



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101133114 B

(45) 授权公告日 2011.09.28

(21) 申请号 200580048873.9

代理人 程大军

(22) 申请日 2005.12.30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 21/00 (2006.01)

0414126 2004.12.31 FR

C08L 25/00 (2006.01)

(85) PCT 申请进入国家阶段日

B60C 1/00 (2006.01)

2007.08.30

(56) 对比文件

(86) PCT 申请的申请数据

CN 1296027 A, 2001.05.23, 说明书第 2 页第 16 行 - 第 3 页第 15 行, 说明书第 5 页第 31 行 - 第 6 页第 19 行, 说明书第 13 页第 17 行 - 第 25 行.

PCT/EP2005/014135 2005.12.30

(87) PCT 申请的公布数据

WO 01/72885 A1, 2001.10.04, 说明书第 4 页第 3 段 - 第 10 页第 1 段.

WO2006/069793 FR 2006.07.06

(73) 专利权人 米其林技术公司

CN 1251373 A, 2000.04.26, 说明书第 1 页第 1 行 - 第 14 页第 20 行.

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份公司

US 6207757 B1, 2001.03.27, 说明书第 2 栏第 1 行 - 第 9 栏第 58 行.

(72) 发明人 A·拉普拉 S·甘顿 - 佩因

审查员 周文

F·瓦拉格尼亚特

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用官能化的聚乙烯基芳族化合物填料补强的弹性体组合物

(57) 摘要

本发明涉及基于至少一种二烯弹性体、聚合物填料和用于在所述聚合物填料和弹性体之间结合的偶联剂的橡胶组合物。本发明的特征在于所述聚合物填料包含携带由式 Si-X 的官能团 Z 的聚乙烯基芳族化合物 (PVA_r) 的纳米粒子, 其中 X 表示羟基或可水解的基团。PVA_r 包括苯乙烯、乙基乙烯基苯、二乙烯苯和三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯的共聚物, 其是纳米粒子的形式, 直径为 10-100nm。该聚合物填料具有非常低的密度, 因此可用于降低本发明组合物的重量而不会使补强变差, 并且滞后性有明显的降低。本发明还涉及获得这种组合物的方法, 涉及包含至少一种二烯弹性体和一种这样的聚合物填料的母料, 以及得到这种母料的方法。本发明还涉及这种橡胶组合物用于橡胶制品, 特别是轮胎或打算用于这些轮胎的橡胶半制成品的制备。

1. 一种基于至少一种二烯弹性体、聚合物填料和用于在所述聚合物填料和弹性体之间结合的偶联剂的橡胶组合物,其特征在于所述聚合物填料包含具有式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的Z表示的官能团的聚乙烯基芳族化合物的纳米粒子,X表示羟基或可水解的基团,并且,其中所述聚乙烯基芳族化合物是苯乙烯类的均聚物或者共聚物,其至少主要重量分数是乙烯基芳族化合物。

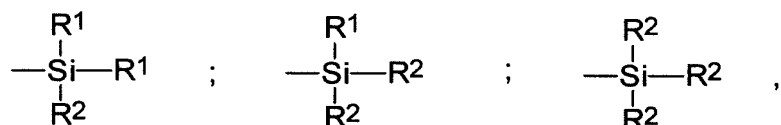
2. 权利要求1的组合物,X是卤素。

3. 权利要求2的组合物,X是氯。

4. 权利要求1的组合物,X满足OR,其中R选自氢、包含1-15个碳原子的烷基、烷氧基烷基、环烷基和芳基。

5. 权利要求4的组合物,R选自氢、 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_8 烷氧基烷基、 C_5-C_{10} 环烷基和 C_6-C_{12} 芳基。

6. 权利要求5的组合物,Z满足下式之一:



其中:

- 取代或未取代的、相同或不同的基 R^1 选自以下组中: C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基和 C_6-C_{12} 芳基;且

- 取代或未取代的、相同或不同的基 R^2 选自以下组中:羟基、 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基。

7. 权利要求6的组合物,所述基 R^1 选自以下组中: C_1-C_4 烷基、环己基和苯基。

8. 权利要求7的组合物,所述基 R^1 选自以下组中: C_1-C_4 烷基。

9. 权利要求6的组合物,所述基 R^2 选自以下组中:羟基和 C_1-C_6 烷氧基。

10. 权利要求9的组合物,所述基 R^2 选自以下组中:羟基和 C_1-C_4 烷氧基。

11. 权利要求6的组合物,所述基 R^1 选自甲基和乙基,所述基 R^2 选自羟基、甲氧基和乙氧基。

12. 权利要求1的组合物,所述聚乙烯基芳族化合物是一方面至少乙烯基芳族第一共聚单体和另一方面至少一种携带式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ 的官能团Z的官能化第二共聚单体的共聚物,其中第一共聚单体以共聚单体A表示,第二共聚单体以共聚单体B表示。

13. 权利要求12的组合物,共聚单体A是苯乙烯类化合物。

14. 权利要求13的组合物,所述苯乙烯类化合物选自以下组中:苯乙烯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯、以及这些单体的混合物。

15. 权利要求12的组合物,共聚单体B选自以下组中:羟基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、(C_1-C_4)烷氧基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及这些单体的混合物。

16. 权利要求15的组合物,共聚单体B选自以下组中:羟基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甲氧基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、乙氧基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及这些单体的混合物。

17. 权利要求16的组合物,共聚单体B选自以下组中:羟基甲硅烷基丙基丙烯酸酯和

甲基丙烯酸酯、甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及这些单体的混合物。

18. 权利要求 17 的组合物, 共聚单体 B 是三甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯或三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯。

19. 权利要求 12 的组合物, 共聚单体 B 选自以下组中: 苯乙烯基 (C_1-C_4) 烷基羟基硅烷、苯乙烯基 (C_1-C_4) 烷基 (C_1-C_4) 烷氧基硅烷、以及这些单体的混合物。

20. 权利要求 19 的组合物, 共聚单体 B 选自以下组中: 苯乙烯基 (C_1-C_4) 烷基羟基硅烷、苯乙烯基 (C_1-C_4) 烷基甲氧基硅烷、苯乙烯基 (C_1-C_4) 烷基乙氧基硅烷、以及这些单体的混合物。

21. 权利要求 20 的组合物, 共聚单体 B 选自以下组中: 苯乙烯基乙基羟基硅烷、苯乙烯基乙基甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基乙氧基硅烷、以及这些单体的混合物。

22. 权利要求 21 的组合物, 共聚单体 B 是苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷。

23. 权利要求 12 的组合物, 共聚单体 B 在所述乙烯基芳族化合物的共聚物中的摩尔含量为大于 5%。

24. 权利要求 23 的组合物, 共聚单体 B 在所述乙烯基芳族化合物的共聚物中的摩尔含量介于 5-30% 之间。

25. 权利要求 24 的组合物, 共聚单体 B 在所述乙烯基芳族化合物的共聚物中的摩尔含量介于 5-20% 之间。

26. 权利要求 1 的组合物, 所述聚乙烯基芳族化合物还通过存在至少一种至少双官能的交联共聚单体交联, 交联共聚单体称作共聚单体 C。

27. 权利要求 26 的组合物, 共聚单体 C 具有至少两个可聚合的不饱和基团。

28. 权利要求 27 的组合物, 所述可聚合的不饱和基团是烯基。

29. 权利要求 1 的组合物, 所述聚乙烯基芳族化合物通过自由基聚合得到。

30. 权利要求 26 的组合物, 共聚单体 C 选自以下组中: 多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、亚烷基二(甲基)丙烯酰胺、具有至少两个乙烯基的乙烯基芳族化合物、以及这些共聚单体的混合物。

31. 权利要求 30 的组合物, 共聚单体 C 是苯乙烯类化合物。

32. 权利要求 31 的组合物, 所述苯乙烯类化合物选自以下组中: 二异丙烯基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、以及这些共聚单体的混合物。

33. 权利要求 26 的组合物, 共聚单体 C 在所述聚乙烯基芳族化合物中的重量含量为大于 5%。

34. 权利要求 33 的组合物, 共聚单体 C 在所述聚乙烯基芳族化合物中的重量含量介于 5-30% 之间。

35. 权利要求 32 的组合物, 共聚单体 C 是二乙烯基苯。

36. 权利要求 35 的组合物, 所述聚乙烯基芳族化合物是苯乙烯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯和三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

37. 权利要求 36 的组合物, 三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯的重量含量介于 10-30% 之间。

38. 权利要求 37 的组合物, 三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯的重量含量介于

20-30%之间。

39. 权利要求 1 的组合物,所述纳米粒子的平均直径介于 10-100nm 之间。

40. 权利要求 39 的组合物,所述纳米粒子的平均直径介于 10-60nm 之间。

41. 权利要求 40 的组合物,所述纳米粒子的平均直径介于 10-40nm 之间。

42. 权利要求 1 的组合物,所述二烯弹性体选自以下组中:聚丁二烯、合成的聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-异戊二烯共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物、异戊二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物、以及这些弹性体的共混物。

43. 权利要求 1 的组合物,所述偶联剂是至少双官能的硅烷或聚硅氧烷。

44. 权利要求 1 的组合物,所述聚合物填料的含量介于 10-100phr 之间。

45. 权利要求 44 的组合物,所述聚合物填料的含量介于 10-80phr 之间。

46. 权利要求 45 的组合物,所述聚合物填料的含量介于 20-50phr 之间。

47. 一种获得橡胶组合物的方法,其中至少一种二烯弹性体、至少一种聚合物填料和用于所述填料和弹性体之间结合的偶联剂被加入,其中在一个或多个步骤将所有这些物质热机械混合直至达到 110°C-190°C 的温度,该方法的特征在于所述聚合物填料包含由 $\equiv \text{Si-X}$ 官能化的聚乙烯基芳族化合物的纳米粒子, X 表示羟基或可水解的基团,并且,其中所述聚乙烯基芳族化合物是苯乙烯类的均聚物或者共聚物,其至少主要重量分数是乙烯基芳族化合物。

48. 权利要求 47 的方法,所述聚合物填料以所述聚合物填料和所述至少一种二烯弹性体的母料形式加入。

49. 一种基于至少一种二烯弹性体和聚合物填料的母料,其特征在于所述聚合物填料包含具有式 $\equiv \text{Si-X}$ 的 Z 表示的官能团的聚乙烯基芳族化合物的纳米粒子, X 表示羟基或可水解的基团,并且,其中所述聚乙烯基芳族化合物是苯乙烯类的均聚物或者共聚物,其至少主要重量分数是乙烯基芳族化合物。

50. 一种获得包含至少一种二烯弹性体和聚合物填料的母料的方法,所述方法包括以下步骤:

- 首先获得二烯弹性体的胶乳和聚合物填料的胶乳;
- 紧密混合所述胶乳;
- 沉淀由此得到的混合物;以及
- 然后洗涤并干燥由此得到的沉淀物,

其特征在于所述聚合物填料包含具有式 $\equiv \text{Si-X}$ 的 Z 表示的官能团的聚乙烯基芳族化合物的纳米粒子, X 表示羟基或可水解的基团,

并且,其中所述聚乙烯基芳族化合物是苯乙烯类的均聚物或者共聚物,其至少主要重量分数是乙烯基芳族化合物。

51. 权利要求 49 的母料用于制备二烯弹性体组合物的用途。

52. 权利要求 1-46 之一的橡胶组合物用于制备由橡胶制得的制品或半制成品的用途。

53. 一种由包含权利要求 1-46 之一的组合物的橡胶制得的制品或半制品。

54. 权利要求 53 的橡胶制品或半制品,这种制品或半制品选自以下组中:轮胎、用于轮胎的内部安全支持体、橡胶弹簧、弹性体接头和其它的悬挂和抗振动元件。

55. 一种包含权利要求 1-46 之一的橡胶组合物的轮胎。

56. 一种包含权利要求 1-46 之一的橡胶组合物的用于轮胎的半制成品。

57. 权利要求 56 的用于轮胎的半制成品,所述半制成品选自以下组中:胎面、用于这些胎面的垫层、胎冠补强层、轮胎侧壁、轮胎胎壳补强层、胎圈、保护装置、内胎、用于无内胎轮胎的密封内胎混炼胶、用于加强轮胎侧壁的内胎混炼胶、及用于在瘪胎运转情况下支持负载的其它混炼胶。

用官能化的聚乙烯基芳族化合物填料补强的弹性体组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及特别是打算用于轮胎或轮胎用半制成品,例如用于这些轮胎胎面的制造的二烯弹性体组合物。

[0002] 本发明还涉及能够补强此类橡胶组合物的补强填料,更具体地说涉及有机或聚合物型的补强填料,并且还涉及它们在补强此类橡胶组合物中的用途。

背景技术

[0003] 为了降低燃料消耗和机动车辆排放的污染,轮胎设计者已经花费了大量努力来获得具有非常低滚动阻力、在干、湿或雪覆盖的地面上改善的握力和良好的耐磨性的轮胎。通过发展无机的但可靠补强型的也称作“非黑填料”的新型填料,最特别地是 HDS(可高度分散的二氧化硅)填料,已经证明这些填料能够在其补强填料的功能方面代替传统的轮胎用炭黑,在过去十五年期间已经发现了该问题的一个有效的解决方法。

[0004] 但是,与使用炭黑相比,这些无机补强填料因为相对于等价的补强力具有略高的密度,从而具有增加了组合物和源于该组合物的橡胶颗粒重量的已知缺点。这与减轻轮胎并因此减轻包含它们的车辆的重量另一个更一般的目的有些相反。

[0005] 通过继续其研究,申请人已经发现一些可以在这些组合物中用作可靠补强填料,即能够代替传统的轮胎用炭黑的合成有机填料,例如 HDS 二氧化硅。

[0006] 由于具有约一半大的密度,这些有机合成填料能够非常显著地降低组合物和包含它们的橡胶颗粒的重量,而不会危害轮胎的使用性质。

发明内容

[0007] 因此,本发明的第一主题是一种基于至少一种二烯弹性体、聚合物填料和用于在所述聚合物填料和弹性体之间结合的偶联剂的橡胶组合物,其特征在于所述聚合物填料包含具有式 Si-X 的“Z”表示的官能团的聚乙烯基芳族化合物(以下简称“PVAr”)的纳米粒子,X 表示羟基或可水解的基团。

[0008] 本发明的主题还是一种基于至少一种二烯弹性体和包含上面 Z-官能化的 PVAr 纳米粒子的聚合物填料的母料。

[0009] 本发明的主题还有获得母料的方法,其包含如下步骤:

[0010] - 首先获得二烯弹性体胶乳和官能化的 PVAr 胶乳;

[0011] - 紧密混合所述胶乳;

[0012] - 沉淀由此得到的混合物;及

[0013] - 然后洗涤并且干燥由此得到的沉淀物,

[0014] 这种方法的特征在于所述聚合物填料包含上面 Z-官能化的 PVAr 纳米粒子。

[0015] 本发明的主题还有本发明的母料用于二烯弹性体组合物制备的用途。

[0016] 本发明的主题还有获得橡胶组合物的方法,其中至少一种二烯弹性体、至少一种聚合物填料和用于结合所述填料和弹性体的偶联剂被加入,并且其中在一个或多个步骤将这

些物质全部热机械混合直至达到 110°C -190°C 的最大温度,该方法的特征在于所述聚合物填料包含 Z- 官能化的 PVAr 纳米粒子。优选地,为了更容易地将其结合到本发明的组合物中,所述 PVAr 纳米粒子以本发明的母料形式加入所述组合物中。

[0017] 本发明的另一主题是本发明的组合物用于制备包含根据本发明的橡胶组合物的橡胶最终制品或橡胶半制成品的用途,以及这些最终制品和半制成品自身,这些制品或产品尤其是用于机动车辆用的任何地面接触系统,例如轮胎、轮胎用的内部安全支持体、车轮、橡胶弹簧、弹性体 接头、及其它的悬挂和抗振动元件。

[0018] 本发明的主题最特别地是本发明的橡胶组合物用于制造轮胎或轮胎用的半制成品的用途,所述制品尤其是选自以下组中:胎面、垫层,例如用于放在这些胎面之下的垫层;胎冠补强层、轮胎侧壁;轮胎胎壳补强层、胎圈、保护装置、内胎、用于无内胎轮胎的密封内胎混炼胶、用于加强轮胎侧壁的内胎混炼胶、及用于在瘪胎运转情况下支持负载的其它混炼胶。

[0019] 根据本发明的组合物特别适于用于制造安装在客车、轻型货车、4×4(4 轮驱动)车辆、SUV(运动用途车辆)、两轮车辆、重型货车(即地铁、公共汽车、重型公路运输车辆(卡车、拖拉机、挂车)、或者越野汽车);飞机;民用工程和农用车辆;或者吊运车辆。

附图说明

[0020] 根据下面的说明书和示例性的实施方案,以及还从与这些实施方案相关的图表中,将可以容易理解本发明及其优点,其中提供了:

[0021] - 水乳液中 PVAr 填料试样的 TEM(透射电子显微镜)显微照片(图 1);

[0022] - 由这些 PVAr 填料补强的根据本发明的橡胶组合物试样的 TEM 显微照片(图 2); 及

[0023] - 曲线,其表示了模量的变化与根据和不根据本发明的各种橡胶组合物的伸长率的关系(图 3- 图 5)。

具体实施方式

[0024] I. 所用的测量和试验

[0025] I-1. PVAr 聚合物填料的表征

[0026] 上述 PVAr 聚合物填料由纳米粒子,即主要尺寸(直径或长度)典型地小于 1 微米、并且通常约 10 纳米至一百或几百纳米量级范围内的颗粒组成。

[0027] 这些纳米粒子是基本粒子(或者“初级粒子”)的形式,这些基本粒子或纳米粒子可以形成至少两个这些纳米粒子的聚集体(或者“次级粒子”),任选地纳米粒子和/或聚集体可以接着形成团聚体,在外力作用下,例如在机械功的作用下该团聚体可以破裂成这些纳米粒子和/或聚集体。

[0028] 如下面所示,通过透射电子显微镜(TEM)来表征这种聚合物填料。

[0029] A) 乳液(胶乳)的表征:

[0030] 在异丙醇中将用水(例如每升水 8g 填料)预先稀释的 PVAr 填料胶乳稀释大约 50 倍。将由此获得的 40ml 溶液倒入高烧杯(50ml 体积)中,然后使用 600W 超声探针(Vibracells 探针,标记号 72412,由 BioblockScientific 销售),在 100% 的功率下以脉冲

模式 (1s 开 /1s 关) 分散 8 分钟。然后,将由此获得的一滴溶液沉积到具有碳膜的铜的显微镜格栅上,然后在配备了照相机 (由 Soft Imaging System 销售的 MegaView II 照相机) 和图像分析系统 (购自 Soft Imaging System 的 Analysis Pro A, 版本 3.0) 的 TEM (由 FEI 销售的 CM 200 ;加速电压 200kV) 下观察。

[0031] 以已知的方法,根据试样和灯丝的老化状态最优化 TEM 的调整条件 (典型地,聚光镜光圈 2 (50 μm 直径) 和物镜 3 (40 μm 直径))。改变显微镜的放大倍数,从而使纳米粒子具有足够的分辨率。例如,65000 的放大倍数相应于在由 1248 $\times$ 1024 像素组成的数字图像上是约 0.96nm/ 像素的分辨率。这种分辨率例如使得可以用 1000 个以上的像素定义 40nm 直径的球形纳米粒子。使用标准物 (在低放大倍数下,由 2160 线 /mm 组成的金格栅 ;在高放大倍率下,0.235nm 直径的金球) 常规地校正照相机。

[0032] 使用 Analysis Pro A 版本 3.0 软件测量纳米粒子的直径 (用“测量”菜单的“Cercle”选项)。对于每个图像以及对于给定的纳米粒子,操作者在屏幕上 (使用鼠标) 定义位于纳米粒子图像周围的三个点。然后,软件自动绘出通过这三个点的圆圈,并且以文件 (Excel) 存储纳米粒子的圆圈的面积值、圆圈的周长和等圆直径。因为这种操作仅能用于具有良好定义的轮廓的 纳米粒子,所以不能测量以团聚体存在的纳米粒子。在最少 2000 个纳米粒子 (从至少 10,典型地 50 幅不同的图像中获得) 的代表性试样中重复实验。

[0033] B) 橡胶组合物形式的表征

[0034] 通过超低温切片术 (ultracryomicrotomy) 按照已知的方法制备硫化橡胶组合物形式的 PVAr 填料的试样 (例如参见 L. Sawyer 和 D. Grubb, Polymer Microscopy, 第 92 页, Chapman and Hall)。

[0035] 此处使用的设备是配备了金刚石刀的 Leica 超低温切片机 (EMFCS)。以矩形底部的斜截棱锥的形式切割试样,从截去的面制备出边长小于 600 μm 的切片。在切割操作期间牢固地保持该斜截棱锥。将试样冷却至适当的温度 (接近试样的玻璃化转变温度),使得足够硬至能够切割它,刀的温度典型地接近试样的温度。切割的速率和厚度 (由仪器显示) 优选为分别介于 1 和 2mm/s 及 20 和 30nm 之间。使用一滴蔗糖水溶液 (40g 在 40ml 水中),在超低温切片机室中回收切片,然后沉积到室温的 TEM 格栅上。然后,通过将所述格栅沉积到装有蒸馏水的结晶皿的表面上来去掉蔗糖。

[0036] 在 CM 200 显微镜 (200kV 电压) 中观察所述切片。为了最优化对比度,在具有 GIF (Gatan 图像过滤器) 成像系统和相关软件 (过滤器控制和数字显微图 3.4) 的常规能量过滤成像 (ΔE 能量窗口等于大约 15eV) 中进行观察。

[0037] I-2. 橡胶组合物的表征

[0038] 如下面所示,表征硫化前和硫化后的橡胶组合物。

[0039] A) 拉伸试验

[0040] 使用这些试验来确定硫化后断裂时的弹性体应力和的性质。除非另有说明,根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行试验。在第一次 伸长 (即没有适应周期) 下测量的是以 MPa 表示、在 100% 伸长率 (模量 M100) 下、在 300% 伸长率 (模量 M300) 下、在 400% 伸长率 (模量 M400) 下和甚至在 600% 伸长率 (模量 M600) 下的真正割模量 (即相对于试样片的实际剖面计算)。

[0041] 还测量了断裂时的拉伸强度 (MPa) 和伸长率 (%)。在标准温度和湿度条件

($23 \pm 2^\circ\text{C}$; $50 \pm 5\%$ 相对湿度) 下进行这些拉伸测量。

[0042] 拉伸记录的处理也能够绘出模量与伸长率的关系曲线(参见附图3-图5), 此处使用的模量是在第一次伸长下测量的真正割模量。

[0043] B) 流变学:

[0044] 根据 DIN 53529- 第3部分(1983年6月)标准, 用振荡-腔室流变仪在 150°C 下进行测量。流变转矩的变化与时间的关系描述了由于硫化反应的组合物刚性的变化。根据 DIN 53529- 第2部分(1983年3月)标准进行测量。 T_1 (分钟)是诱导时间, 即在硫化反应开始前所需的时间。还测量了转化率常数 K 的1级速率 (min^{-1}), 计算的转化率在 30-80% 之间。这使得能够确定硫化速率(K 越高, 速率越快)。

[0045] C) 动力学性质:

[0046] 根据 ASTM D 5992-96 标准, 在粘度分析仪(viscoanalyzer)(MetravibVA4000)上测量动力学性质 ΔG^* 和 $\tan \delta_{\max}$ 。根据 ASTM D 1349-99 标准, 在标准温度条件(23°C)下记录在 10Hz 频率下在简单交替剪切中承受正弦应力的硫化组合物试样的响应(圆柱形试样片 2mm 厚度且 79mm^2 的剖面)。从 0.1-50% (向前周期) 和从 50-0.1% (返回周期) 扫描峰-峰应变幅度。表示的结果是复数动力学剪切模量(G^*) 和损失因子 $\tan \delta$ 。对于返回周期, 表示的是观察到的 $\tan \delta$ 的最大值($\tan \delta_{\max}$) 和复数模量(ΔG^*) 在 0.1 和 50% 应变值间的差异(Payne 效应)。

[0047] II. 发明详述

[0048] 本发明的橡胶组合物基于至少以下组分:(即至少一种)二烯弹性体、(至少一种)作为补强填料的聚合物填料和(至少一种)后面详述的结合所述聚合物填料和二烯弹性体的偶联剂。

[0049] 当然, 表示“基于”应当理解为指包含所用各种基础成分的混合物和/或反应产物的组合物, 在组合物制备的各个阶段期间, 或者在其随后的硫化期间, 一些这些成分可以一起、至少部分反应和/或用于反应。本定义还适用于本发明的母料。

[0050] 在本发明的说明书中, 除非另有说明, 表示的所有百分数(%)都是重量%。

[0051] II-1. 二烯弹性体

[0052] “二烯”类型的术语“弹性体”或“橡胶”(两个术语是同义词)一般应理解为指至少部分来自于二烯单体(具有两个碳-碳双键的单体, 无论共轭与否)的弹性体(即均聚物或共聚物)。

[0053] 这些二烯弹性体可以分布两类: “基本上不饱和的”和“基本上饱和的”。术语“基本上不饱和的”应理解为指至少部分源于共轭二烯单体的二烯弹性体, 其具有大于 15% (摩尔%) 的二烯单元或二烯源(共轭二烯)单元数。因此, 二烯弹性体例如丁基橡胶或 EPDM 型二烯/ α -烯烃共聚物不落在上面的定义内, 并且可以特别地以术语称作“基本上饱和的”二烯弹性体(少量或者非常少量的二烯源单元, 总是小于 15%)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体类别中, 术语“高度不饱和的”二烯弹性体应理解为特别是指二烯源(共轭二烯)单元数大于 50% 的二烯弹性体。

[0054] 通过给出了这些定义, 可以更特别地理解在根据本发明的组合物中使用的二烯弹性体指:

[0055] (a) 通过聚合具有 4-12 碳原子的共轭二烯获得的任何均聚物;

[0056] (b) 通过共聚合一种或多种共轭二烯彼此,或与具有 8-20 个碳原子的一种或多种乙烯基芳族化合物共聚合获得的任何共聚物;

[0057] (c) 通过共聚合乙烯、具有 3-6 个碳原子的 α -烯烃与具有 6-12 个碳原子的非共轭二烯单体获得的三元共聚物,例如从乙烯、丙烯和上述类型的非共轭二烯单体,如尤其是 1,4-己二烯、亚叉降冰片烯和二环戊二烯而获得的弹性体;及

[0058] (d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及这类共聚物的卤化物,特别是氯化或溴化物。

[0059] 尽管本发明适用于任何类型的二烯弹性体,轮胎领域技术的人员可以理解优选为使用上面(a)或(b)型的基本上不饱和的二烯弹性体。

[0060] 适当的共轭二烯具体地说有:1,3-丁二烯;2-甲基-1,3-丁二烯;2,3-二(C₁-C₅烷基)-1,3-丁二烯,例如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯;1,3-芳基丁二烯、1,3-戊二烯;及 2,4-己二烯。适当的乙烯基芳族化合物例如有:苯乙烯、邻-、间-和对-甲基苯乙烯、以及商业上的“乙烯基-甲苯”混合物、对叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

[0061] 共聚物可以包含 99-20 重量%的二烯单元以及 1-80 重量%的乙烯基芳族化合物单元。弹性体可以具有任何微观结构,这取决于所用的聚合条件,特别是存在或不存在改性剂和/或无规剂,以及改性剂和/或无规剂的用量。弹性体例如可以是嵌段、无规、顺序或微顺序的弹性体,可以在分散液(尤其是乳液)或者在溶液中制备。它们可以偶联和/或是星形结构的,或者用偶联剂和/或星形结构化或者官能化试剂将其官能化。

[0062] 适当的聚合物是聚丁二烯,并且特别是 1,2 单元含量为 4-80%的那些化合物和顺-1,4 单元含量大于 80%的那些化合物、聚异戊二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物,特别是那些苯乙烯含量为 5-50%、更特别是 20-40 重量%、丁二烯部分的 1,2 键含量为 4-65%、并且反-1,4 键含量为 20-80%的化合物、丁二烯-异戊二烯共聚物,尤其是那些异戊二烯含量为 5-90 重量%、玻璃化转变温度(T_g ,根据 ASTM D3418 测量)在 -40°C --80°C 范围内的化合物;异戊二烯-苯乙烯共聚物,尤其是那些苯乙烯含量为 5-50 重量%、 T_g 介于 -25°C --50°C 范围内的化合物。在丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物的情况下,特别合适的是那些苯乙烯含量为 5-50%,更特别 10-40 重量%、异戊二烯含量为 15-60%、更特别地 20-40 重量%、丁二烯部分的 -1,2 单元含量为 4-85%、丁二烯部分的反-1,4 单元含量为 6-80%、异戊二烯部分的 -1,2 和 -3,4- 单元含量为 5-70%、异戊二烯的反-1,4 单元含量为 10-50%,更通常 T_g 介于 -20°C 和 -70°C 之间的任何丁二烯-苯乙烯-异戊二烯共聚物。

[0063] 概括地说,本发明的二烯弹性体组合物优选选自以下组中:由聚丁二烯(简称 BR)、聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物及这些弹性体的共混物形成的高度不饱和的二烯弹性体。此类共聚物优选选自丁二烯-苯乙烯(SBR)共聚物、异戊二烯-丁二烯(BIR)共聚物、异戊二烯-苯乙烯(SIR)共聚物和异戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SBIR)共聚物。

[0064] 根据一个具体的实施方案,二烯弹性体主要(即大于 50phr)是 SBR,无论是在乳液中制备的 SBR(E-SBR)还是在溶液中制备的 SBR(S-SBR),或是 SBR/BR、SBR/NR(或 SBR/IR)或 BR/NR(或 BR/IR)生胶(共混物)。

[0065] 根据另一个具体的实施方案,二烯弹性体主要(即大于 50phr)是异戊二烯弹性体。这特别是本发明的组合物用于在轮胎中形成用于某些胎面(例如工业车辆)、胎冠补强层(例如工作垫层、保护垫层或加箍补强垫层)、轮胎胎壳补强层、轮胎侧壁、胎圈、保护装置、内胎、橡胶块和在轮胎上述区域间提供界面的其它内胎混炼胶的橡胶基体的情形。

[0066] 术语“异戊二烯弹性体”应理解为像已知的一样或者是异戊二烯均聚物,或者是异戊二烯共聚物,换句话说选自以下组中的二烯弹性体:天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物及这些弹性体的共混物。在异戊二烯共聚物中,特别是可以提供异丁烯-异戊二烯(丁基橡胶-IIR)共聚物、异戊二烯-苯乙烯(SIR)共聚物、异戊二烯-丁二烯(BIR)共聚物和异戊二烯-丁二烯-苯乙烯(SBIR)共聚物。这种异戊二烯弹性体优选是天然橡胶或合成的顺-1,4聚异戊二烯。在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺-1,4键含量(摩尔%)大于90%、更优选大于98%的聚异戊二烯。

[0067] 根据另一个具体的实施方案,尤其是当打算将其用于轮胎侧壁或者无内胎轮胎用的气密性内胎混炼胶(或者其它气密性元件)时,根据本发明的橡胶组合物可以包含至少一种基本上饱和的二烯弹性体,特别是至少一种EPDM共聚物或丁基橡胶(可能氯化或溴化的),无论这些共聚物是自身使用还是与高度不饱和的二烯弹性体,例如上述的那些弹性体,尤其是NR或IR或BR或SBR一起使用。

[0068] 本发明的组合物可以包含单一的二烯弹性体,或者几种二烯弹性体的共混物,它可以是一种或多种二烯弹性体与二烯弹性体以外的任何类型合成弹性体,或者甚至与弹性体以外的聚合物如热塑性聚合物组合使用的弹性体。

[0069] II-2. PVAr 聚合物填料

[0070] 本发明组合物的补强聚合物填料具有包含官能化的聚乙烯基芳族化合物(PVAr)纳米粒子的基本特征,所述化合物具有由式(I)的“Z”表示的(至少一个)官能团:

[0071] $\equiv \text{Si-X}$

[0072] 其中Si表示硅原子,X表示羟基或可水解的基团。

[0073] 本领域技术人员在检查该式(I)时容易理解存在至少一个且至多三个借助四价硅原子与PVAr连接的羟基或可水解的单价基团X。

[0074] 术语“聚乙烯基芳族化合物”(PVAr)在本发明中被理解为定义如下:

[0075] - 乙烯基芳族化合物的任何均聚物(即通过定义在 α -位置用芳族基团取代的任何乙烯基单体);或者

[0076] - 任何共聚物,其至少主要部分(优选至少50%或更高,更优选70%或更高)包含乙烯基芳族基团,少部分(优选小于50%,更优选小于30%)可以源于另一种特性的一种或多种单体。

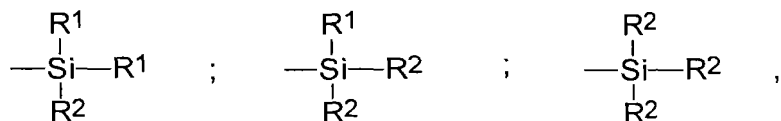
[0077] 特别适当的乙烯基芳族化合物是:任何苯乙烯类化合物(定义为包含苯乙烯基团的任何单体),例如苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯、氯苯乙烯和氯甲基苯乙烯。作为苯乙烯类化合物的其它优选实例,可以提及乙基乙烯基苯(以下简称为EVB)、二乙烯基苯(DVB)及其各种异构体。

[0078] 优选地,在下式(I)中,X是卤素,尤其是氯,或者X满足式OR,其中O是氧并且R表示氢,或者直链或者支链、优选包含1-15个碳原子的单价烷基。

[0079] 特别适当的是 Z 官能团,其选自称作“羟基甲硅烷基”(≡ Si-OH)或“烷氧基甲硅烷基”(≡ Si-OR')的官能团,R' 是包含 1-15 个碳原子的烃基,更优选选自烷基、烷氧基烷基、环烷基和芳基,特别是选自 C₁-C₈ 烷基、C₂-C₈ 烷氧基烷基、C₅-C₁₀ 环烷基和 C₆-C₁₂ 芳基中。

[0080] 根据本发明的优选实施方案,Z 满足下式之一:

[0081]



[0082] 其中:

[0083] - 取代或未取代的、相同或不同的基 R¹ 选自以下组中: C₁-C₈ 烷基、C₅-C₈ 环烷基和 C₆-C₁₂ 芳基;且

[0084] - 取代或未取代的、相同或不同的基 R² 选自以下组中: 羟基、C₁-C₈ 烷氧基和 C₅-C₈ 环烷氧基。

[0085] 更优选地,在这些式中:

[0086] - 基 R¹ 选自以下组中: C₁-C₄ 烷基、环己基和苯基,尤其是 C₁-C₄ 烷基,更特别是甲基和乙基;且

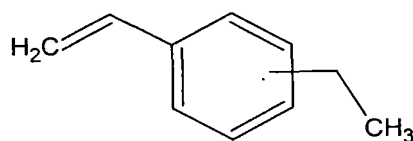
[0087] - 基 R² 选自以下组中: 羟基和 C₁-C₆ 烷氧基,尤其是羟基和 C₁-C₄ 烷氧基,更特别是选自羟基、甲氧基和乙氧基中。

[0088] 甚至更优选地,基 R¹ 之一选自甲基和乙基,基 R² 选自羟基、甲氧基和乙氧基。

[0089] 优选地,PVAr 是苯乙烯均聚物,尤其是聚苯乙烯,或者主要重量分数(优选至少 50%或更高,更优选 70%或更高)源于苯乙烯单元的共聚物,例如苯乙烯均聚物、苯乙烯-DVB 共聚物或者苯乙烯-EVB 共聚物或者 EVB-DVB 共聚物或者苯乙烯-EVB-DVB 共聚物,所述共聚物的少部分(优选小于 50%,更优选小于 30%)还可以包含其它共聚单体。

[0090] 为了描述的清晰,下面提醒读者苯乙烯类化合物 EVB 和 DVB 结构式,以及它们与苯乙烯的比较:

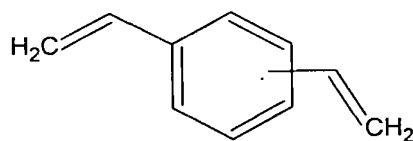
[0091]



[0092]

“EVB”(乙基乙烯基苯)

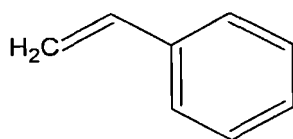
[0093]



[0094]

“DVB”(二乙烯基苯)

[0095]



[0096] 苯乙烯

[0097] 可以在最终聚合物如在其残留的双键上通过反应来进行 PVAr 的官能化。

[0098] 优选地,通过至少一种携带官能团 Z 的初始共聚单体提供 PVAr 的官能化。换句话说, PVAr 是一方面至少第一乙烯基芳族化合物共聚单体 (A) 和另一方面至少一种第二具有官能团 Z 的共聚单体 (共聚单体 B) 的共聚物,所述第二种共聚单体的摩尔含量优选大于 5%,尤其是 5-30%之间,特别是介于 5-20%之间。

[0099] 共聚单体 A 优选是苯乙烯类共聚单体,更优选选自以下组中:苯乙烯、EVB、DVB 和这些单体的混合物。

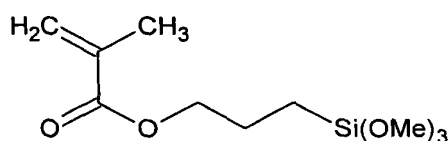
[0100] 根据第一优选实施方案,共聚单体 B 选自以下组中:羟基甲硅烷基-(C₁-C₄) 烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、(C₁-C₄) 烷氧基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及这些单体的混合物。更具体地说,它选自以下组中:羟基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基、甲氧基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基和乙氧基甲硅烷基 (C₁-C₄) 烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及这些单体的混合物,尤其是选自羟基甲硅烷基丙基、甲氧基甲硅烷基丙基和乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、更特别是选自三甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯和三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯。

[0101] 根据第二优选实施方案,共聚单体 B 选自以下组中:苯乙烯基 (C₁-C₄) 烷基羟基硅烷、苯乙烯基 (C₁-C₄) 烷基 (C₁-C₄) 烷氧基硅烷、以及这些单体的混合物。更优选地,它选自以下组中:苯乙烯基 (C₁-C₄) 烷基羟基硅烷、苯乙烯基 (C₁-C₄) 烷基甲氧基硅烷和苯乙烯基 (C₁-C₄) 烷基乙氧基硅烷、以及这些单体的混合物,尤其是是苯乙烯基乙基羟基硅烷、苯乙烯基乙基甲氧基硅烷和苯乙烯基乙基乙氧基硅烷。更具体使用苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷 (或者三甲氧基甲硅烷基乙基苯乙烯)。

[0102] 在对于这种具有官能团 Z 的共聚单体 B 给出上面所示优选的摩尔含量下,所述共聚单体以优选大于 10%、更优选 10-30%、尤其是 15-30% 的重量含量使用。

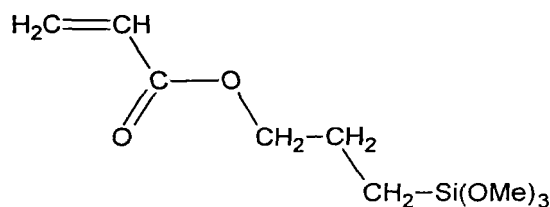
[0103] 类型 B 的共聚单体是公知的,尤其是选自以下组中的那些:三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯 (简称 MTSP)、三甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯 (简称 ATSP) 和三甲氧基甲硅烷基乙基苯乙烯 (TSES) 或者苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷中,它们分别具有如下结构式:

[0104]



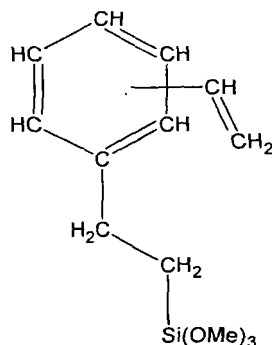
[0105] MTSP (三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯)

[0106]



[0107] ATSP (三甲氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯)

[0108]



[0109] TSES (三甲氧基甲硅烷基乙基苯乙烯)

[0110] 根据本发明一个特别优选的实施方案,官能化的 PVAr 另外处于交联的状态,即三维形式,从而在高温下维持填料的形态。

[0111] 这种交联是通过任何已知的方法,例如使用后处理,或者根据更优选的实施方案,通过至少一种初始共聚单体来提供,当然所述共聚单体至少是双官能团的,即具有至少能够在聚合期间产生 PVAr 三维网络的第二官能团。

[0112] 这种交联共聚单体(以下称作共聚单体 C)优选是可以通过加成反应聚合的共聚单体。它可以是乙烯基芳族化合物(与上述共聚单体 A 相同或者不同),或者非乙烯基芳族化合物。

[0113] 作为共聚单体 C 更优选适合的是携带两个可以通过自由基途径聚合的不饱和基团,尤其是烯基的共聚单体,特别是选自以下组中的那些:多元醇,尤其是二醇或三醇(例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和三羟甲基丙烷)的二(甲基)丙烯酸酯类、亚烷基二(甲基)丙烯酰胺类(例如亚甲基二丙烯酰胺)、携带至少两个乙烯基的乙烯基芳族化合物,优选苯乙烯类化合物(例如二异丙烯基苯(DIB)、二乙烯基苯(DVB)、三乙烯基苯(TVB)、以及这些共聚单体的混合物)。

[0114] 还可以使用具有上述官能团 Z 的共聚单体(共聚单体 B)作为交联共聚单体,当然假定这种共聚单体 B 自身是至少双官能团的,并且优选可通过自由基途径与另一种共聚单体聚合。

[0115] 交联共聚单体的重量含量优选大于 1%,更优选大于 5%,并且特别是 10-30%,尤其是如果它是乙烯基芳族共聚单体,特别是苯乙烯共聚单体时。

[0116] 可以任选地加入少量,优选小于单体总重量的 20% 的各种其它单体,例如二烯单体如丁二烯、异戊二烯和间戊二烯。

[0117] 可以通过适于官能化乙烯基芳族化合物的均聚物或共聚物的任何合成方法来制备所述 Z 官能化的 PVAr。

[0118] 优选地,这种合成通过一种(至少一种)乙烯基芳族第一单体(共聚单体 A)与一

种（至少一种）第二共聚单体（乙烯基芳族或非乙烯基芳族共聚单体 B）的自由基聚合进行，所述第二共聚单体自身可以通过自由基途径聚合，并携带上述官能团 Z，可以如上所述通过一种（至少一种）具有交联官能的第三单体（共聚单体 C）来有利地补充所述两种共聚单体 A 和 B。

[0119] 这种合成的一般原理是公知的，并且特别适用于在 MTSP 存在下 Z（烷氧基硅烷或羟基硅烷）-官能化的聚苯乙烯的自由基乳液聚合（例如参见 *Macromolecules* 2001, 34, 5737 和 *Macromolecules* 2002, 35, 6185），或者在 DVB 存在下交联（但未官能化的）聚苯乙烯的合成（*Polymer* 2000, 41, 481）。在这些文献中描述的聚合物可用于随着油漆、油墨、磁性流体、造纸和生物技术而改变的应用。没有提到作为补强填料，特别是在用于轮胎的二烯弹性体基体中的任何应用。

[0120] 对于上述合成，优选地，共聚单体 A 是选自以下组中的苯乙烯类单体：苯乙烯、EVB、DVB 和这些单体的混合物。官能化的共聚单体 B 优选选自以下组中：MTSP、ATSP、TSES 和这些单体的混合物。任选的交联共聚单体 C 自身优选选自以下组中的苯乙烯类化合物：DIB、DVB、TVB 和这些单体的混合物中。

[0121] 因此，可以以在水乳液中，即以胶乳的形式（典型地例如，每升水 100g 聚合物）获得 Z-官能化的、尤其是交联的 PVAr 纳米粒子。应当回想起术语“聚合物胶乳”应以已知的方式理解为由聚合物颗粒在含水介质中的悬浮液或乳液构成的胶体系统。

[0122] 如图 1 中所再现的，如在上面 I-1-A 部分中解释的由 TEM 表征的这些 PVAr 纳米粒子优选是基本上球形的（并因此是纳米珠粒的形状），或者是分离的状态或者是聚集体，它们自身可能团聚。每个聚集体的纳米粒子的数量通常为 2-100。可以如 I-1-A 部分中所示由 TEM 测量的这些纳米珠粒的平均直径优选 10-100nm，更优选 10-60nm，特别是 10-40nm。

[0123] 在本发明的橡胶组合物中，PVAr 填料含量优选 10-100phr（提醒读者 phr = 每 100 份橡胶的重量份）。由于填料的低密度，所述含量有利地为 10-80phr，更优选 20-50phr。

[0124] 优选地，所述 PVAr 填料还构成补强填料总含量的 80% 以上，更优选 90% 以上（体积 %），该总含量的少部分（优选小于 20%，更优选小于 10 体积 %）可以由另一种补强填料，例如无机补强填料或炭黑组成。有利地，补强填料的整个含量都由 PVAr 填料构成。

[0125] 术语“无机补强填料”此处应理解为指无论其颜色和其来源（天然或合成）的无机或矿物填料，与炭黑相反也称作“白色”填料、“透明”填料或者甚至“非黑”填料，这种无机填料能够自身补强，而不是借助于中间偶联剂，其可以用于轮胎制造的橡胶组合物，即能够在其补强功能中代替传统的轮胎级炭黑填料。

[0126] 作为可以与 PVAr 填料一起使用的无机补强填料，含特别是二氧化硅（ SiO_2 ）的硅型矿物填料，或者含特别是氧化铝（ Al_2O_3 ）的铝型矿物填料是特别合适的。所用的二氧化硅可以是本领域技术人员公知的任何补强二氧化硅，尤其是 BET 表面积和 CTAB 比表面积都小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $30-400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀或热解法二氧化硅。沉淀法高分散性二氧化硅（HDS 二氧化硅）的实例，例如可以提及购自 Degussa 的二氧化硅 Ultrasil 7000 和 Ultrasil 7005、购自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP、购自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil EZ150G、购自 Huber 的二氧化硅 Zeopol 8715、8745 和 8755、以及如在申请 WO 03/016387 中描述的二氧化硅。作为补强氧化铝的实例，可以提及购自 **Baikowski** 的氧化铝“A125”或“CR125”、“Baikalox”、购自 Condea 的“APA-100RDX”、购自 Degussa 的

“AluminoxidC”以及购自 Sumitomo Chemicals 的“AKP-G015”。

[0127] 炭黑还可以与 PVAr 填料结合,例如传统上在轮胎中使用的 HAF、ISAF 或 SAF 型炭黑(例如高度补强的炭黑 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375,或者根据目应用的更高系列的炭黑,例如 N660、N683、N772)。

[0128] 总补强填料中存在的炭黑的量可以广泛改变,优选少于 PVAr 填料的量。有利地,可以使用较低或者非常低含量的炭黑,优选低于 10phr 的含量,更优选低于 6phr、例如 0-3phr 的含量。在所示范围内,所述组合物可以特别受益于炭黑的着色(黑色颜料试剂)和防紫外线性质,还不会侵害由 PVAr 聚合物填料提供的典型性能特征。

[0129] 优选地,本发明组合物中总的补强填料的含量在 20-400phr,更优选 30-200phr 的范围内。

[0130] II-3. PVAr 填料母料

[0131] 根据实施本发明的最佳方式,通过母料将上述 PVAr 纳米粒子加入本发明的橡胶组合物中,即使这些颗粒事先与至少一种二烯弹性体掺混,从而使它们随后更容易结合到最终的橡胶组合物中。

[0132] 已知术语“母料”应当理解为至少一种弹性体(更通常为聚合物)和补强填料的掺混作为最终弹性体(或聚合物)组合物的前体化合物准备使用。

[0133] 包括至少如上所述的官能化的 PVAr 填料和二烯弹性体(或者二烯弹性体的混合物)的母料构成本发明的另一主题。

[0134] 这种母料可以通过自身是本发明另一主题的方法制备,所述方法包括下面的步骤:

[0135] - 首先获得二烯弹性体胶乳和官能化的 PVAr 胶乳;

[0136] - 紧密混合所述胶乳;

[0137] - 沉淀由此得到的混合物;及

[0138] - 然后洗涤并且干燥由此得到的沉淀物。

[0139] 所述二烯弹性体胶乳可以由已经以乳液(例如 SBR 乳液)获得的弹性体、或者例如通常借助于表面活性剂在有机溶剂和水的混合物中乳化(在凝结或沉淀时有机溶剂消失)的初始在溶液中的二烯弹性体组成。

[0140] 实施紧密混合两种胶乳的操作,从而将聚合物填料适当地置于聚合物中,并且匀化该系统,以便形成固体浓度优选 20-500g/l,更优选为 50-350g/l 的胶乳混合物。优选地,在混合前用水稀释两种初始胶乳(例如每 1 体积胶乳用 1 体积水)。

[0141] 可以通过本领域技术人员已知的任何方法,例如通过机械作用或者优选通过凝结剂的作用来沉淀两种胶乳的混合物。

[0142] 所述凝结剂是与水可混溶但不是弹性体的溶剂(或者是不良溶剂)的任何液化化合物,例如盐水溶液,优选醇或者包含至少一种醇的溶剂混合物(例如醇和水、或者醇和甲苯)。更优选地,凝结剂只是醇,例如甲醇或异丙醇。

[0143] 优选在搅拌、室温、大量的凝结剂下进行凝结。典型地,使用与两种稀释的胶乳的总体积基本上相同体积的醇。在该步骤期间,优选将两种胶乳的混合物倒到凝结剂上,并且不能反过来。

[0144] 在洗涤并干燥后,以称作“橡胶碎片”的形式获得母料,其包含至少所选的二烯弹

性体（例如 NR 或 SBR）和包埋在弹性体基体中的 PVAr 纳米粒子。

[0145] 任选地，可以向母料中加入各种添加剂，无论这些添加剂是母料适当所需的（例如稳定剂、作为着色剂和防紫外线剂的炭黑、增塑剂、抗氧剂等），还是用于母料的最终橡胶组合物。

[0146] 母料的弹性体可以是任何二烯弹性体，其可以与本发明的橡胶基体的那种（或者那些）弹性体相同或者不同。在本发明组合物的制备期间，使用相同的二烯弹性体并且调整母料中的 PVAr 含量至组合物所需的最终含量，从而在随后不必再加入二烯弹性体是有利的。

[0147] II-4. 偶联剂

[0148] 像任何无机补强填料例如二氧化硅一样，Z-官能化的 PVAr 填料需要使用偶联剂（也称作粘结剂），以便在其颗粒表面与二烯弹性体之间建立充分的连接，并且保证补强填料在本发明的组合物中完全实现其功能。

[0149] 可以想起偶联剂是至少双官能团偶联剂，特别是具有简化的通式 Y-T-U，其中：

[0150] -Y 表示能够与填料物理和 / 或化学结合的官能团（官能团 Y）；

[0151] -U 表示能够例如借助于硫原子与二烯弹性体物理和 / 或化学结合的官能团（官能团 U）；并且

[0152] -T 表示使 Y 与 U 连接的二价基团。

[0153] 偶联剂必须特别是不与简单的覆盖剂混淆，已知的是所述覆盖剂可以包含相对于填料是活性的官能团 Y，但是没有相对于弹性体是活性的官能团 U。

[0154] 已经在非常大量的文献中描述了效果可变的偶联（二氧化硅 / 二烯弹性体）剂，这对于本领域技术人员是公知的。可以使用能够在可以用于轮胎制造的二烯橡胶组合物中保证有效地结合补强无机填料如二氧化硅与二烯弹性体的任何偶联剂，特别是具有官能团 U 和 Y 的多官能团有机硅烷类或聚有机硅氧烷类。

[0155] 特别是使用多硫化物硅烷，根据其特殊结构这些化合物是“对称的”或者“不对称的”，例如专利申请 W003/002648 和 W003/002649 中所述。

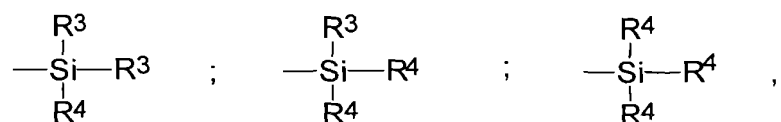
[0156] 特别适于实施本发明，不受限于下面给出的定义的是满足以下通式 (II) 的“对称的”多硫化物硅烷：

[0157] (II) Q-A-S_n-A-Q，其中：

[0158] -n 是 2-8 的整数（优选 2-5）；

[0159] -A 是二价烃基（优选 C₁-C₁₈ 亚烷基或 C₆-C₁₂ 亚芳基，更特别地是 C₁-C₁₀ 亚烷基，尤其是 C₁-C₄ 亚烷基，特别是亚丙基）；

[0160]



[0161] 其中：

[0162] -取代或未取代的、相同或不同的基 R³ 表示 C₁-C₈ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₂ 芳基（优选 C₁-C₆ 烷基、环己基或苯基，尤其是 C₁-C₄ 烷基，更特别是甲基和 / 或乙基）；

[0163] -取代或未取代的、相同或不同的基 R⁴ 表示羟基、C₁-C₁₈ 烷氧基或 C₅-C₁₈ 环烷氧基

(优选选自羟基、 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基的基团,更优选是选自 C_1-C_4 羟基和 C_1-C_4 烷氧基的基团,更特别是选自羟基、甲氧基和乙氧基)。

[0164] 在满足上式 (II) 的多硫化物硅烷的混合物,尤其是标准的可商购的混合物的情况下,“n”的平均值优选是 2-5,更优选接近 4 的分数。但是,例如用二硫化物硅烷 ($n = 2$) 也可以有利地实施本发明。

[0165] 作为多硫化物硅烷的实例,可以特别地提及双((C_1-C_4) 烷氧基(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基(C_1-C_4) 烷基)多硫化物类(尤其是二硫化物、三硫化物和四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或者双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物类。在这些化合物中,特别地使用简称 TESPT、化学式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或者简称 TESPd、化学式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。

[0166] 作为有利的偶联剂的一个实例,还可以提及双((C_1-C_4) 单烷氧基(C_1-C_4) 二烷基甲硅烷基丙基)多硫化物类(尤其是二硫化物、三硫化物和四硫化物),更特别地是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物或二硫化物,如在专利申请 WO 02/083782 中所述。

[0167] 作为除上述多硫化物烷氧基硅烷以外的偶联剂的实例,可以提及双官能团聚有机硅氧烷类,或者羟基硅烷多硫化物类(在上式 II 中 $R^4 = OH$),如专利申请 WO 02/30939 和 WO 02/31041 中所述。

[0168] 在根据本发明的组合物中,偶联剂的含量有利地为小于 10phr,应理解为使用尽可能少量的偶联剂一般是优选的。其含量优选小于 7phr,更优选小于 5phr,特别是 0.5-4phr。

[0169] 可以将偶联剂接枝(借助官能团 U)到本发明组合物的二烯弹性体上,然后由此官能化或“预偶联”的弹性体在聚合物填料的情况下包含游离的官能团 Y。偶联剂还可以借助于其官能团 Z 预接枝(借助官能团 Y)到 PVA_r 填料上,然后如此“预先偶联”的填料能够借助游离的官能团 U 与二烯弹性体连接。但是,由于为了在未硫化状态更好加工组合物,优选使用或者接枝到聚合物填料上或者处于游离状态(即未接枝)的偶联剂。

[0170] II-5. 各种添加剂

[0171] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含一些或者所有传统上用于轮胎制造的弹性体组合物中使用的标准添加剂,例如增塑剂和填充油,无论后者是芳香性或非芳香性的油、颜料、保护试剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂、补强或增塑树脂、亚甲基受体(例如线性酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M)、基于硫或者基于硫给体和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺的交联系统、硫化促进剂和硫化活化剂。

[0172] 优选地,这些成分包含选自如下物质中的至少一种化合物作为优选的非芳香性或者非常轻微芳香性的增塑剂:环烷油、链烷油、MES 油、TDAE 油、甘油酯(特别是三油酸酯)、具有优选大于 30°C 的高 T_g 的烃增塑树脂、以及这些化合物的混合物。这种优选增塑剂的总含量优选为 10-50phr,更优选 20-40phr。

[0173] 在这些烃增塑树脂(读者可以想起名称“树脂”的定义约定为指固体化合物)中,可以提及 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯或者聚柠檬烯、C5 馏分,例如 C5 馏分 / 苯乙烯共聚物,它们单独使用或者与增塑油例如 MES 或 TADE 油组合使用。

[0174] 根据目的应用,可以加入上述补强填料(即适当时,PVA_r 聚合物填料加上炭黑和 / 或无机填料例如 HDS 二氧化硅)、惰性(非补强)填料例如粘土、膨润土、滑石、白垩和高岭

土颗粒,它们例如可以用于有色轮胎侧壁或者胎面中。

[0175] 除了偶联剂外,这些组合物还可以包含用于无机补强填料的偶联活化剂或覆盖剂(例如只包含官能团 Y),或者更一般地说加工助剂,如已知的由于改善了无机填料在橡胶基体中的分散,并且由于降低了组合物的粘度,它们能够改善在未硫化状态的加工性能,这些试剂例如是可水解的硅烷,例如烷基烷氧基硅烷(尤其是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯、仲或叔胺(例如三烷醇胺)、羟基化的或者可水解的聚有机硅氧烷,例如 α , ω -二羟基聚有机硅氧烷(尤其是 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷)。

[0176] II-6. 橡胶组合物的制备

[0177] 在适当的混合器中,根据本领域技术人员公知的一般程序,例如使用两个连续的制备步骤来制备本发明的组合物,即在高达预定的最大温度(此处为 110°C - 190°C ,优选 120°C - 170°C)的高温下热机械加工或捏合(称作“非生产性”步骤)的第一步骤,接着在典型地低于 120°C ,例如在 60°C - 100°C 的较低温度下的第二机械加工步骤(称作“生产性”步骤),在最后的步骤期间加入交联或硫化体系。

[0178] 根据已知的最佳实施方法,PVAr 纳米粒子以上述母料的形式被结合到本发明的组合物中。

[0179] 作为实例,除了硫化体系外,本发明组合物的所有组分,特别是在其母料和其偶联剂中的 PVAr 填料通过捏合而在“非生产性”第一步骤期间被紧密结合到所述组合物的二烯弹性体(或者二烯弹性体的混合物)中,即在一个或多步骤将这些各种基础组分加入混合器中并进行热机械混合,直至达到预定的最大温度。在这种“非生产性”步骤中的总混合时间优选为 1-15 分钟。

[0180] 在冷却了在“非生产性”的第一步骤期间由此得到化合物后,然后在低温下,通常在外混合器如双辊研磨机中加入硫化体系。然后,混合(生产性步骤)所有成分几分钟,例如 1-15 分钟。

[0181] 硫化体系支持物优选基于硫和促进剂。可以使用可在硫的存在下用作二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是选自以下组中的那些:2-巯基苯并噻唑基二硫化物(简称 MBTS)、N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(简称 CBS)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(简称 DCBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(简称 TBBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰亚胺(简称 TBSI)和这些化合物的混合物。优选使用亚磺酰胺的主促进剂。

[0182] 可以向该硫化体系中加入各种已知的次促进剂或硫化活化剂,这些物质可以在“非生产性”第一步骤和/或在生产性步骤期间加入,例如氧化锌、脂肪酸类如硬脂酸、胍衍生物(特别二苯基胍)等。硫的含量优选 0.5-3phr,而主促进剂的含量优选为 0.5-5phr。

[0183] 然后,将由此得到的最终组合物压延成例如薄膜或片的形式,尤其是用于实验室表征,或者挤出成可以用于例如客车用的轮胎胎面的橡胶条形式。

[0184] 以已知的方式在通常为 130°C - 200°C 的温度下进行硫化(或硫化)充分的时间,特别是根据硫化温度、所采用的硫化体系和所述组合物的硫化速率,所述时间例如可以在 5 至 90 分钟之内变化。

[0185] III. 示例实施方案

[0186]

III-1. 试验 1

[0187] 在下面的示例实施方案中,通过四种不同的单体,即苯乙烯、EVB、DVB 和 MTSP 的自由基聚合物合成 Z-官能化且交联的 PVAr 填料,然后以通过共沉淀 PVAr 填料的胶乳和二烯弹性体 (SBR) 的胶乳而获得的母料形式将其结合到本发明的橡胶组合物中。

[0188] 根据一个特别优选的实施方案,具有官能团 Z 的单体 (此处 MTSP) 的重量含量为 20-30%,交联单体 (此处 DVB) 的含量为 10-30%,苯乙烯单元 (即在本情况下 EVB 和 DVB) 的总重量分数大于 70%。

[0189] III-1-A. PVAr 填料的合成

[0190] 在缓冲至 pH 7 的介质中进行自由基乳液聚合,同时向反应器中加入苯乙烯、MTSP (Aldrich 产品) 和 DVB/EVB 混合物 (购自 Fluka 的 DVB 产品,实际包含 50% 的 DVB 和 50% 的 EVB 的异构体),所述混合物事先用 1M 的氢氧化钠水溶液洗涤 3 次 (每 200ml 的 DVB/EVB 混合物 $3 \times 165\text{ml}$),然后用水洗涤直至达到中性 pH。

[0191] 除了 SDS 溶液 (在粉末状态吹扫) 外,像使用的水溶液一样,事先对各种单体进行氮气吹扫。在配备机械搅拌和冷凝器的 1.5 升反应器中进行反应。在搅拌下加入 845ml 水并用氮气吹扫 30 分钟后,相继注入 50ml 0.9mol/l 作为表面活性剂的十二烷基硫酸钠 (SDS) 水溶液和 50ml 1mol/l 的磷酸氢钠和磷酸二氢铵的缓冲溶液。向缓冲至 pH 7、在 150rpm 下缓慢搅拌并在 60°C 下加热的该溶液中加入单体进料,所述单体进料由 36.4g 苯乙烯 (即重量分数为 37%)、24.8g MTSP (重量分数为 25%)、18.7g DVB (重量分数为 19%) 和 18.7g EVB (重量分数为 19%) 组成,得到总共 98.6g 的单体。

[0192] 然后,在剧烈搅拌 (350rpm) 下向所得乳液中加入 36ml (0.125mol/l) 过硫酸钾水溶液。在 60°C 下搅拌 2 小时 45 分钟后,向聚合介质中加入 18ml (0.5mol/l) 的氢醌溶液。在与弹性体混合前冷却反应介质 (以固体含量测量的转化率为 95%)。

[0193] 由此得到的官能化且交联的 PVAr 填料是包含大约 10 重量%的聚合物、剩余 (大约 90%) 由水组成的胶乳形式。

[0194] 填料胶乳的表征如部分 I-1-A 中所示。图 1 中的 TEM 显微照片显示纳米粒子 (基本粒子) 主要是直径为 20-60nm 的纳米珠粒的形式。平均等圆直径是 30nm (标准偏差为 6nm)。

[0195] 在此阶段,分离并且干燥 PVAr 填料来通过分析硅含量确定由 MTSP 单体提供的官能化度 (Z),所述程序如下:

[0196] - 在煅烧以及随后碱熔所得的灰分后在含水介质中溶解试样的第一步骤;

[0197] - 通过电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP/AES) 定量分析硅的第二步骤。

[0198] 更精确地,所述程序如下:在 525°C 下煅烧试样 2 小时。然后,在 1150°C ($\pm 50^\circ\text{C}$) 下用四硼酸锂 (例如每 1g 煅烧填料 2g) 对所得的灰分进行熔化操作约 25 分钟。在冷却后,在 80°C 将所得全部熔化的物质溶解在于水中稀释至 2% 的盐酸中。然后,转移溶液并且在容量瓶中进行调节。

[0199] 然后,由 ICP/AES 对容量瓶中的内含物进行硅分析。借助注入系统将所述水溶液送入氩气等离子体中,在那里对存在的原子进行去溶剂化、雾化然后激发/离子化。随后通过单色器选择位于 251.611nm 下的硅发射线,再通过与由相应元素的鉴定标准溶液制备的标准曲线的比较来定量 (发射线的强度 I 与相应元素的浓度 C 成正比)。

[0200] 根据以下公式,结果表示为硅相对于试样(在 105℃下预干燥 2 小时)的质量%:

$$\% \text{ Si} = C \times V \times (100/M)$$

[0202] 其中:

[0203] -C = Si 浓度,以 mg/l 表示;

[0204] -V = 容量瓶的容积, l ;

[0205] -M = 以 mg 计的试样质量。

[0206] 比较测量的数值与按照相同的方式、但不含 MTSP 而合成的聚(苯乙烯-DVB-EVB)对照的数值。

[0207] 下面的结果清晰地表明由于由 MTSP 单体提供的 PVAr 的官能化,PVAr 填料中存在的硅是明显的。

[0208]

Si 含量(±0.2%)	无 MTSP	有 MTSP
分析值(%)	未检测到	2.9%

[0209] 还通过 ^{29}Si NMR(CPMAS 模式,200MHz AV 光谱计;4kHz 旋转速度)分析所得的粉末。分析表明主要特征位于 -41 和 -38ppm 之间,如上所述是 Si-X 型硅的特征。

[0210] 使用氦比重计对所述粉末测量纳米粒子的密度,所得值是 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0211] III-1-B. 母料的制备

[0212] 然后,将 PVAr 填料胶乳直接加入 SBR 二烯弹性体中来获得母料,如在上面的部分 II-3 中所示。母料中的想要的 PVAr 填料含量是 39phr(每 100 份弹性体的重量份数),如在想要的最终橡胶组合物中的一样。

[0213] 按照本领域技术人员已知的方法在下面的条件下制备 SBR 胶乳:聚合温度:5℃;表面活性剂:十二烷基硫酸钠;引发剂:铁^{II}盐/过氧化氢还原体系。转化率为大约 50-60%。由此制备的 SBR 具有下面的特性:25℃下在 0.1g/dl 下在甲苯中的特性粘度:3.11;门尼粘度(MS)等于 67; $T_g(\text{DSC}) = -52^\circ\text{C}$;微观结构:23.6%苯乙烯;丁二烯相:15.0%乙烯基、70.1%反式和 14.9%顺式结构。

[0214] 通过在制备母料前称重干的提取物来确定 SBR 胶乳的固含量。用水稀释 SBR 胶乳三次,即 734ml 216.6g/l SBR 胶乳(159g 的 SBR)和 1468ml 的稀释水。

[0215] 在合成出 PVAr 填料胶乳后,将其冷却至室温,然后加入稀释至相应于 39phr 的填料的量的 SBR 胶乳中,即 743ml 83.4g/l 的 PVAr 填料胶乳(62g 填料)。使所得混合物轻轻匀化。然后,以 100ml/min 的速率将混合物加入 6000ml 在 350rpm 下搅拌的甲醇中。在滤纸上过滤由此得到的沉淀物、用水漂洗直至得到很少残留洗涤水的泡沫,并且获得洗涤水的阴性硝酸银试验。在 60℃下于氮气中减压干燥如此洗涤的沉淀物 3-4 天,此后如此回收 212g 干的母料。

[0216] III-1-C. 橡胶组合物的制备

[0217] 如下常规地制备对照组合物(具有 HDS 二氧化硅填料):用 37.5phr 芳族油使 SBR 弹性体预填充,并还首先向密炼机中引入部分填料(“非生产步骤”),最初的腔室温度是约 90℃。在 1 分钟量级的适当的捏合时间后,加入偶联剂和剩余的填料部分。除了硫化体系外,在 2 分钟后加入其它成分。此时密炼机是 75%充满的。然后,混合物经历热机械加工大约 6 分钟时间,刀片的平均速率为 70rpm,直至获得约 135℃的下降温度。

[0218] 除了开始时以事先制备的包含 39phr PVAr 颗粒的母料的形式,一下子加入聚合

物填料和二烯弹性体外,按照相同的方法实施对于本发明组合物(具有 PVAr 填料)的程序,然后逐渐加入填充油。

[0219] 在热机械混合加工后,回收并冷却所得的掺混物,然后在 30℃ 的开炼机上向其中加入硫化体系(亚磺酰胺型主促进剂和硫),混合所有成分(在“生产性步骤”中)适当的时间(5-12 分钟)。

[0220] 然后,将由此得到的组合物压延成橡胶片(2-3mm 厚)的形式,以用于测量它们的机械性质,或者挤出成为轮胎用半制成品,例如胎面。在 150℃、压力下硫化(固化)40 分钟。

[0221] 图 2 中所示的(如在部分 I-1-B 中所示制备的)TEM 显微照片是本发明组合物获得的显微照片。它表明 PVAr 填料是以均匀地分散在弹性体相中的聚集体集合的球形基本粒子的形式(纳米珠粒)。

[0222] III-1-D. 对比橡胶试验

[0223] 本试验的目的是比较 PVAr 填料的性能与传统的无机填料(HDS 二氧化硅)的性能。

[0224] 为此比较两种组合物,通用配方是在高性能轮胎胎面情况下常用的,其结合了低滚动阻力和高耐磨性(称作“绿色轮胎”的低能耗汽车轮胎)。选来补强对照组合物的 HDS 二氧化硅是轮胎级二氧化硅,已知其具有非常高的补强力(购自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP,密度大约 2.1g/cm³)。

[0225] 对于对照组合物,所用的二烯弹性体是 SBR,在上面的部分 III-2 中描述了其合成,事先用 37.5% 的芳香性油填充(即每 100phr 的干 SBR 37.5phr 的油)。

[0226] 试验的两种组合物除了下面的补强填料特性外是严格相同的:

[0227] - 组合物 C-1 :HDS 二氧化硅(对照);

[0228] - 组合物 C-2 :MTSP- 官能化的 PVAr

[0229] 调整补强填料含量为填料的相等体积分数(相同体积,即在每种组合物中有 19% 的填料)。因为聚合物填料的比表面积更低,因此加入组合物 C-2 中的 TESPT 偶联剂的量更小。

[0230] 在本发明的组合物 C-2 中,PVAr 填料占补强填料整个含量的大约 97%(体积比),其包括少部分(2phr)的炭黑。

[0231] 表 1 和 2 相继给出了各种组合物的配方(表 1:以 phr 表示的各成分的含量)和它们在 150℃ 下硫化 40 分钟前和后的性质(表 2)。图 3 再现了 真正割模量(MPa)与伸长率(%)的关系曲线。这些曲线标记为 C1 和 C2,并且分别对应于橡胶组合物 C-1 和 C-2。

[0232] 检查表 2 中所示的各种结果,与对照组合物 C-1 相比,根据本发明的组合物 C-2 表现出:

[0233] - 在未硫化的状态下,轻微改善了焦烧安全时间(T_i)和硫化速率(常数 K);

[0234] - 与对照组合物相比,密度(使用氦比重计测量)的降低非常多,约为 16%(当然在硫化后差异维持);

[0235] - 在硫化后,在高应变下有更高的模量值(M300 和 M400),对于本领域技术人员明显地表明有非常高水平的补强,至少等于由 HDS 对照二氧化硅所提供的;且

[0236] - 最后,并非不重要的是意外地非常大地改进了滞后性质,如由 $\tan \delta_{\max}$ 和 ΔG^* 值

的较大降低所示。这是降低的滚动阻力和降低的热量积累的公认指示。

[0237] 附图 3 清楚地证实了上面的结果：应当指出曲线 C2 明显位于曲线 C1 的上方，当伸长率增加时，差异变得更明显。这表明至少等于由 HDS 二氧化硅所提供的高水平的补强，即表明官能化的 PVAr 与二烯弹性体间高质量的结合或偶联。

[0238] III-2. 试验 2

[0239] 在下面的示例实施方案中，通过四种不同单体的自由基聚合合成三种官能化且交联的 PVAr 聚合物填料（分别由填料 A、填料 B 和填料 C 表示）：

[0240] - 填料 A：苯乙烯、EVB、DVB 和 MTSP（三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯）；

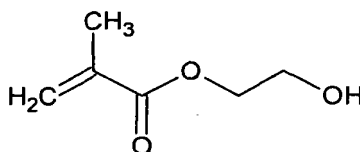
[0241] - 填料 B：苯乙烯、EVB、DVB 和 TSES（苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷）；及

[0242] - 填料 C：苯乙烯、EVB、DVB 和 HEMA（甲基丙烯酸羟乙酯）。

[0243] 因此，只有填料 A 和 B 具有式 $\equiv \text{Si}-\text{X}$ （X 表示羟基或可水解的基团）的官能团 Z，并因此适于根据本发明的组合物。

[0244] 回想甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）具有以下的结构式：

[0245]



[0246] 该单体特别在某些聚合物填料的合成中被用作官能化的共聚单体，如在专利文献 EP-A-1 063 259 或 US-B-6 399 706 中所述。

[0247] 如在前面试验 1 中进行试验并比较，然后将这三种填料以通过共沉淀 PVAr 填料的胶乳和二烯弹性体（SBR）的胶乳获得的母料形式结合到橡胶组合物中。

[0248] III-2-A. PVAr 填料的合成

[0249] 在缓冲至 pH 7 的介质中进行自由基乳液聚合，同时根据目的的官能化，向反应器中加入苯乙烯、MTSP（填料 A）、TSES（填料 B）或者 HEMA（填料 C）、以及 DVB/EVB 混合物（购自 Fluka 的 DVB 产品，实际包含 50% DVB 和 50% EVB 的异构体）。所述混合物事先用 1M 的氢氧化钠水溶液洗涤 3 次（每 200ml 的 DVB/EVB 混合物 $3 \times 165\text{ml}$ ），然后用水洗涤至达到中性 pH。

[0250] 除了 SDS 溶液（在粉末状态吹扫）外，像使用的水溶液一样，事先对各种单体进行氮气吹扫。在配备机械搅拌和冷凝器的 1.5 升反应器中进行反应。加入 845ml 水，或者在 TSES 的情况下加入 773ml 水，并在搅拌下用氮气吹扫 30 分钟后，相继注入 50ml 0.9mol/l 的 SDS 水溶液和 50ml 等摩尔的 1mol/l 的磷酸氢钠和磷酸二氢铵的缓冲溶液。

[0251] 向缓冲至 pH 7、在 150rpm 下缓慢搅拌并在 60°C 下加热的该溶液中加入单体填料，如下：

[0252] • 填料 A：由 36.4g 苯乙烯（即重量分数为 37%）、24.8g MTSP（重量分数为 25%）、18.7g DVB（重量分数为 19%）和 18.7g EVB（重量分数为 19%）组成，得到总共 98.6g 的单体；

[0253] • 填料 B：由 36.4g 苯乙烯（即重量分数为 36%）、26.9g TSES（重量分数为 26.7%）、18.7g DVB（重量分数为 18.6%）和 18.7g EVB（重量分数为 18.6%）组成，得到总共 100.7g 的单体；及

[0254] • 填料 C : 由 36.4g 苯乙烯 (即重量分数为 42 %)、13.1g HEMA (重量分数为 15.1 %)、18.7g DVB (重量分数为 21.5 %) 和 18.7g EVB (重量分数为 21.5 %) 组成, 得到总共 86.9g 的单体。

[0255] 接着, 在剧烈搅拌 (350rpm) 下向所得乳液中加入 36ml (0.125mol/l) 的过硫酸钾水溶液。因为 TSES 用 TBC(4-叔丁基邻苯二酚) 稳定, 在后者情况下加入的溶液的量是 108ml。在 60°C 下搅拌 2 小时 45 分钟后, 向聚合介质中加入 18ml (0.5mol/l) 的氢醌溶液。在与弹性体混合前冷却反应介质 (以固体含量测量的转化率为 95 %)。

[0256] 由此得到的官能化且交联的 PVAr 是包含大约 10 重量% 的聚合物 (PVAr)、剩余部分 (大约 90 %) 是水的胶乳形式。按照前面在试验 1 中所示进行的填料 A 和 B 的硅含量分析清楚地证实了由 MTSP 和 TSES 单体提供的官能化 (硅含量大约 2.7-2.9 %)。对于这些填料 A 和 B, NMR 分析清楚地证实存在 -41--38ppm 的 Si-X 型硅特征的主要特征。

[0257] III-2-B. 母料的制备

[0258] 合成出填料胶乳后, 就将其冷却至室温, 然后每次将其加入如前面在试验 1 中所示 (III-1-B) 而制备的 SBR 胶乳 (稀释至 216.6g/l) 中, 从而获得母料。如前所示, 母料中的目的 PVAr 填料含量同在最终橡胶组合物中的一样, 是 39phr。

[0259] III-2-C. 橡胶组合物的制备

[0260] 首先, 向密炼机中以事先制备的包含 39phr PVAr 粒子的母料形式一次性加入聚合物填料和二烯弹性体 (“非生产步骤”), 其最初的腔室温度是大约 90°C。在捏合 1 分钟量级的适当时间后, 加入偶联剂, 然后逐渐加入填充油。除了硫化体系外, 在 2 分钟后加入其它成分。此时的密炼机是 75% 充满的。然后, 混合物经历热机械加工大约 6 分钟时间, 刀片的平均速率为 70rpm, 直至获得大约 135°C 的下降温度。

[0261] 在热机械混合加工后, 回收并冷却所得的掺混物, 然后在 30°C 的开炼机上向其中加入硫化体系 (亚磺酰胺型主促进剂和硫), 混合所有成分 (“生产步骤”) 适当的时间 (5-12 分钟)。将由此获得的组合物或者压延成橡胶片 (2-3mm 厚) 的形式, 以测量它们的机械性质, 或者挤出成轮胎半制成品, 例如胎面。在 150°C、压力下硫化 (固化) 40 分钟。

[0262] III-2-D. 比较的橡胶试验

[0263] 该试验的目的是比较加入了填料 A 和填料 B 的根据本发明的两种组合物 (分别以 C-3 和 C-4 表示) 的性能, 与加入了对照填料 C 的不是根据本发明的组合物的性能。例如, 将这三种组合物用于轮胎胎面。

[0264] 表 3 和 4 相继给出了各种组合物的配方 (表 3 : 以 phr 表示的各成分的含量) 和它们在 150°C 下硫化 40 分钟之前和之后的性质 (表 4)。在所述三种组合物中, 官能化的 PVAr 填料占有所有补强填料的约 97 % (体积比), 后者还包括非常少量 (2phr) 的炭黑。图 4 所示再现了真正割模量 (MPa) 与伸长率 (%) 的关系曲线。这些曲线由 C3、C4 和 C5 表示, 并且分别对应于橡胶组合物 C-3、C-4 和 C-5。

[0265] 检查表 4 中的各结果, 与不是根据本发明的组合物 C-5 相比, 根据本发明的两种组合物 C-3 和 C-4 表现出 :

[0266] - 相同的密度 ;

[0267] - 在硫化后明显更高的高应变模量值 (M300 和 M400), 填料 A 和 B 提供了更高水平补强的清晰指示。附图 4 清楚地证实了上面的结果 : 曲线 C3 和 C4 远在曲线 C5 的上方, 差

异随着伸长率的增加而增加 ;并且

[0268] - 最后并且最重要的是,上方的组合物 C-1 的滞后值 (由 $\tan \delta_{\max}$ 和 ΔG^* 表示) 维持在明显较低的水平,并且远低于在组合物 C-5 中观察到的值。这预示着由于使用聚合物填料 A 和 B 大大降低了滚动阻力和热量积累。

[0269] III-3. 试验 3

[0270] 在本试验中,如上面在试验 1 中所述地、但是是大规模地合成新的 Z 官能化且交联的 PVAr 填料。然后,以母料的形式将其结合到根据本发明的橡胶组合物中。最后将其与传统地填充了 HDS 二氧化硅的对照橡胶组合物进行比较。

[0271] III-3-A. PVAr 填料的合成

[0272] 像在前面的试验中一样,在缓冲介质 (pH 等于 7) 中进行自由基乳液聚合,同时向反应器中加入苯乙烯、MTSP (Aldrich 产品) 和 DVB/EVB 混合物 (购自 Fluka 的 DVB 产品),所述混合物事先用 1M 的氢氧化钠水溶液洗涤 3 次,然后用水洗涤至得到中性 pH。

[0273] 除了 SDS 溶液 (在粉末状态吹扫) 外,像使用的水溶液一样,事先对各单体进行氮气吹扫。在配备机械搅拌的 30 升反应器中进行反应。加入 16.31 水,并在搅拌下用氮气吹扫 30 分钟后,温度升至 60°C。接下来,相继注入 965ml 0.9mol/l 的 SDS 水溶液和 965ml 等摩尔的 1mol/l 的磷酸氢钠和磷酸二氢铵的缓冲溶液。向缓冲至 pH 7、在 150rpm 下缓慢搅拌并加热至 60°C 的该溶液中加入单体填料,所述填料由 701g 苯乙烯 (即重量分数为 37%)、478g MTSP (重量分数为 25%)、361.5g DVB (重量分数为 19%) 和 361.5g EVB (重量分数为 19%) 组成,得到总共 1902g 的单体。

[0274] 接着,在剧烈搅拌 (350rpm) 下向所得乳液中加入 695ml (0.125mol/l) 过硫酸钾水溶液。在 60°C 下搅拌 2 小时 45 分钟后,向聚合混合物中加入 345ml (0.5mol/l) 的氢醌溶液。在与弹性体胶乳混合前冷却反应介质并用 421 水稀释,即 63.31 28.5g/l Z 官能化的 PVAr 填料胶乳 (1807g 填料)。

[0275] 由此制备的填料胶乳的物理化学特性基本上与在小规模合成的产品上所得到的特性相同 (试验 1)。特别地,分析表明所述纳米粒子 (基本颗粒) 是主要直径为 20-60nm (平均等圆直径大约 30nm) 的纳米珠粒的形式。对粉末测量的填料的密度为 1.1/cm³。

[0276] III-3-B. 母料的制备

[0277] 为了实现 39phr 的填料浓度,将 PVAr 胶乳填料稀释并且冷却至室温,然后加入稀释的 SBR 胶乳中 (即 21.51 216g/l 的 SBR 胶乳) 中。轻轻地匀化所得混合物。在此阶段,特别是可以例如以水乳液的形式加入抗氧化剂 (例如溶解在适当的溶剂如甲苯中)。然后,在 2.11/min 的速率下向 1681 剧烈搅拌的甲醇中加入该混合物,从而沉淀出母料。过滤所得沉淀并且用水漂洗,直至很少有残留洗涤水的泡沫,并且获得洗涤水的阴性硝酸银试验。过滤如此洗涤的母料,然后在 60°C 下在减压下 (氮气中) 干燥 2 天。

[0278] III-3-C. 橡胶试验

[0279] 然后,如上面在试验 1 的情况下所示来制备两种橡胶组合物,以 C-6 和 C-7 表示。除了补强填料的特性外,两种组合物严格相同:

[0280] - 组合物 C-6 :HDS 二氧化硅 (对照);

[0281] - 组合物 C-7 :MTSP- 官能化的 PVAr。

[0282] 将补强填料的含量调整至填料的相等体积分数 (相同体积,即在每种组合物中填

料约 19%)。由于有机填料的密度较低,组合物 C-7 的密度显著降低 ($1.01\text{g}/\text{cm}^3$ 而不是 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$)。因为聚合物填料的比表面积较低,因此加入组合物 C-7 中的 TESPT 偶联剂的量更低。

[0283] 表 5 和 6 连续给出了各种组合物的配方(表 5:以 phr 表示的各成分的含量)和它们在 150°C 下硫化 40 分钟后的性质(表 6)。

[0284] 检查表 6 中的结果,与对照组合物 C-6 相比,根据本发明的组合物 C-7 在硫化后表现出:

[0285] - 更高的高应变模量 (M600、M400) 值,非常高水平补强的清晰指示,如果不大于也至少等于作为对照的 HDS 二氧化硅所提供的补强水平;

[0286] - 非常显著改善的滞后性质 ($\tan \delta_{\max}$ 和 ΔG^* 值非常大的降低)。这基本上证实了上面的试验 1 和 2 中已经观察到的意外结果。

[0287] 在客车轮胎实际运行试验的情况下,作为胎面比较与上面组合物 C-6 和 C-7 相似的两种组合物(用 TADE 油代替芳香性油配制的)。与对照组合物比较,根据本发明的组合物表现出十分明显的 9.5% 的滚动阻力降低(改进),因此证实了在实验室阶段观察到的明显的滞后结果。此外,还十分意外地观察到本发明胎面耐磨性增加了 13%(改进)。

[0288] III-4. 试验 4

[0289] 在此新试验中,将如在试验 2 中所述而合成的 PVAr 填料以通过共沉淀 PVAr 填料胶乳和天然橡胶 (NR) 的胶乳而获得的母料形式结合到橡胶组合物中。最后将所述组合物与基于 NR 并且传统地填充了 HDS 二氧化硅的对照橡胶组合物进行比较。

[0290] III-4-A. 母料的制备

[0291] 为了获得母料,将 PVAr 填料胶乳加入天然橡胶中。母料中的想要的 PVAr 填料含量与最终橡胶组合物中的一样是 39phr。通过对干提取物称重来确定 NR 胶乳的固含量。在制备母料前,将 NR 胶乳用水稀释至 $200\text{g}/\text{l}$ 的 NR 含量。

[0292] 将稀释并冷却至室温的 PVAr 填料以 39phr 填料的量加入稀释的 NR 胶乳中(即 $231\text{--}200\text{g}/\text{l}$ 的 NR 胶乳)。接下来,以水乳液的形式加入 64g 抗氧剂 (N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺),并且轻轻地匀化所得混合物。然后,在 $2.11/\text{min}$ 的速率下向 1681 剧烈搅拌的甲醇中加入该混合物,从而沉淀出母料。

[0293] 过滤由此所得沉淀物并且用水漂洗,然后通过蒸汽蒸馏除去甲醇。然后,通过几次连续的稀释和沉降操作的循环,用水洗涤母料以除去表面活性剂和缓冲盐,直至洗涤水有少量恒定的残留泡沫,并且获得洗涤水的阴性硝酸银试验。过滤如此洗涤的母料,然后在 60°C 、减压下(氮气中)干燥 2 天。

[0294] III-4-B. 橡胶试验

[0295] 然后,如上面在试验 1 的情况下所示而制备两种 NR 橡胶组合物(顶部温度大约 145°C),这两种组合物的差别仅在于其补强填料的特性,如下:

[0296] - 组合物 C-8(对照):HDS 二氧化硅;

[0297] - 组合物 C-7(本发明):MTSP-官能化的 PVAr。

[0298] 作为优选的应用实例,这种橡胶组合物典型地用于地面接触系统的部件,特别是轮胎、通常使用 NR 系的橡胶基体,例如用于轮胎的内部安全支持体、轮胎侧壁、轮胎胎圈区、胎面次层、以及用于这些轮胎,尤其是用于重货车辆的轮胎胎面。

[0299] 将补强填料的含量调整至填料的相等体积分数（相同体积，即在每种组合物中填料大约 17%）。因为聚合物填料的比表面积更低，因此加入组合物 C-9 中的 TESPT 偶联剂的量显著更低。在本发明的组合物 C-9 中，PVAr 填料表示占补强填料的约 97%（体积比），后者包括少量（1phr）炭黑。

[0300] 表 7 和 8 相继给出了各种组合物的配方（表 7：以 phr 表示的各成分的含量）和它们在 150°C 下硫化 30 分钟之前和之后的性质（表 8）。图 5 再现了真正割模量 (MPa) 与伸长率 (%) 的关系曲线。这些曲线由 C8 和 C9 表示，并且分别对应于组合物 C-8 和 C-9。

[0301] 通过检查表 8 中的各种结果，与对照组合物 C-8 相比，根据本发明制备的组合物 C-9 表现出：

[0302] - 在未硫化的状态下，相似或者甚至改善的焦烧安全时间 (T_i) 和硫化速率（常数 K）；

[0303] - 非常显著的密度降低（大约 -14%）；

[0304] - 在硫化后，更高的非常高应变的模量值（参见 M600 值）。附图 5 清楚地证实了上面的结果，其表明对于最高的应变，曲线 C9 明显位于曲线 C8 的上方，两曲线间的差异随着伸长率的增加而增加。这表明由 PVAr 填料提供的高水平的补强，其如果不大于也至少等于由作为对照的 HDS 二氧化硅所提供的水平；及

[0305] - 最后且最重要的是，这清楚地证实了对合成的二烯弹性体 (SBR) 所观察到的所有上面的结果，而滞后性质这次再次得到了大为改善（非常大降低的 $\tan \delta_{\max}$ 和 ΔG^* 值）。

[0306] 总之，由于与传统的补强填料如炭黑或 HDS 二氧化硅相比其非常大的密度降低，根据本发明的组合物的特殊聚合物填料可以非常大地降低所述组合物的重量。

[0307] 与这些传统的填料相比，不仅在没有降低与耐磨性或抗裂纹性同义的补强下实现了该目的，而且通过允许明显降低要实现的与滚动阻力和热量积累同义的滞后，本发明的补强填料相对于传统的无机补强填料例如 HDS 二氧化硅有利进一步的改善。

[0308] 最后，应该强调 PVAr 填料的一个明显的优点：因为聚合物基体的密度变得基本上等于 PVAr 填料自身的密度，因此可以增加补强填料的含量而不会增加所述聚合物基体的密度。

[0309] 表 1

[0310]

组合物号	C-1	C-2
SBR (1)	100	100
HDS 二氧化硅 (2)	77	-
PVAr 填料 (3)	-	39
偶联剂 (4)	6.2	1.8
炭黑 (N234)	2	2
芳香油 (5)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧剂 (6)	1.9	1.9
硫	1.5	1.5
促进剂 (7)	2.5	2.5

[0311] (1) SBR (按部分 III-1-B 中合成)；

[0312] (2) HDS 二氧化硅 (购自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP)；

- [0313] (3)MTSP- 官能化的 PVAr(根据部分 III-1 合成) ;
 [0314] (4)TESPT(购自 Degussa 的 Si69) ;
 [0315] (5) 芳香油 (购自 Total 的 Exarol MX 140) ;
 [0316] (6)N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基对苯二胺
 [0317] (购自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD) ;
 [0318] (7)N- 环己基 -2- 苯并噻唑亚磺酰胺
 [0319] (购自 Flexsys 的 Santocure CBS) 。

[0320] 表 2

[0321]

组合物号	C-1	C-2
<u>硫化前的性质:</u>		
T_i (min)	8	12
K (min ⁻¹)	0.136	0.157
密度(g/cm ³)	1.19	1.01
<u>硫化后的性质:</u>		
M100 (MPa)	3.7	4.8
M300 (MPa)	11.8	13.2
M400 (MPa)	17.2	19.8
拉伸强度(MPa)	23.3	22.0
断裂伸长率(%)	601	484
ΔG^*	6.2	1.6
$\tan\delta_{max}$	0.330	0.199

[0322]

表 3

[0323]

组合物号	C-3	C-4	C-5
SBR(1)	100	100	100
PVAr 填料 (2)	39	—	—
PVAr 填料 (3)	—	39	—
PVAr 填料 (4)	—	—	39
偶联剂 (5)	1.8	1.8	1.8
炭黑 (N234)	2	2	2
芳香油 (6)	37.5	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
抗氧剂 (7)	1.9	1.9	1.9
硫	1.5	1.5	1.5
促进剂 (8)	2.5	2.5	2.5

- [0324] (1)SBR(按部分 III-1-B 中合成) ;
 [0325] (2)Filler A(MTSP- 官能化的 PVAr) ;
 [0326] (3)Filler B(TSES- 官能化的 PVAr) ;
 [0327] (4)Filler C(HEMA- 官能化的 PVAr) ;
 [0328] (5)TESPT(购自 Degussa 的 Si69) ;
 [0329] (6) 芳香油 (购自 Total 的 Exarol MX 140) ;
 [0330] (7)N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基对苯二胺
 [0331] (购自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD) ;

[0332] (8)N- 环己基 -2- 苯并噻唑亚磺酰胺

[0333] (购自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0334] 表 4

[0335]

组合物号	C-3	C-4	C-5
密度(g/cm ³)	1.01	1.01	1.01
<u>硫化后的性质:</u>			
M100 (MPa)	4.8	4.0	3.5
M300 (MPa)	13.2	12.2	7.5
ΔG^*	1.6	1.2	4.3
$\tan\delta_{\max}$	0.199	0.197	0.291

[0336]

表 5

[0337]

组合物号	C-6	C-7
SBR(1)	100	100
HDS 二氧化硅 (2)	77	-
PVAr 填料 (3)	-	39
偶联剂 (4)	6.2	1.8
炭黑 (N234)	2	2
芳香油 (5)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
硬脂酸	2	2
抗氧化剂 (6)	1.9	1.9
硫	1.5	1.5
促进剂 (7)	2.5	2.5

[0338] (1)SBR(按部分 III-1-B 中合成)；

[0339] (2)HDS 二氧化硅 (购自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP)；

[0340] (3)MTSP- 官能化的 PVAr(根据部分 III-1 合成)；

[0341] (4)TESPT(购自 Degussa 的 Si69)；

[0342] (5) 芳香油 (购自 Total 的 Exarol MX 140)；

[0343] (6)N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基对苯二胺

[0344] (购自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD)；

[0345] (7)N- 环己基 -2- 苯并噻唑亚磺酰胺

[0346] (购自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0347] 表 6

[0348]

组合物号:	C-6	C-7
<u>硫化后性质:</u>		
M100 (MPa)	3.5	4.0
M300 (MPa)	11.3	12.9
M400 (MPa)	17.2	17.7
拉伸强度(MPa)	15.1	14.4
断裂伸长率(%)	426	406
ΔG^*	5.1	1.0
$\tan\delta_{\max}$	0.326	0.197

[0349]

表 7

[0350]

组合物号	C-8	C-9
NR(1)	100	100
HDS 二氧化硅 (2)	50	—
PVAr 填料 (3)	—	25.7
炭黑 (N234)	1	1
偶联剂 (4)	4	1.16
ZnO	3	3
硬脂酸	2.5	2.5
抗氧剂 (5)	2.0	2.0
硫	1.5	1.5
促进剂 (6)	1.8	1.8

[0351] (1) 天然橡胶；

[0352] (2) HDS 二氧化硅 (购自 Rhodia 的 Zeosil 1165MP)；

[0353] (3) MTSP- 官能化的 PVAr；

[0354] (4) TESPT (购自 Degussa 的 Si69)；

[0355] (5) N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基对苯二胺

[0356] (购自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD)；

[0357] (6) N- 环己基 -2- 苯并噻唑亚磺酰胺

[0358] (购自 Flexsys 的 Santocure CBS)。

[0359] 表 8

[0360]

组合物号	C-8	C-9
<u>硫化前的性质:</u>		
T_g (min)	9	10
K (min ⁻¹)	0.307	0.381
密度(g/cm ³)	1.15	0.99
<u>硫化后的性质:</u>		
M100 (MPa)	3.4	4.1
M300 (MPa)	11.1	9.8
M400 (MPa)	16.7	15.8
M600 (MPa)	30.4	34.6
拉伸强度(MPa)	29.2	29.6
断裂伸长率(%)	644	600
ΔG^*	1.92	0.83
$\tan\delta_{max}$	0.198	0.114

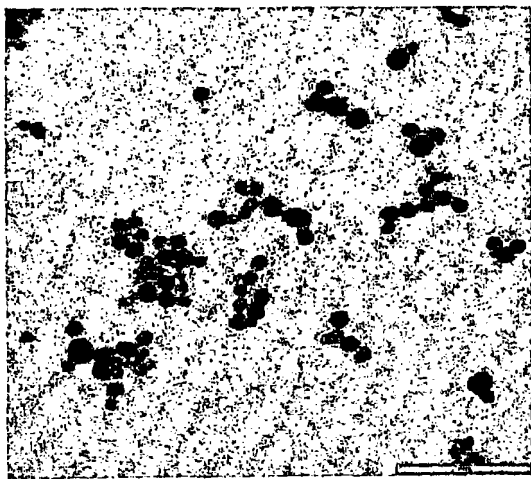


图 1

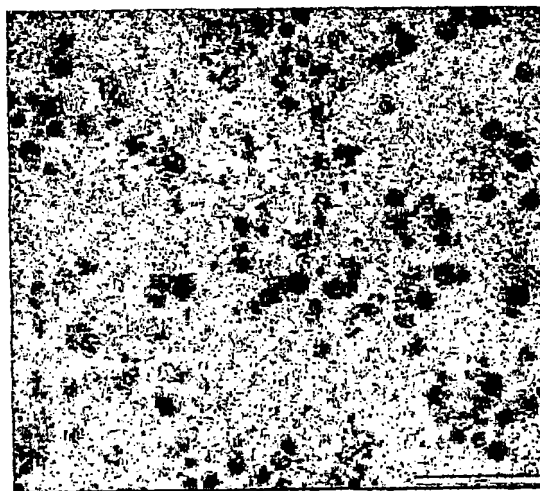


图 2

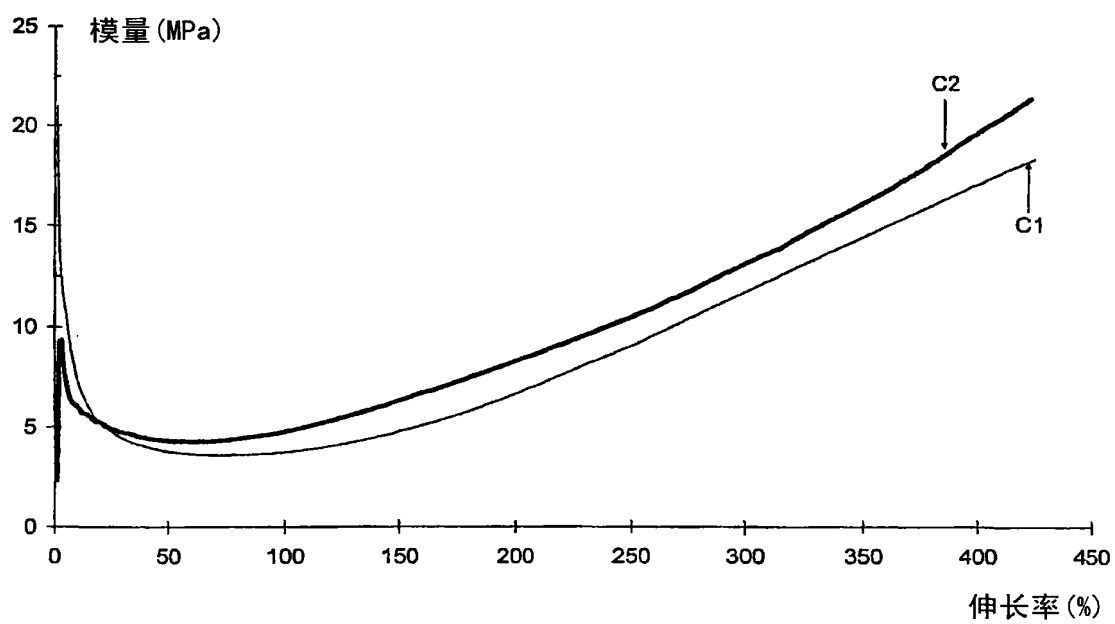


图 3

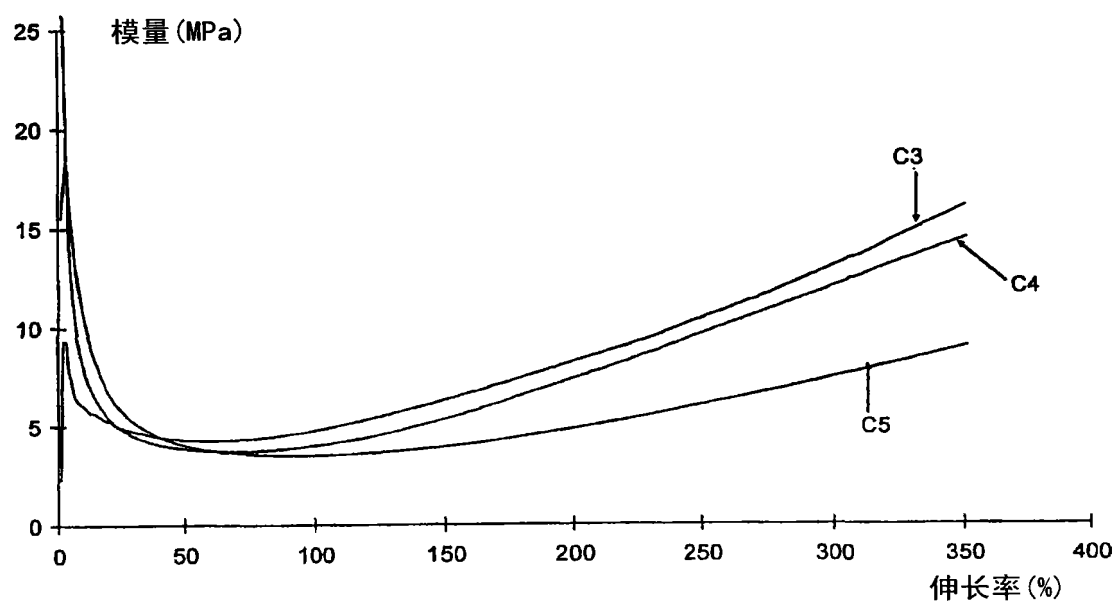


图 4

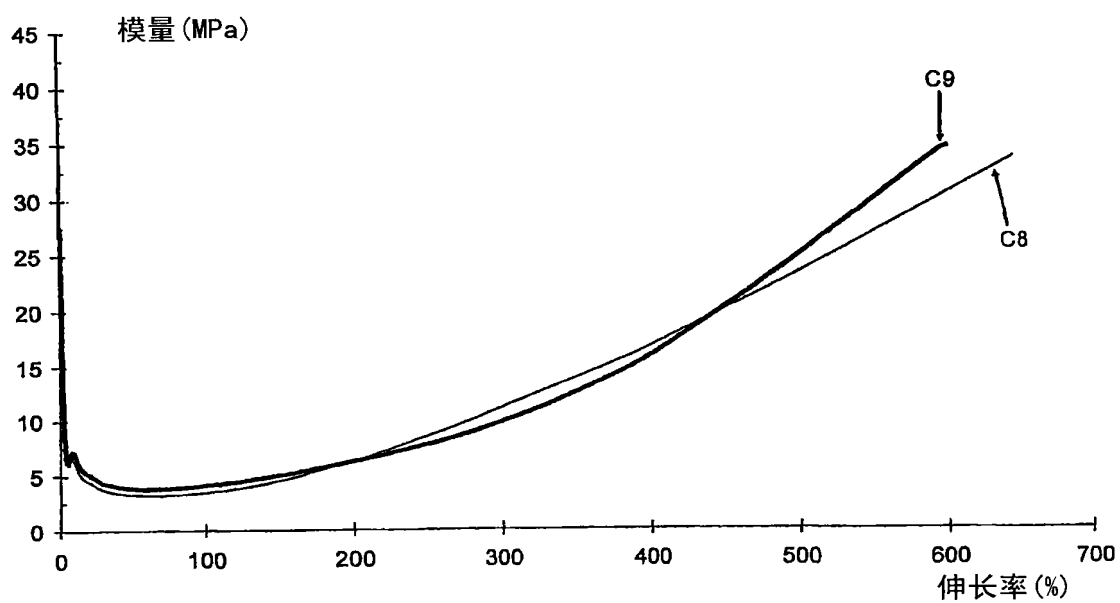


图 5