sol} 之间的平衡。

鉴于前述的公开内容，在不背离本发明真实范围和精神的前体下可以作出各种增加和改进等，这对于本领域技术人员来说是很清楚的。所有这些增加和改进均应覆盖于下述的权利要求的范围内。

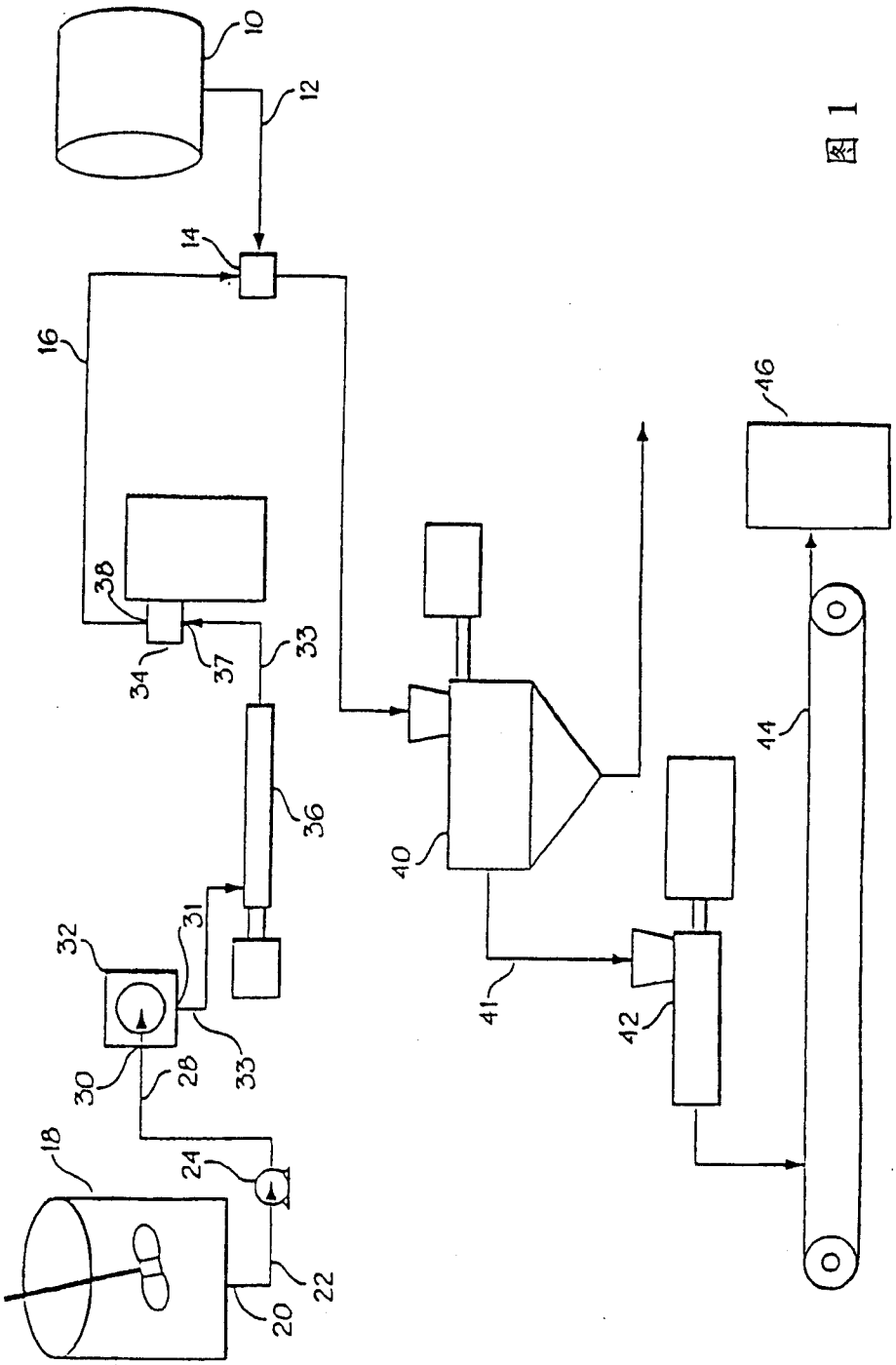


图 1

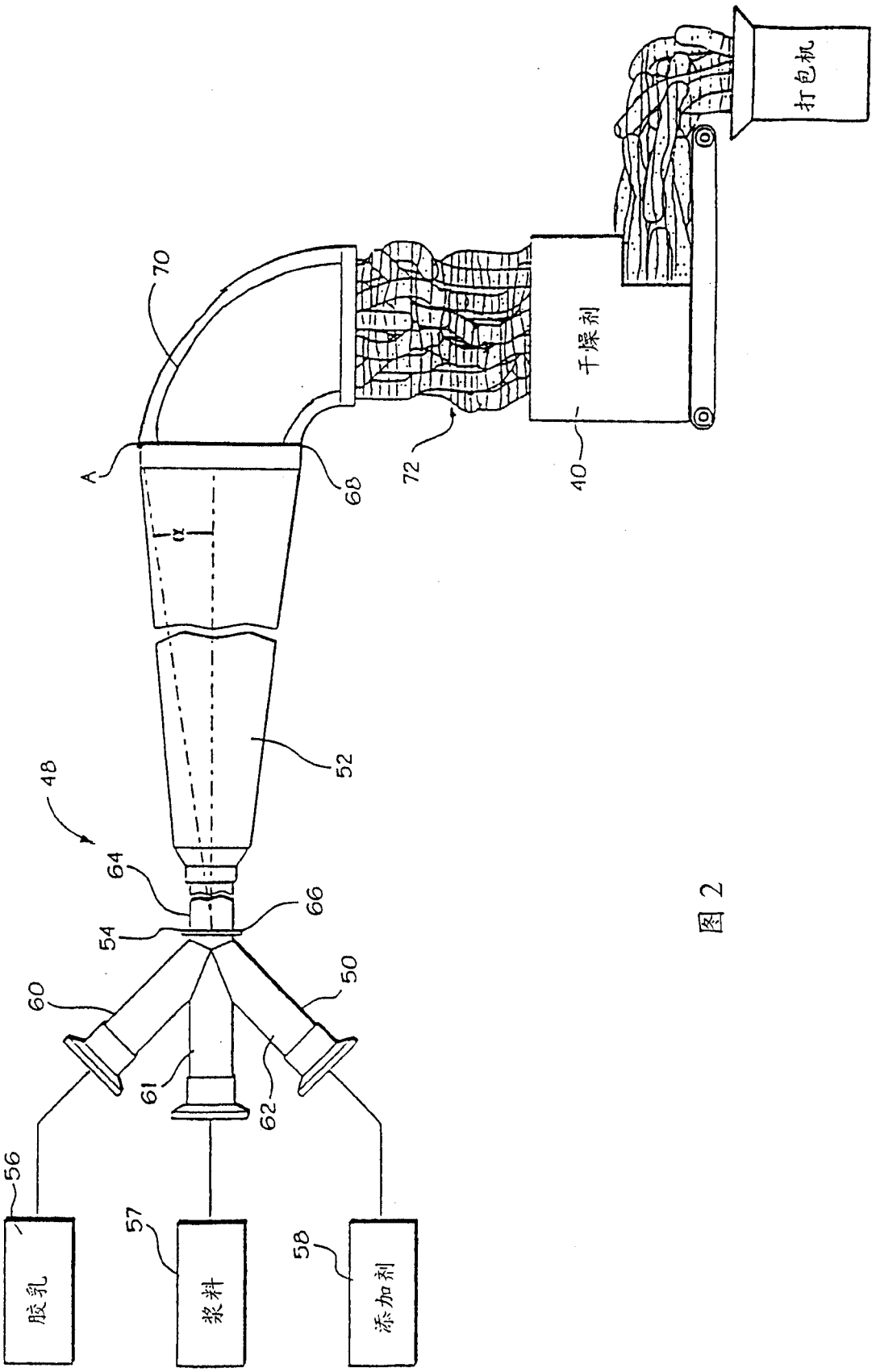


图 2

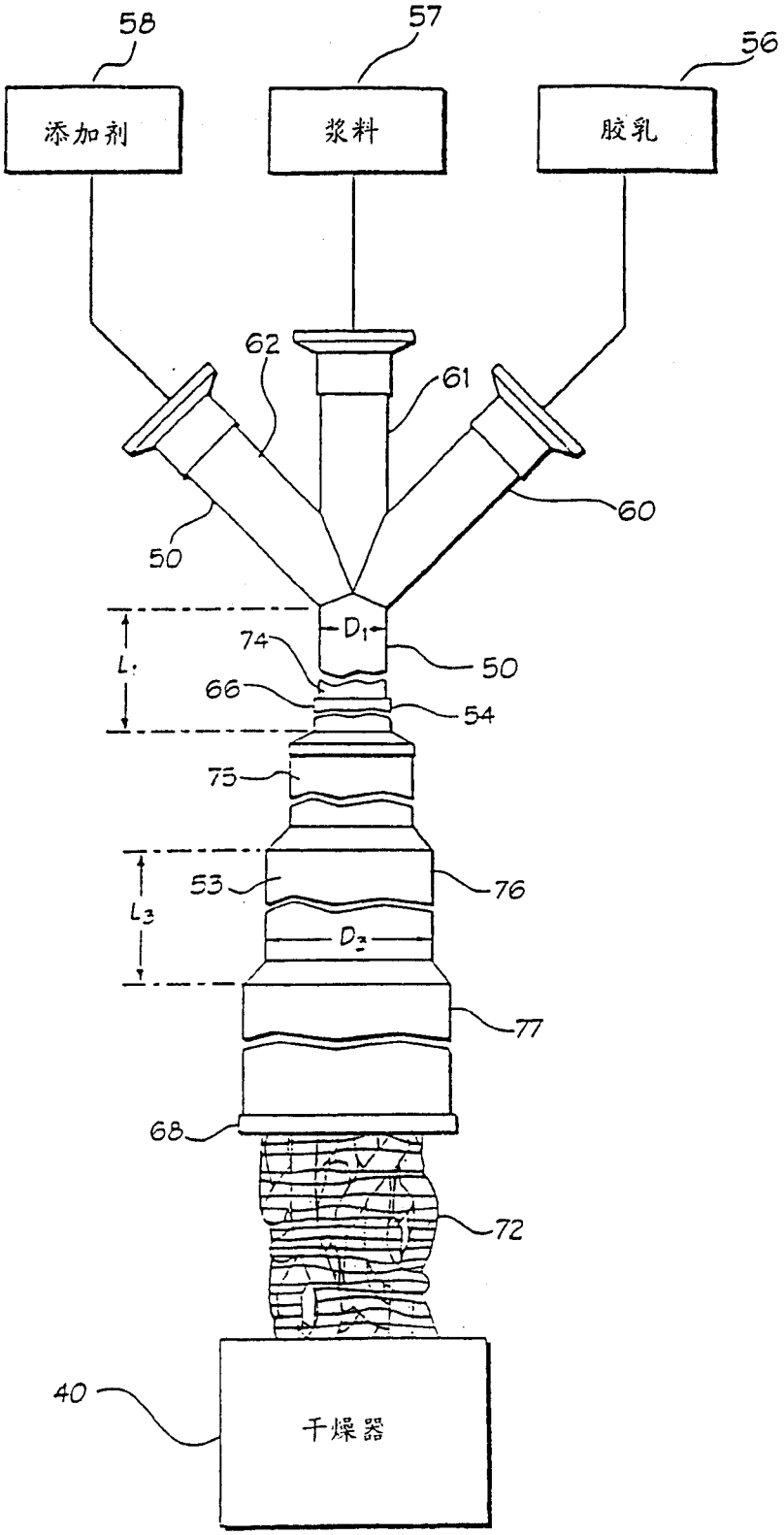

58
57
56
添加剂
浆料
胶乳
62
61
60
50
L_1
D_1
74
50
66
54
75
53
76
L_3
D_3
77
68
72
40
干燥器

图 3

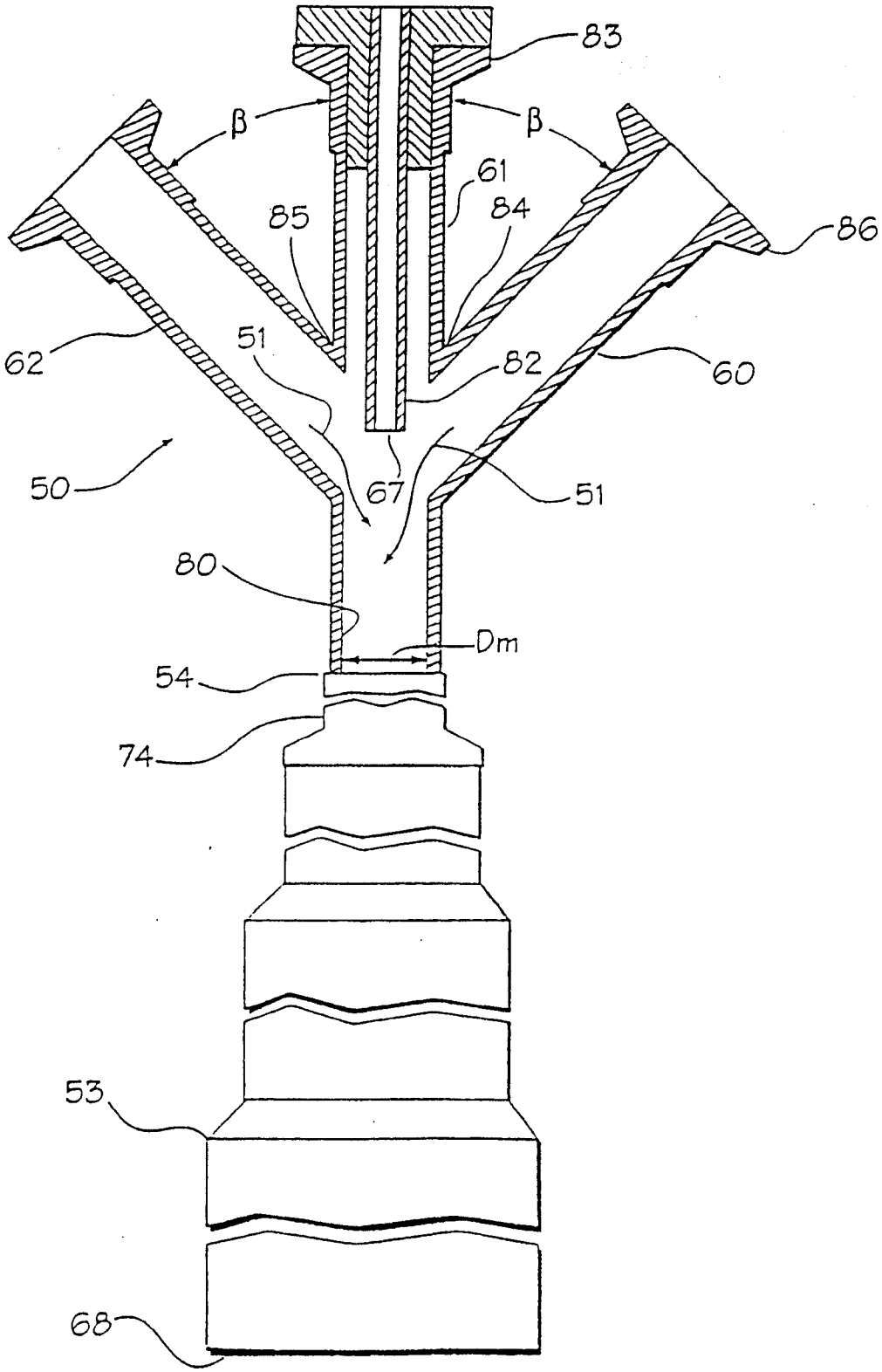


图 4

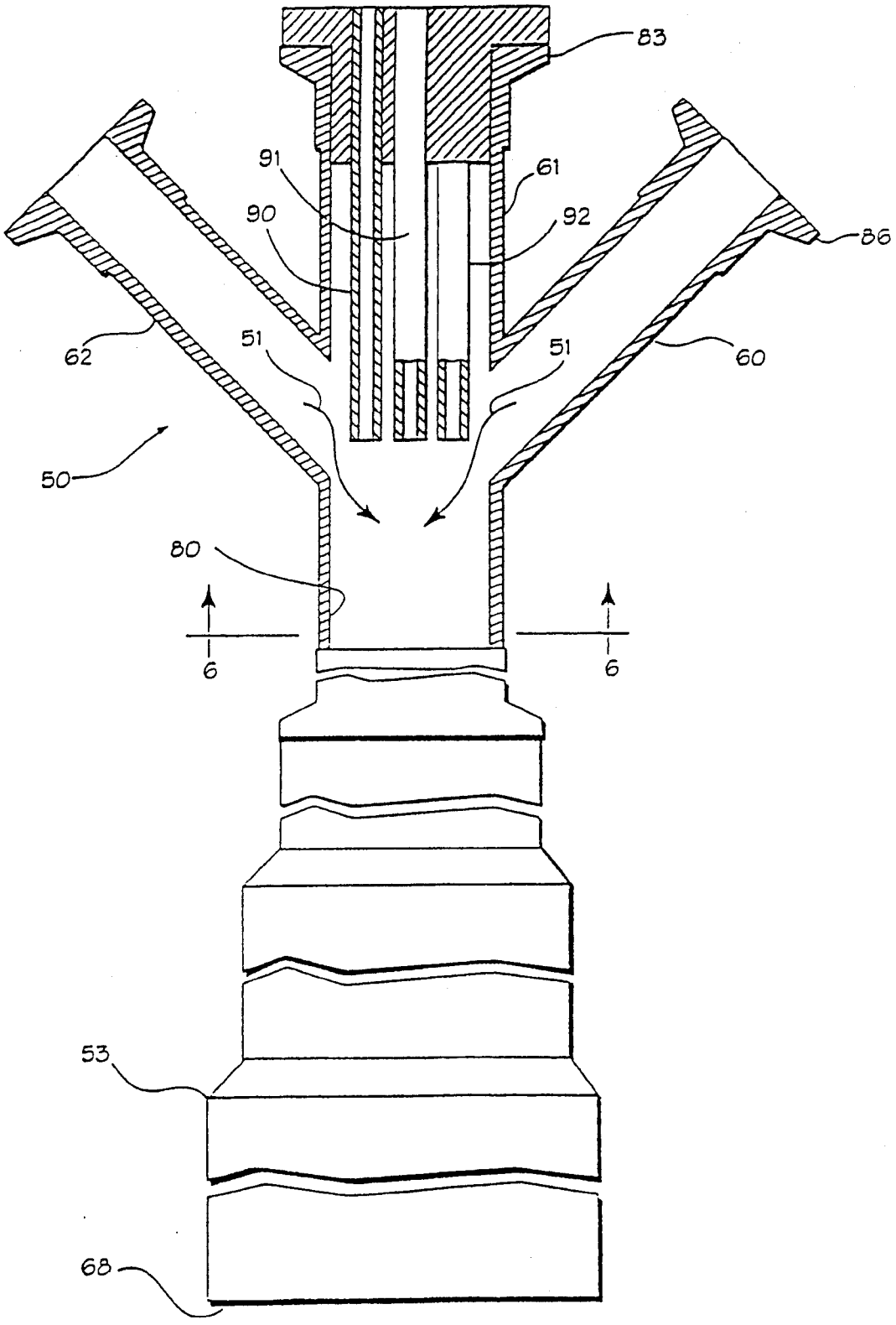


图 5

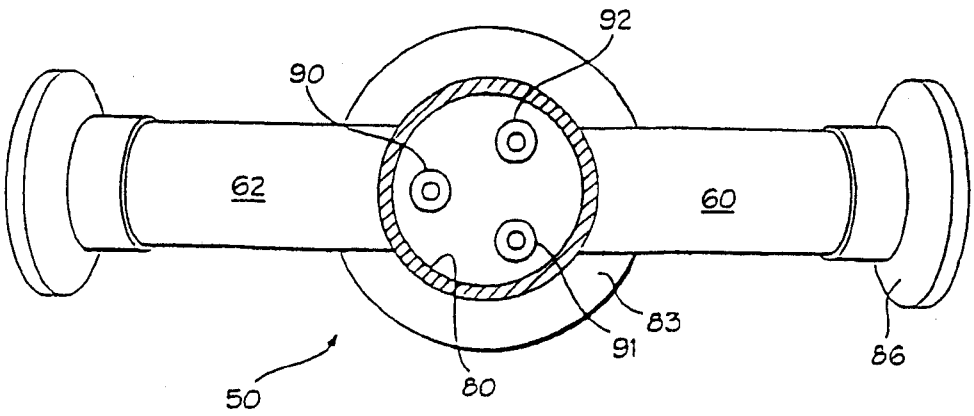


图 6

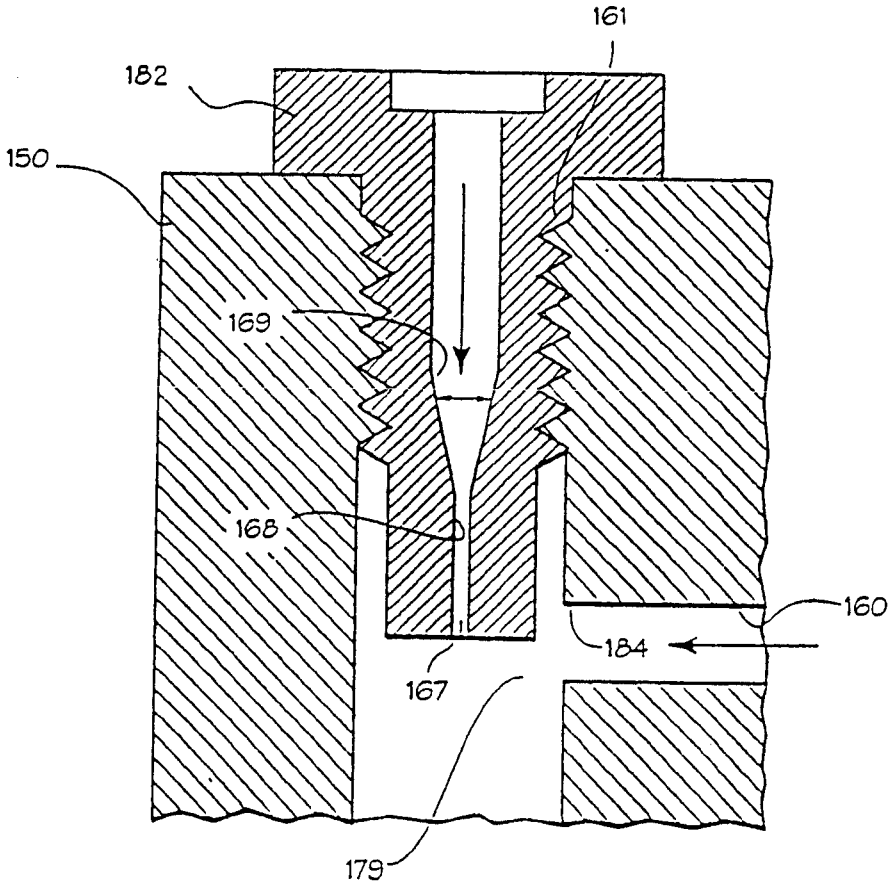


图 7

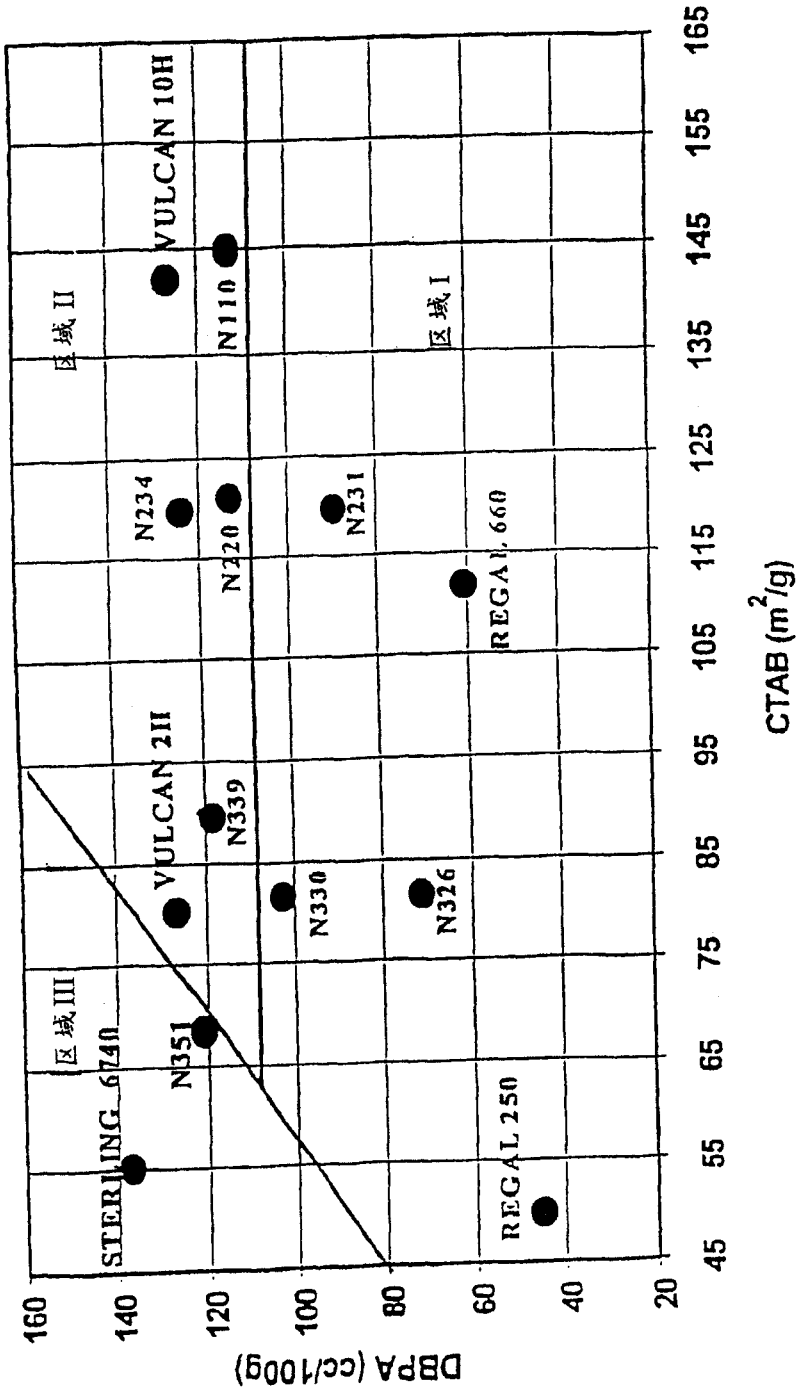

DBPA (cc/100g)
CTAB (m^2/g)
区域 II
区域 I
区域 III
VULCAN 10H
N110
N234
N220
N231
REGAL 660
VULCAN 2H
N339
N330
N326
N351
STERLING 6740
REGAL 250

图 8

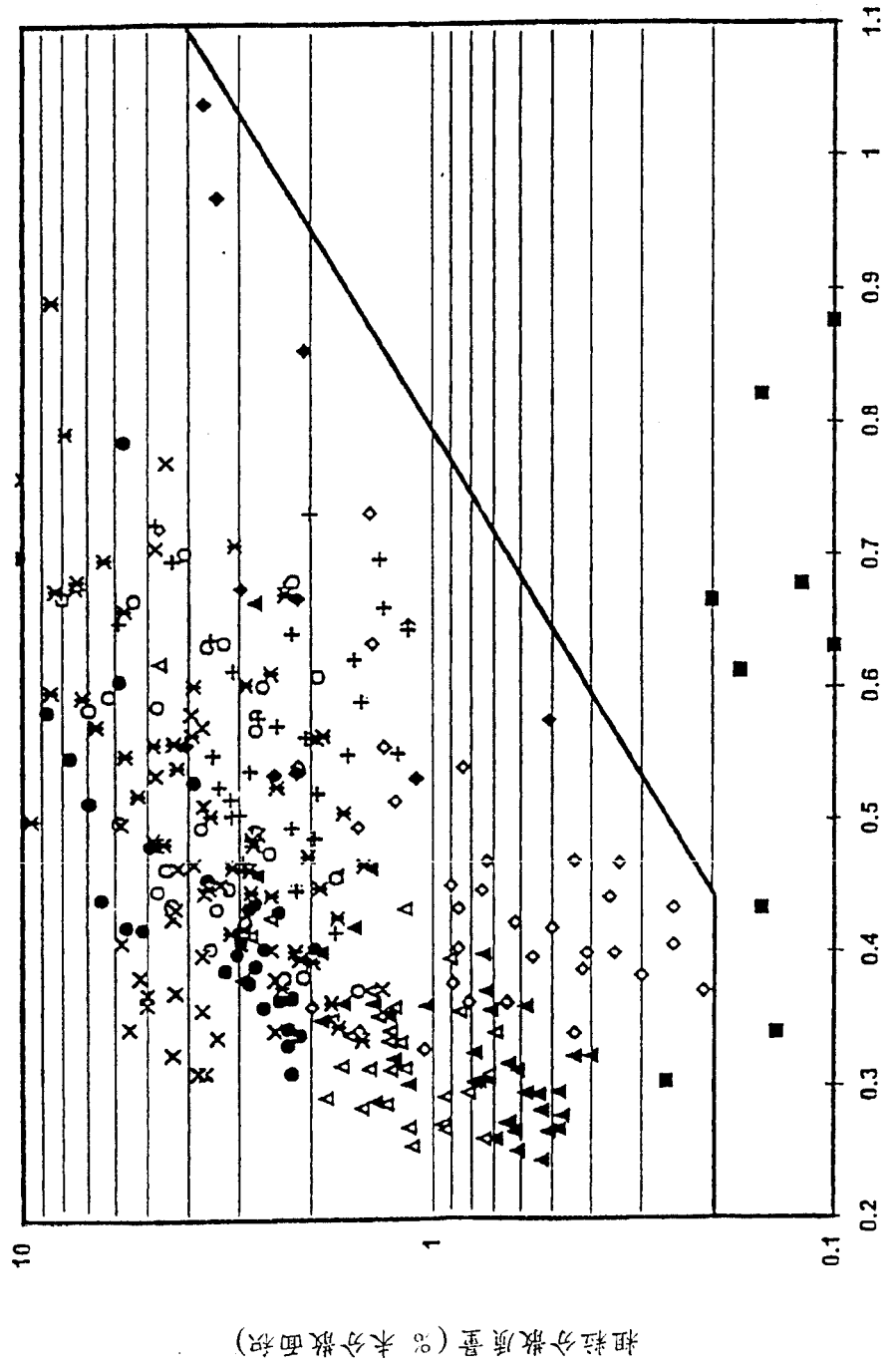

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10⁻⁶)

图 9

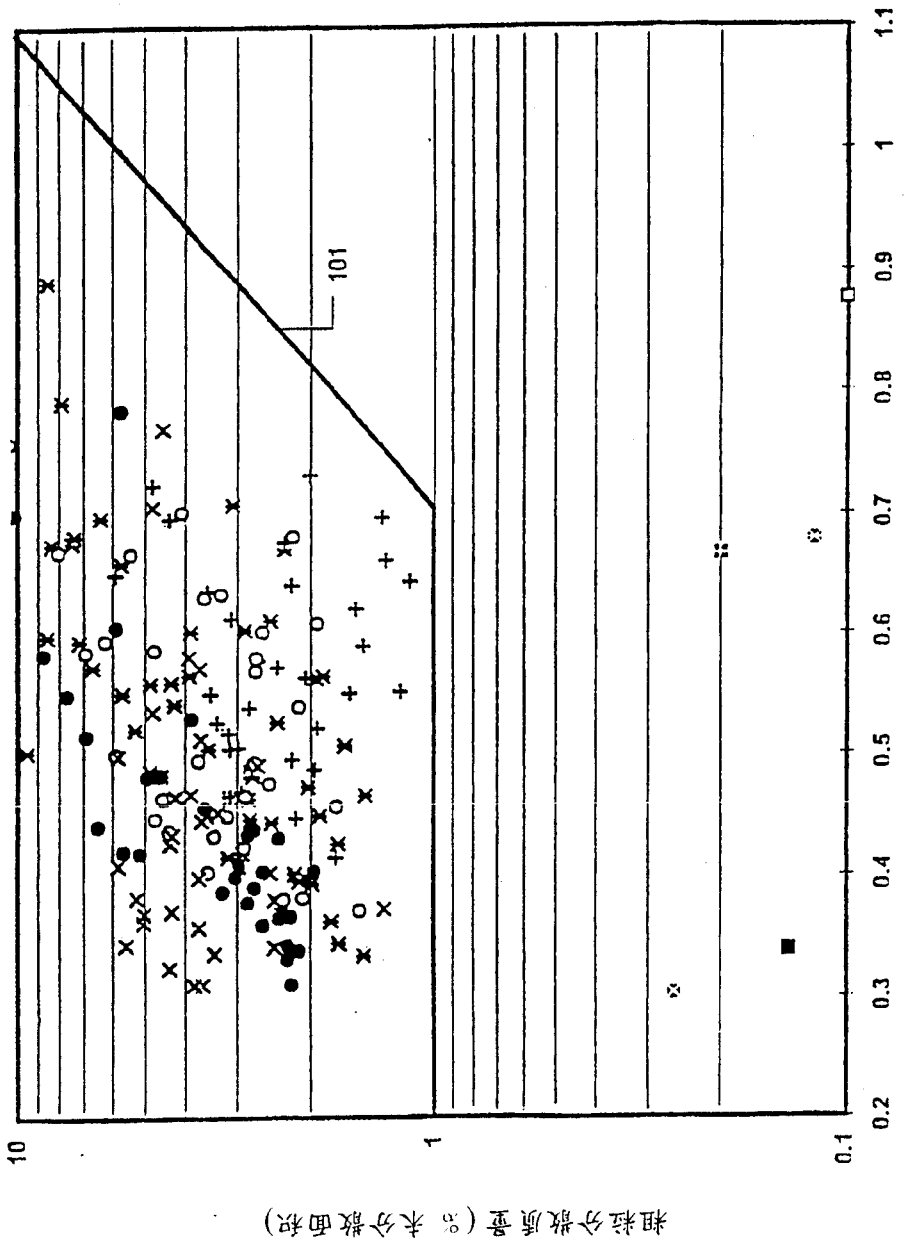

101
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10-4)

图 10

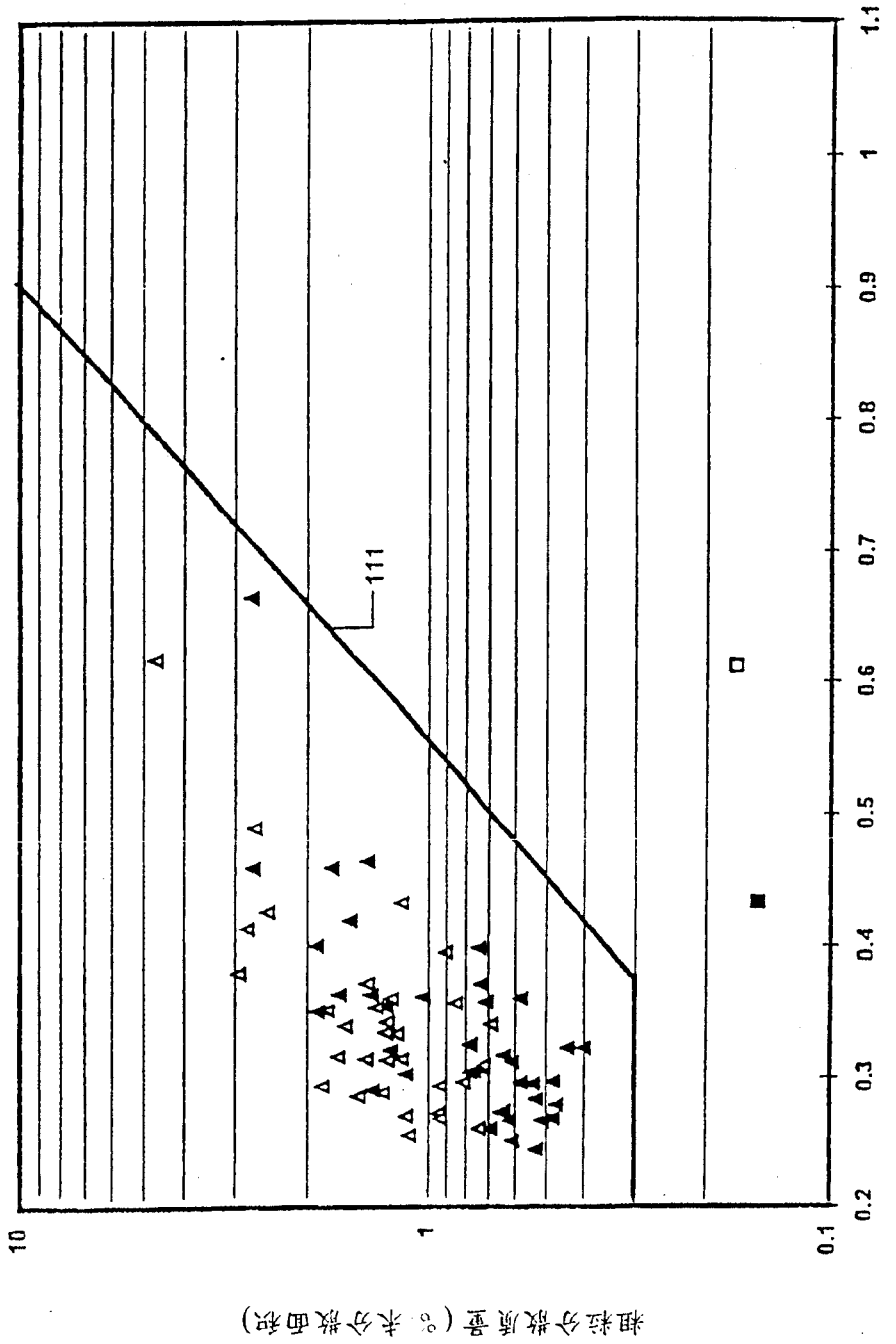

111
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW（×10⁻⁶）

图 11

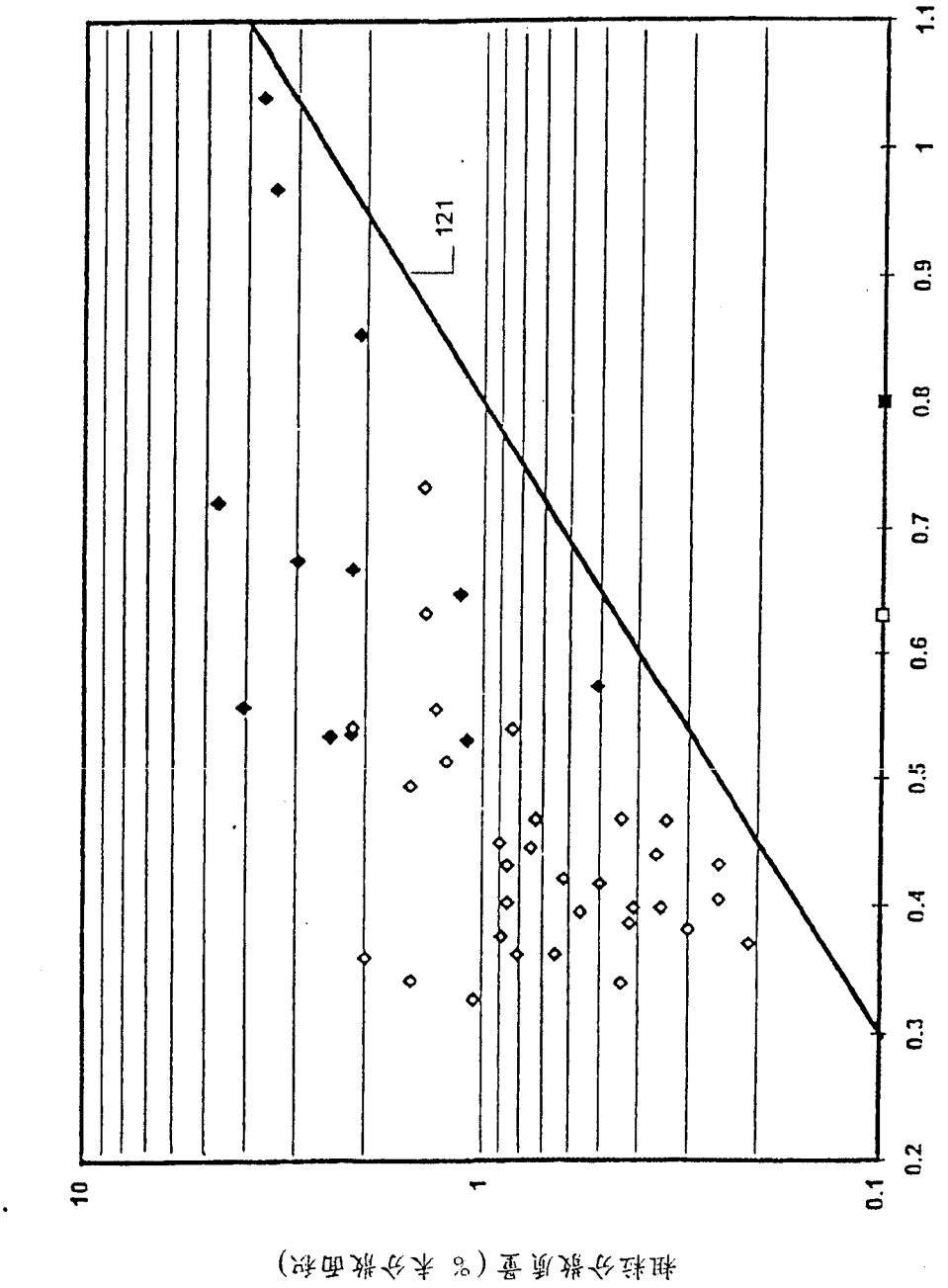

121
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 木分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW（x 10⁻⁶）

图 12

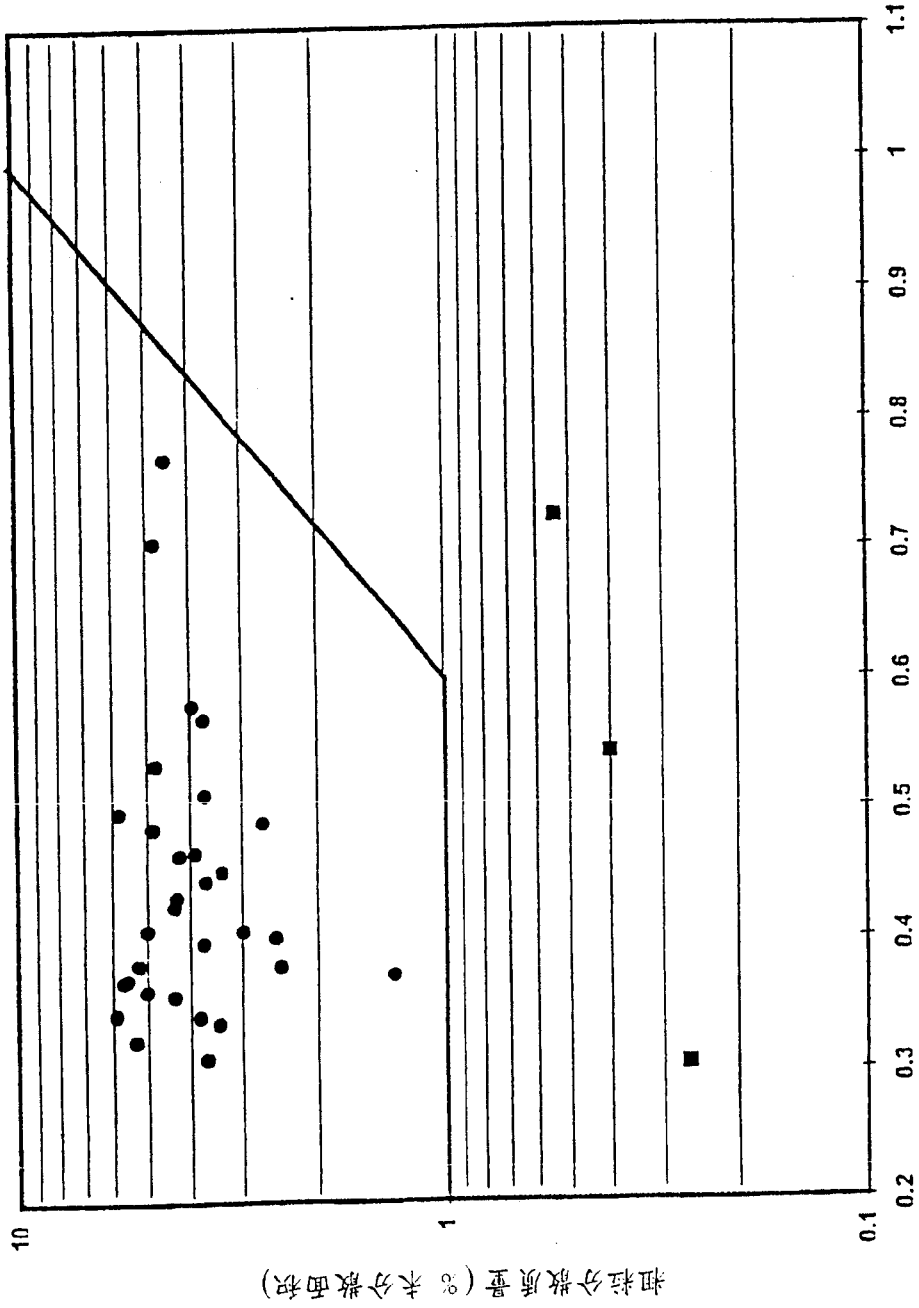

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(× 10⁻⁶)

图 13

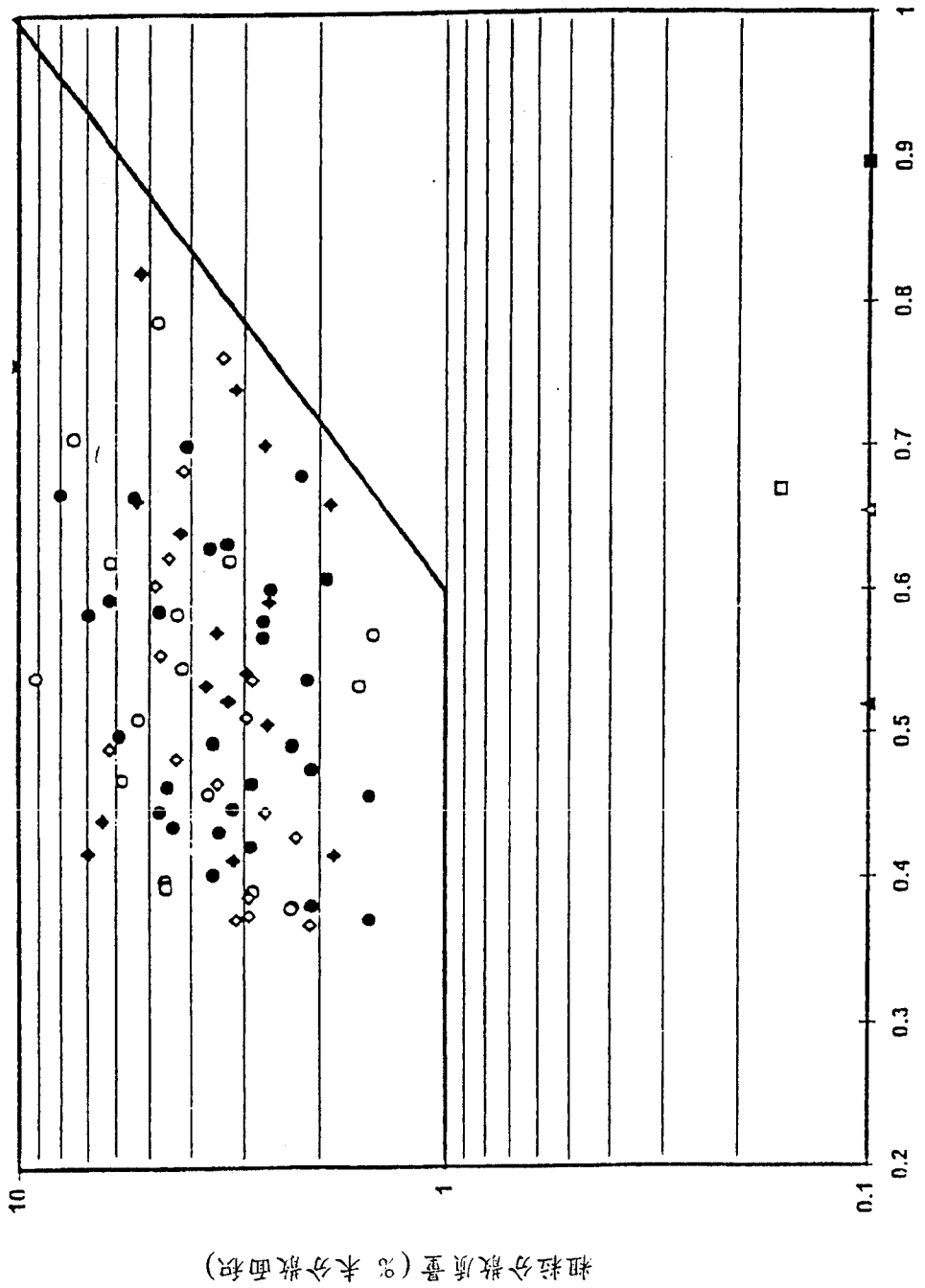

粗粒分散质量（% 未分散面积）
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(× 10⁻⁶)

图 14

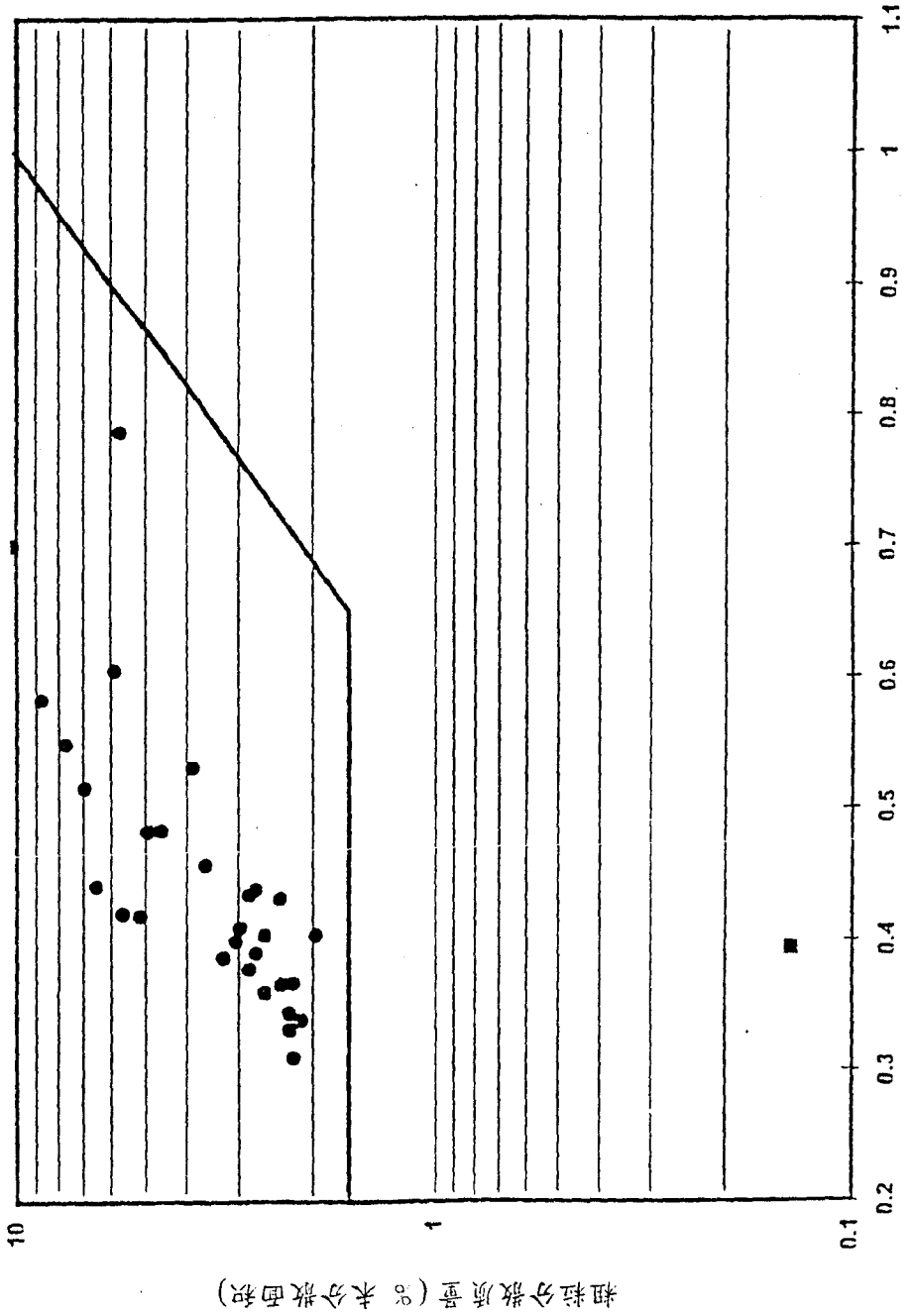

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW（× 10⁻⁶）

图 15

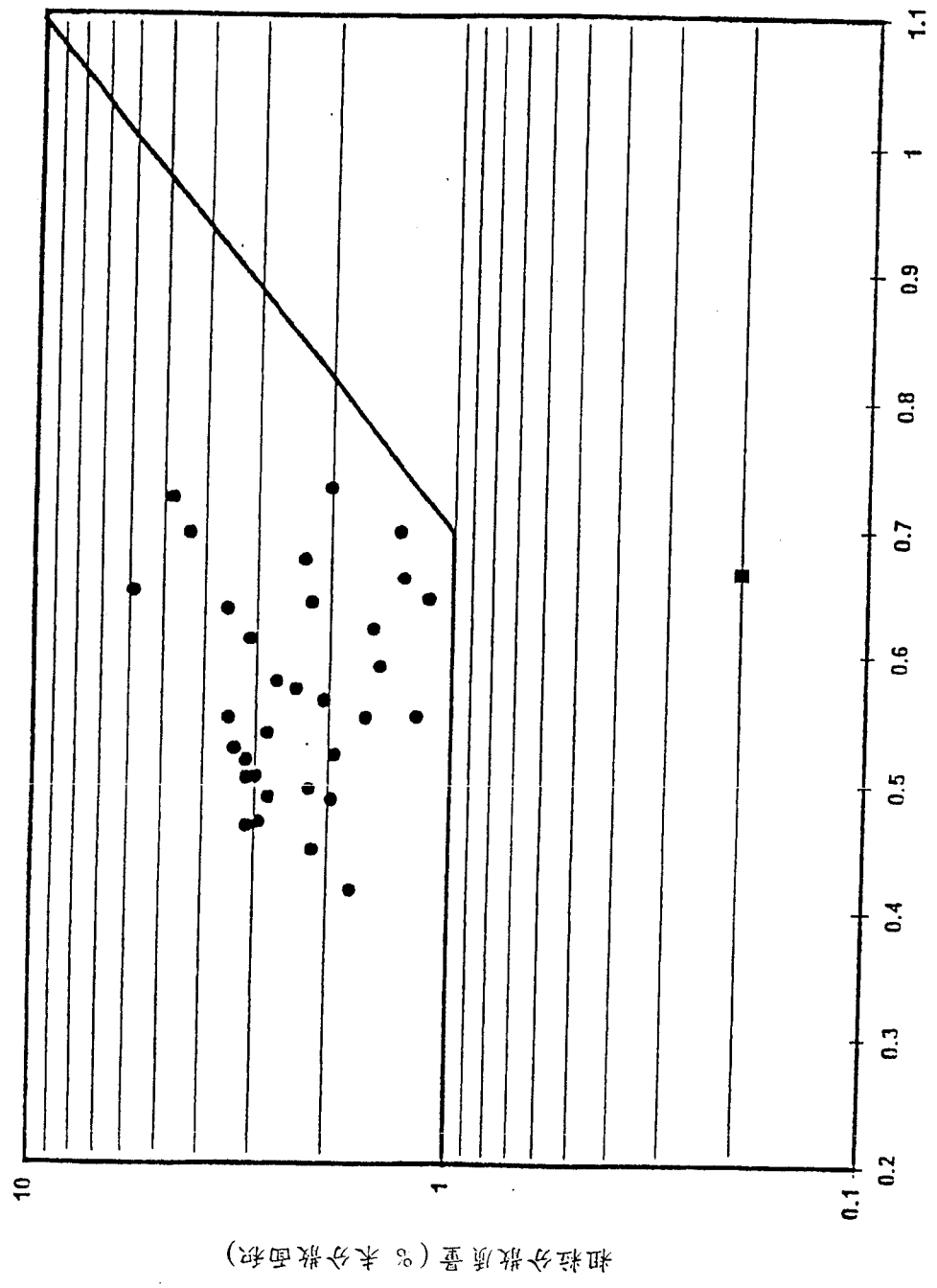

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10⁻⁶)

图 16

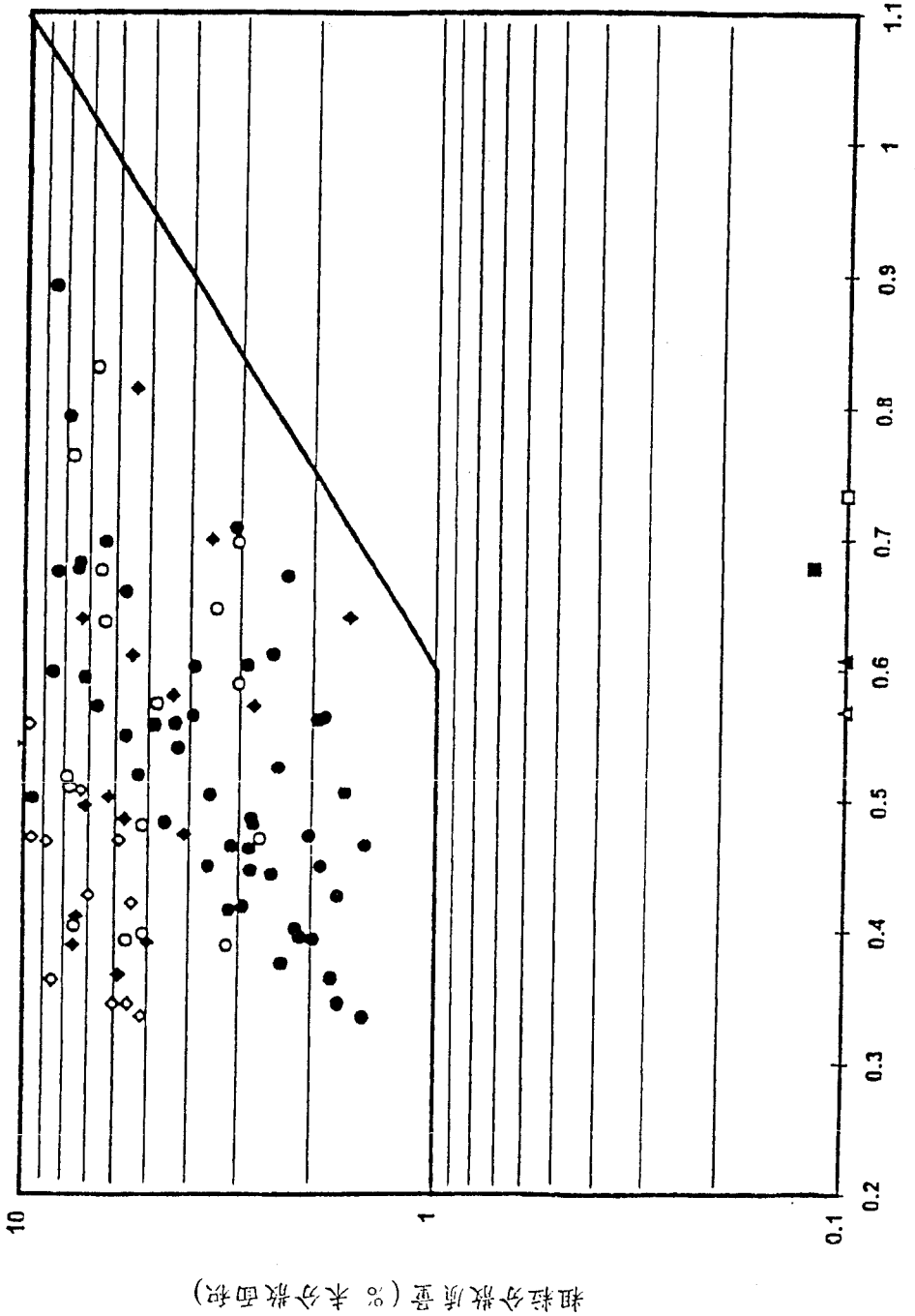

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(× 10⁻⁶)

图 17

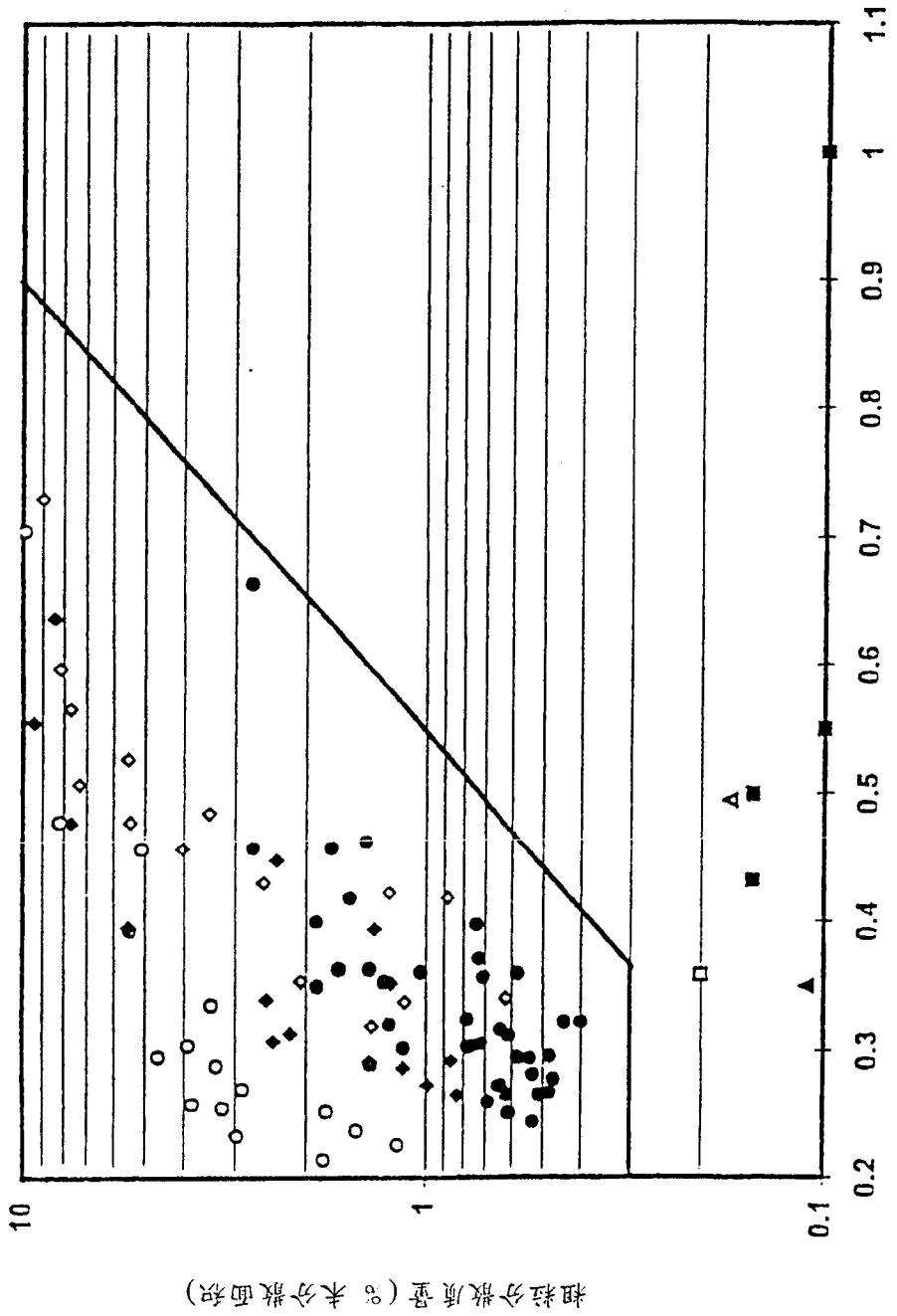

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10⁻⁶)

图 18

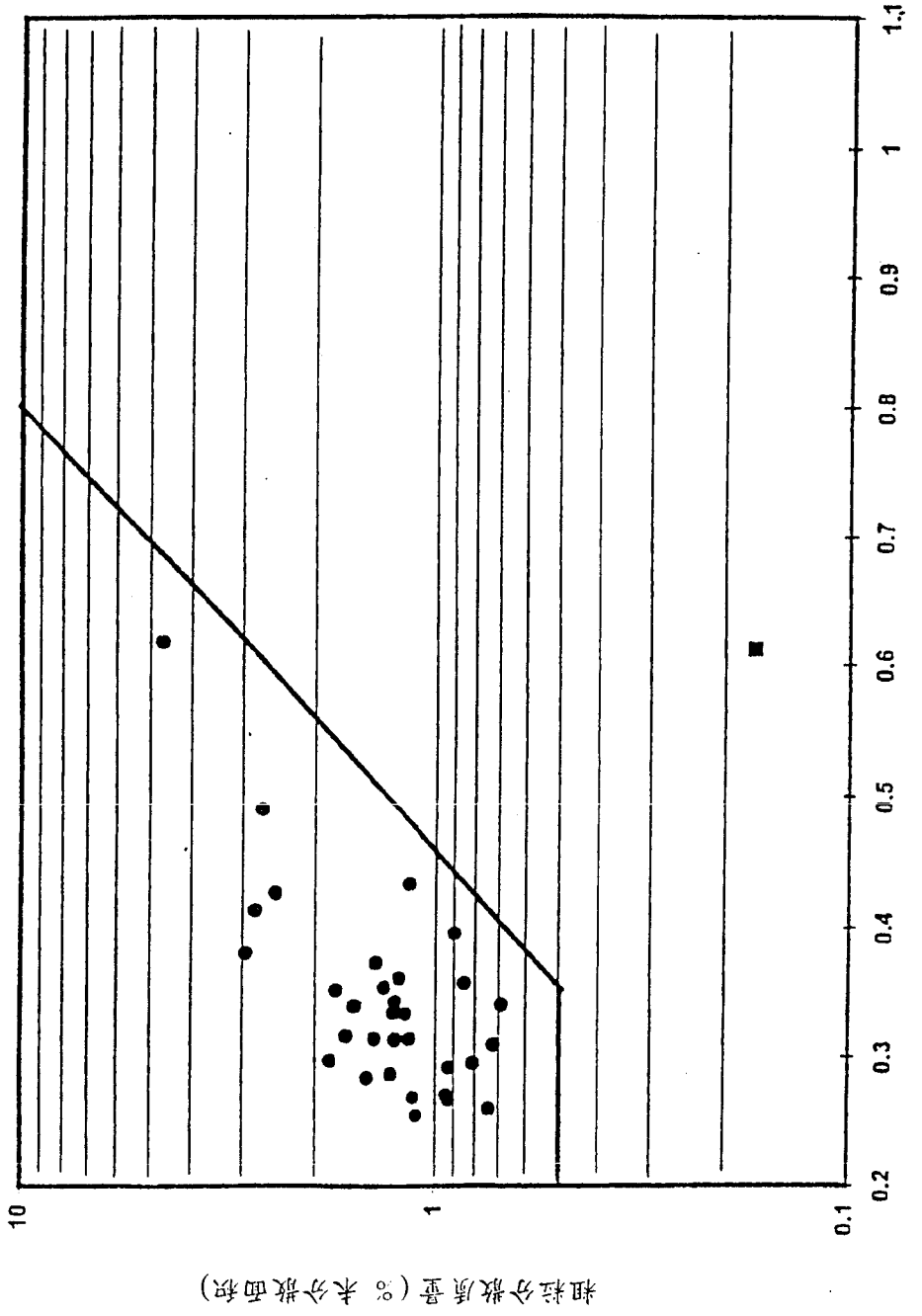

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(× 10⁻⁶)

图 19

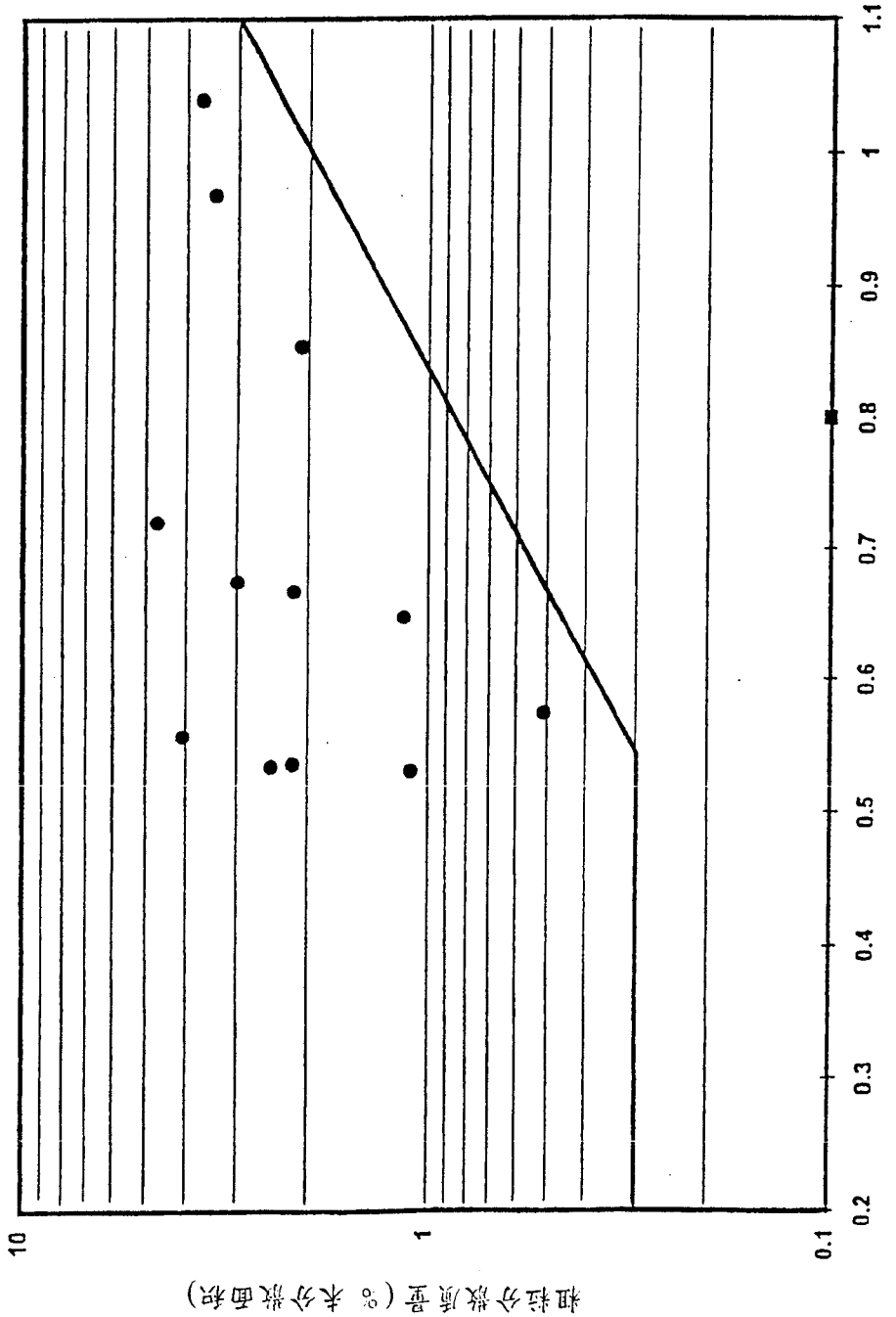

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 木分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10-6)

图 20

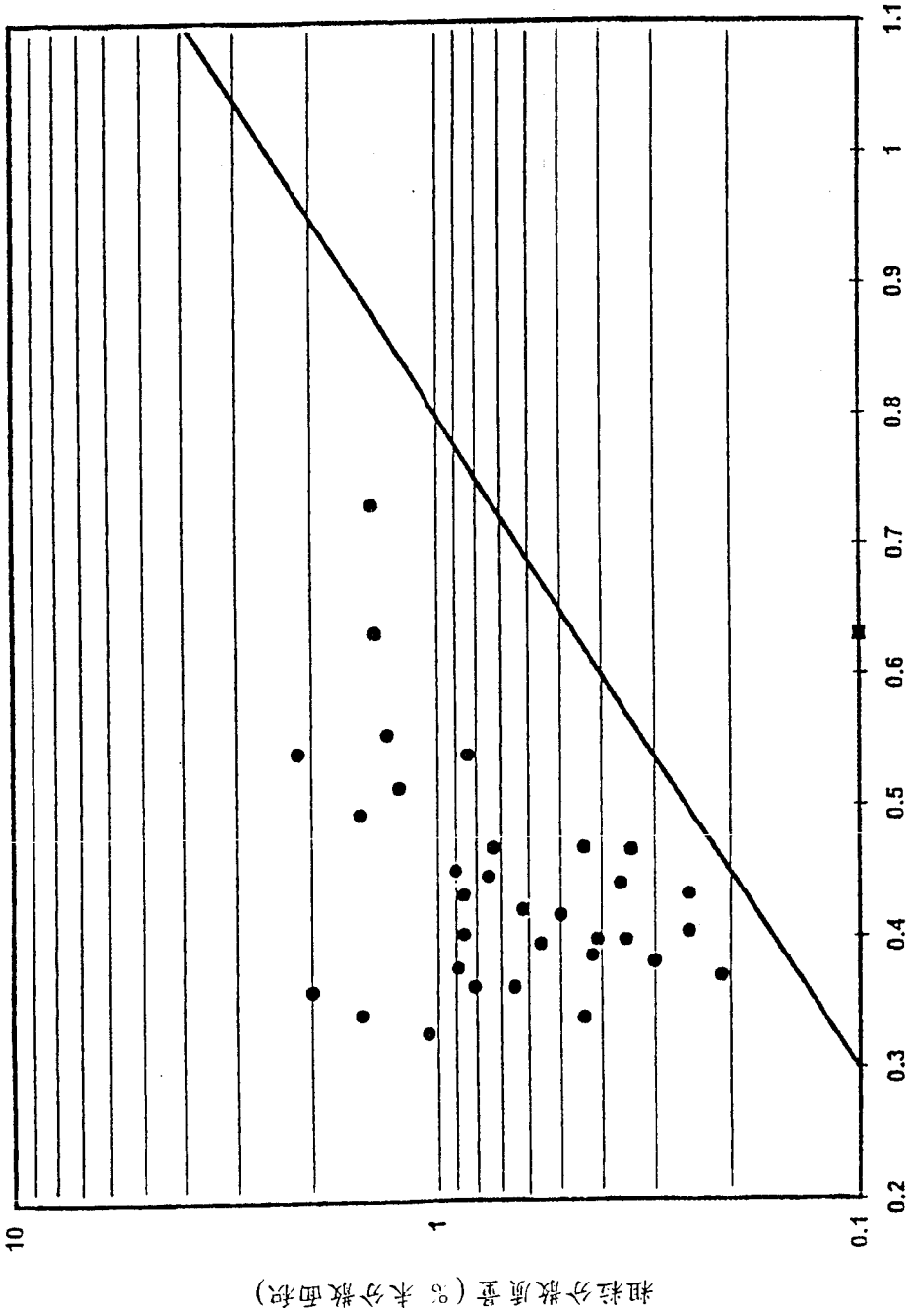

10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 木分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW（x 10⁻⁶）

图 21

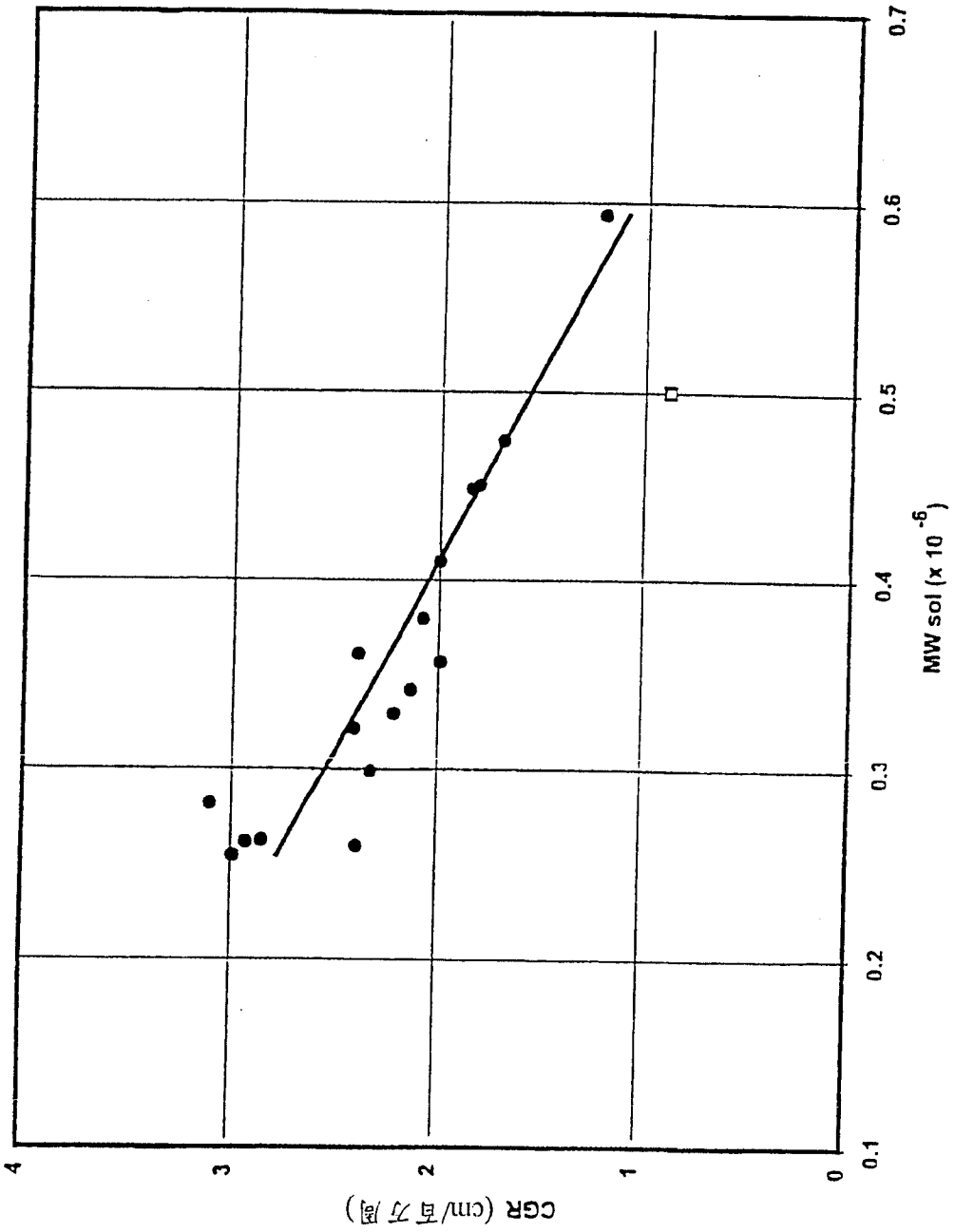


图 22

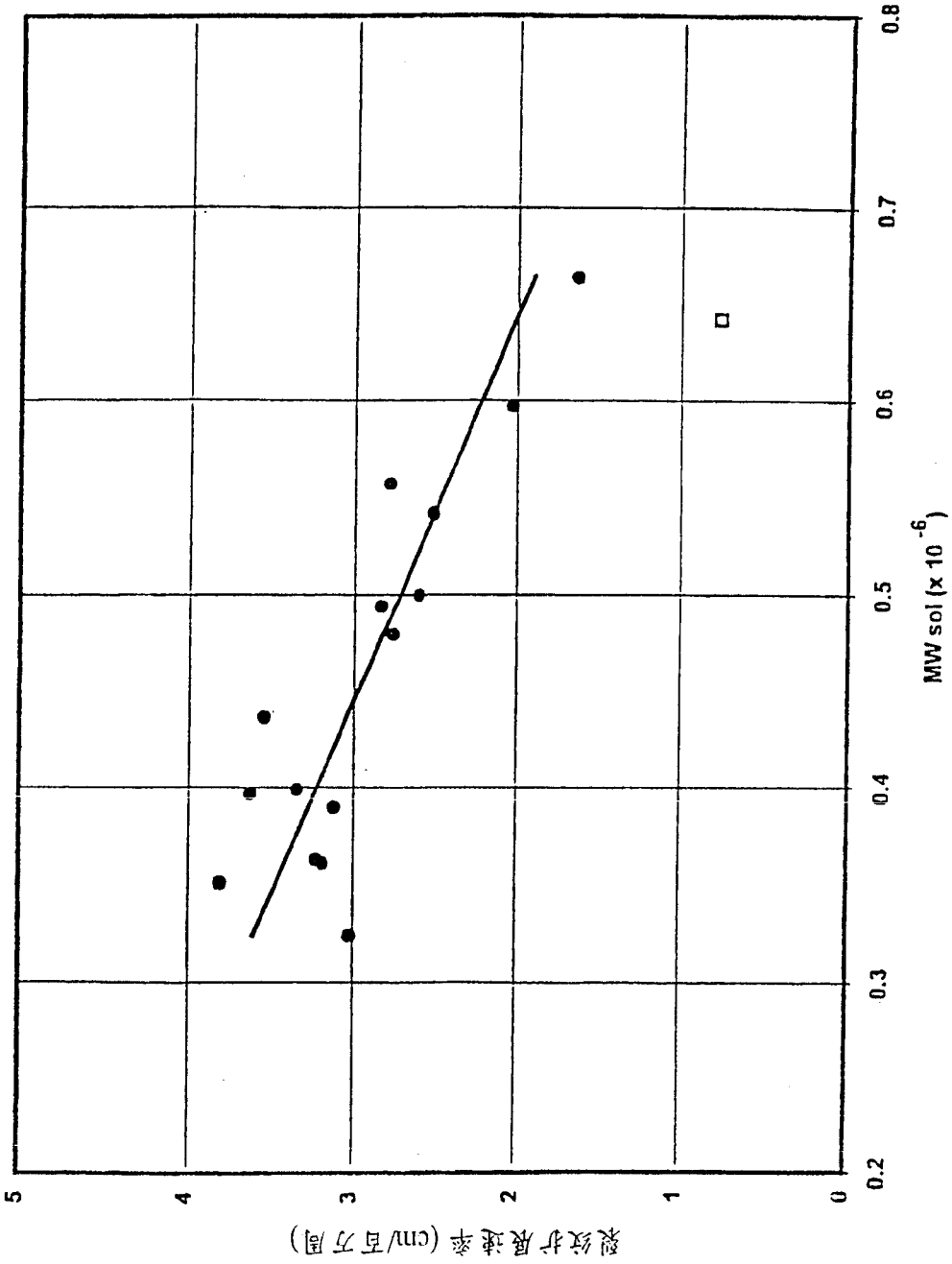


图 23

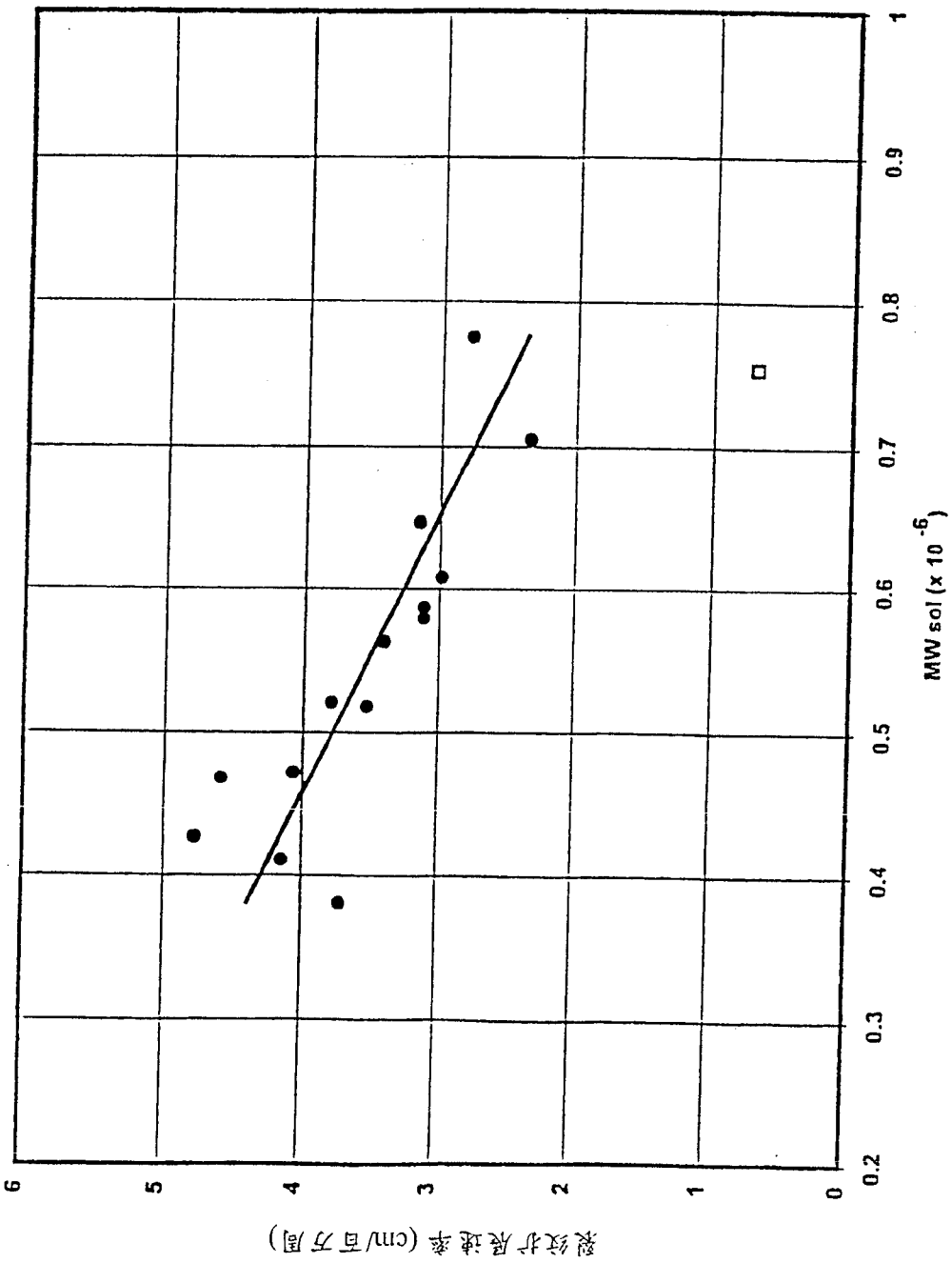


图 24

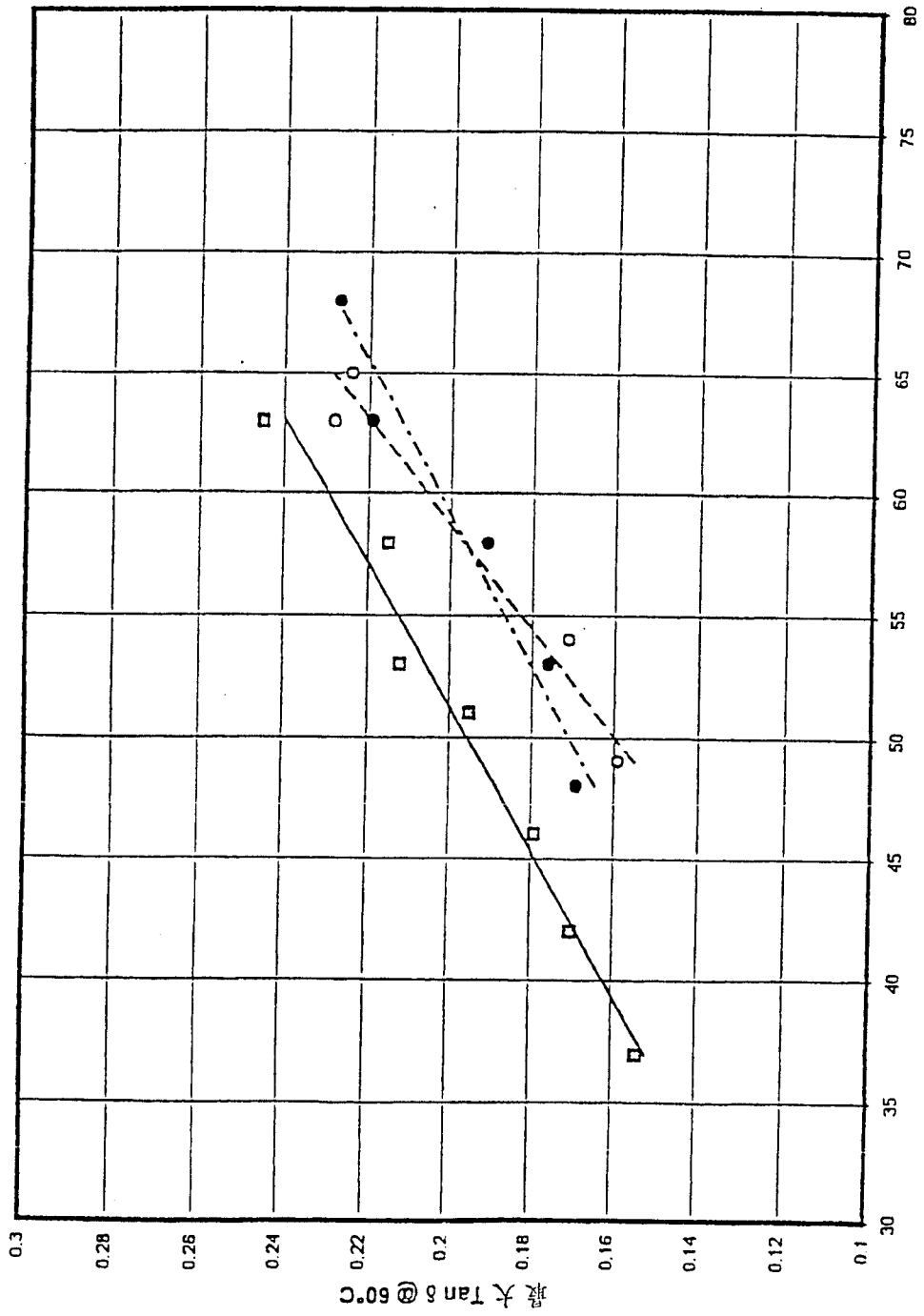

0.3
0.28
0.26
0.24
0.22
0.2
0.18
0.16
0.14
0.12
0.1
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
损大 Tan δ @ 60°C

图 25

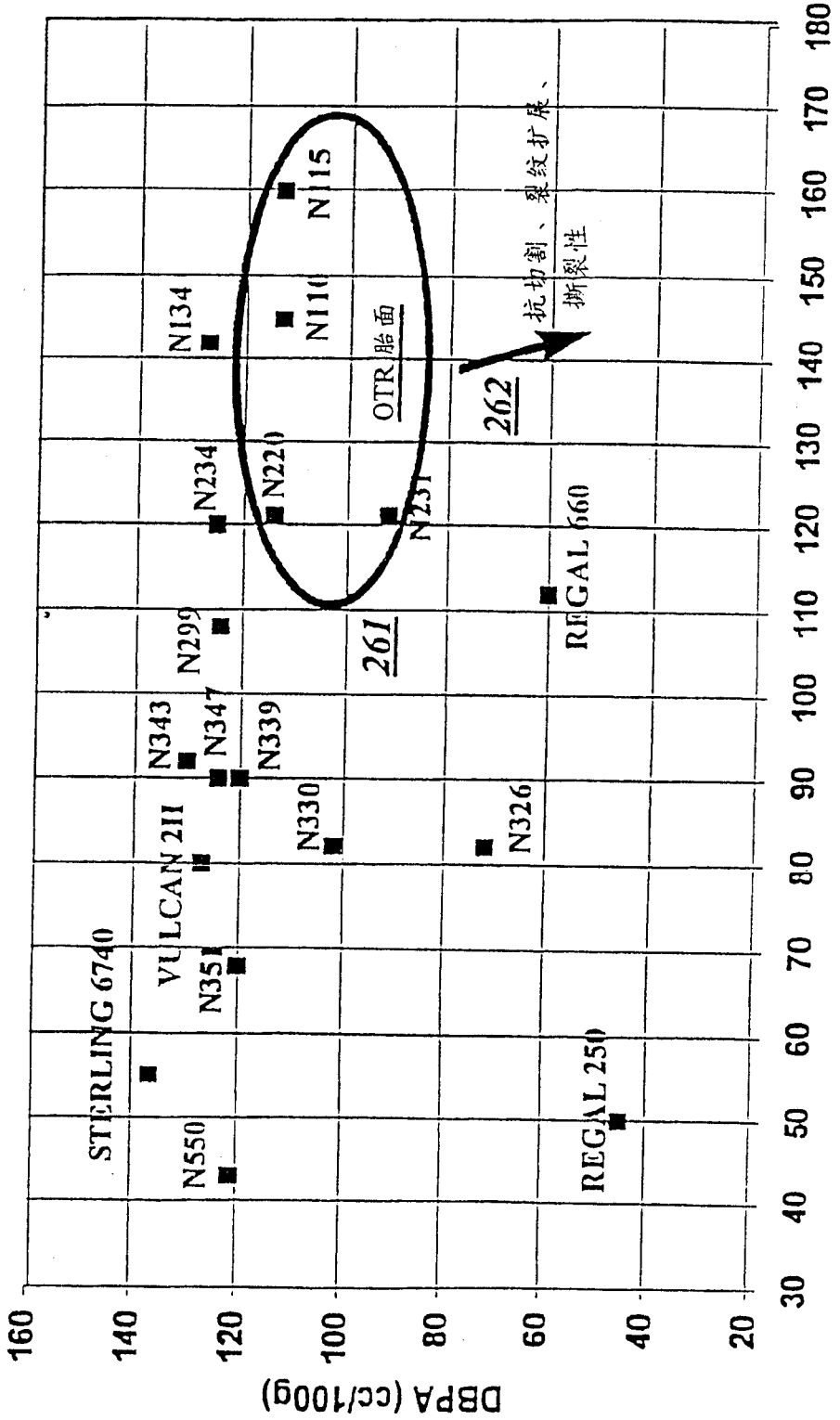

DBPA (cc/100g)
CTAB (m^2/g)
160
140
120
100
80
60
40
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
STERLING 6740
VULCAN 2II
N550
N351
N343
N347
N339
N330
N299
N326
N234
N220
N231
N134
N110
N115
REGAL 250
REGAL 660
261
262
OTR 胎面
抗切割、裂纹扩展、
撕裂性

图 26

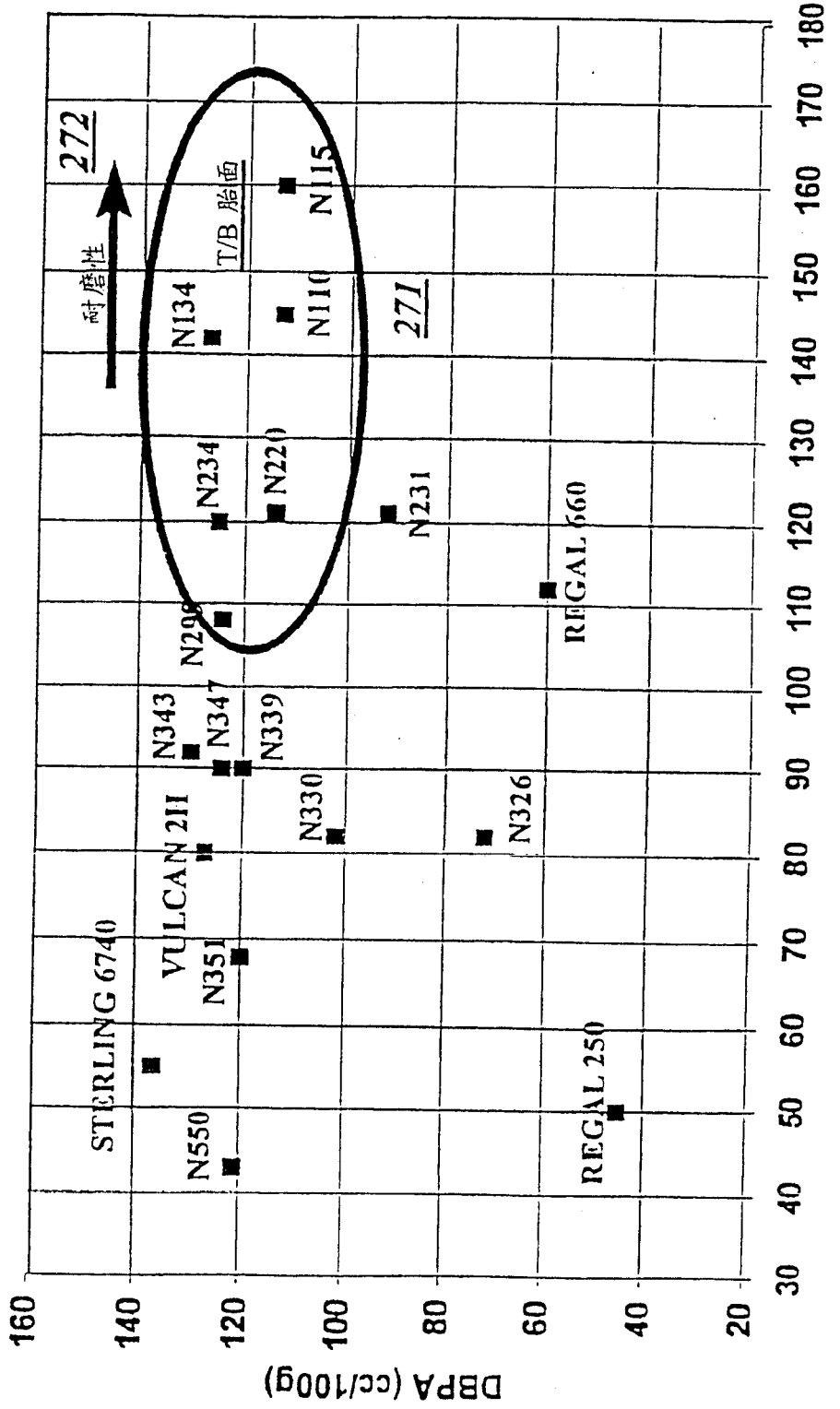

272
耐磨性
271
T/B 胎面
N115
N110
N134
N220
N234
N231
N299
N339
N347
N343
N330
N326
N351
N550
VULCAN 2II
STERLING 6740
REGAL 660
REGAL 250
DBPA (cc/100g)
CTAB (m /g)
160
140
120
100
80
60
40
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180

图 27

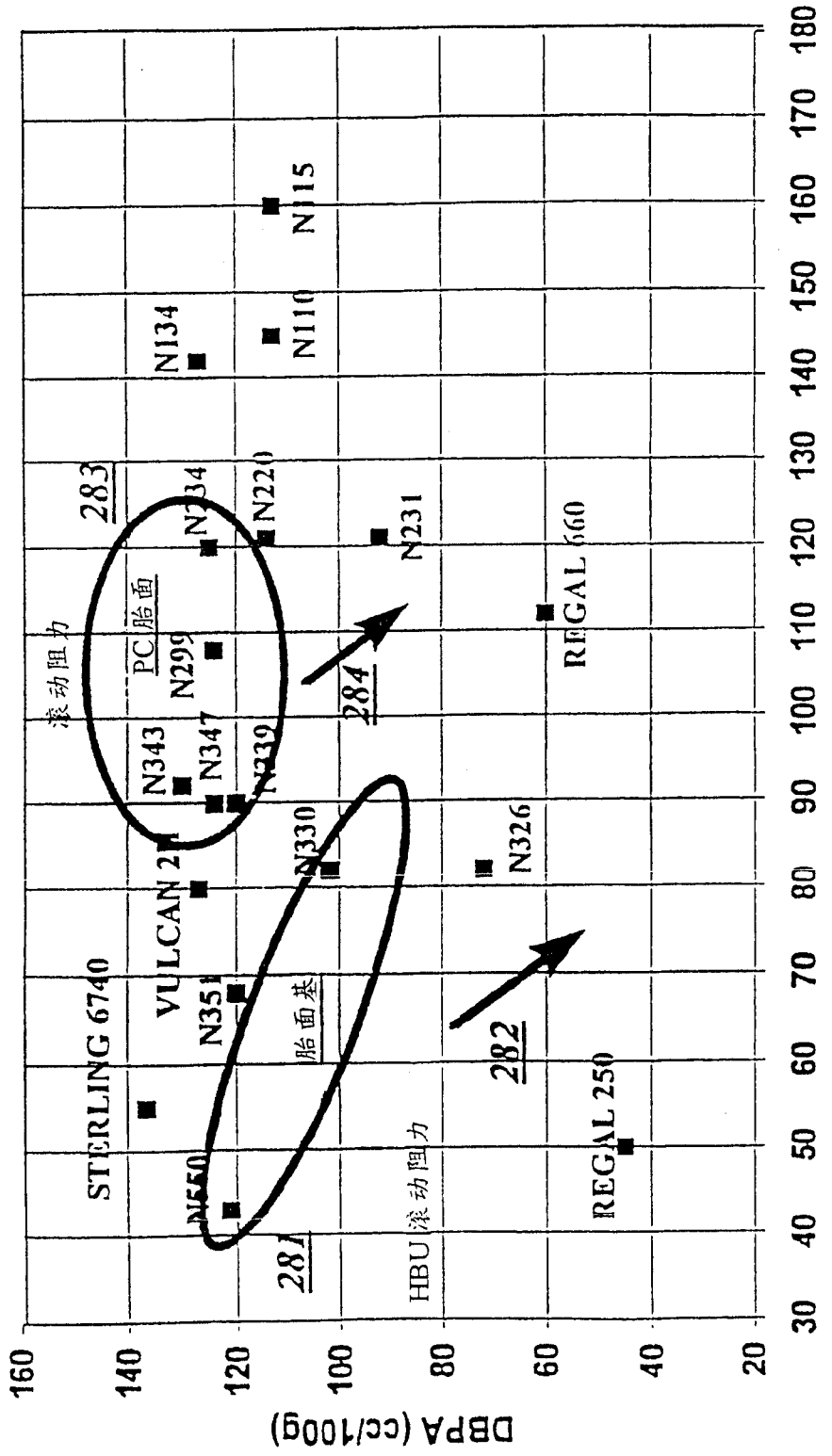

DBPA (cc/100g)
CTAB (m^2/g)
滚动阻力
PC胎面
胎面基
HBU滚动阻力
283
284
282
281
STERLING 6740
VULCAN 2
N550
N351
N343
N347
N339
N330
N299
N234
N220
N231
N326
N134
N110
N115
REGAL 660
REGAL 250

图 28

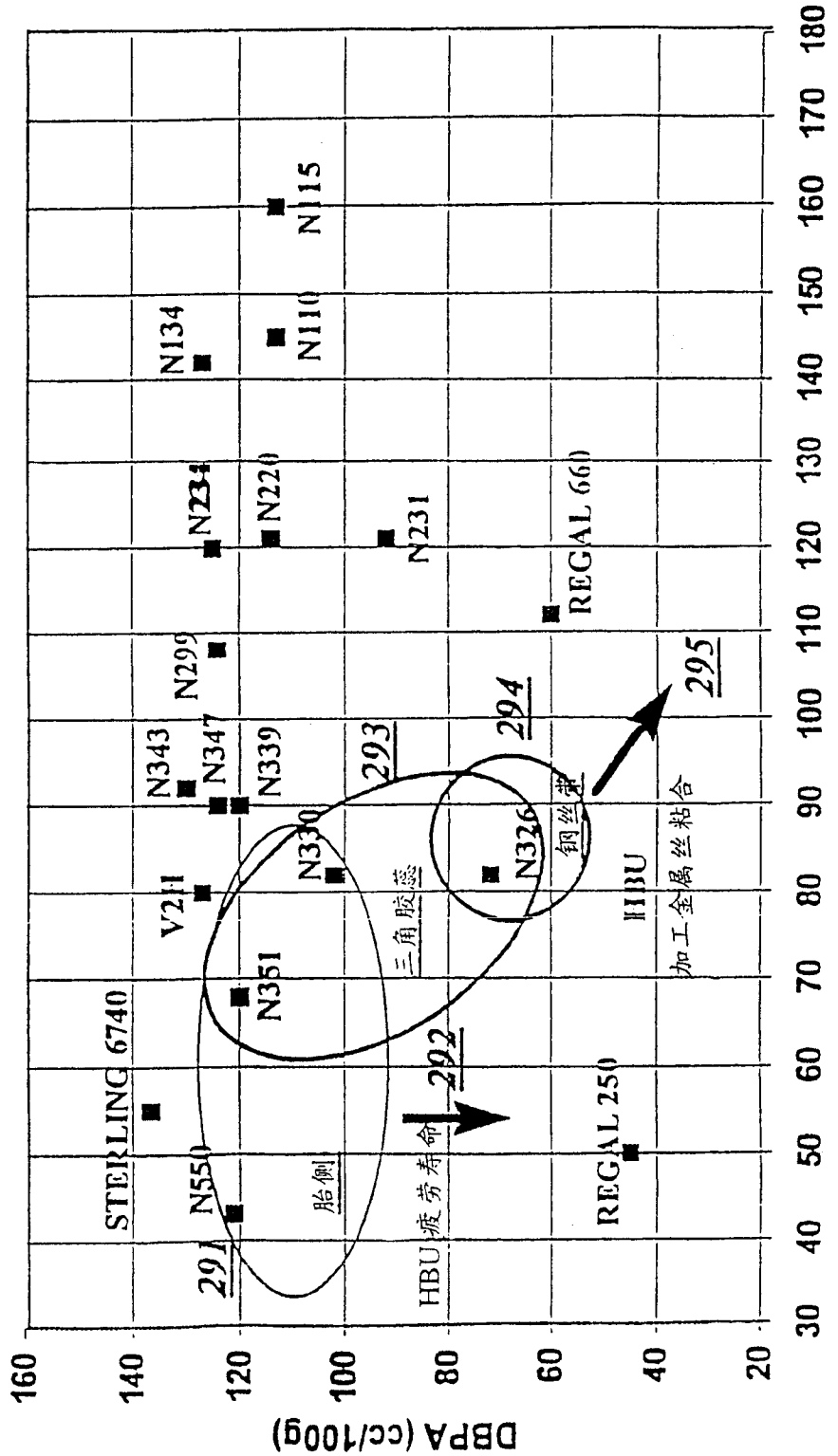

DBPA (cc/100g)
CTAB (m^2/g)
160
140
120
100
80
60
40
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
STERLING 6740
N550
N351
V211
N343
N347
N339
N330
N299
N234
N220
N231
N134
N110
N115
REGAL 660
REGAL 250
HBU
291
292
293
294
295
胎侧
三角胶
HBU疲劳寿命
钢丝带
加工金属丝粘合

图 29

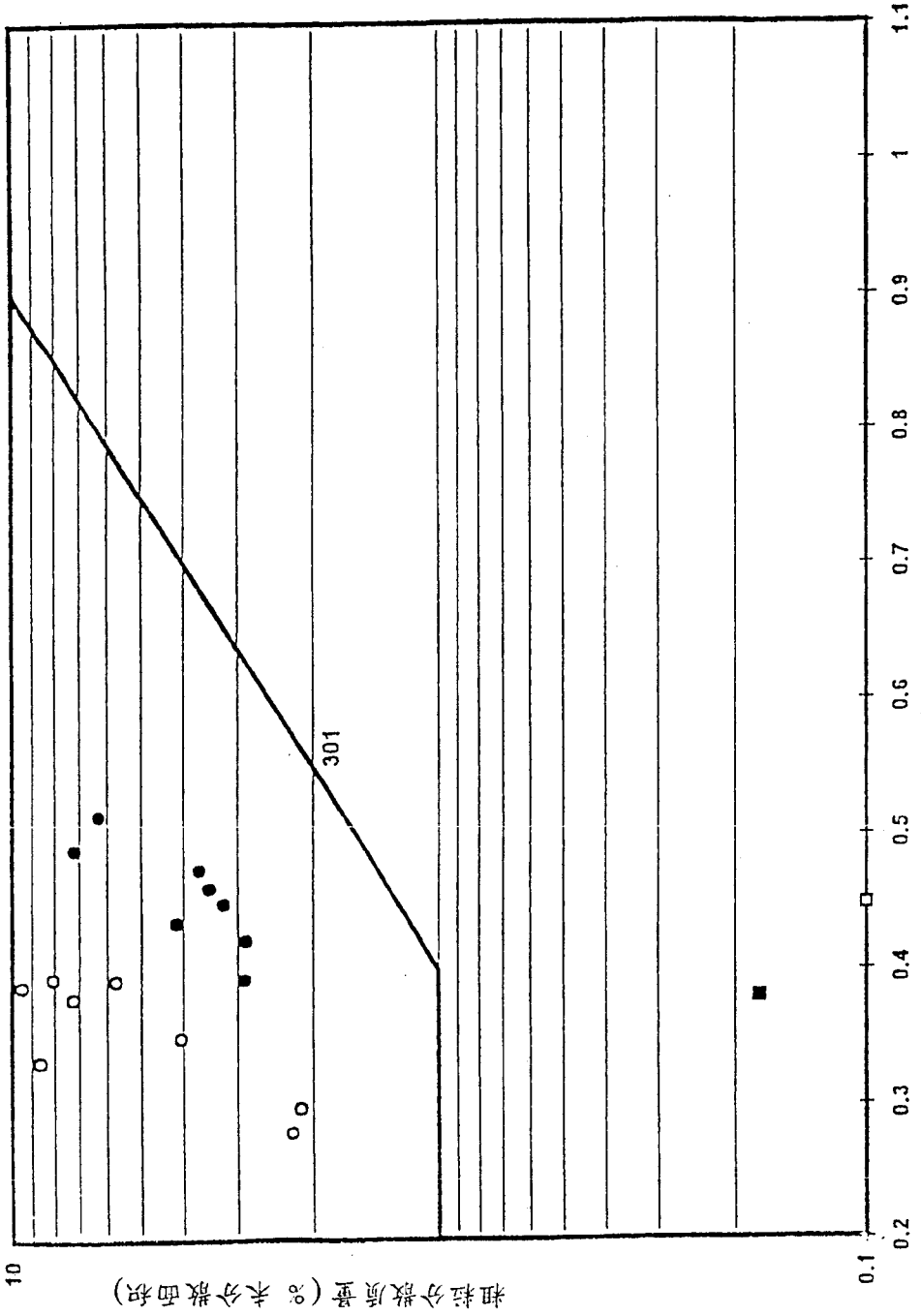

10
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
301
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10-6)

图 30

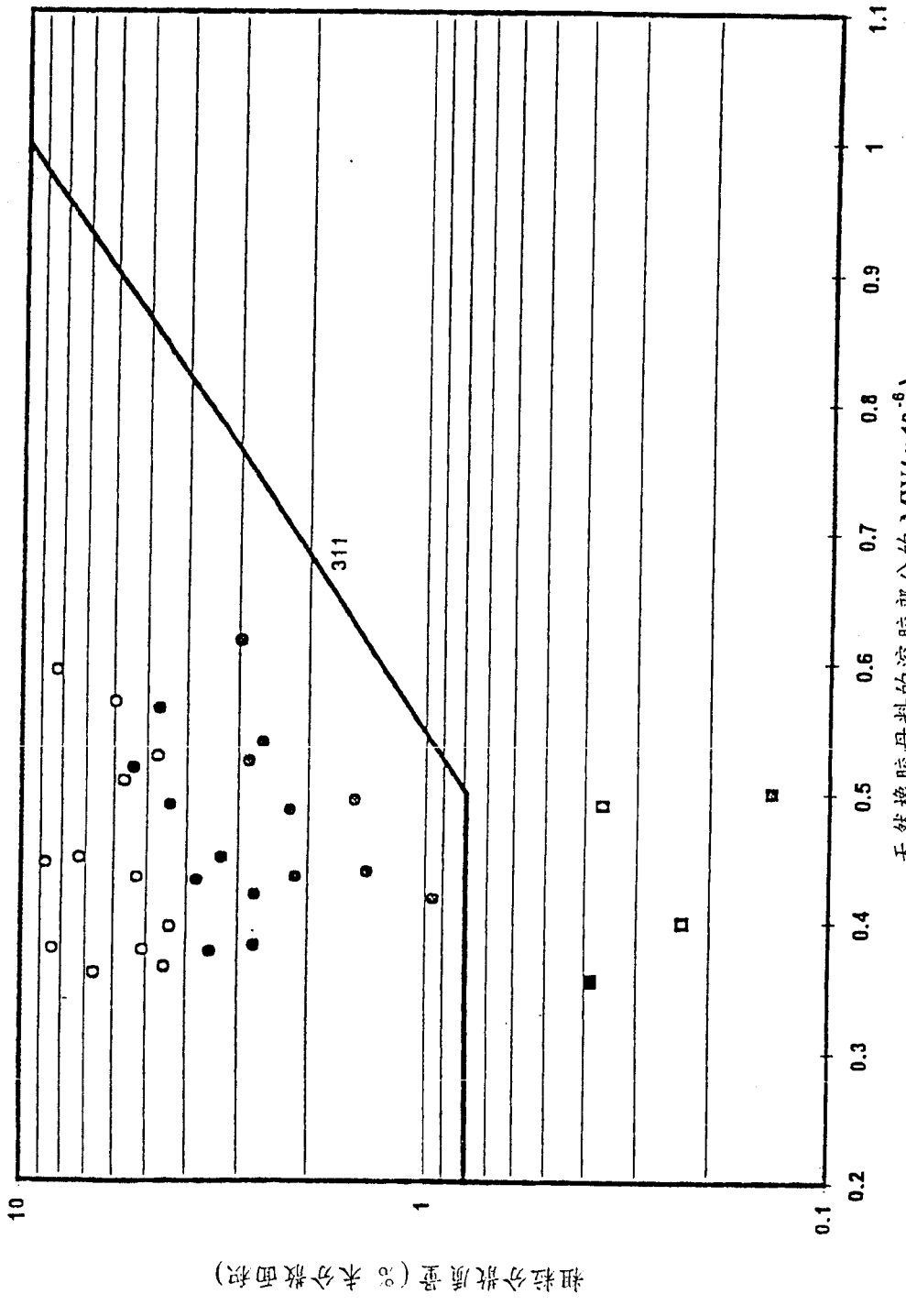

311
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
粗粒分散质量（% 未分散面积）
天然橡胶母料的溶胶部分的 MW(x 10-6)

图 31