



(21) 申请号 202180042459.6	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2021.04.16	C08K 3/04 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 115768824 A	C08L 7/00 (2006.01)
(43) 申请公布日 2023.03.07	C01B 32/168 (2006.01)
(30) 优先权数据 63/012,328 2020.04.20 US 63/123,366 2020.12.09 US 63/123,393 2020.12.09 US	C08J 3/22 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.12.13	C08L 9/06 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2021/027814 2021.04.16	(56) 对比文件
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/247153 EN 2021.12.09	CN 115461394 A,2022.12.09
(73) 专利权人 超越莲花有限责任公司 地址 美国特拉华州	US 2014094541 A1,2014.04.03
(72) 发明人 陈黎滕 李嘉曦 A.基利迪斯 D.A.多什 张平	SANG ZHEN 等.Effect of carbon nanotube morphology on properties in thermoplastic elastomer composites for strain sensors.《COMPOSITES PART A》.2019, 第第121卷卷第207-212页.
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105	SANG ZHEN等.Elastomer Composites with a Tailored Interface Network toward Tunable Piezoresistivity: Effect of Elastomer Particle Size.《ACS APPLIED POLYMER MATERIALS》.2019,第第1卷卷(第第4期 期),第714-721页.
专利代理师 邢岳	审查员 裴少平
	权利要求书4页 说明书48页 附图5页

(54) 发明名称
具有碳纳米结构体填料的弹性体组合物

(57) 摘要
描述了弹性体组合物,其包括至少一种作为碳纳米结构体或其碎片的填料。进一步描述了制备弹性体组合物的方法。碳纳米结构体的加载量可为约0.1phr-约50phr或者约0.1体积%-约20体积%的体积分数。

1.弹性体组合物,包括:

至少一种弹性体,其中所述至少一种弹性体为天然橡胶、官能化天然橡胶、溶聚苯乙烯丁二烯橡胶(sSBR)、乳聚苯乙烯丁二烯橡胶(ESBR)、官能化苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、官能化聚丁二烯橡胶、丁基橡胶、氯化丁基橡胶(CIIR)、溴化丁基橡胶(BIIR)、聚氯丁二烯橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、氢化丙烯腈丁二烯橡胶(HNBR)、含氟弹性体(FKM)、Aflas® TFE/P橡胶、乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)、乙烯/丙烯酸类弹性体(AEM)、聚丙烯酸酯(ACM)、聚异戊二烯、乙烯-丙烯橡胶、或其任何组合;和

至少一种主要填料和至少一种辅助填料,所述主要填料为碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片、或破裂的多壁碳纳米管、或其任何组合;

其中该至少一种主要填料以0.1phr-50phr的量存在,和其中碳纳米结构体或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管,和

其中破裂的多壁碳纳米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁,和

其中所述至少一种主要填料均匀地分布在所述至少一种弹性体中,和

其中所述至少一种主要填料对由填料的存在而实现的至少一种机械性质属性的至少50%做出贡献。

2.权利要求1的弹性体组合物,其中

多壁碳纳米管的至少一个具有等于或大于2微米的长度,其是通过SEM测定的,

多壁碳纳米管的至少一个具有在10-1000的范围内的长度对直径纵横比,

沿着多壁碳纳米管的至少一个的2微米长度,存在至少两个分支,其是通过SEM测定的,

就支化点之后的区域中观察到的壁的数量而言,相对于支化点之前的区域,至少一个多壁碳纳米管呈现出不对称性,和/或

在支化点处或附近不存在催化剂颗粒,其是通过TEM测定的。

3.权利要求1或2的弹性体组合物,其中多壁纳米管包括2-30个共轴纳米管,其是通过TEM以足以对壁数量进行计数的放大倍数测定的。

4.权利要求1或2的弹性体组合物,其中至少1%的碳纳米管具有通过SEM测定的等于或大于2微米的长度,在10-1000的范围内的长度对直径纵横比,和/或就支化点之后的区域中观察到的壁的数量而言,相对于支化点之前的区域,呈现出不对称性。

5.权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种主要填料的所述量为0.1phr-5phr。

6.权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种主要填料的所述量为0.5phr-5phr。

7.权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种辅助填料的所述量为至少20phr。

8.权利要求1的弹性体组合物,其中多壁碳纳米管的该至少一个具有在10-1000的范围内的长度对直径纵横比。

9.权利要求1或2的弹性体组合物,其中多壁碳纳米管的该至少一个具有在20-1000的范围内的长度对直径纵横比。

10. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中多壁碳纳米管的该至少一个具有在50-1000的范围内的长度对直径纵横比。

11. 权利要求1的弹性体组合物,其中所述含氟弹性体(FKM)为全氟弹性体(FFKM)。

12. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种辅助填料为碳黑、二氧化硅、粘土、云母、高岭土、碳酸钙、碳纳米管、裂解碳、再生碳、纳米纤维素、石墨烯、碳纤维、KEVLAR纤维、玻璃纤维、玻璃球、尼龙纤维、石墨、氮化硼、还原石墨烯氧化物、其组合、或者其经包覆和处理的材料。

13. 权利要求12的弹性体组合物,其中所述至少一种辅助填料为回收碳黑。

14. 权利要求12的弹性体组合物,其中所述至少一种辅助填料为石墨纳米片。

15. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种辅助填料为碳黑、二氧化硅、和经硅处理的碳黑、或其组合。

16. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种主要填料对由填料的存在而实现的至少一种机械性质属性的至少75%做出贡献。

17. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种主要填料对由填料的存在而实现的至少一种机械性质属性的至少85%做出贡献。

18. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种机械性质属性为M50。

19. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种机械性质属性为拉伸强度。

20. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种机械性质属性为撕裂强度。

21. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种主要填料能够在2phr的加载量下为弹性体组合物提供 10^7 欧姆.cm或更低的体积电阻率。

22. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中所述至少一种主要填料具有2或更高的影响值,其中所述影响值为:

影响值 = (总填料phr/主要填料phr) X (主要填料机械性质贡献),

其中主要填料机械性质贡献为:

主要填料机械性质贡献 = (使用仅x phr主要填料情况下的机械性质A) / (使用x phr主要填料+y phr辅助填料情况下的机械性质A)。

23. 权利要求22的弹性体组合物,其中所述填料机械性质基于测量拉伸强度。

24. 权利要求22的弹性体组合物,其中所述填料机械性质基于测量撕裂强度。

25. 权利要求22的弹性体组合物,其中所述填料机械性质基于测量M50或M100。

26. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中碳纳米结构体为经包覆的碳纳米结构体。

27. 权利要求26的弹性体组合物,其中经包覆的碳纳米结构体为经聚氨酯包覆的纳米结构体或经聚乙二醇包覆的碳纳米结构体或经胶乳包覆的碳纳米结构体。

28. 权利要求26的弹性体组合物,其中相对于经包覆的碳纳米结构体的重量,包覆物的重量在0.1%-10%的范围内。

29. 权利要求1或2的弹性体组合物,其中,体积电阻率低于 10^6 欧姆.cm,并且弹性体组合物的门尼粘度低于在相同测试条件下纯橡胶的门尼粘度的1.2倍。

30. 制造的制品,其包括任一前述权利要求的弹性体组合物。

31. 权利要求30的制品,其中所述制品为轮胎或其部件。

32. 权利要求30的制品,其中所述制品为轮胎胎面或轮胎侧壁。

33. 权利要求30的制品,其中所述制品为O形圈密封件、O形圈密封剂、垫圈、隔膜、阀、液压密封件、膨胀封隔器、防喷器、耐油软管衬里、线束、电池缆线、涡轮软管、模塑空气管、刹车部件、索环、液压和散热器软管、变速箱密封件、发动机或底盘振动支架、等速万向节罩、发动机密封件、或燃料系统部件。

34. 权利要求33的制品,其中所述垫圈为变速箱垫圈。

35. 用于制备权利要求1-29任一项的弹性体组合物的方法,所述方法包括将至少一种弹性体和至少一种主要填料以及至少一种辅助填料组合以形成所述弹性体组合物,

其中所述至少一种主要填料为碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片、或破裂的多壁碳纳米管、或其任何组合,和

其中该至少一种主要填料以0.1phr-50phr的量存在,和其中碳纳米结构体或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管,和

其中破裂的多壁碳纳米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁。

36. 权利要求35的方法,其中所述组合包括通过如下形成母料:将该至少一种弹性体和该至少一种主要填料组合,和将该母料与至少一种辅助填料组合。

37. 权利要求35的方法,其中所述组合包括:提供包括所述至少一种主要填料的至少第一流体的在压力下的连续流、和包括弹性体胶乳的至少第二流体的连续流;和使用足以将所述至少一种主要填料分布在所述弹性体胶乳内的能量冲击,将该第一流体流和该第二流体流组合,以获得含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相的流。

38. 权利要求35的方法,其中在所述组合之前,所述方法进一步包括:提供具有填料的至少第一流体的在压力下的连续流、和包括弹性体胶乳的至少第二流体的连续流;和使用足以将所述填料分布在所述弹性体胶乳内的能量冲击,将该第一流体流和该第二流体流组合,以获得含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相的流,然后进行该含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相的脱水步骤以获得经脱水的挤出物,和所述组合包括将至少一种经脱水的挤出物和所述至少一种主要填料和至少一种辅助填料在混炼机中组合以形成所述弹性体组合物。

39. 权利要求38的方法,其中所述混炼机为连续混炼机。

40. 权利要求35的方法,其中弹性体为固体弹性体并且主要和辅助填料的至少一种为湿填料,所述湿填料包括以基于湿填料的总重量的至少15%重量的量存在的液体,和所述组合包括:(a)向混炼机装填固体弹性体和湿填料;(b)在一个或多个混炼步骤中,将所述至少固体弹性体和湿填料混炼以形成混合物,和通过蒸发从混合物除去至少一部分液体;和(c)从混炼机排放包括分散在弹性体中的主要填料的复合物,其中复合物具有基于所述复合物的总重量不大于20%重量的液体含量。

41. 用于制备权利要求1-29任一项的弹性体组合物的方法,其中所述至少一种弹性体已经经历以下步骤的一个或多个:一个或多个脱水步骤,一个或多个混炼步骤,和/或一个或多个配混步骤以获得经加工的弹性体,然后将至少一种主要填料和至少一种辅助填料组合至该经加工的弹性体以形成所述弹性体组合物,

其中所述至少一种主要填料为碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片、或破裂的多壁碳纳米管、或其任何组合,和

其中该至少一种主要填料以0.1phr-50phr的量存在,和其中碳纳米结构体或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管,和

其中破裂的多壁碳纳米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁。

具有碳纳米结构体填料的弹性体组合物

技术领域

[0001] 本文中公开了弹性体组合物,其可被认为是复合物。还公开了含有本文中称作碳纳米结构体(CNS)的填料的弹性体组合物和含有该弹性体组合物的制品或其部件。制造弹性体组合物和/或其制品的方法是本发明的进一步方面。

背景技术

[0002] 许多具有商业意义的产品是由其中将颗粒状增强材料分散在任意各种合成弹性体、天然橡胶、或弹性体共混物中的弹性体组合物形成的。碳黑(炭黑)和二氧化硅例如被广泛用作天然橡胶和其它弹性体中的增强剂。通常生产母料,即增强材料、弹性体、和各种任选添加剂例如增量油的预混物。许多具有商业意义的产品由此类弹性体组合物形成。此类产品包括,例如,车辆轮胎,其中对于胎面部分、侧壁(胎侧,sidewall)、钢丝表层(wire skim)和胎体(carcase)可使用不同的弹性体组合物。其它产品包括例如发动机架衬套(bushing)、传送带、风挡(windshield)刮水器、密封件、衬里、轮状物(方向盘)、保险杠等。

[0003] 一直努力在寻找改善弹性体组合物中的一种或多种机械和/或电性质的方法,有时是在具有极少填料添加的情况下。通常,作为弹性体组合物中的常用填料的填料例如碳黑和二氧化硅通常需要添加大量填料来实现一种或多种期望的机械和/或电性质。有能力使用更少的填料量并且仍然实现了即便不是更大也是相当的机械和/或电性质结果将是有益的。

发明内容

[0004] 本文中公开的一个方面是提供可利用更低量的填料并且仍然实现至少一种期望的机械和/或电性质的弹性体组合物。

[0005] 本文中公开的另一方面是提供利用如下一种或多种填料的弹性体组合物:与增强碳黑(例如,炉黑)相比,其使用相同或更低的量显著提高一种或多种弹性体性质。

[0006] 因此,另一方面涉及弹性体组合物。弹性体组合物包括至少一种弹性体并且包括至少一种主要(primary)填料,所述填料选自如下的至少一种:碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片(fragment)、破裂的(fractured)多壁碳纳米管、及其组合。弹性体组合物任选地包括至少一种辅助(secondary)填料。主要填料(一种或多种)可以0.1phr-约50phr(或更大)的量(例如填料加载量水平)或者约0.1体积%-约20体积%的体积分数存在。碳纳米结构体或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管。另外,破裂的多壁碳纳米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁。

[0007] 另一方面涉及制造的制品(article of manufacture),其包括如下或者由如下制成或者由如下形成(至少部分地):本发明的弹性体组合物。

[0008] 其它方面涉及用于制备本文中公开的弹性体组合物的方法。一种方法可涉及或包括如下步骤:将至少一种弹性体和至少一种主要填料以及任选地至少一种辅助填料组合以

形成弹性体组合物。该组合步骤可任选地涉及或包括通过将该至少一种弹性体和该至少一种主要填料组合而形成母料,和将母料与至少一种辅助填料组合。替代地,该组合步骤可涉及或包括提供包括该至少一种主要填料的至少第一流体在压力下的连续流、和包括弹性体胶乳的至少第二流体的连续流;和使用足以将该至少一种主要填料分布在该弹性体胶乳内的能量冲击,将该第一流体流和该第二流体流组合,以获得含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相的流。然后可使该含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相经历一个或多个脱水步骤和一个或多个配混步骤。

[0009] 作为另一选项,形成弹性体组合物的方法可在该组合步骤之前涉及如下步骤:提供具有填料的至少第一流体的在压力下的连续流、和包括弹性体胶乳的至少第二流体的连续流;和使用足以将该填料分布在该弹性体胶乳内的能量冲击,将该第一流体流和该第二流体流组合,以获得含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相的流。然后,在形成该含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相时,进行该含有固体填料的连续橡胶相或含有半固体填料的连续橡胶相的脱水步骤以获得经脱水的挤出物。于是该组合步骤可涉及将至少一种经脱水的挤出物和该至少一种主要填料和任选地至少一种辅助填料在混炼机(混合器)中组合以形成所述弹性体组合物。混炼机可为连续混炼机或其它类型的混炼机。作为一种选项,可使用超过一个混炼步骤并且使用相同或不同的混炼机。

[0010] 另一方面为通过将固体弹性体与湿填料混炼而制备或形成复合物的方法。所述方法可包括:

[0011] (a) 向混炼机装填至少固体弹性体和湿填料,所述湿填料包括至少一种主要填料(和任选地至少一种辅助填料)和以基于湿填料的总重量的至少50%重量的量存在的液体;

[0012] (b) 在一个或多个混炼步骤中,将所述至少固体弹性体和湿填料混炼以形成混合物,和通过蒸发从混合物除去至少一部分液体;和

[0013] (c) 从混炼机排放包括分散在弹性体中的该至少一种主要填料的复合物,其中复合物具有基于所述复合物的总重量不大于20%重量的液体含量,

[0014] 其中该至少一种主要填料选自碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片、破裂的多壁碳纳米管、及其组合,其中碳纳米结构体或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管,和其中破裂的多壁碳纳米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁。

[0015] 另一方面是用于制备复合物的方法,其包括:

[0016] (a) 向混炼机装填至少固体弹性体、至少一种主要填料、和湿填料,所述湿填料包括至少一种辅助填料和以基于湿填料的总重量的至少15%重量的量存在的液体;

[0017] (b) 在一个或多个混炼步骤中,将所述至少固体弹性体和湿填料混炼以形成混合物,和通过蒸发从混合物除去至少一部分液体;和

[0018] (c) 从混炼机排放包括分散在弹性体中的该至少一种主要和辅助填料的复合物,其中复合物具有基于所述复合物的总重量不大于10%重量的液体含量,

[0019] 其中该至少一种主要填料选自碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片、破裂的多壁碳纳米管、及其组合,其中碳纳米结构体或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管,和其中破裂的多壁碳纳

米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁。

[0020] 另一方面是制备硫化产品的方法,其包括将本文中公开的或者通过本文中公开的任何方法制备的任何复合物在至少一种固化用试剂的存在下固化以形成硫化产品。其它方面为复合物、硫化产品和由其形成的制品。

[0021] 如本文中使用的,术语“碳纳米结构体”或“CNS”指的是可通过交错、支化、交联和/或彼此共用共同的壁而作为聚合型结构体存在的多个碳纳米管(CNT),在许多情况下多壁(也称作多壁的)碳纳米管(MWCNT)。因此,CNS可被认为是以CNT例如MWCNT作为其聚合型结构体的基础单体单元。典型地,CNS是在基底(例如,纤维材料)上在CNS生长条件下生长的。在此类情况下,CNS中的CNT的至少一部分可基本上平行于彼此取向,这很像在常规碳纳米管丛中看到的平行CNT取向。

[0022] CNS可作为松散颗粒(例如,以粒料、薄片(鳞片,flake)、粒剂等形式)提供或者分散在合适的分散剂或基质(例如,母料)中。

[0023] 应理解,前面的一般描述和以下具体实施方式两者均仅是示例性和说明性的并且旨在提供如所要求保护的本发明的进一步说明。

[0024] 现在将参照附图更具体地描述本发明的以上和其它特征,包括各部分的构造和组合的各种细节、和其它优点,并且其在权利要求中被指出。将理解,体现本发明的具体方面是作为示例而不是作为对本发明的限制而给出的。在不背离本发明的范围的情况下,本发明的原理和特征可以数不胜数的实施方式体现。

附图说明

[0025] 在附图中,各附图标记指代不同图中的相同部分。附图未必是按比例的;相反,重点放在说明本发明的原理上。在附图中:

[0026] 图1A和1B为说明Y形MWCNT和支化的MWCNT之间的差异的图,Y形MWCNT不在碳纳米结构体中或者衍生自碳纳米结构体(图1A);支化的MWCNT(图1B)在碳纳米结构体中;

[0027] 图2A和2B为显示表征碳纳米结构体中发现的多壁碳纳米管的特征的TEM图像;

[0028] 图2C和2D为显示存在多个分支的碳纳米结构体的SEM图像;

[0029] 图3A为在将碳纳米结构体从生长基底分离之后的碳纳米结构体薄片材料的说明性描绘;

[0030] 图3B为作为薄片材料获得的说明性碳纳米结构体的SEM图像;

[0031] 图4为显示按照实施例1中描述的方法分散在弹性体(此处,分散在含氟弹性体(FKM)中的CNS(5PHR的CNS)的SEM图像。如该图像中所示,可看到CNS的结构具有一些支化。

具体实施方式

[0032] 现在将在下文中将参照其中示出了说明性实施方式的附图更充分地公开具体实施方式。然而,本发明可以许多不同形式体现并且不应被解释为限于本文中阐述的实施方式;相反,提供这些实施方式使得本公开内容将是透彻和完整的,并且将本发明的范围充分地传达给本领域技术人员。

[0033] 总体上,本文中公开了弹性体组合物或弹性体复合物,其例如可用于形成弹性体和/或聚合物制品,如本文中进一步描述的。聚合物制品可为热塑性的或热固性的。制品可

为硫化的。

[0034] 如本文中使用的,“弹性体组合物”或“弹性体复合物”意指包括一定量(例如,约0.1phr-约50phr或本文中公开的其它量)例如增强量的分散的主要填料的内聚性(coherent)橡胶的母料(增强材料、弹性体、和各种任选添加剂例如增量油的预混物)。弹性体组合物或弹性体复合物可含有任选的、其它组分例如酸、盐、抗氧化剂、抗降解剂、偶联剂、少量(例如,总颗粒物的10重量%或更少)的其它颗粒物、加工助剂、和/或增量油、或其任何组合。其它任选的组分可包括一种或多种树脂、固化剂(curative)(一种或多种)例如硫、加速剂、和/或迟延剂(retarder)。

[0035] 还公开了由一种或多种本文中公开的弹性体组合物或聚合物组合物制成的制品例如轮胎或其部件、和其它弹性体和/或聚合物制品。

[0036] 本文中还部分地公开了通过将固体弹性体与湿填料混炼而制备或形成复合物的方法。文中还部分地公开了复合物、硫化产品、和由其形成的制品。

[0037] 更详细地,弹性体组合物包括至少一种弹性体并且包括至少一种主要填料,该主要填料为碳纳米结构体、碳纳米结构体的碎片、或破裂的多壁碳纳米管、或其任何组合。弹性体组合物任选地包括至少一种辅助填料。主要填料(一种或多种)以0.1phr-约50phr(或更大)的量存在。可存在于弹性体组合物中的主要填料的该量可为基于主要填料的体积分数的量。该量可为约0.1体积%-约20体积%(体积分数量)。

[0038] 碳纳米结构体(CNS)或碳纳米结构体的碎片包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个多壁碳纳米管。另外,破裂的多壁碳纳米管衍生自碳纳米结构体并且是支化的并且彼此共用共同的壁。

[0039] 关于该至少一种主要填料,术语“碳纳米结构体”(多种CNS、单一CNS)在本文中指的是通过支化(例如支化为树枝状形式)、交错、缠结和/或彼此共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个碳纳米管(CNT)。在使用CNS时或者在弹性体组合物的形成期间,CNS碎片和/或破裂CNT可形成或存在。CNS碎片衍生自CNS,并且像更大的CNS一样,包括通过支化、交错、缠结和/或共用共同的壁而交联成聚合型结构体的多个CNT。破裂CNT衍生自CNS,是支化的并且彼此共用共同的壁。

[0040] 高度缠结的CNS在尺寸上是肉眼可见的并且可被认为具有碳纳米管(CNT)作为其聚合型结构体的基础单体单元。对于CNS结构体中的许多CNT,CNT侧壁的至少一部分被与另外的CNT共用。虽然通常理解,CNS中的每个碳纳米管未必需要是支化的、交联的或者与其它CNT共用共同的壁,但是碳纳米结构体中的CNT的至少一部分可与彼此和/或与其余部分的碳纳米结构体中的支化的、交联的、或者共壁碳纳米管交错。

[0041] 如本领域中已知的,碳纳米管(一种CNT或多种CNT)为包括至少一片如下的 sp^2 杂化碳原子的碳质材料:其彼此键合以形成蜂窝格子,所述蜂窝格子形成圆筒形或管状结构体。碳纳米管可为单壁碳纳米管(SWCNT)或多壁碳纳米管(MWCNT)。SWCNT可被认为是类似于富勒烯的 sp^2 杂化碳的同素异形体。结构为包括六元碳环的圆筒形管。另一方面,类似的MWCNT具有若干呈同心圆筒形式的管。这些同心壁的数量可变化,例如从2变化至25或更多。典型地,MWNT的直径可为10nm或更大,相比之下,典型的SWNT为0.7-2.0nm。

[0042] CNS可具有本文中进一步描述的以下特性的一个或多个(例如,所述特性的两个、三个或全部四个):

[0043] 多壁碳纳米管的至少一个具有等于或大于 $2\mu\text{m}$ 的长度,如通过扫描电子显微镜法(SEM)测定的,和/或

[0044] 多壁碳纳米管的至少一个具有在10-1000的范围内的长度对直径纵横比,和/或

[0045] 沿着多壁碳纳米管的至少一个的2微米长度,存在至少两个分支,如通过SEM测定的,和/或

[0046] 就支化点之后的区域中观察到的壁的数量而言,相对于支化点之前的区域,至少一个多壁碳纳米管呈现出不对称性,和/或

[0047] 在支化点处或附近不存在催化剂颗粒,如通过TEM测定的。

[0048] 在本文中公开的许多CNS中,CNT为具有例如至少2个共轴碳纳米管的MWCNT。如例如通过透射电子显微镜法(TEM)以足以分析具体情况下的壁数量的放大倍数测定的,所存在的壁的数量可在如下范围内:2-30左右,例如:4-30;6-30;8-30;10-30;12-30;14-30;16-30;18-30;20-30;22-30;24-30;26-30;28-30;或2-28;4-28;6-28;8-28;10-28;12-28;14-28;16-28;18-28;20-28;22-28;24-28;26-28;或2-26;4-26;6-26;8-26;10-26;12-26;14-26;16-26;18-26;20-26;22-26;24-26;或2-24;4-24;6-24;8-24;10-24;12-24;14-24;16-24;18-24;20-24;22-24;或2-22;4-22;6-22;8-22;10-22;12-22;14-22;16-22;18-22;20-22;或2-20;4-20;6-20;8-20;10-20;12-20;14-20;16-20;18-20;或2-18;4-18;6-18;8-18;10-18;12-18;14-18;16-18;或2-16;4-16;6-16;8-16;10-16;12-16;14-16;或2-14;4-14;6-14;8-14;10-14;12-14;或2-12;4-12;6-12;8-12;10-12;或2-10;4-10;6-10;8-10;或2-8;4-8;6-8;或2-6;4-6;或2-4。

[0049] 由于CNS是CNT的聚合型的、高度支化且交联的网络,因此对于单独化的CNT所观察到的化学性质的一些也可在CNS上实现。

[0050] 然而,如本文中使用的,术语“CNS”不是单独化的、未缠结结构体例如“单体型”富勒烯(术语“富勒烯”广义上指中空球、椭球、管例如碳纳米管、和其它形状形式的碳的同素异形体)的同义词。实际上,本文中公开的许多实施方式突显了使用CNS情况下与使用其CNT构建模块情况下相反的所观察到或者预期的差异和优点。不希望受制于具体解释,据信,CNS中的碳纳米管之间的支化、交联、和共壁的组合使范德华力减小或最小化,当将单独的碳纳米管以类似方式使用时范德华力经常是成问题的。

[0051] 另外或替代地,对于性能属性,作为CNS的一部分或者衍生自CNS的CNT可通过许多特征表征,可依赖于所述特征的至少一些以将它们区分于其它纳米材料例如普通CNT(即不是衍生自CNS并且可作为单独化的、原始的或者新鲜的CNT提供的CNT)。

[0052] 在许多情况下,存在于CNS中或者衍生自CNS的CNT具有100纳米(nm)或更小,例如在约5-约100nm的范围内,例如在约5-约75、约5-约50、约5-约30、约5-约20、约5-约10、约10-约100、约10-约75、约10-约50、约10-约30、或约10-约20nm的范围内的典型直径。。

[0053] 在多种具体实施方式中,衍生自CNS的CNT的至少一个具有等于或大于 $2\mu\text{m}$ 的长度,如通过SEM测定的。例如,CNT的至少一个将具有在如下范围内的长度:2- $2.25\mu\text{m}$;2- $2.5\mu\text{m}$;2- $2.75\mu\text{m}$;2- $3.0\mu\text{m}$;2- $3.5\mu\text{m}$;2- $4.0\mu\text{m}$;或 $2.25-2.5\mu\text{m}$; $2.25-2.75\mu\text{m}$; $2.25-3\mu\text{m}$; $2.25-3.5\mu\text{m}$; $2.25-4\mu\text{m}$;或 $2.5-2.75\mu\text{m}$; $2.5-3\mu\text{m}$; $2.5-3.5\mu\text{m}$; $2.5-4\mu\text{m}$;或 $3-3.5\mu\text{m}$; $3-4\mu\text{m}$;或 $3.5-4\mu\text{m}$ 或更高。

[0054] 在一些实施方式中,如,通过SEM测定的,CNT的超过一个、例如一部分例如至少约

0.1%、至少约1%、至少约10%、至少约15%、至少约20%、至少约25%、至少约30%、至少约35%、至少约40%、至少约45%、至少约50%的分数或者甚至超过一半可具有大于2 μm 、例如在上述范围的一个或多个内的长度。

[0055] 在一些实施方式中,如通过SEM测定的,CNT的超过一个、例如一部分例如至少约0.1%、至少约1%、至少约10%、至少约15%、至少约20%、至少约25%、至少约30%、至少约35%、至少约40%、至少约45%、至少约50%的分数或者甚至超过一半可具有在10-1000的范围内(例如,在上述范围的一个或多个内)的长度对直径纵横比。

[0056] 在一些实施方式中,如通过SEM测定的,CNT的超过一个、例如一部分例如至少约0.1%、至少约1%、至少约10%、至少约15%、至少约20%、至少约25%、至少约30%、至少约35%、至少约40%、至少约45%、至少约50%的分数或者甚至超过一半就支化点之后的区域中观察到的壁的数量而言,相对于支化点之前的区域,可具有不对称性。

[0057] CNS中、CNS碎片中或者衍生自CNS的破裂CNT中存在的CNT的形态将通常特征在于高的纵横比,其中长度典型地为直径的大于100倍、和在某些情况下高得多。例如,在CNS(或CNS碎片)中,CNT的长度对直径纵横比可在如下范围内:约10-约1000、或约20-约1000、或约30-约1000、或约40-约1000、或约50-约1000、或约60-约1000、或约70-约1000、或约80-约1000、或约90-约1000、或约100-1000、或约120-约1000、或约140-约1000、或约160-约1000、或约180-约1000、或约200-约1000,例如10-200、20-200、30-200、40-200、50-200、60-200、70-200、80-200、90-200、100-200、10-100、20-100、30-100、40-100、50-100、200-300;200-400;200-500;200-600;200-700;200-800;200-900;或300-400;300-500;300-600;300-700;300-800;300-900;300-1000;或400-500;400-600;400-700;400-800;400-900;400-1000;或500-600;500-700;500-800;500-900;500-1000;或600-700;600-800;600-900;600-1000;700-800;700-900;700-1000;或800-900;800-1000;或900-1000。

[0058] 已经发现,在CNS中、以及在衍生自CNS的结构体中(例如,在CNS碎片中或者在破裂CNT中),CNT的至少一个特征在于一定的“分支密度”。如本文中使用的,术语“分支”指的是其中单个碳纳米管分叉成多个(两个或更多个)、连接的多壁碳纳米管的特征。一种实施方式具有如下分支密度:根据该分支密度,沿着碳纳米结构体的2微米长度,存在至少两个分支,如通过SEM测定的。也可出现三个或更多个分支。

[0059] 可使用(使用例如TEM或SEM检测的)其它特征来表征相对于不是衍生自CNS的结构体例如Y形CNT,在CNS中发现的支化类型。例如,虽然Y形CNT在支化区域(点)处或附近具有催化剂颗粒,但是在CNS、CNS碎片或破裂CNT中出现的支化区域处或附近不存在此类催化剂颗粒。

[0060] 另外、或者替代地,在CNS、CNS碎片或破裂CNT中的支化区域(点)处观察到的壁的数量从支化的一侧(例如,在支化点之前)至该区域的另一侧(例如,在支化点之后或者过了支化点以后)不同。在壁的数量方面的此类变化,在本文中也称作在壁的数量方面的“不对称性”,是对于普通Y形CNT(其中在支化点之前的区域和过了支化点以后的区域两者中观察到了相同数量的壁)观察不到的。

[0061] 图1A和1B中提供说明这些特征的图。图1A中显示的是不是衍生自CNS的示例性Y形CNT 11。Y形CNT 11在支化点15处或附近包括催化剂颗粒13。区域17和19分别位于支化点15之前和之后。在Y形CNT例如Y形CNT 11的情况下,两区域17和19特征在于相同数量的壁,即

在该图中两个壁。

[0062] 相比之下,在CNS中,在支化点115处支化的CNT构建模块111在该点处或附近不包括催化剂颗粒,如,在无催化剂区域113处看到的。另外,位于支化点115之前、前面(或者在支化点115的第一侧)的区域117中存在的壁的数量不同于(位于过了支化点115以后、支化点115之后、或者相对于支化点115的另一侧的)区域119中壁的数量。更详细地,在区域117中发现的三壁特征未被贯彻到区域119(其在图1B的图中仅具有两个壁),从而导致以上提及的不对称性。

[0063] 在图2A和2B的TEM图像以及图2C-2D的SEM图像中突显了这些特征。

[0064] 更详细地,图2A的TEM区域40的CNS支化显示不存在任何催化剂颗粒。在图2B的TEM中,第一通道50和第二通道52表明作为支化CNS中特征的在壁的数量方面的不对称性,而箭头54表明显示共用壁的区域。在图2C和2D的SEM区域60和62中分别看到多个分支。

[0065] 在本文中描述的弹性体组合物中可遇到一个、两个或全部这些属性。

[0066] 在一些实施方式中,CNS作为CNS的缠结和/或互联网络的一部分存在。此类互联网络可在CNS之间含有桥。

[0067] 用于制备CNS的合适技术例如描述于如下中:014年4月3日公布的美国专利申请公布No.2014/0093728A1;美国专利No.8,784,937B2;9,005,755B2;9,107,292B2;和9,447,259B2。将这些文献的全部内容引入本文作为参考。

[0068] 如在这些文献中描述的,可在合适的基底上例如在经催化剂处理的纤维材料上生长CNS。产物可为含有纤维的CNS材料。在一些情况下,将CNS从基底分离以形成薄片。

[0069] 如在US 2014/0093728A1中看到的,作为薄片材料(即,具有有限尺度的离散颗粒)获得的碳纳米结构体由于其高度取向的碳纳米管的缠结和交联而作为三维微观结构体存在。该取向形态反映了在生长基底上在快速碳纳米管生长条件(例如,若干微米/秒、例如约2微米/秒-约10微米/秒)下形成碳纳米管,从而引起从生长基底基本上垂直的碳纳米管生长。不受任何理论或机理制约,据信,在生长基底上快速的碳纳米管生长速率可至少部分地有助于碳纳米结构体的复杂结构形态。另外,通过调节碳纳米结构体生长条件,包括例如通过改变设置在生长基底上以引发碳纳米管生长的过渡金属纳米颗粒催化剂颗粒的浓度,可在某种程度上调节CNS的堆积密度。

[0070] 可将所述薄片进一步加工,例如通过切割或者绒毛化(可涉及机械球磨、碾磨、共混等的操作)、化学工艺、或其任何组合而进一步加工。

[0071] 在一些实施方式中,所采用的CNS为“(经)包覆的”、在本文中也称作“(经)施胶的”或者“(经)包封的”CNS。在一种典型的施胶工艺中,将包覆物施加到形成CNS的CNT上。施胶过程可形成非共价地结合至CNT并且在一些情况下可充当粘结剂的局部的或者完整的包覆物。另外、或者替代地,可在后包覆过程中向已经形成的CNS施加施胶剂。在使用具有粘结性质的施胶剂的情况下,可将CNS形成为更大的结构体,例如粒剂或粒料。在其它实施方式中,独立于施胶的功能而形成所述粒剂或粒料。

[0072] 包覆量可变化。例如,相对于经包覆的CNS材料的总重量,包覆物可在约0.1重量%-约10重量%的范围内,例如,在以重量计的如下范围内:约0.1%-约0.5%;约0.5%-约1%;约1%-约1.5%;约1.5%-约2%;约2%-约2.5%;约2.5%-约3%;约3%-约3.5%;约3.5%-约4%;约4%-约4.5%;约4.5%-约5%;约5%-约5.5%;约5.5%-约6%;约6%-

约6.5% ; 约6.5% - 约7% ; 约7% - 约7.5% ; 约7.5% - 约8% ; 约8% - 约8.5% ; 约8.5% - 约9% ; 约9% - 约9.5% ; 或约9.5% - 约10%。

[0073] 在许多情况下,在许多情况下,控制包覆物(或施胶剂)的量使对CNS材料本身的性质的不希望影响减小或最小化。

[0074] 可选择多种类型的包覆物。在许多情况下,也可利用在包覆碳纤维或玻璃纤维时常用的施胶溶液来包覆CNS。包覆材料的具体实例包括但不限于氟化聚合物例如聚(乙烯基二氟乙烯)(PVDF)、聚(乙烯基二氟乙烯-共聚-六氟丙烯)(PVDF-HFP)、聚(四氟乙烯)(PTFE),聚酰亚胺,和水溶性粘结剂例如聚氧(乙烯)、聚乙烯醇(PVA),纤维素,羧甲基纤维素(CMC),淀粉,羟丙基纤维素,再生纤维素,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP),以及其共聚物和混合物。在许多实施中,所使用的CNS用聚氨酯(PU)、热塑性聚氨酯(TPU)、或者用聚乙二醇(PEG)处理。

[0075] 可用于包覆主要填料的聚合物的实例包括,但不限于,天然橡胶胶乳、乳液SBR胶乳、氯丁橡胶胶乳、NBR胶乳、和/或含氟弹性体胶乳。可用于包覆主要填料和/或与主要填料一起使用的聚合物的其它实例包括,但不限于,环氧,聚酯,乙烯基酯,聚醚酰亚胺,聚醚酮酮,聚邻苯二甲酰胺,聚醚酮,聚醚醚酮,聚酰亚胺,苯酚-甲醛,双马来酰亚胺,丙烯腈-丁二烯苯乙烯(ABS),聚碳酸酯,聚乙烯亚胺,聚氨酯,聚氯乙烯,聚苯乙烯,聚烯烃,聚丙烯,聚乙烯,聚四氟乙烯,弹性体例如聚异戊二烯、聚丁二烯、丁基橡胶、丁腈橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物、有机硅聚合物、和含氟有机硅聚合物、其组合,或者在一些情况下也可使用其它聚合物或聚合物共混物。为了增强导电性,如果期望的话,可使用导电聚合物例如聚苯胺类、聚吡咯类和聚噻吩类。作为一种选项,可使用增强非导电性(传导性)的聚合物。

[0076] 一些实施采用可辅助将在溶剂中的CNS分散体稳定的包覆材料。在一种实例中,将包覆物选择成促进和/或稳定CNS在包括如下、基本上由如下构成或者由如下构成的介质中的分散:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、合适的醇、水或其任何组合。

[0077] 作为一种选项,主要填料(例如,CNS)可为具有97%或更高CNT纯度(基于CNS的总重量)的CNS材料。典型地,阴离子型、阳离子型或金属杂质非常低,例如,在数个百万分率(ppm)范围内。经常,本文中使用的CNS不需要进一步的添加剂来抵消范德华力。

[0078] CNS可以松散的颗粒状材料的形式(作为例如CNS薄片、粒剂、粒料等)或者以还包括液体介质的组合物例如分散体、浆料、糊料、或者以其它形式提供。在许多实施中,所采用的CNS不含任何生长基底。

[0079] 在一些实施方式中,CNS是以在从生长基底(碳纳米结构体初始在其上形成)移除之后的薄片材料形式提供的。如本文中使用的,术语“薄片材料”指的是具有有限尺度的离散颗粒。示于例如图3A中的的是在将CNS从生长基底分离之后的CNS薄片材料的说明性描绘。薄片结构体100可具有在如下范围内的第一维度110:约50nm-约35 μ m厚、特别是约50nm-约500nm厚,包括在之间和其任何部分中的任何值。薄片结构体100可具有在如下范围内的第二维度120:约1微米-约750微米高,包括在之间和其任何部分中的任何值。薄片结构体100可具有可在如下范围内的第三维度130:约1微米-约750微米,包括在之间和其任何部分中的任何值。维度110、120和130的两个或全部可相同或不同。

[0080] 例如,在一些实施方式中,第二维度120和第三维度130可独立地大约为约1微米-约10微米、或约10微米-约100微米、或约100微米-约250微米、或约250-约500微米、或约500

微米-约750微米。

[0081] CNS内的CNT就长度而言可在例如约10纳米-约750微米之间变化。在多种说明性实施中,CNT为约10纳米-约100纳米、约100纳米-约500纳米、约500纳米-约1微米、约1微米-约10微米、约10微米-约100微米、约100微米-约250微米、约250-约500微米、或约500微米-约750微米。

[0082] 图3B中所示的为作为薄片材料获得的说明性碳纳米结构体的SEM图像。图3B中所示的碳纳米结构体由于其高度取向的碳纳米管的缠结和交联而作为三维微观结构体存在。该取向形态反映了在生长基底上在快速碳纳米管生长条件(例如,若干微米/秒、例如约2微米/秒-约10微米/秒)下形成碳纳米管,从而引起从生长基底基本上垂直的碳纳米管生长。不受任何理论或机理制约,据信,在生长基底上快速的碳纳米管生长速率可至少部分地有助于碳纳米结构体的复杂结构形态。另外,通过调节碳纳米结构体生长条件,包括例如通过改变设置在生长基底上以引发碳纳米管生长的过渡金属纳米颗粒催化剂颗粒的浓度,可在某种程度上调节碳纳米结构体的堆积密度。

[0083] 薄片结构体可包括具有在如下范围内的分子量的碳纳米管聚合物(即,“碳纳米聚合物”)的形式的碳纳米管的成网化网络:约15,000g/mol-约150,000g/mol,包括在之间和其任何部分中的所有值。在一些情况下,分子量范围的上限可为甚至更高,包括约200,000g/mol、约500,000g/mol、或约1,000,000g/mol。该较高的分子量可与尺度上长的碳纳米结构体相关。分子量也可为主导性碳纳米管直径以及存在于碳纳米结构体内的碳纳米管壁的数量数的函数。碳纳米结构体的交联密度可范围在约2mol/cm³-约80mol/cm³之间。典型地,交联密度为生长基底表面上的碳纳米结构体生长密度、碳纳米结构体生长条件等的函数。应注意,典型的CNS结构体(其含有以开放网状排列形式保持的很多很多CNT)除去了范德华力或减小了它们的影响。该结构体可更容易被剥离,这使将它们分离或者将它们破坏成支化结构体的许多另外的步骤是独特的并且不同于普通的CNT。

[0084] 作为另一替代方案,可将薄片材料用含有粘结剂(例如,聚乙二醇或聚氨酯)的水溶液捕获并且与其一起喷射以形成湿薄片。粘结剂水溶液对薄片材料的重量比可范围为8:1-15:1,例如10:1-15:1、10:1-13:1、或10:1-12:1。然后可将湿薄片挤出以形成湿挤出物。将湿挤出物干燥(例如,通过空气干燥、在烘箱中干燥)导致CNS粒料的形成。替代地,将湿薄片干燥导致CNS粒剂的形成。

[0085] 作为一种选项,当(如本文中所描述的那样)使用湿填料时,包括CNS作为主要填料的湿填料可为如上所述的湿薄片或湿挤出物。替代地,以松散颗粒状材料形式(例如作为CNS薄片材料、粒剂粒料等)提供的CNS可用本文中公开的量的液体润湿,或者可以还包括液体介质组合物例如分散体、浆料、糊料、或者以其它形式存在。

[0086] CNS可具有最高达3%残留杂质例如残留催化剂和/或玻璃纤维基底。在许多实施中,所采用的CNS不含任何生长基底。

[0087] 具有网状形态的情况下,碳纳米结构体可具有相对低的堆积密度。所制造的碳纳米结构体可具有范围在约0.003g/cm³-约0.015g/cm³之间的初始堆积密度。进一步固结和/或包覆以产生碳纳米结构体薄片材料或类似形态可将堆积密度提高至在约0.1g/cm³-约0.15g/cm³之间的范围。在一些实施方式中,可进行碳纳米结构体的任选的进一步改性以进一步改变碳纳米结构体的堆积密度和/或另外的性质。在一些实施方式中,碳纳米结构体的

堆积密度可通过在碳纳米结构体的碳纳米管上形成包覆物和/或用各种材料渗透碳纳米结构体的内部而进一步改变。将碳纳米管包覆和/或渗透碳纳米结构体的内部可进一步设计用于各种应用中的碳纳米结构体的性质。另外,在碳纳米管上形成包覆物可期望地促进碳纳米结构体的操作(处理)。

[0088] 除了上述薄片之外,CNS材料还可作为粒剂、粒料、或者以其它形式的松散的颗粒状材料提供,其具有在如下范围内的典型颗粒尺寸:约1mm-约1cm,例如约0.5mm-约1mm、约1mm-约2mm、约2mm-约3mm、约3mm-约4mm、约4mm-约5mm、约5mm-约6mm、约6mm-约7mm、约7mm-约8mm、约8mm-约9mm或者约9mm-约10mm。作为一种选项,这些颗粒尺寸可被认为是平均颗粒尺寸。

[0089] 表征可采用的CNS材料的堆积密度可在如下范围内:约0.005g/cm³-约0.3g/cm³或者约0.005g/cm³-约0.1g/cm³,例如约0.01g/cm³-约0.05g/cm³。

[0090] 在商业上,可利用的CNS材料的实例为由作为Cabot Corporation (Massachusetts,United States)的全资子公司的Applied Nanostructured Solutions, LLC (ANS)开发的那些。

[0091] 本文中使用的CNS可通过多种技术确认和/或表征。电子显微镜法,包括例如透射电子显微镜法(TEM)和扫描电子显微镜法(SEM)的技术,例如,可提供关于CNS的信息并且本文中使用的CNS通过多种技术确认和/或表征。电子显微镜法,包括例如透射电子显微镜法(TEM)和扫描电子显微镜法(SEM)的技术,例如,可提供关于例如所存在的壁的具体数量的频率、支化、不存在催化剂颗粒等的特征的信息。参见例如图2A-2D。

[0092] 拉曼光谱法可表明与杂质相关的带。例如,D-带(约1350cm⁻¹)与无定形碳相关;G带(约1580cm⁻¹)与结晶性石墨或CNT相关。预计G'带(约2700cm⁻¹)出现在D带的频率的约2倍处。

[0093] 在一些情况下,通过热重分析(TGA)区分CNS和CNT结构体可为可能的。

[0094] 在本发明中,主要填料(例如,CNS)可为,和优选地为,在该至少一种弹性体中均匀地分布的。该均匀分布可通过SEM确定。本文中使用的,术语“均匀的”和“均匀地”对于本领域技术人员而言常规地旨在意指,组分例如颗粒物填料在任何所给分数或百分比(例如,5%)体积中的浓度与该组分在总体积的所讨论材料例如弹性体复合物或分散体中的浓度相同(例如,相差不超过2%)。如果需要,本领域技术人员将能够通过使用从多个位置(例如靠近表面或者更深入到本体中)取得的若干样品测量组分的浓度而验证材料的统计均匀性。不满足该限定的填料浓度将被认为是不均匀地分布在弹性体中,这在某些实施方式或应用中可为期望的。例如,作为本发明中的一种选项,主要填料可不均匀地分布在弹性体或基质中,例如以主要填料的不均匀地分布在弹性体或基质中的无规区域或袋的形式。

[0095] 主要填料,即CNS,可以约0.1phr-约50phr的加载量水平存在于弹性体组合物中。加载量水平可为0.1phr-40phr、0.1-0.5phr、0.1phr-30phr、0.1phr-20phr、0.1phr-10phr、0.1phr-5phr、0.1phr-3phr、0.1phr-2phr、0.1phr-1phr、1phr-50phr、2phr-50phr、5phr-50phr、10phr-50phr、或20phr-50phr、以及在这些范围的一个或多个内的其它范围。

[0096] 主要填料,即CNS,可以0.5phr-50phr的加载量水平存在于弹性体组合物中。加载量水平可为0.5phr-40phr、0.5phr-30phr、0.5phr-20phr、0.5phr-10phr、0.5phr-5phr、0.5phr-3phr、0.5phr-2phr、0.5phr-1phr、1phr-20phr、1phr-10phr、1phr-5phr、1phr-

3phr、或1phr-2phr、或者在这些范围的一个或多个内的其它范围。

[0097] 作为一种选项,主要填料可为弹性体组合物中存在的仅有的或唯一的填料。因此,在该选项中,除了主要填料(一种或多种)之外不存在其它填料。

[0098] 作为一种选项,除了主要填料之外,弹性体组合物中还可另外存在一种或多种辅助填料。在弹性体组合物中可存在一种另外的辅助填料。或者,作为一种选项,弹性体组合物中可另外存在两种另外的辅助填料、或者三种或更多种另外的辅助填料。

[0099] 辅助填料(一种或多种)可为如本文中定义的不同于主要填料的任何填料。辅助填料的实例包括,但不限于,碳黑(例如,炉黑、气黑、热裂碳黑、乙炔黑、等离子法碳黑、再生碳黑、和/或灯黑)、再生碳、回收碳黑(例如,如在ASTM D8178-19中定义的)、rCB、经二氧化硅包覆的碳黑、经二氧化硅处理的碳黑或经硅处理的碳黑(双相碳-二氧化硅填料)、二氧化硅、粘土、纳米粘土、云母、高岭土、白垩、碳酸钙、碳纳米管、石墨烯、裂解碳(热解碳)、纳米纤维素、碳纤维、KEVLAR纤维、玻璃纤维、玻璃球、尼龙纤维、石墨、氮化硼、石墨纳米片、金属氧化物、或金属碳酸盐、或其组合。辅助填料可为或包括单独化的、原始的CNT,即,不是由CNS例如在加工期间产生或衍生的CNT。辅助填料的另一实例为还原石墨烯氧化物(reduced graphene oxide,还原氧化石墨烯),例如致密化的还原石墨烯氧化物,如在2019年6月5日提交的美国临时专利申请No.62/857,296中描述的,并且将其完全引入本文作为参考。该填料可为经包覆或处理的(例如,经化学处理的碳黑或二氧化硅、或经硅处理的碳黑)。

[0100] 作为一种选项,辅助填料至少包括选自如下的一种材料:碳质材料、碳黑、二氧化硅、纳米纤维素、木质素、粘土、纳米粘土、金属氧化物、金属碳酸盐、裂解碳、云母、高岭土、玻璃纤维、玻璃球、尼龙纤维、石墨、石墨纳米片、氮化硼、石墨烯、石墨烯氧化物、还原石墨烯氧化物、碳纳米管、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或其组合、以及其经包覆和处理的材料。作为另一选项,辅助填料为碳黑、二氧化硅、经硅处理的碳黑、或其组合。

[0101] 如果存在,辅助填料(一种或多种)的总加载量水平可为任何量,例如,加载到混合物中的或者目标的任何量(基于干重)。例如,加载量水平可为约1phr-约100phr、或约5phr-约80phr、或约10phr-约80phr、或约15phr-约80phr、约20phr-约80phr、约30phr-约80phr、约40phr-约80phr、约50phr-约80phr、约5phr-50phr、约5phr-约40phr、约5phr-约30phr、约5phr-约20phr、或约5phr-约10phr以及在这些范围的一个或多个内的任何量。以上phr量也可适用于分散于弹性体中的填料(填料加载量)。

[0102] 作为一种选项,加载到混合物中的辅助填料(如本文中描述的湿的,或者非湿填料)的量可(基于干重)目标为至少20phr、至少30phr、至少40phr或者20phr-250phr、20phr-200phr、20phr-180phr、20phr-150phr、20phr-100phr、20phr-90phr、20phr-80phr,30phr-200phr、30phr-180phr、30phr-150phr、30phr-100phr、30phr-80phr、30phr-70phr,40phr-200phr、40phr-180phr、40phr-150phr、40phr-100phr、40phr-80phr、35phr-65phr、或30phr-55phr的范围或者在这些范围的一个或多个内或外的其它量。以上phr量也可适用于分散于弹性体中的填料(填料加载量)。

[0103] 关于二氧化硅,在本发明的任何实施方式中,如果使用的話,可使用一种或多种类型的二氧化硅、或二氧化硅(一种或多种)的任何组合。适合于增强弹性体复合物的二氧化硅可特征在于如下的表面积(BET):约20m²/g-约450m²/g;约30m²/g-约450m²/g;约30m²/g-约400m²/g;或约60m²/g-约250m²/g;和对于重型车辆轮胎胎面,约60m²/g-约250m²/g或者例如

约 $80\text{m}^2/\text{g}$ -约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。可使用能高度分散的沉淀二氧化硅作为本方法中的填料。能高度分散的沉淀二氧化硅(“HDS”)理解为意指具有显著的解附聚和分散在弹性体基质中的能力的任何二氧化硅。此类测定可以已知方式对弹性体复合物的薄切片通过电子或光学显微镜法而观察。HDS的商业等级的实例包括来自WR Grace&Co的**Perkasil®**GT 3000GRAN二氧化硅、来自Evonik Industries的**Ultrasil®** 7000二氧化硅、来自Solvay S.A.的**Zeosil®** 1165MP和1115MP二氧化硅、来自PPG Industries, Inc.的**Hi-Sil®** EZ 160G二氧化硅、和来自Evonik的**Zeopol®** 8741或8745二氧化硅。也可使用常规的非HDS沉淀二氧化硅。常规的沉淀二氧化硅的商业等级的实例包括来自WR Grace&Co的**Perkasil®** KS 408二氧化硅、来自Solvay S.A.的**Zeosil®** 175GR二氧化硅、来自Evonik Industries的**Ultrasil®** VN3二氧化硅、来自PPG Industries, Inc.的**Hi-Sil®** 243二氧化硅和来自Evonik的**Hubersil®** 161二氧化硅。也可使用具有表面附着的硅烷偶联剂的疏水性的沉淀二氧化硅。疏水性的沉淀二氧化硅的商业等级的实例包括来自PPG Industries, Inc.的**Agilon®** 400、454、或458二氧化硅和来自Evonik Industries的Couplesil二氧化硅例如Couplesil 6109二氧化硅。

[0104] 作为辅助填料,可使用含有二氧化硅的填料。此类填料可具有如下二氧化硅含量:至少1重量%、至少5重量%、至少10重量%、至少15重量%、至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少90重量%、或者几乎100重量%或100重量%、或约1重量%-约100重量%,全部基于颗粒的总重量。

[0105] 任何该二氧化硅(一种或多种)或含有二氧化硅的填料可被化学官能化,例如以具有附着的或吸附的化学基团、例如附着或吸附的有机基团。可使用二氧化硅(一种或多种)和/或含有二氧化硅的填料的任何组合。二氧化硅可部分地或完全地为具有疏水性表面的二氧化硅,其可为是疏水性的二氧化硅或者通过经由处理(例如,化学处理)使二氧化硅表面疏水而变成疏水性的二氧化硅。疏水性表面可通过将二氧化硅颗粒用没有离子基团的疏水化用硅烷例如双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物化学改性而获得。二氧化硅上的此类表面反应可在分散之前在单独的工艺步骤中进行,或者在二氧化硅分散体中原位进行。表面反应使二氧化硅表面上的硅烷醇密度降低,从而降低浆料中的二氧化硅颗粒的离子电荷密度。用于分散体中的合适的疏水性的经表面处理的二氧化硅颗粒可得自商业来源,例如来自PPG Industries的**Agilon®** 454二氧化硅和**Agilon®** 400二氧化硅。二氧化硅分散体和失稳的二氧化硅分散体可使用具有低表面硅烷醇密度的二氧化硅颗粒制造。此类二氧化硅可通过经由例如煅烧工艺在超过 150°C 的温度下脱羟基而获得。

[0106] 关于碳黑,如果使用的话,可选择任何增强或非增强等级的碳黑以在最终橡胶组合物中得到期望的性质。增强等级的实例为N110、N121、N220、N231、N234、N299、N326、N330、N339、N347、N351、N358、和N375。半增强等级的实例为N539、N550、N650、N660、N683、N762、N765、N774、N787、和/或N990。

[0107] 碳黑可具有任何STSA,其例如范围为 $5\text{m}^2/\text{g}$ - $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{m}^2/\text{g}$ - $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ - $250\text{m}^2/\text{g}$ 或更高,例如至少 $70\text{m}^2/\text{g}$,例如 $70\text{m}^2/\text{g}$ - $250\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $80\text{m}^2/\text{g}$ - $200\text{m}^2/\text{g}$ 或 $90\text{m}^2/\text{g}$ - $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

g、或100m²/g-180m²/g、110m²/g-150m²/g、120m²/g-150m²/g等。作为一种选项,碳黑可具有约5-约35mg I₂/g碳黑的碘值(I₂ No) (按照ASTM D1510)。碳黑可为炉黑或含有含硅物种/或含金属物种等的碳产品。对于本发明的目的而言,碳黑可为包括至少一个碳相和至少一个含金属物种相或含硅物种相的多相聚集体(也称作经硅处理的碳黑,例如来自Cabot Corporation的ECOBBLACK™材料)。如所述的,碳黑可为橡胶黑,并且尤其是增强等级的碳黑或半增强等级的碳黑。碘值(I₂ No.)是根据ASTM测试程序D1510测定的。STSA(统计厚度表面积)是基于ASTM测试程序D-5816测定的(通过氮气吸附而测量)。OAN是基于ASTM D1765-10测定的。对于多种实施而言也可使用可得自Cabot Corporation的以 **Regal®**、**Black Pearls®**、**Spheron®**、**Sterling®**、**Emperor®**、**Monarch®**、**Shoblack™**、

Propel®、**Endure®**、和 **Vulcan®** 商标出售的炭黑,可得自Birla的以 **Raven®**、**Statex®**、**Furnex®**、和 **Neotex®** 商标以及CD和HV系列出售的炭黑,以及可得自Evonik (Degussa) Industries的以 **Corax®**、**Durax®**、**Ecorax®**、和 **Purex®** 商标以及CK系列出售的炭黑,以及适合用于橡胶或轮胎应用中的其它填料。合适的化学官能化的碳黑包括如下中公开的那些:WO 96/18688和US2013/0165560,将其公开内容特此引入作为参考。可采用任意这些碳黑的混合物。

[0108] 碳黑可为氧化炭黑,其例如是使用氧化性试剂预氧化的。氧化性试剂包括,但不限于,空气,氧气,臭氧,NO₂ (包括NO₂和空气的混合物),过氧化物例如过氧化氢,过硫酸盐,包括过硫酸钠、钾或铵,次卤酸盐例如次氯酸钠,亚卤酸盐,卤酸盐,或高卤酸盐(例如亚氯酸钠、氯酸钠、或高氯酸钠),氧化性酸例如硝酸,和含有过渡金属的氧化剂例如高锰酸盐、四氧化钼、氧化铬、或硝酸铈铵。可使用氧化剂的混合物,特别是气态氧化剂例如氧气和臭氧的混合物。另外,也可使用采用在颜料表面上引入离子基团或可电离基团的其它表面改性方法例如氯化 and 磺化制备的碳黑。可用于产生预氧化炭黑的工艺是本领域中已知的并且若干类型的氧化炭黑是可商购获得的。

[0109] 另外,作为一种选项,一定量例如少量(基于颗粒状材料的总重量,10重量%或更少)的任何非CNS、非二氧化硅和非碳黑颗粒例如氧化锌、或碳酸钙、或其它颗粒状材料可用于橡胶组合物中。

[0110] 复合物中的总填料加载量(其来自单独的主要填料(一种或多种)或者主要填料(一种或多种)与至少一种辅助填料)可为大于0.1phr,例如约1phr-250phr、约1phr-150phr,例如约5phr-125phr、约10phr-约100phr、约10phr-约90phr、约10 to 80phr、约10-约70phr、约20phr-约70phr、约30phr-约70phr、约40phr-约100phr,或者在这些范围内的一个或多个内的任何量。

[0111] 作为一种选项,弹性体组合物具有基于干重的不大于10%的填料收率损失。填料收率损失是基于弹性体组合物中的填料的理论最大phr(假设装填至混炼机的所有填料被掺入到组合物或复合物中)减去所测量的在所排放的组合物或复合物中的填料phr而确定的。该测得量可由热重分析(TGA)而获得。因此,填料收率损失(%)计算为:

$$[0112] \quad \left[\frac{(\text{理论phr 填料}) - (\text{测得的填料phr})}{(\text{理论填料phr})} \right] \times 100 \quad (I)。$$

[0113] 作为一种选项,本发明的工艺未导致原始装填至混炼机中的填料的显著损失。由

于填料在弹性体中差的掺入而引起的存在于复合物表面上的松散颗粒被包括在填料收率损失中。在本发明的任何方法中,填料收率损失可不大于10%,例如不大于9%或者不大于8%或者不大于7%或者不大于6%或者不大于5%或者不大于4%或者不大于3%或者不大于2%或者不大于1%,例如填料收率损失为0.5%-10%或1%-5%。

[0114] 作为一种选项,当在弹性体组合物(例如硫化产品)中除了主要填料之外还存在至少一种辅助填料时,该至少一种主要填料可对由填料的存在而实现的至少一种机械性质属性的至少50%例如由填料的存在而实现的至少一种机械性质属性的至少75%或者由填料的存在而实现的至少一种机械性质属性的至少85%(例如50%-95%或50%-85%、或60%-85%、或70%-85%)做出贡献。该机械性质可为例如拉伸强度、撕裂强度、拉伸模量、M100、M50、或门尼粘度。该%可通过如下确定:通过将主要填料与辅助填料一起使用而形成弹性体组合物,和测量机械性质(性质A),然后形成除了不存在辅助填料并且对于主要填料而言使用相同的phr加载量之外相同的弹性体组合物,并且测量相同的机械性质(性质B),然后进行计算: $[(\text{性质B})/(\text{性质A})] \times 100$,以确定该%。

[0115] 作为一种选项,在本发明的弹性体组合物(例如橡胶配混料、硫化产品)中,至少一种主要填料(作为仅有的填料)能够在加载量为1phr、或者加载量为2重量%、或者1.5重量%、1重量%或者甚至小于1重量%例如0.9重量%、或0.8重量%、或0.7重量%、或0.6重量%、或0.5重量%时为弹性体组合物提供 10^7 欧姆.cm或更低、 10^6 欧姆.cm或更低、或者 10^5 欧姆.cm或更低、或者 10^4 欧姆.cm或更低、或者 10^3 欧姆.cm或更低的体积电阻率。或者,至少一种主要填料(作为仅有的填料)能够在加载量为2phr或1phr、或者加载量为2重量%、或1.5重量%、或1重量%、或0.9重量%、或0.8重量%、或0.7重量%、或0.6重量%、或0.5重量%时为弹性体组合物提供 10^7 欧姆.cm或更低、 10^6 欧姆.cm或更低、或者 10^5 欧姆.cm或更低、或者 10^4 欧姆.cm或更低、或者 10^3 欧姆.cm或更低的体积电阻率。体积电阻率可根据实施例中描述的方法或者通过ASTM D991(导电性抗静电产品的橡胶性质体积电阻率(Rubber Property Volume Resistivity of Electrically Conductive Antistatic Products))而测定。

[0116] 作为一种选项,在本弹性体组合物中,可实现多种性质的组合。例如,对于使用至少一种主要填料的弹性体组合物,可获得低于 10^6 欧姆.cm的体积电阻率,以及弹性体组合物的门尼粘度低于纯橡胶(不存在填料)在相同测试条件下的门尼粘度的1.2倍。

[0117] 作为一种选项,当将至少一种主要填料和至少一种辅助填料一起用于弹性体组合物中时,相对于总填料加载量,可领会由主要填料(例如CNS)基于加载量水平的存在而对一种或多种机械性质的贡献。如本文中公开的,低的量的主要填料可对由多种填料存在而实现的总体机械性质贡献大的百分比。这被称作填料的“影响值(Impact Number)”。作为一种选项,该至少一种主要填料当存在于弹性体组合物中时可具有如下的影响值:2或更高,例如2-50、3-50、4-50、5-50、7-50、10-50、15-50、20-50、30-50、40-50、2-40、2-30、2-20、2-10、2-5、以及在上述范围的任何一个或多个内的任何数值。

[0118] “影响值”如下定义:

[0119] 影响值 = (总填料phr/主要填料phr) X (主要填料机械性质贡献)。

[0120] 该方程在主要填料加载量大于0phr时适用。在该方程中,填料机械性质贡献率是通过如下确定的:测量使用单独的主要填料(例如CNS)情况下的机械性质,并且还测量在相

同的弹性体中存在主要填料和辅助填料情况下(对于主要填料使用相同phr加载量并且对于辅助填料使用相同的phr加载量)的相同机械性质。例如主要填料机械性质贡献可由以下方程确定:

[0121] 主要填料机械性质贡献 = (使用仅x phr主要填料情况下的机械性质A) / (使用x phr主要填料+y phr辅助填料情况下的机械性质A)

[0122] 在本文中的工作实施例的一些中列出了所实现的影响值的实例。

[0123] 为了确定影响值而测量的机械性质的实例包括,但不限于,拉伸强度、撕裂强度、M50、或M100。

[0124] 作为一种选项,为了与至少一种弹性体组合的目的,CNS材料(例如薄片、粒料、粒剂的形式)可作为液体分散体提供。通常,液体介质可为适合与本文中描述的组合物成分一起使用并且能够用于制造预期的弹性体组合物的任何液体、例如溶剂。溶剂可为无水的、极性的和/或非质子的。在一些实施方式中,溶剂具有高的挥发性,使得在制造期间,其可被容易地除去(例如蒸发),从而减少干燥时间和生产成本。合适的实例包括但不限于丙酮、合适的醇、水或其任何组合。

[0125] 在一些情况下,用于制备分散体或浆料的技术产生CNS衍生的物种例如“CNS碎片”和/或“破裂CNT”,其通过分散而变成以单独化的形式分布(例如,均匀地分布)。除了它们减小的尺寸之外,CNS碎片(其为也包括部分地碎片化的CNS的术语)通常享有完整CNS的性质并且可通过电子显微镜法和其它技术确认,如以上描述的。例如,当在所施加的剪切下,CNS内的CNT之间的交联被破坏时可形成破裂CNT。由CNS衍生(产生或制备),破裂CNT是支化的并且彼此共用共同的壁。

[0126] 作为一种选项,首先将粒料、粒剂、薄片或其它形式的CNS分散在液体介质例如水或其它含水(水性)流体中,从而产生CNS碎片(包括部分地碎片化的CNS)和/或破裂CNT。该分散体或浆料可由起始材料例如未包覆的、经PU或PEG包覆的CNS、或者具有任何其它聚合物型粘结剂包覆物的CNS制备。

[0127] 关于该可存在的一种或多种弹性体,除了主要填料之外还可存在任何常规弹性体。弹性体组合物可被认为是弹性体复合物或被认为是橡胶组合物或橡胶复合物。

[0128] 示例性弹性体包括,但不限于,如下的聚合物(例如均聚物、共聚物和/或三元共聚物)、橡胶:1,3-丁二烯;苯乙烯;异戊二烯;异丁烯;2,3-二烷基-1,3-丁二烯,其中烷基可为甲基、乙基、丙基等;丙烯腈;乙烯;丙烯等。弹性体可具有范围为约-120℃至约0℃的玻璃化转变温度(Tg),如通过差示扫描量热法(DSC)测量的。

[0129] 弹性体的其它实例包括,但不限于,天然橡胶、溶聚苯乙烯丁二烯橡胶(sSBR)、乳聚苯乙烯丁二烯橡胶(ESBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、丁基橡胶、氯化丁基橡胶(CIIR)、溴化丁基橡胶(BIIR)、聚氯丁二烯橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、氢化丙烯腈丁二烯橡胶(HNBR)、含氟弹性体(FKM)、或全氟弹性体(FFKM)、Aflas® TFE/P橡胶、乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)、乙烯/丙烯酸类弹性体(AEM)、聚丙烯酸酯(ACM)、聚异戊二烯、乙烯-丙烯橡胶、或其任何组合。

[0130] 弹性体的进一步实例包括,但不限于,溶液SBR、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、天然橡胶及其衍生物例如氯化橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)、及其任意者的充油衍生物。也可使用任意前述者的共混物。特别合适的合成橡胶包括:约10-约70%

重量的苯乙烯和约90-约30%重量的丁二烯的共聚物例如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；共轭二烯的聚合物和共聚物例如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯等，以及此类共轭二烯与能与其共聚的含有烯属基团的单体（例如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、丙烯腈、2-乙基吡啶、5-甲基-2-乙基吡啶、5-乙基-2-乙基吡啶、2-甲基-5-乙基吡啶、烯丙基取代的丙烯酸酯类、乙烯基酮、甲基异丙烯基酮、甲基乙烯基醚、 α 亚甲基羧酸以及其酯和酰胺例如丙烯酸和二烷基丙烯酸酰胺）的共聚物。本文中适合的也是乙烯和其它高级 α 烯烃例如丙烯、1-丁烯和1-戊烯的共聚物。

[0131] 还合适的弹性体包括，但不限于，氟化单体，例如，但不限于，四氟乙烯和丙烯的共聚物，乙烯、四氟乙烯和全氟醚的三元共聚物（ETP），六氟丙烯偏氟乙烯和四氟乙烯的共聚物，等等。

[0132] 如以下进一步所述，除了弹性体和填料以及偶联剂之外，橡胶组合物还可含有各种加工助剂、油增量剂、抗降解剂、和/或其它添加剂。

[0133] 作为一种选项，可将连续进料的胶乳和主要填料（CNS和/或其碎片）（例如以填料浆料形式）引入凝结罐中并且搅动。这也称作“湿混”技术。可将胶乳和填料浆料在凝结罐中混合和凝结成小珠，其被称作“湿碎屑”。可将美国专利No. 4,029,633; 3,048,559; 6,048,923; 6,929,783; 6,908,961; 4,271,213; 5,753,742; 和6,521,691中描述的各种一般工艺和技术用于主要填料与弹性体的该组合和胶乳的凝结。将这些专利各自完全引入本文作为参考。除了使用如本文中描述的主要填料之外，使用这些专利和工艺中描述的各种技术、配方、和参数，该类型的弹性体配方可与主要填料一起使用。

[0134] 示例性天然橡胶胶乳包括，但不限于，鲜胶乳、胶乳浓缩物（例如通过蒸发、离心或乳油化而制造）、胶清（例如，在通过离心制胶乳浓缩物之后而剩留的上清液）以及这些的任何两种或更多种以任何比例的共混物。胶乳应当适合于所选择的湿母料工艺以及最终橡胶产品的预期目的或应用。胶乳典型地以含水载液提供。考虑到本公开内容的益处以及行业中一般公认的选择标准的知识，合适胶乳或胶乳共混物的选择将完全在本领域技术人员的能力范围内。

[0135] 当将填料和弹性体混炼时，挑战是保证在混合物中的弹性体经历高温和进行降解之前混炼时间足够长以保证充分的填料掺入和分散。在典型的干混方法中，控制混炼时间和温度以避免此类降解并且优化填料掺入和分散的能力经常是不可能的。

[0136] 2020年6月4日提交的PCT申请No. PCT/US2020/036168（将其公开内容引入本文作为参考）描述了在使用固体弹性体和湿填料（例如包括填料和液体）情况下混炼，以使得能够将批次时间和温度控制为超过用已知的干混工艺能获得者的工艺。当将它们配混和硫化时，可获得其它益处，例如与常规混炼的母料相比增强填料分散和/或促进橡胶-填料相互作用和/或改善橡胶配混料性质，如以一种或多种橡胶性质方面反映的。

[0137] 本文中公开了在使用固体弹性体的混炼工艺中引入湿填料的使用的方法。通过本文中公开的方法形成的复合物可被认为是填料（一种或多种）和弹性体（一种或多种）、任选地以及其它添加剂的未固化混合物。所形成的复合物可被认为是混合物或母料。作为一种选项，所形成的复合物可为可用于后续橡胶配混和一个或多个硫化工艺中的中间产物。复合物在配混和硫化之前还可经历另外的工艺，例如一个或多个保持步骤或者进一步混炼步

骤(一个或多个)、一个或多个另外的干燥步骤、一个或多个挤出步骤、一个或多个压延步骤、一个或多个研磨步骤、一个或多个制粒步骤、一个或多个打包步骤、一个或多个双螺杆排放挤出步骤、或者一个或多个橡胶加工步骤以获得橡胶配混料或橡胶制品。

[0138] 用于制备复合物的方法包括如下:步骤向混炼机中装填或引入至少固体弹性体和湿填料,例如,a)一种或多种固体弹性体和b)一种或多种填料,其中至少一种填料或者至少一种填料的一部分已经在与固体弹性体混炼之前用液体润湿(湿填料)。在混炼步骤(一个或多个)期间固体弹性体与湿填料的组合形成混合物。所述方法进一步包括,在一个或多个混炼步骤中,进行所述混炼,其中将液体的至少一部分通过在混炼过程中出现的蒸发过程或蒸发而除去。湿填料的液体能够通过蒸发而被除去(并且至少一部分能够在所声称的混炼条件下被除去)并且可为挥发性液体,例如在本体混合物温度下挥发性的。

[0139] 作为一种选项,湿填料具有固体的稠度。作为一种选项,将干填料仅润湿至如下程度:其使得所得湿填料维持粉末、颗粒物、粒料、饼状物、或糊料的形式或类似稠度和/或具有粉末、颗粒物、粒料、饼状物、或糊料(或者其它延展性固体)的外观。湿填料不像液体一样(在零施加应力下)流动。作为一种选项,湿填料在25°C下可维持当被模塑成一定形状时的此类形状,而无论其是单独的颗粒、附聚物、粒料、饼状物、还是糊料。湿填料不是通过液体母料工艺制成的复合物并且不是其中弹性体为连续相的、分散在固体弹性体(来自液体状态的弹性体)中的填料的任何其它预共混的复合物。

[0140] 在另一实施方式中,湿填料可为浆料。

[0141] 在本文中公开的方法中,将至少固体弹性体和湿填料装填(例如进料、引入)到混炼机中。固体弹性体和/或填料的装填可在一个或多个步骤中或者以一次或多次添加发生。该装填可以任何方式发生,所述方式包括,但不限于,将固体弹性体和湿填料以间歇、半连续或连续流传送、计量、倾卸和/或进料到混炼机中。固体弹性体和湿填料的装填可全部一次性地发生、或者顺序地发生,并且可以任何顺序发生。例如,向混炼机(a)首先添加全部固体弹性体,(b)首先添加全部湿填料,(c)首先添加全部固体弹性体与湿填料的一部分,之后添加湿填料的一个或多个剩余部分,(d)添加固体弹性体的一部分,然后添加湿填料的一部分,(e)首先添加湿填料的至少一部分,之后添加固体弹性体的至少一部分,或者(f)同时或者大致同时,将固体弹性体的一部分和湿填料的一部分作为单独的装载物添加。向混炼机装填固体弹性体和湿填料的其它适用方法公开于2020年6月4日提交的PCT申请No. PCT/US2020/036168中,将其公开内容引入本文作为参考。

[0142] 作为一种选项,所述方法包括(a)向混炼机装填至少固体弹性体和湿填料,所述湿填料包括至少一种主要填料和以基于湿填料的总重量的至少50%重量的量存在的液体。作为另一选项,所述方法包括(a)向混炼机装填至少固体弹性体、至少一种主要填料、和湿填料,所述湿填料包括至少一种辅助填料和以基于湿填料的总重量的至少15%重量的量存在的液体。因此,在这些实施方式中,该至少一种主要填料或至少一种辅助填料可为湿的或者非湿的,只要主要填料和辅助填料的至少一个为湿填料。

[0143] 对于包括主要填料的该湿填料,可向填料添加液体或另外的液体并且其存在于填料的相当大部分或基本上全部表面上,所述表面可包括内表面或者液体可到达的孔。因此,提供足够的液体来将填料的表面的相当大部分或基本上全部在与固体弹性体混炼之前润湿。在混炼期间,液体的至少一部分也可通过在湿填料在被分散在固体弹性体中时蒸发被

除去,并且填料的表面可于是变成可用于与固体弹性体相互作用。包括主要填料的湿填料可具有如下的液体含量:相对于湿填料的总重量的至少50%重量,例如,相对于湿填料的总重量的至少60%、至少70%、至少80%、或至少90%重量、或50%-99%、50%-95%、50%-90%、50%-80%、60%-99%、60%-95%、60%-90%、60%-80%、70%-99%、70%-95%、70%-90%、70%-80%、80%-99%、80%-95%、80%-90%、或90%-99%重量。可商购获得的CNS(例如,干CNS)具有2重量%或更低的水含量。

[0144] 用于润湿填料的液体可为、或包括含水(水性)液体,例如,但不限于,水。液体可包括至少一种其它组分,例如,但不限于,碱(一种或多种)、酸(一种或多种)、盐(一种或多种)、溶剂(一种或多种)、表面活性剂(一种或多种)、偶联剂(一种或多种)(例如,如果填料进一步包括二氧化硅的话)、和/或加工助剂(一种或多种)和/或其任何组合。所述组分的更具体实例为NaOH、KOH、乙酸、甲酸、柠檬酸、磷酸、硫酸、或其任何组合。例如,碱可选自NaOH、KOH、及其混合物,或者酸可选自乙酸、甲酸、柠檬酸、磷酸、或硫酸、及其组合。该液体可为或包括与所用弹性体混溶的溶剂(一种或多种)(例如,醇例如乙醇)。替代地,该液体由如下构成:基于该液体的总重量的约80重量%-100重量%水或90重量%-99重量%水。

[0145] 作为一种选项,可将粒料、粒剂、薄片或其它形式的CNS与液体介质例如水或其它含水(水性)流体以期望的量组合,以产生湿填料。替代地,CNS的中间体例如湿挤出物或湿薄片本身为湿填料并且可原样使用,或者与粘结剂例如聚氨酯或聚乙二醇组合使用。

[0146] 该至少一种辅助填料可作为常规的干填料或作为第二湿填料提供。在其干燥状态下,填料可不含有或者含有少量的吸附到其表面上的液体(例如水或水分),例如范围为0.1%-7%重量的水含量。例如,碳黑可具有0重量%、或者0.1重量%至1重量%或者最高至3重量%或者最高至4重量%的液体和沉淀二氧化硅可具有4重量%-7重量%液体例如4重量%-6重量%液体的液体(例如,水或水分)含量。此类填料在本文中称作干填料或未润湿填料。

[0147] 作为另一选项,辅助填料可为湿填料。当包括主要填料的湿填料为第一湿填料时,第二湿填料可包括辅助填料和以基于第二湿填料的总重量的至少15%重量的量存在的液体。替代地,仅有辅助填料为湿填料。湿填料(或第二湿填料)可包括两种或更多种辅助填料,其各自包括以至少15%重量的量存在的液体。作为另一选项,湿填料、或第二湿填料(例如,碳黑、二氧化硅、经硅处理的碳黑、及其组合)可具有如下的液体含量:相对于湿填料的总重量的至少20%重量,例如,相对于湿填料的总重量的至少25%、至少30%、至少40%、至少50%重量、或15%-99%、15%-95%、15%-90%、15%-80%、15%-70%、15%-60%、20%-99%、20%-95%、20%-90%、20%-80%、20%-70%、20%-60%、30%-99%、30%-95%、30%-90%、30%-80%、30%-70%、30%-60%、40%-99%、40%-95%、40%-90%、40%-80%、40%-70%、40%-60%、45%-99%、45%-95%、45%-90%、45%-80%、45%-70%、45%-60%、50%-99%、50%-95%、50%-90%、50%-80%、50%-70%、或50%-60%重量。

[0148] 除了装填至混炼机的一种或多种湿填料(例如,第一和第二湿填料)之外,辅助填料还可包括常规的(干或未润湿)填料,其也可被装填至混炼机以形成包括由装填至混炼机的湿填料和干填料的组合获得的填料共混物的复合物。当存在未润湿填料时,填料的总量可使得,填料总重量的至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%或至少60%、至

少70%、至少80%、至少90%、至少95%重量为湿填料(例如,包括主要填料的湿填料,或者第一和第二(或更多)湿填料的总和),例如填料的总量的10%-99%、20%-99%、30%-99%、40%-99%、50%-99%、60%-99%、70%-99%、80%-99%、90%-99%、或95%-99%可为湿填料,并且剩余的填料为未润湿状态或者不被认为是湿填料。

[0149] 可使用其它填料(湿或未润湿)、共混物、组合等,例如2020年6月4日提交的PCT申请No. PCT/US2020/036168、或2020年4月20日提交的美国临时申请No. 63/012,328(将其公开内容引入本文作为参考)中公开的那些。这些经硅处理的碳黑的制造和性质描述于美国专利No. 6,028,137,将其公开内容引入本文作为参考。

[0150] 关于所使用并且与湿填料混炼的固体弹性体,固体弹性体可被认为是干的弹性体或者基本上干的弹性体。固体弹性体可具有如下液体含量(例如,溶剂或水含量):基于固体弹性体的总重量的5重量%或更低,例如4重量%或更低、3重量%或更低、2重量%或更低、1重量%或更低、或0.1重量%-5重量%、0.5重量%-5重量%、0.5重量%-4重量%、0.5重量%-3重量%、0.5重量%-2重量%、1重量%-5重量%、1重量%-3重量%、1重量%-2重量%等。固体弹性体(例如,起始固体弹性体)可完全为弹性体(其中起始液体例如水含量为5重量%或更低)或者可为还包括一种或多种填料和/或其它组分的弹性体。例如,固体弹性体可为50重量%-99.9重量%弹性体与预分散在弹性体中的0.1重量%-50重量%填料,其中预分散的填料是湿填料之外的。此类弹性体可通过未润湿填料和固体弹性体之间的干混工艺制备。

[0151] 固体弹性体可为天然弹性体、合成弹性体、及其共混物。例如,固体弹性体可选自天然橡胶、官能化天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、官能化苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、官能化聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、基于异丁烯的弹性体、聚氯乙烯橡胶、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、聚硫橡胶、聚丙烯酸酯弹性体、含氟弹性体、全氟弹性体、有机硅弹性体、及其共混物。作为一种选项,固体弹性体可选自天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、官能化苯乙烯-丁二烯橡胶、和聚丁二烯橡胶。

[0152] 也可使用任意前述者的共混物。

[0153] 许多方法可用于将一种或多种湿填料(任选地与一个或多个干填料组合)与一种或多种固体弹性体组合。该组合步骤可任选地涉及或包括通过将该至少一种弹性体与该至少一种主要填料组合而形成母料,和将母料与至少一种辅助填料组合。当涉及主要填料和辅助填料时,可将这些单独地或者作为共混物或者作为共粒料分成一个或多个部分装填至混炼机。除了固体弹性体和湿填料之外,还可向混炼机装填至少一种另外的弹性体的一个或多个装填物以形成复合物共混物。作为另一选项,所述工艺可包括将排放的复合物与另外的弹性体和/或另外的填料混炼以形成共混物。该至少一种另外的弹性体可与固体弹性体相同或者与固体弹性体不同。在任何这些选项中,还可包括至少一种抗降解剂。

[0154] 本发明中可使用一种或多种偶联剂。偶联剂可为或包括一种或多种硅烷偶联剂、一种或多种锆酸酯偶联剂、一种或多种钛酸酯偶联剂、一种或多种硝基偶联剂、或其任何组合。偶联剂可为或包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷(例如,来自Evonik Industries的Si 69[®]有机硅烷、来自Struktol Company的Struktol SCA98)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷(例如,来自Evonik Industries的Si 75和Si 266、来自Struktol Company的Struktol SCA985)、3-硫氰基丙基-三乙氧基硅烷(例如,来自Evonik

Industries的Si 264)、 γ -巯基丙基-三甲氧基硅烷(例如,来自Evonik Industries的VP Si 163、来自Struktol Company的Struktol SCA989)、 γ -巯基丙基-三乙氧基硅烷(例如,来自Evonik Industries的VP Si 263)、二新链烷酸酯基二(3-巯基)丙酸酯基-0,N,N'-双(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-二氨基己烷锆、来自Momentive Performance Materials, Wilton, CT的NXT硅烷偶联剂(硫代羧酸酯官能硅烷:3-辛酰基硫-1-丙基三乙氧基硅烷)、和/或化学上类似的或者具有该相同化学基团的一个或多个的偶联剂。偶联剂的另外的具体实例,按照商业名称,包括,但不限于,来自Evonik Industries的VP Si 363。偶联剂可以任何量存在于弹性体复合物中。例如,偶联剂可以至少0.2份/百份的填料(以质量计)、约0.2-60份/百份的填料、约1-30份/百份的填料、约2-15份/百份的填料、或约5-10份/百份的填料的量存在于弹性体复合物中。

[0155] 可在本发明的任何工艺中使用一种或多种抗氧化剂。抗氧化剂(降解抑制剂的实例)可为胺型抗氧化剂、酚型抗氧化剂、咪唑型抗氧化剂、氨基甲酸金属盐、对苯二胺(类)和/或二氢三甲基喹啉(类)、聚合奎宁抗氧化剂、和/或蜡和/或用于弹性体配方中的其它抗氧化剂。具体实例包括,但不限于,N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6-PPD,例如,可得自Sumitomo Chemical Co.,Ltd.的ANTIGENE 6C,和可得自Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.的NOCLAC 6C),来自Seiko Chemical Co.,Ltd.的“Ozonon”6C,聚合1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉,可得自R.T.Vanderbilt的Agerite Resin D,丁基羟基甲苯(BHT),和丁基羟基苯甲醚(BHA)等。其它代表性的抗氧化剂可为,例如,二苯基-对苯二胺等,例如,The Vanderbilt Rubber Handbook(1978),第344-346页中公开的那些,将其完全引入本文作为参考。抗氧化剂和抗臭氧剂(antiozonate)统称为降解抑制剂。这些降解抑制剂说明性地包括化学官能团,例如胺、酚、咪唑、蜡、咪唑金属盐、及其组合。本文中有效的具体降解抑制剂说明性地包括N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、N,N'-二苯基-对苯二胺、辛基化二苯基胺、4,4'-双(α,α' -二甲基苄基)二苯基胺、4,4'-二枯基-二苯基胺、2,5-二叔丁基-氢醌、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-甲基环己基苯酚)、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、亚磷酸三(壬基化苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、2-巯基苯并咪唑、和2-巯基苯并咪唑锌。一种实例包括至少一种胺和一种咪唑类。任选地,可使用聚合喹啉。抗氧化剂的相对量可包括0.5-3份胺、0.5-2.5份咪唑类、和0.5-1.5份的任选的聚合喹啉。抑制降解的胺可为4,4'-双(α -二甲基苄基)二苯基胺,咪唑类可为2-巯基甲基苯并咪唑锌并且聚合喹啉可为聚合1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉。通常,降解抑制剂(例如,抗氧化剂(一种或多种))典型地以每100重量份的聚合物或橡胶体系0.1-20重量份(phr)存在。抗氧化剂的典型量可包括例如约1-约5phr。

[0156] 该一种或多种弹性体和主要填料可与常规的轮胎配混料成分和添加剂例如橡胶、加工助剂、加速剂、交联和固化用材料、抗氧化剂、抗臭氧剂、辅助填料(一种或多种)、树脂等组合以制造轮胎配混料。加工助剂包括,但不限于,增塑剂、增粘剂、增量剂、化学调理剂、均化剂、和塑解剂例如硫醇、合成油、石油和植物油、树脂、松香等。加速剂包括胺、胍类、硫脲类、秋兰姆类、次磺酰胺类、硫代氨基甲酸酯类、黄原酸酯类、苯并噻唑类等。交联和固化用试剂包括过氧化物、硫、硫给体、加速剂、氧化锌、和脂肪酸。辅助填料包括碳黑、粘土、膨

润土、二氧化钛、滑石、硫酸钙、二氧化硅、和/或硅酸盐和/或其混合物。

[0157] 可使用任何常规混炼程序来将主要填料与弹性体复合物的其它组分组合。用于橡胶配混的典型程序描述于如下中：Maurice Morton, RUBBER TECHNOLOGY 第三版, Van Norstrand Reinhold Company, New York 1987, 和第2版, Van Nordstrand Reinhold Company, New York 1973 (完全引入本文作为参考)。可将组分的混合物在120°C和180°C之间的温度下热机械地混炼在一起。

[0158] 本发明的弹性体复合物可通过如下的合适技术获得：其采用例如在密闭式混炼机(密炼机)例如班伯里(Banbury)、互啮混炼机、挤出机中, 在磨机上或者通过利用其它合适装备在单个步骤中或在多个步骤中混炼, 以产生经均化的共混物。多种具体实施使用例如1996年12月24日公布的美国专利No. 5,559,169 (将其完全引入本文作为参考) 中描述的那些的技术。

[0159] 固化可通过本领域中已知的技术进行。弹性体组合物可为固化的弹性体组合物, 例如硫固化的、过氧化物固化的等等。

[0160] 可使用本领域技术人员公知的常规技术来制备弹性体组合物和掺入主要填料。任何常规的干混或液体混炼(混合)技术(例如液体母料技术)。橡胶或弹性体配混物的混炼可通过橡胶混炼领域的技术人员已知的方法完成。例如, 将成分典型地在至少两个阶段(即至少一个非生产性阶段, 之后为生产性混炼阶段)中混炼。将最终固化剂典型地在常规地称作“生产性”混炼阶段的最终阶段中混入, 其中混炼典型地在比前面的非生产性混炼阶段(一个或多个)的混炼温度(一个或多个)低的温度或最终温度下发生。术语“非生产性”和“生产性”混炼阶段是橡胶混炼领域技术人员公知的。用于生产经填充的弹性体组合物的湿母料方法, 例如美国专利No. 5,763,388、6,048,923、6,841,606、6,646,028、6,929,783、7,101,922、和7,105,595中公开的那些也可用于生产根据本发明的各种实施方式的弹性体组合物, 并且将这些专利完全引入本文作为参考。

[0161] 关于可用于本文中公开的任何方法中的混炼机, 可使用能够将填料与固体弹性体组合(例如, 混炼在一起或配混在一起)的任何合适的混炼机。混炼机(一个或多个)可为间歇混炼机或连续混炼机。本文中公开的任何方法中可使用多个混炼机和多种工艺的组合, 并且混炼机可顺序地、串联地使用, 和/或与其它加工装备集成。混炼机可密闭式混炼机或封闭式混炼机或开放式混炼机(开炼机)、或挤出机或连续配混器或捏合混炼机或其组合。混炼机可能将填料掺入固体弹性体中和/或能够将填料分散在弹性体中和/或将填料分布在弹性体中。

[0162] 混炼机可具有一个或多个转子(至少一个转子)。该至少一种转子或者该一个或多个转子可为螺杆型转子、互啮转子、相切型转子、捏合转子(一个或多个)、用于挤出机的转子、赋予显著的总比能量的辊磨机、或起皱磨机(creping mill)。通常, 在混炼机中使用一个或多个转子, 例如, 混炼机可引入一个转子(例如, 螺杆型转子)、两个、四个、六个、八个或更多个转子。可将多组转子平行地和/或以顺序的取向安置在所给混炼机配置中。

[0163] 关于混炼, 混炼可在一个或多个混炼步骤中进行。当将至少固体弹性体和湿填料装填至混炼机并且向驱动混炼机的一个或多个转子的混炼系统施加能量时, 混炼开始。该一个或多个混炼步骤可在装填步骤完成之后发生或者可与装填步骤重叠达任何时长。例如, 可将固体弹性体和/或湿填料的一种或多种的一部分在混炼开始之前或之后装填到混

炼机中。然后可向混炼机装填固体弹性体和/或填料的一个或多个另外的部分。对于间歇混炼,装填步骤在混炼步骤完成之前完成。

[0164] 作为一种选项,与未对至少一个混炼机表面进行温度控制的混炼工艺相比,通过无论那种机理(一个或多个)控制混炼机表面温度可提供更长混炼或停留时间的机会,这可导致改善的填料分散和/或改善的橡胶-填料相互作用和/或一致的混炼和/或高效混炼。

[0165] 温度控制手段可为,但是不限于,使传热流体在混炼机的一个或多个部分(部件)中的通道中流动或流通。例如,传热流体可为水或传热油。例如,传热流体可流经转子、混炼腔室壁、顶栓(压锤、捣锤、冲头、压头,ram)、和下落式卸料门(drop door)。在其它实施方式中,传热流体可在围绕混炼机的一个或多个部分的夹套(例如,具有流体流动手段的夹套)或盘管中流动。作为另一选项,(例如,供应热的)温度控制手段可为嵌入混炼机中的电元件。提供温度控制手段的系统可进一步包括测量传热流体的温度或者混炼机的一个或多个部分的温度的手段。可将温度测量结果馈送给用于控制传热流体的加热和冷却的系统。例如,混炼机的至少一个表面的期望温度可通过设置位于与混炼机的一个或多个部分例如壁、卸料门、转子等相邻的通道内的传热流体的温度而控制。

[0166] 作为一种实例,该至少一种温度控制手段的温度可通过一个或多个温度控制单元(“TCU”)设置和维持。该设置温度、或TCU温度在本文中也称作“ T_z ”。在温度控制手段引入传热流体的情况下, T_z 为该流体自身的温度的指示。

[0167] 作为一种选项,温度控制手段可设置为范围如下的温度 T_z :30°C-150°C、40°C-150°C、50°C-150°C、或60°C-150°C,例如,30°C-155°C、30°C-125°C、40°C-125°C、50°C-125°C、60°C-125°C、30°C-110°C、40°C-110°C、50°C-110°C、60°C-110°C、30°C-100°C、40°C-100°C、50°C-100°C、60°C-100°C、30°C-95°C、40°C-95°C、50°C-95°C、50°C-95°C、30°C-90°C、40°C-90°C、50°C-90°C、65°C-95°C、60°C-90°C、70°C-110°C、70°C-100°C、70°C-95°C、70°C-90°C、75°C-110°C、75°C-100°C、75°C-95°C、或75°C-90°C。使用本领域中可用的装备的情况下,其它范围例如65°C或更高、或者70°C或更高、或者75°C或更高、或者80°C或更高、或者90°C或更高的 T_z 是可能的。

[0168] 与干混相比,在填料类型、弹性体类型、和混炼机类型类似的情况下,本工艺可容许更高的能量输入。水从混合物的受控除去使得实现了更长的混炼时间并且因此改善了填料的分散。如本文中描述的,本工艺提供了平衡更长混炼时间与在合理量的时间内蒸发或除去水的操作条件。

[0169] 所要考虑的其它操作参数包括可使用的最大压力。压力影响填料和橡胶混合物的温度。如果混炼机为具有顶栓的间歇混炼机,可通过控制施加至顶栓汽缸(cylinder)的压力而影响混炼机腔室内的压力。

[0170] 作为另一选项,可优化转子末梢速度。输入到混炼系统中的能量至少部分地随该至少一个转子的速度和转子类型而变化。考虑转子直径和转子速度的末梢速度可根据下式计算:

[0171] 末梢速度, $m/s = \pi \times (\text{转子直径}, m) \times (\text{转速}, rpm) / 60$ 。

[0172] 由于末梢速度可在混炼过程中变化,因此作为一种选项,对于至少50%的混炼时间,例如至少60%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%、至少95%、或者基本上全部的混炼时间,实现至少0.5m/s或至少0.6m/s的末梢速度。末梢速度可为至少0.6m/

s、至少0.7m/s、至少0.8m/s、至少0.9m/s、至少1.0m/s、至少1.1m/s、至少1.2m/s、至少1.5m/s或至少2m/s达至少50%的混炼时间、或者以上列出的其它部分的混炼。末梢速度可选择为使混炼时间最少化,或者可为0.6m/s-10m/s、0.6m/s-8m/s、0.6-6m/s、0.6m/s-4m/s、0.6m/s-3m/s、0.6m/s-2m/s、0.7m/s-4m/s、0.7m/s-3m/s、0.7m/s-2m/s、0.7m/s-10m/s、0.7m/s-8m/s、0.7-6m/s、1m/s-10m/s、1m/s-8m/s、1m/s-6m/s、1m/s-4m/s、1m/s-3m/s、或1m/s-2m/s(例如,达至少50%的混炼时间或者本文中描述的其它混炼时间)。

[0173] 在本方法中可使用用于生产橡胶配混料的具有一个或多个转子、温度控制手段、和其它部件的商业混炼机的任何一个或组合,例如2020年6月4日提交的PCT申请No. PCT/US2020/036168(将其公开内容引入本文作为参考)中公开的那些。

[0174] 所谓“一个或多个混炼步骤”,理解,本文中公开的步骤可为首先的混炼步骤,之后为进一步混炼步骤,之后排放。该一个或多个混炼步骤可为间歇过程或连续过程。该一个或多个混炼步骤可为单个混炼步骤、例如一个阶段或单阶段混炼步骤或过程,其中混炼在以下条件的一个或多个下进行:通过温度控制手段控制混炼机温度的至少一个并且一个或多个转子以至少0.6m/s的末梢速度操作达至少50%的混炼时间,和/或该至少一种温度控制手段设置为65°C或更高的温度 T_z ,和/或连续混炼(连续过程),和/或在混炼机达到指示温度之前在基本上不存在一种或多种橡胶化学品(橡胶用化学品,橡胶配合用化学品, rubber chemicals)的情况下进行混炼;各自是本文中进一步详细描述。在某些情况下,在单阶段或单个混炼步骤中,可将复合物在液体含量不大于20%重量例如不大于10%重量的情况下排放。在其它实施方式中,可进行两个或更多个混炼步骤或混炼阶段,只要混炼步骤之一在所陈述条件的一个或多个下进行。

[0175] 如所示的,在本文中公开的任何方法中,在该一个或多个混炼步骤期间,将存在于混合物和/或所引入湿填料中的至少一些液体至少部分地通过蒸发而除去。作为一种选项,该一个或多个混炼步骤或阶段可通过压榨(expression)、压实(compaction)、和/或绞拧(wringing)、或其任何组合从混合物进一步除去液体的一部分。替代地,可在将复合物排放之后或同时将液体的一部分从混炼机排泄。

[0176] 在混炼周期期间,在已经将许多液体从复合物释放并且填料掺入之后,混合物经历温度升高。期望避免会使弹性体降解(劣化)的过度温度升高。可基于所选择的时间或温度或比能量或功率参数发生排放(例如,间歇混炼中的“倾卸”)以使此类降解最小化。

[0177] 在本文中公开的任何方法中,发生从混炼机排放的步骤并且其导致包括总加载量为至少0.5phr、至少1phr、至少2phr、至少3phr、至少5phr、例如0.5-250phr的分散在固体弹性体中的填料(例如,至少包括主要填料的填料)的复合物。作为一种实例,当湿CNS添加至达到至少0.5phr加载量的目标并且不将辅助填料装填至混炼机时,可出现该加载量。在本文中公开的其它方法中,发生从混炼机排放的步骤并且其导致包括总加载量为至少20phr例如20-250phr、或者本文中公开的其它加载量的分散在固体弹性体中的填料(例如,至少包括主要填料的填料)的复合物。例如,可将湿CNS装填至混炼机以达到至少20phr加载量的目标并且任选地添加辅助填料(湿的或干的辅助填料)。作为另一实例,可将CNS装填至混炼机以达到范围为0.5-10phr或0.5-5phr的CNS加载量的目标,并且还将辅助填料(湿的或干的辅助填料)装填至混炼机,以达到至少20phr(例如,20phr-250phr)的总填料加载量。其它加载量也是可能的并且在本文中公开。

[0178] 作为一种选项,基于限定的混炼时间发生排放。在混炼开始和排放之间的混炼时间可为约1分钟或更长,例如约1分钟-40分钟、约1分钟-30分钟、约1分钟-20分钟、或1分钟-15分钟、或3分钟-30分钟、5分钟-30分钟、或5分钟-20分钟、或5分钟-15分钟、或1分钟-12分钟、或1分钟-10分钟或其它时间。替代地,对于间歇密闭式混炼机,可使用顶栓降下(压锤降下、捣锤降下、撞击,ram down)时间作为监测间歇混炼时间的参数,例如,混炼机在顶栓处于其最低位置例如完全就位的位置或者具有如本文中描述的顶栓偏移情况下操作的时间。顶栓降下时间可为小于30分钟、小于15分钟、小于10分钟,或者范围为3分钟-30分钟或5分钟-15分钟、或5分钟-10分钟。作为一种选项,排放基于倾卸或排放温度发生。例如,混炼机可具有范围如下的倾卸温度:120°C-190°C、130°C-180°C,例如140°C-180°C、150°C-180°C、130°C-170°C、140°C-170°C、150°C-170°C、或在这些范围之内或之外的其它温度。

[0179] 所述方法进一步包括从混炼机排放所形成的复合物。排放的复合物可具有基于复合物的总重量不大于20%重量、例如不大于10%重量的液体含量,如以下方程中概述:

[0180] $\text{复合物的液体含量}\% = 100 * [\text{液体的质量}] / [\text{液体的质量} + \text{干复合物的质量}]$

[0181] 在本文中公开的任何方法中,排放的复合物可具有如下液体含量:基于复合物的总重量不大于20%重量、例如不大于10%重量,例如基于复合物的总重量不大于9%、不大于8%、不大于7%、不大于6%、不大于5%、不大于2%、或者不大于1%重量。基于在该工艺结束时从混炼机排放的复合物的总重量,该量可范围为0.1%-10%、0.5%-9%、0.5%-7%、0.5%-5%、0.5%-3%、或0.5%-2%重量。

[0182] 在本文中公开的任何方法中,复合物中的液体含量可作为基于复合物的总重量,复合物中存在的液体的重量%测量。本领域中已知许多用于测量橡胶材料中的液体(例如水)含量的仪器,例如库伦卡尔费休滴定系统、或者水分天平(例如来自Mettler (Toledo International, Inc., Columbus, OH))。

[0183] 在本文中公开的任何方法中,当排放的复合物可具有20%或10%重量或更低的液体含量时,混炼机中可任选地存在液体(例如水),其未被保持在被排放的复合物中。该过多的液体不是复合物的一部分并且不是对于复合物计算的任何液体含量的一部分。

[0184] 在本文中公开的任何方法中,装填到混炼机中的材料的总液体含量(或者总水含量或总水分含量)高于在该工艺结束时排放的复合物的液体含量。例如,排放的复合物的液体含量可比装填到混炼机中的材料的液体含量低10%-99.9%(重量%vs重量%)、10%-95%、或10%-50%的量。

[0185] 在典型的干混工艺(固体弹性体和干填料)中,经常必须添加某些添加剂;典型的添加剂包括抗降解剂、偶联剂、和使得能够将填料分散到弹性体中的一种或多种橡胶化学品。如本文中定义的橡胶化学品包括如下的一种或多种:加工助剂(用于提供在橡胶混炼和加工方面的容易性,例如各种油和增塑剂、蜡),活化剂(用于活化硫化工艺,例如氧化锌和脂肪酸)、加速剂(用于加速硫化工艺,例如次磺酰胺类和噻唑类),硫化剂(或固化剂,其用于使橡胶交联,例如硫、过氧化物);和其它橡胶添加剂,例如,但是不限于,迟延剂、活性助剂、塑解剂、粘附促进剂、增粘剂、树脂、阻燃剂、着色剂、和发泡剂。作为一种选项,橡胶化学品可包括加工助剂和活化剂。作为另一选项,该一种或多种其它橡胶化学品选自氧化锌、脂肪酸、脂肪酸的锌盐、蜡、加速剂、树脂、和加工用油。

[0186] 然而,橡胶化学品可妨碍填料和弹性体表面之间的结合或相互作用并且对硫化产

品性质具有负面影响。已经发现,湿填料的使用使得能够在不存在或基本上不存在此类橡胶化学品的情况下混炼。

[0187] 因此,作为一种选项,本文中公开的任何方法可包括向混炼机装填至少固体弹性体和湿填料,和在一个或多个混炼步骤中,在通过至少一个温度控制手段控制的混炼机温度下在基本上不存在橡胶化学品的情况下将该至少固体弹性体和湿填料混炼以形成混合物。如本文中定义的,“基本上不存在”指的是如下工艺:其中装填步骤和该一个或多个混炼步骤可在该一种或多种橡胶化学品以最终提供于由复合物制备的硫化产品、例如固化的复合物中的橡胶化学品的总量的小于10%重量的量存在的情况下进行,或者装填步骤和该一个或多个混炼步骤可在该一种或多种橡胶化学品以最终在复合物中的橡胶化学品的总量的小于5%或者小于1%重量的量存在的情况下进行。由于在复合物中包括橡胶化学品是任选的,因此确定“基本上不存在”该一种或多种橡胶化学品的合适手段是确定由复合物(例如在将复合物固化之后)制备的硫化产品中的目标量。因此,名义量的该一种或多种橡胶化学品可在所述装填或混炼期间添加,但是量不足以妨碍填料-弹性体相互作用。作为“基本上不存在”的进一步实例,装填和混炼可在该一种或多种橡胶化学品以如下量或者加载量存在的情况下进行:5phr或更小、4phr或更小、3phr或更小、2phr或更小、1phr或更小、or 0.5phr或更小、0.2phr或更小、0.1phr或更小,基于所得硫化产品。

[0188] 任选地所述工艺进一步包括在装填或混炼期间,即在该一个或多个混炼步骤期间添加抗降解剂。在本文中公开的任何实施方式中,作为另一选项,在至少固体弹性体和湿填料的混炼已经开始之后并且在排放步骤之前,所述方法可进一步包括将至少一种抗降解剂添加至混炼机,使得该至少一种抗降解剂与固体弹性体以及湿填料混炼。作为另一选项,抗降解剂(一种或多种)的添加可在复合物正在被形成并且具有10重量%或更低、或者5重量%或更低的水含量之前发生。

[0189] 抗降解剂(一种或多种)的添加可发生在排放步骤之前的任何时刻,例如在混炼机达到120°C或更高的指示混炼机温度之前或之后。指示温度可通过混炼腔内的温度测量装置测量。混炼机的指示温度可与在混炼阶段期间实现的混合物或者复合物的最大温度(其可通过将复合物从混炼机移出并且将热电偶或者其它温度测量装置插入到复合物中而测定)相同或者与其相差30°C或更小、或者20°C或更小、或者10°C或更小(或者5°C或更小或者3°C或更小或者2°C或更小)。在该混炼方法中,作为一种选项,可在混炼机达到120°C或更高的温度时将抗降解剂和一种或多种橡胶化学品添加至混炼机。在其它实施方式中,指示温度可范围为120°C-190°C、125°C-190°C、130°C-190°C、135°C-190°C、140°C-190°C、145°C-190°C、150°C-190°C、120°C-180°C、125°C-180°C、130°C-180°C、135°C-180°C、140°C-180°C、145°C-180°C、150°C-180°C、120°C-170°C、125°C-170°C、130°C-170°C、135°C-170°C、140°C-170°C、145°C-170°C、150°C-170°C等。该一种或多种橡胶化学品可在120°C或更高的指示温度时添加;此时填料已经被分布和掺入到弹性体中,并且预计橡胶化学品的添加不妨碍填料和弹性体之间的相互作用。

[0190] 可引入的抗降解剂的实例为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6PPD),并且其它描述于本文中的其它部分中。抗降解剂可以基于形成的复合物的重量的范围为1%-5%、0.5%-2%、或0%-3%重量的量引入。在装填步骤或混炼步骤期间添加的抗降解剂可帮助防止在混炼期间弹性体降解;然而,由于混合物中水的存在,弹性体的降解速率与干混

工艺相比更低并且抗降解剂的添加可被延迟。

[0191] 在复合物形成和被排放之后,所述方法可包括如下的进一步任选的步骤:将复合物与另外的弹性体混炼以形成包括弹性体共混物的复合物。该“另外的弹性体”或第二弹性体可为另外的天然橡胶或者可为不是天然橡胶的弹性体例如合成弹性体(例如苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚丁二烯(BR)和聚异戊二烯橡胶(IR)、乙烯-丙烯橡胶(例如,EPDM)、基于异丁烯的弹性体(例如,丁基橡胶)、聚氯乙烯橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、聚硫橡胶、聚丙烯酸酯弹性体、含氟弹性体、全氟弹性体、和有机硅弹性体)。也可使用两种或更多种类型弹性体的共混物(第一和第二弹性体的共混物),包括合成和天然橡胶的共混物,或者其与两种或更多种类型的合成或天然橡胶的共混物。

[0192] 可通过本文中描述的任何方法实现不同的主要/辅助填料组合,包括:

[0193] -CNS和辅助填料(一种或多种),通过(例如通过干混工艺);

[0194] -湿CNS(例如,湿挤出物、湿粒料)和填料;

[0195] -CNS和至少一种湿的辅助填料(例如,湿的辅助填料和非湿的辅助填料,其中湿填料和非湿填料可相同或不同);

[0196] -湿CNS和至少一种湿的辅助填料;

[0197] -与非湿的或至少一种湿的辅助填料)组合(共混、配混、混炼)的含有CNS的母料,其中该含有CNS的母料可包括本文中描述的任何弹性体,例如天然橡胶、丁二烯橡胶;或

[0198] -与含有至少一种辅助填料的母料(用湿或非湿填料和/或用干或湿混工艺制备)组合(共混、配混、混合)的含有CNS的母料。

[0199] 含有CNS的母料可任选地含有另外的如本文中描述的主要填料。

[0200] 在任何生产弹性体复合物的方法中,所述方法可在将弹性体与填料组合的初始步骤之后进一步包括以下步骤的一个或多个:

[0201] -一个或多个保持步骤或进一步凝固或凝结步骤,以显现进一步弹性;

[0202] -一个或多个脱水或干燥步骤可用于或者进一步干燥复合物以获得经脱水的经干燥的复合物;

[0203] -一个或多个挤出步骤;

[0204] -一个或多个压延步骤;

[0205] -一个或多个研磨步骤以获得经研磨的复合物;

[0206] -一个或多个制粒步骤;

[0207] -一个或多个切割步骤;

[0208] -一个或多个打包步骤以获得经打包的产品或混合物;

[0209] -可将经打包的混合物或产品解体以形成经制粒的混合物;

[0210] -一个或多个混炼或配混步骤以获得经配混的复合物;和/或

[0211] -一个或多个压片步骤。

[0212] 作为一种进一步实例,在将弹性体与填料组合的初始步骤之后或者在复合物的形成之后,可发生以下顺序的步骤并且可将各步骤重复许多次(使用相同或不同的设置):

[0213] -一个或多个保持步骤或进一步凝结步骤,以显现进一步弹性

[0214] -一个或多个冷却步骤

[0215] -将复合物(例如,离开反应区的弹性体复合物)脱水或干燥以获得经脱水或进一

步干燥的复合物；

[0216] -将复合物混炼或配混以获得经配混的混合物；

[0217] -将经配混的混合物研磨以获得经研磨的混合物(例如,辊磨)；

[0218] -将经研磨的混合物制粒或混炼；

[0219] -任选地在制粒或混炼之后将混合物打包以获得经打包的混合物；或

[0220] -任选地将经打包的混合物解体 and 混炼。

[0221] 另外、或替代地,可将复合物与一种或多种抗降解剂、橡胶化学品、和/或固化用试剂配混,并且硫化以形成硫化产品。此类硫化配混料可具有一种或多种改善的性质、例如一种或多种改善的橡胶性质,例如,但不限于,改善的滞后、耐磨损性和/或滚动阻力(例如,在轮胎中),或者改善的机械和/或拉伸强度,或者改善的 $\tan\delta$ 和/或改善的拉伸应力比等。

[0222] 作为一种实例,在配混步骤中,将除了硫或者其它交联用试剂和加速剂之外的成分与该净复合物在混炼设备中组合(非固化剂例如橡胶化学品和/或抗降解剂经常被预混并且总称为“细料”)。最常见的混炼设备是密闭式混炼机,例如,班伯里或者布拉本德混炼机,但是也可采用其它混炼机例如连续混炼机(例如,挤出机)。之后,在后续或第二配混步骤中,添加交联用试剂例如硫、和加速剂(如果必要的话)(总称为固化剂)。配混步骤经常在与混炼步骤相同类型的设备中进行,但是可在不同类型的混炼机或挤出机上或者在辊轧机上进行。本领域技术人员将认识到,一旦已经添加了固化剂,一旦实现了对于交联用试剂而言恰当的活化条件,硫化将开始。因此,在使用硫的情况下,优选地将混炼期间的温度维持为显著低于固化温度。

[0223] 本文中公开了制造硫化产品的方法。所述方法可包括至少将复合物在至少一种固化用试剂的存在下固化的步骤。固化可如本领域中已知的那样通过施加热、压力、或者两者而实现。

[0224] 2020年6月4日提交的PCT申请No. PCT/US2020/036168(将其公开内容引入本文作为参考)中公开了向混炼机装填固体弹性体和湿填料的其它适用方法、混炼和配混工艺、或者在复合物的形成之后的步骤。

[0225] 弹性体复合物可用于生产含有弹性体或橡胶的产品。弹性体组合物或橡胶组合物可用于轮胎或轮胎部件。各种制品,包括轮胎和工业产品,可含有至少一个包括本发明弹性体组合物的部件。例如,本发明的弹性体组合物可用于形成与增强材料的复合物(例如在轮胎、带或软管的制造中)。优选地,本发明的组合物为轮胎形式并且更特别地作为轮胎部件,包括,例如,如下的一个或多个:轮胎胎面、钢丝包胶(wirecoat)、胎唇部包胶(beadcoat)、侧壁、顶点(apex)、胎圈包布(chaffer)和帘布层包胶(plycoat)。

[0226] 作为一种选项,弹性体复合物可被用在如下中、或者被生产而用于如下中:轮胎的各种部件,例如,轮胎胎面(例如道路或非道路轮胎胎面),轮胎侧壁,用于轮胎的钢丝表层,和用于翻新轮胎的缓冲胶。替代地或者另外,弹性体复合物可用于软管,密封件,垫圈,减震制品,履带,用于履带推进装备例如推土机等的履带垫,发动机架,地震稳定器,采矿装备例如筛网,采矿装备镶衬(lining),传送带,溜槽衬里,浆料泵衬里,泥浆泵部件例如叶轮,阀座,阀体,活塞毂,活塞杆,柱塞,用于各种应用例如混合浆料的叶轮和浆料泵叶轮,研磨机衬里,旋风分离器和旋液分离器,伸缩接头,水上装备例如用于泵(例如,吸泥泵和舷外马达泵)的镶衬,软管(例如,疏浚软管和舷外马达软管),和其它水上装备,用于水上、油、航空航

天和其它应用的轴密封件,传动轴,用于泵送以传送例如油砂和/或焦油砂的镶衬,和其中期望耐磨蚀性和/或提升的动态性质的其它应用。硫化的弹性体复合物可用于如下中:辊、凸轮、轴、管道、用于车辆的胎面衬套、或者其中期望耐磨蚀性和/或提升的动态性质的其它应用。取决于期望的用途,可使用传统配混技术来组合硫化用试剂和本领域中已知的其它添加剂,包括以上关于脱水产物、关于经干燥的弹性体复合物讨论的添加剂。

[0227] 作为一种实例,可将CNS掺入到用于轮胎侧壁应用的弹性体组合物中。已知,侧壁组合物中的二氧化硅可导致弹性体配混料的滞后损失的减少。然而,基于二氧化硅的弹性体组合物是不导电的。经常添加可观量的碳黑以实现期望水平的导电性(例如,20-30phr的N200或N300碳黑,和对N500或N600碳黑可能更多)。

[0228] 侧壁弹性体组合物可包括二氧化硅(包括二氧化硅的辅助填料)和CNS(包括CNS的主要填料)。分散在弹性体组合物(例如,橡胶配混料、硫化产品)中的CNS与碳黑相比可在更低的加载量例如0.5-10phr、0.9-10phr、0.9-5phr、0.9-3phr、0.9-2phr、1-10phr、1-5phr、1-3phr、或1-2phr下导致降低的电阻率(改善的导电性)。本领域技术人员可确定对于维持组合物的加工性和/或刚性/硬度而言二氧化硅和CNS的合适加载量。用于侧壁组合物的典型弹性体为天然橡胶和丁二烯橡胶的共混物,其中各橡胶的量可范围为例如40-60%重量或45-55%重量,例如,NR:BR比率范围为40:60-60:40或45:55-55:45,例如比率为约50:50、约40:60、约45:55、约55:45、或约60:40。作为一种选项,侧壁组合物可为双层侧壁,其中外层为含有二氧化硅的组合物(或二氧化硅组合物)以减少滞后并且内层包括二氧化硅和如本文中描述的CNS填料,以充当电通路。该弹性体可包括常规的和官能化的聚丁二烯(例如,由任何催化剂制备)。

[0229] 在一些情况下,将初始的CNS破碎成更小的CNS单元或碎片。除了它们减小的尺寸之外,这些碎片通常享有完整CNS的性质并且可通过电子显微镜法和其它技术确认,如以上描述的。

[0230] 还可能的是CNS的初始纳米结构体形态的变化。例如,所施加的应力可破坏CNS内的CNT之间的交联以形成典型地将作为单独的CNT分散在弹性体组合物中的CNT。发现,支化和共用壁的结构特征对于这些CNT的许多而言得以保留,即使在交联被除去之后也是如此。由CNS衍生(制备)并且保留CNT支化和共用壁的结构特征的CNT在本文中称作“破裂”CNT。这些物种能够(在CNT单元之间)赋予改善的互连性,从而在更低的浓度下导致更好的传导性。

[0231] 因此,作为一种选项,本发明的弹性体组合物可包括破裂CNT。例如,通过标准碳纳米管分析技术例如SEM,这些破裂CNT可容易区别于普通碳纳米管。进一步注意到,并非遇到的每个CNT都需要支化并且共用共同的壁;而是多个破裂CNT作为一个整体将具有这些特征。作为一种实例,弹性体组合物中存在的CNT的至少25%数量、至少50%数量、至少60%数量、至少70%数量、至少75%数量、或至少85%数量可为破裂CNT。该测定可通过如下进行:随机地评价弹性体组合物的至少5个SEM并且测定破裂CNT相比于存在的未破裂CNT的百分比。

[0232] 实施例

[0233] 对于硫化产品的每一个,使用以下测试来测量橡胶性质:

[0234] -肖氏A硬度是根据ASTM D2240-05用Wallace肖氏A硬度测试仪测量的。将固化的样品在测试之前在45-55%相对湿度下和在 $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下调理24小时。

[0235] -撕裂强度测量是根据ASTM D624-00用型模B样品(在型模中具有预先记录的刻痕)进行的。将固化的样品在测试之前在45-55%相对湿度下和在 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ 下调理24小时。

[0236] -50%伸长率时的拉伸应力(M50)、100%伸长率时的拉伸应力(M100)、300%伸长率时的拉伸应力(M300)、断裂伸长率、和拉伸强度是通过ASTM D412(测试方法A,型模C)在 23°C 、50%相对湿度下和以500mm/min的十字头速度评价的。使用伸长计来测量拉伸应变。

[0237] -最大 $\tan\delta$ 是用ARES-G2流变仪(制造商:TA Instruments)使用8mm直径平行板几何结构以扭转模式测量的。硫化产品试样直径尺寸为8mm直径和约2mm厚度。流变仪在 60°C 的恒定温度下和以10Hz的恒定频率操作。应变扫描是从0.1-68%应变幅度运行的。以每十进位十个点进行测量并且记录最大的所测得 $\tan\delta$ (“最大 $\tan\delta$ ”),除非另有说明否则其也称作“ $\tan\delta$ ”。

[0238] -体积电阻率(欧姆·cm)测量是对从片材切割的2mm厚橡胶板用2”x5”电阻率型模进行的。将片材的两个末端(相隔~5”)在该板的两侧上用Conductive Silver Paint 187(Electron Microscopy Sciences)涂漆并且干燥过夜。将电阻率夹连接至经涂漆的边缘并且用Wavetek®计测量电压。对于超过2000M欧姆的电阻读数,用Dr.Kamphausen Milli-T02计进行测量。

[0239] 实施例1

[0240] 该部分描述了包括含氟弹性体(FKM)与作为填料的单独的CNS或单独的碳黑或CNS和碳黑两者的复合物和相应硫化产品的制备。CNS由作为Cabot Corporation的全子公司的Applied Nanostructured Solutions LLC制造。以粉末形式提供的ASTM等级N990碳黑是从Cancarb以商品名**Thermax®**获得的。FKM化合物为来自Chemours的**Viton®** GF600S FKM。配混料配方(phr,份/百份橡胶)示于表1中。

[0241] 表1

[0242]	成分	加载量(PHR)
	Viton® GF600S FKM	100
	N990 碳黑	0, 30, 60
	CNS	0.5, 1, 2, 3, 5
	氧化锌	3
	DIAC 7	3
	Luperox® 101XL45	3

[0243] 配混料混炼:在3个阶段中进行弹性体配混。第一阶段使用具有1.77升混炼腔室的互啮混炼机来将填料(一种或多种)以及氧化锌与弹性体混炼。第二阶段使用相同的混炼机来塑炼第一阶段中产生的配混料。最终阶段使用布拉本德混炼机来将阶段2配混料与固化剂(Luperox® 101XL45和DIAC 7)混炼。

[0244] 表2汇总了弹性体配混料的机械性质。表3汇总了弹性体配混料的体积电阻率和门尼粘度。如所述表中所示,具有单独的CNS或者CNS与碳黑作为填料的弹性体配混料在增强弹性体配混料方面更高效。例如,与具有60phr N990碳黑的弹性体配混料相比,仅具有2phr

CNS的弹性体配混料(表2中的#E1_4)在室温和200℃两者下均具有高得多的M50。并且与具有30phr N990碳黑的弹性体配混料(#E1_1)相比,具有0.5phr CNS和30phr N990碳黑的弹性体配混料(#E1_7)在室温下具有几乎高出80%的M50、高出45%的拉伸强度、和高出38%的撕裂强度,而这两种配混料的门尼粘度彼此类似,如表3中所示。进一步地,如所述表中所示,与使用碳黑作为填料的弹性体配混料相比,当所使用的填料为CNS时,该填料在降低弹性体配混料的体积电阻率方面也更高效。使用仅2phr的CNS情况下,弹性体配混料的体积电阻率比使用60phr N990碳黑的弹性体配混料的体积电阻率低了3个数量级。并且使用1phr CNS的弹性体配混料的粘度比使用60phr N990碳黑的弹性体配混料的粘度低得多。

[0245] 对于在样品的一些中测量的性质的一些,如表2(拉伸性质和撕裂强度的比较)和表3(体积电阻率和门尼粘度的比较)中所阐述的,在样品E1_8、E1_9、和E1_10的每一个中(和对于所测量的每种性质)CNS的影响值超过E1_7并且典型地高得多。并且,样品8、9、和10的每一个中(和对于所测量的每种性质)碳黑的影响值小于1。在所述表中,N/A意指‘未测得’并且“RT”为室温。

[0246] 表2

[0247]

配混料 编号	添加剂和加载 量(phr)	在 RT 下 的 M50 (Mpa)	在 RT 下的 拉伸强度 (Mpa)	在 RT 下的撕 裂强度 (KN/m)	在 200℃的 M50 下 (Mpa)	在 200℃下 的拉伸强度 (Mpa)	在 200℃下的 撕裂强度 (KN/m)
E1_1	30 PHR N990	3.31	19.53	35.21	2.82	3.12	6.83
E1_2	60 PHR N990	8.16	22.12	44.75	4.94	5.70	11.21
E1_3	1 PHR CNS	2.82	13.23	43.37	2.59	3.18	N/A
E1_4	2 PHR CNS	11.30	16.45	75.98	5.20	5.60	N/A
E1_5	3 PHR CNS	13.76	18.57	101.61	N/A	6.76	20.31
E1_6	5 PHR CNS	27.13	28.42	151.61	6.46	7.25	47.98
E1_7	0.5 PHR CNS+30 PHR N990	5.94	21.78	48.76	3.93	4.92	10.33
E1_8	1 PHR CNS+30 PHR N990	8.03	22.94	54.34	4.14	4.95	12.78
E1_9	2 PHR CNS+30 PHR N990	13.38	23.47	74.33	6.53	7.06	19.44
E1_10	3 PHR CNS+30 PHR N990	19.93	23.59	89.13	N/A	8.45	28.37

[0248] 表3

配混料#	添加剂和加载量 (phr)	体积电阻率 (欧姆.cm)	门尼粘度, ML (1+10) @121°C
E1_1	30PHR N990	1.07E+10	71.15
E1_2	60PHR N990	1.76E+04	95.4
E1_3	1PHR CNS	3.09E+06	55.28
E1_4	2PHR CNS	1.52E+01	59.43
E1_5	3PHR CNS	1.33	62.29
E1_6	5PHR CNS	0.4	74.43
E1_7	0.5PHR CNS+30PHR N990	5.94E+03	72.98
E1_8	1PHR CNS+30PHR N990	8.01E+03	74.87
E1_9	2PHR CNS+30PHR N990	6.5	79.48
E1_10	3PHR CNS+30PHR N990	1.58	85.49

[0250] 实施例2

[0251] 使用CNS的天然橡胶配混料。使用母料调稀工艺制备使用CNS的天然橡胶配混料。首先,通过使用具有1.6升混炼腔室的班伯里混炼机通过2阶段混炼工艺将8PHR的CNS粒料与天然橡胶 (SMR20) 混炼而制造天然橡胶母料。表4 (用于CNS/天然橡胶母料混炼的条件) 和表5 (用于制造CNS/天然橡胶母料的混炼顺序) 显示用于该母料的混炼条件。在表5中,使用温度来确定何时进行下一步骤 (未使用时间)。

[0252] 表4:

填充因子	70% (体积)
壁温度:	50°C
转子温度:	50°C
起始温度:	50°C
转子速度	80RPM
顶栓压力:	2.8巴

[0254] 表5

步骤编号	步骤时间 (秒)	步骤时间, 非累积的 (秒)	步骤温度	步骤说明
1	0	0	50°C	添加一半的天然橡胶
2	30	30		缓慢地添加CNS。
3			130°C	排气
4			140°C	添加Antioxidant 12
5			145°C	排气
6			160°C	倾卸

[0256] 使用3阶段混炼工艺将母料与新天然橡胶以及其它添加剂混炼。在第一阶段中。将母料、天然橡胶、N375碳黑、氧化锌、6PPD、抗氧化剂DQ、和硬脂酸在具有1.6升混炼腔室的班伯里混炼机中混炼,然后使用双辊磨机形成为片材。表6 (阶段1配混料配方, phr) 显示阶段1中产生的配混料的配方。阶段1混炼条件示于表7 (用于阶段1配混的条件) 和表8 (用于阶段1配混的混炼顺序) 中。在第二阶段中,将来自第一阶段的配混料在班伯里混炼机中塑炼并且使用双辊磨机形成为片材。阶段2混炼条件示于表9 (用于阶段2配混的条件) 和表10 (用于阶

段2配混的混炼顺序)中。在第三阶段中,将来自阶段2的配混料与硫以及BBTS在班伯里混炼机中混炼,然后使用2辊磨机形成为片材。表11 (阶段3配混料配方,phr) 显示阶段3中的配混料的配方。阶段3的混炼条件示于表12 (用于阶段3配混的条件) 和表13 (用于阶段3配混的混炼顺序) 中。将该三阶段混炼工艺之后的配混料在150°C下固化。表14汇总了配混料中的CNS和碳黑的加载量以及配混料的性质。

[0257] 表6

[0258]

配混料#	E2_1	E2_2	E2_3	E2_4	E2_5	E2_6	E2_7	E2_8
SMR20	93.75	87.50	75.00	100	100	100	87.50	75.00
CNS母料	6.75	13.50	27.00				13.50	27.00
N375碳黑		0	0	30	40	50	40	40
6PPD	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
抗氧化剂DQ粒料	.50	.50	.50	.50	.50	.50	.50	.50
氧化锌	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硬脂酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
硫	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
BBTS	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40

[0259] 表7

[0260]

填充因子	70% (体积)
壁温度:	50°C
转子温度:	50°C
起始温度:	50°C
转子速度	80RPM
顶栓压力:	2.8巴

[0261] 表8

[0262]

步骤编号	步骤时间	步骤时间,非累积的	步骤温度 (°C)	步骤说明
1	0	0	50°C	添加聚合物和/或母料
2	30	30		如果配方中有碳黑,添加2/3碳黑
3	90	60	125°C	排气和添加剩余碳黑
4	120	30		排气
5	180	60	140	添加油和细料
6	210	30	145	刮除/排气
7	300	90	160	倾卸

[0263] 表9

[0264]

填充因子	70% (体积)
壁温度:	50°C
转子温度:	50°C
起始温度:	50°C
转子速度	80RPM
顶栓压力:	2.8巴

[0265] 表10

步骤编号	步骤时间	步骤时间 非累积的	步骤温度(°C)	步骤说明
1	0	0	50	添加阶段1母料
4	180	90	160	在 180 s 或 160°C (以先到达者为准)时倾卸。

[0267] 表11

配混料#	E2_1	E2_2	E2_3	E2_4	E2_5	E2_6	E2_7	E2_8
阶段2配混料	107.5	108	109	137	147	157	148	149
硫	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
Akrochem加速剂BBTS粉末	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40

[0269] 表12

填充因子	65% (体积)
壁温度:	50°C
转子温度:	50°C
起始温度:	50°C
转子速度	80RPM
顶栓压力:	2.8巴

[0271] 表13

步骤编号	步骤时间	步骤时间,非累积的	步骤温度(°C)	步骤说明
1	0	0	50	添加1/2阶段2母料/固化剂/剩余母料
2	30	30		排气
3	90	60		倾卸

[0273] 表14

配混料 #	CB 加载 量 (PHR)	CNS 加载 量 (PHR)	伸长 率 (%)	拉伸强 度 (MPa)	M100 (MPa)	撕裂强度, 型模 B(KN/m)	体积电阻 率 (欧姆.cm)	门尼粘度, ML(1+4)@ 100C
E2_1	0	0.5	654	25.52	1.62	63.5	1.60E+09	34.2
E2_2	0	1	614	26.42	2.67	74.7	1.57E+06	33.0
E2_3	0	2	604	27.69	3.56	74.4	2.72E+07	34.9
E2_4	30	0	562	31.69	2.09	118.1	3.57E+06	46.6
E2_5	40	0	514	30.74	2.64	135.5	1.56E+04	52.3
E2_6	50	0	496	31.13	3.49	159.7	1.60E+03	61.5
E2_7	40	1	496	30.53	5.04	149.1	9.68E+00	55.0
E2_8	40	2	453	31.06	8.11	142.3	1.68E+00	59.3

[0275] 实施例3:使用二氧化硅和CNS的SBR配混料

[0276] 使用具有1.77升混炼腔室的互啮混炼机以3阶段混炼工艺进行溶液SBR配混料的配混。在第一阶段中,将表15中所示的成分(阶段1混炼中混炼的成分)根据表16(用于阶段1和阶段2混炼的条件)和17中所示的混炼条件/顺序混炼。所得配混料然后通过双辊磨机以形成片材。在阶段2混炼中,将阶段1中产生的配混料在未使用另外的成分的情况下根据表17(阶段1混炼顺序)和表18(阶段2混炼顺序)中所示的混炼条件/顺序塑炼。所得配混料然后通过双辊磨机以形成片材。在阶段3混炼中,将阶段2中产生的配混料与加速剂以及硫根根据表19(阶段3配混中塑炼的成分)中列出的加载量水平混炼。混炼条件和顺序分别示于表20(用于阶段3混炼的条件)和表21(阶段3混炼顺序)中。所得配混料然后通过双辊磨机以形成片材。将所得配混料在液压机中在160℃下固化,具有小于2mm的厚度的试样的固化时间为14分钟和等于或厚于2mm的试样的固化时间为24分钟。表22汇总了该实施例中的配混料的性质。

[0277] 表15

成分	品牌/等级	E3 1 (phr)	E3 2 (phr)	E3 3 (phr)	E3 4 (phr)
充油的溶液 SBR(sSBR)	BUNA® VSL 4526-2 HM sSBR	96.25	96.25	96.25	96.25
丁二烯橡胶(BR)	Buna® CB 24 BR	30.00	30.00	30.00	30.00
沉淀二氧化硅	Zeosil® 1165MP 二氧化硅	78.00	78.00	78.00	58.00
炭黑	Vulcan® 7H CB	2.00	2.00	2.00	2.00
CNS	ANS (Cabot)		2.00	3.00	3.00
硅烷偶联剂	Si 69®有机硅烷	6.24	6.24	6.24	4.64
加工用油	Vivatec® 500 油	1.75	1.75	1.75	1.75
氧化锌	Akrochem RGT-M	3.50	3.50	3.50	3.50
硬脂酸		2.00	2.00	2.00	2.00
蜡	Akrowax™ 5031 珠	1.00	1.00	1.00	1.00
6PPD		2.00	2.00	2.00	2.00

[0279] 表16

[0280]

填充因子	67% (体积)
壁温度:	70℃
转子温度:	70℃
起始温度:	70℃
转子速度	80RPM
顶栓压力:	2.4巴

[0281] 表17

[0282]

步骤编号	步骤时间	步骤时间, 非累积的	步骤温度(°C)	步骤说明
1	0	0	70°C	添加所有橡胶
2	60	60		添加 1/2 二氧化硅和所有硅烷偶联剂
3	120	60		添加剩余二氧化硅、CB/CNS 粒料和除了油之外的其它成分。
4	200	80		排气和添加油, 将辊速度提高至 100 RPM
5			140°C	当顶栓完全降下时, 将温度在 140°C 下保持 105s
6		105		在保持 105s 之后倾卸

[0283] 表18

[0284]

步骤编号	步骤时间	步骤时间, 非累积的	步骤温度(°C)	步骤说明
1	0	0	70°C	添加阶段1配混料
2	60	60		排气
3			135°C	在135°C下保持75s
4		75		在保持75s之后倾卸

[0285] 表19

[0286]

成分	品牌/等级	E3_1(phr)	E3_2(phr)	E3_3(phr)	E3_4(phr)
来自阶段2的配混料		222.74	224.74	225.74	204.14
加速剂1	Akrochem DPG	2.10	2.10	2.10	2.10
加速剂2	加速剂CBTS	2.00	2.00	2.00	2.00
硫	Akrochem rubbermakers硫	1.60	1.60	1.60	1.60

[0287] 表20

[0288]

填充因子	62% (体积)
壁温度:	50°C
转子温度:	50°C
起始温度:	50°C
转子速度	60RPM
顶栓压力:	2.4巴

[0289] 表21

[0290]

步骤编号	步骤时间	步骤时间, 非累积的	步骤温度(°C)	步骤说明
1	0	0	50°C	添加一半的阶段 2 配混料, 之后添加加速剂和硫, 然后添加剩余的阶段 2 配混料
2	30	30		排气
3	90	60		在 90s 时倾卸

[0291] 表22

性质	配混料E3_1	配混料E3_2	配混料E3_3	配混料E3_4
CNS加载量 (PHR)	0	2	3	3
二氧化硅加载量 (PHR)	78	78	78	58
拉伸强度 (MPa)	20.85	22.23	22.58	19.45
断裂伸长率 (%)	402	396	386	407
M100 (MPa)	2.57	4.07	5.13	4.08
M300 (MPa)	13.56	16.19	16.66	13.24
撕裂强度, 型模B (N/mm)	47.6	57.0	70.3	71.5
在10%应变时的G'	2.19	2.56	2.63	2.00
最大tanδ	0.149	0.176	0.191	0.158
体积电阻率 (欧姆.cm)	1.76E+9	5.91E+7	4.17E+03	7.44E+03

[0293] 实施例4

[0294] 该实施例描述了由CNS湿粒料和湿挤出物制备复合物、以及相应的硫化产品。在该实施例中,初始形成CNS在弹性体中的母料,之后将该母料与第二弹性体、以及二氧化硅/碳黑的共混物混炼。

[0295] 排放的复合物中的水含量是使用水分天平 (型号:HE53,制造商:Mettler Toledo NA,Ohio) 测量的。将复合物切成小块 (尺寸:长度、宽度、高度<5mm) 并且将2-2.5g的材料置于一次性铝盘/板上,将其置于水分天平内。记录在125°C下达30分钟的重量损失。在30分钟结束时,复合物的水分含量记录为:

$$[0296] \quad \text{复合物的水分含量} = \left(\frac{\text{初始重量} - \text{最终重量}}{\text{初始重量}} \right) * 100。$$

[0297] CNS湿粒料的制备。将CNS干粒料 (100g;Applied Nanostructured Solutions LLC,Cabot Corporation的全资子公司) 和水 (900g) 置于Nalgene®宽口塑料瓶中。将所述瓶用塑料盖紧紧地密封并且置于滚筒式辊上。将该混合物以38rpm的辊速度滚动2小时以形成具有以重量计90%水含量的CNS湿粒料。

[0298] CNS湿挤出物的制备。CNS湿挤出物为CNS生产过程中的中间产物,其描述于美国专利No.8,999,453B2,将其公开内容引入本文作为参考。使用用于生长碳纳米管的基于化学气相沉积 (CVD) 的工艺在玻璃纤维上连续生长注入的 (infused) 碳纳米管。在CVD生长过程之后,从催化的玻璃纤维基底将所得CNS薄片在收获机内使用压缩空气和对准 (train) 于玻璃纤维上的高流量喷嘴吹掉。逐出的薄片被气动传送至造粒区域。将薄片使用旋风分离器或者过滤集尘器从传送用空气分离并且递送到料斗或混合器中,在此将它们用粘结剂溶液喷射并且与粘结剂溶液共混。粘结剂溶液为聚乙二醇水溶液,其是通过将8克纯聚乙二醇溶解于35加仑水中而制备的。然后将CNS薄片和粘结剂溶液的所得混合物或者“湿薄片”用单螺杆或双螺杆造粒挤出机通过模头中的环形开口挤出以形成具有92重量%的水含量的湿挤出物。

[0299] CNS母料的制备。用于CNS母料的配方示于表23中。所用弹性体为充油的s-苯乙烯丁二烯橡胶 (“OESSBR”; BUNA® VSL 4526-2 HM s-SBR, Lanxess, Germany)。抗氧化剂为

Antioxidant 12 (Akrochem, Akron, Ohio)。

[0300] 表23

[0301]

成分	MB 1-1 (phr)	MB 1-2 (phr)
OESSBR	137.5	137.5
CNS湿粒料	13.75	
CNS湿挤出物		13.75
抗氧化剂	1.375	1.375

[0302] 经由2阶段混炼而制备母料。混炼用BR-1600 **Banbury**[®] 混炼机 (“BR1600”; 制造商:Farrell) 使用2.8巴的顶栓压力进行。BR1600混炼机用两个2棱、相切型转子 (2WL) 操作, 其提供1.6L的容量。第一阶段混炼方案提供于表24中。用于第一阶段混炼的条件为:TCU温度=105℃, 填充因子=70%, 转子速度=105rpm, 顶栓压力=2.8巴。

[0303] 表24

时间或 温度	说明
0 s	添加一半的橡胶
30 s	将转子速度降低至 40 rpm 并且将顶栓压力降低至 1.5 巴。然后添加 CNS。在添加所有 CNS 之后, 将顶栓降低至降下位置。
[0304]	一旦顶栓完全就位并且 CNS 被完全摄取, 将顶栓升高并且添加剩余橡胶。将顶栓压力提高至 2.8 巴。并且将顶栓降下。一旦顶栓完全就位, 将转子速度提高至 105 rpm。
130℃	排气
140℃	添加抗氧化剂
160℃	倾卸

[0305] 所得复合物的水分含量对于MB-1-1为0.21重量%和对于MB1-2为0.36重量%。使所得配混料通过在50℃和约37rpm操作的双辊磨机, 之后通过具有约5mm的夹区间隙的6个端辊, 并且在下一混炼阶段之前的静置时间为至少3小时, 以形成片材。用于第二阶段混炼的方案示于表25中。混炼条件为: 填充因子=70%, TCU温度=80℃, 转子速度=80rpm, 顶栓压力=2.8巴。

[0306] 表25

[0307]

时间	说明
0s	添加阶段1母料
300s	倾卸。调节转子速度以将混炼温度维持为150℃以下。

[0308] 使所得配混料通过在50℃和约37rpm下操作的双辊磨机, 之后通过具有约5mm的夹区间隙的6个端辊。

[0309] CNS橡胶配混料的制备。经由3阶段混炼而形成橡胶配混料。在第一阶段中, 将CNS母料MB 1-1以及MB 1-2与充油的s-SBR (OESSBR)、丁二烯橡胶 (“BR”; **Buna**[®] CB 24 丁二烯

橡胶, Lanxess, Germany)、沉淀二氧化硅(ZEOSIL® Z1165MP沉淀二氧化硅, Solvay USA Inc., Cranbury, N.J.)、以及碳黑(Vulcan® 7H碳黑, Cabot Corporation)以表26中所示的量组合。所用硅烷偶联剂为Si-69硅烷偶联剂(“Si69”; Evonik Industries)。所用抗氧化剂为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6PPD)。所用橡胶化学品为Vivatec 500加工用油(H&R Group, Inc.)、Akrowax™ 5031蜡珠(Akrochem, Akron, OH)。用于第一阶段配混的配方示于表26中。

[0310] 表26

[0311]

成分	Ex. 4_1 (phr)	Ex. 4_2 (phr)	Ex. 4_3 (phr)	Ex. 4_4 (phr)
OESSBR	96.25	96.25	66.25	66.25
BR	30	30	30	30
二氧化硅	78	58	58	58
CB	2	2	2	2
MB 1-1			33.3	
MB 1-2				33.3
Si-69	6.24	4.64	4.64	4.64
加工用油	1.75	1.75	1.75	1.75
氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5
硬脂酸	2	2	2	2
蜡	1	1	1	1
6PPD	2	2	2	2

[0312] 所有混炼用具有1.77L混炼腔室的互啮混炼机(Technolab Intermix IM 1.5E, Farrel Ltd.)进行。用于阶段1和阶段2配混的条件为:填充因子=67%, TCU温度=70°C, 转子速度=80rpm, 顶栓压力=2.4巴。用于阶段1和阶段2配混的方案分别示于表27和28中。时间指的是累积时间。

[0313] 表27

时间或温度	说明
0 s	添加橡胶和任选的母料
60 s	添加 1/2 二氧化硅和所有硅烷偶联剂
120 s	添加剩余二氧化硅、CB、和除了油之外的成分
200 s	排气和添加油, 将转子速度提高至 100 rpm
160°C	当顶栓完全降下时, 通过调节转子速度将温度在 160°C下保持 105 秒。倾卸。

[0315] 表28

[0316]

时间或温度	说明
0s	添加阶段1复合物
60s	排气

140°C	在140°C下保持75s。倾卸
-------	-----------------

[0317] 使所得阶段2配混料通过在50°C和约37rpm下操作的双辊磨机,之后通过具有约5mm的夹区间隙的6个端辊。在阶段3配混中,如表29中所示那样添加固化剂和加速剂(N,N'-二苯基胍,“DPG”粉末;N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,“CBS”加速剂CBTS;两者均可得自Akrochem)。用于阶段3混炼的方案示于表30中。混炼条件为:62%,TCU温度=50°C,转子速度=60rpm,顶栓压力=2.4巴。时间指的是累积时间。

[0318] 表29

成分	Ex. 4_1 (phr)	Ex. 4_2 (phr)	Ex. 4_3 (phr)	Ex. 4_4 (phr)
阶段2复合物	222.74	204.44	204.44	204.44
DPG	2.1	2.10	2.10	2.10
CBTS	2.00	2.00	2.00	2.00
硫	1.60	1.60	1.60	1.60

[0320] 表30

时间	说明
0	添加一半的阶段2复合物,之后添加加速剂和硫,然后添加其余的阶段2复合物
30	排气
90	倾卸

[0322] 使所得配混料通过双辊磨机以形成片材。然后将配混料在液压机中在160°C下固化,固化时间(以分钟计)示于表31中。所得配混料的性质示于表32中。

[0323] 表31

配混料	Ex. 4_1	Ex. 4_2	Ex. 4_3	Ex. 4_4
等于或小于2mm的片材厚度	12	11	12	12
大于2mm的片材厚度	22	21	22	22

[0325] 表32

性质	Ex. 4_1	Ex. 4_2	Ex. 4_3	Ex. 4_4
CNS加载量 (PHR)	0	0	3	3
二氧化硅加载量 (PHR)	78	58	58	58
肖氏A硬度 (RT)	61	55	64	70
拉伸强度 (MPa)	19.68	17.39	20.39	18.24
撕裂强度, 型模B (N/mm)	41.6	51.7	64.7	52.6
最大tanδ	0.123	0.112	0.139	0.134
体积电阻率 (欧姆·cm)	3.13x10 ⁹	1.74x10 ⁹	3.84x10 ⁴	1.08x10 ⁴

[0327] Ex. 4_1和Ex. 4_2为不含有CNS填料的对照样。由表32的数据可看出,使用58phr的二氧化硅和CNS的配混料(Ex. 4_3和Ex. 4_4)与未使用CNS的配混料(Ex. 4_1和Ex. 4_2)相比呈现出显著的体积电阻率降低。对于使用CNS的配混料(Ex. 4_3和Ex. 4_4)而言,与具有类似二氧化硅加载量的没有CNS的配混料(Ex. 4_2)相比,性质例如肖氏A硬度、拉伸强度、和撕裂强度也得以提高。

[0328] 实施例5

[0329] 该实施例描述了含有二氧化硅的复合物(其还含有CNS湿挤出物)以及相应硫化产品的制备。CNS湿挤出物是根据实施例4中公开的方法制备的。

[0330] 经由3阶段混炼工艺制备含有CNS、沉淀二氧化硅、和碳黑的天然橡胶配混料。混炼用BR1600以2.8巴的顶栓压力进行。所用固体弹性体为标准等级RSS3天然橡胶(Hokson Rubber, Malaysia)。这些天然橡胶的技术说明是可广泛获得的,例如可在Lippincott and Peto, Inc. (Akron, Ohio, USA)出版的Rubber World Magazine's Blue Book中获得的。使用ZEOSIL® Z1165MP沉淀二氧化硅("Z1165MP", Solvay USA Inc., Cranbury, N.J.)、和ASTM等级N330碳黑(Orion Engineered Carbons)作为另外的填料。

[0331] 阶段1配方示于表33中。所用抗氧化剂为6PPD和抗氧化剂DQ (Akrochem, Akron, OH)。所用橡胶化学品与表26的那些相同。

[0332] 表33

成分	Ex. 5_1	Ex. 5_2	Ex. 5_3
天然橡胶	100	100	100
沉淀二氧化硅Z1165MP	50	45	45
N330碳黑	5	4.5	4.5
Si-69	5	4.5	4.5
CNS湿挤出物	0	0	2
氧化锌	3	3	0
硬脂酸	2	2	0
蜡	1.5	1.5	0
6PPD	1.5	1.5	2
抗氧化剂DQ	1.5	1.5	0

[0334] 用于阶段1混炼的方案示于表34 (Ex. 5_1和Ex. 5_2) 和表35 (Ex. 5_3) 中。混炼条件为:填充因子=70%;TCU温度=80°C (Ex. 5_1和Ex. 5_2) 或90°C (Ex. 5_3);转子速度=80rpm;顶栓压力=2.8巴。时间为累积时间。

[0335] 表34

时间	说明
0	添加聚合物
30	添加2/3二氧化硅、碳黑、Si69
90	排气/添加剩余填料
120	排气
180	添加抗氧化剂或抗氧化剂+橡胶化学品(预共混的)
240	刮除/排气
300	倾卸-调节rpm以不超过160°C

[0337] 表35

时间或温度	说明
0s	添加聚合物
30s	添加3/4二氧化硅、碳黑、Si69和CNS湿挤出物

150s或125°C	排气/添加剩余填料
180s	排气
150°C	添加抗氧化剂和橡胶化学品(预共混的)
155°C	刮除/排气
160°C	倾卸

[0339] 阶段1混炼之后Ex.5_3的水分含量为1.0重量%。使所得配混料通过双辊磨机以形成片材。用于阶段2混炼的配方示于表36中并且混炼方案示于表37中。混炼条件为:填充因子=68%;TCU温度=50°C;转子速度=80rpm;顶栓压力=2.8巴。时间为累积时间。

[0340] 表36

成分	Ex.5_1 (phr)	Ex.5_2 (phr)	Ex.5_3 (phr)
阶段1复合物	169.5	163.5	158
6PPD	0.5	0.5	0.5
氧化锌			3
硬脂酸			2
蜡			1.5
抗氧化剂DQ			1.5

[0342] 表37

时间或温度	说明
0s	添加阶段1复合物
30s	添加抗氧化剂或抗氧化剂+橡胶化学品(预共混的)
180s或150°C	倾卸

[0344] 使所得阶段2复合物通过双辊磨机以形成片材。在阶段3混炼中,以表38中所示的量添加固化剂和加速剂(BBTS=(N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺)为加速剂BBTS,Akrochem,Akron,Ohio)。用于阶段3混炼的方案示于表39中。混炼条件为:填充因子=65%,TCU温度=50°C,转子速度=60rpm,顶栓压力=2.8巴。时间指的是累积时间。

[0345] 表38

成分	Ex.5_1 (phr)	Ex.5_2 (phr)	Ex.5_3 (phr)
阶段2复合物	170	164	166.5
硫	1.6	1.6	1.6
BBTS	2	2	2

[0347] 表39

时间	说明
0	添加1/2阶段2复合物/固化剂/剩余阶段2复合物
30	排气
90	倾卸

[0349] 硫化产品性质示于表40中。

[0350] 表40

性质	Ex.5_1	Ex.5_2	Ex.5_3
----	--------	--------	--------

CNS加载量 (phr)	0	0	2
二氧化硅加载量 (phr)	50	45	45
肖氏A硬度 (RT)	67	63	73
拉伸强度 (MPa)	32.83	34.59	30.76
M100 (MPa)	3.50	2.97	7.26
M300 (MPa)	15.96	13.75	20.56
撕裂强度, 型模B (N/mm)	166	158	153
最大tanδ	0.118	0.111	0.111
体积电阻率 (欧姆.cm)	2.27×10^9	2.05×10^9	2.5×10^2

[0352] 由表40的数据可发现,在二氧化硅橡胶配混料中存在湿CNS (Ex.5_3) 导致显著降低的体积电阻率,同时提高M100、M300、和肖氏A硬度值并且保持最大tanδ值。

[0353] 实施例6

[0354] 该实施例描述了其中主要填料衍生自湿或干CNS并且辅助填料为湿或干的复合物的制备。还描述了相应硫化产品的制备和性质。

[0355] 如实施例4中所描述地那样制备CNS湿挤出物。通过以下方法制备湿二氧化硅:将沉淀二氧化硅 (ZEOSIL[®] Z1165 MP沉淀二氧化硅, Solvay USA Inc., Cranbury, N.J) 和碳黑 (工业参比碳黑#9, “IRB-9”, ASTM N330) 以10份二氧化硅对1份碳黑的重量比添加至 FEECO Batch Pin造粒机,和添加软化水以实现目标水分 (49.2重量%) 水平。然后将混合物造粒并且通过重量分析手段在水分天平上核实共混物的水分水平。所用天然橡胶为标准等级天然橡胶RSS3天然橡胶 (Hokson Rubber, Malaysia)。这些天然橡胶的技术说明是可广泛获得的,例如可在Lippincott and Peto, Inc. (Akron, Ohio, USA) 出版的Rubber World Magazine's Blue Book中获得的。

[0356] 混炼用BR-1600 Banbury[®]混炼机 (“BR1600”; 制造商:Farrell) 用2.8巴的顶栓压力进行。配混料的配方示于表41中。混炼方案 (三阶段) 概述于表42 (Ex.6_1、Ex.6_2和Ex.6_3)、表43 (Ex.6_4、Ex.6_5和Ex.6_6) 和表44 (Ex.6_7、Ex.6_8、和Ex.6_9) 中。混炼条件示于表45中。所用硅烷偶联剂为Si69[®]-硅烷偶联剂 (“Si69”; Evonik Industries)。时间为累积时间。

[0357] 表41

[0358]

成分	Ex. 6_1	Ex. 6_2	Ex. 6_3	Ex. 6_4	Ex. 6_5	Ex. 6_6	Ex. 6_7	Ex. 6_8	Ex. 6_9
非生产性阶段 1									
NR RSS3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Z1165MP	50.0	35.0	30.0	40.0	35.0	30.0			
湿二氧化硅							50.0	35.0	30.0
N330	5.0	3.5	3.0	4.0	3.5	3.0	5.0	3.5	3.0
Si69	5.0	3.5	3.0	4.0	3.5	3.0	5.0	3.5	3.0
CNS		1.7	2.3					1.7	2.3
CNS 湿挤出物				1.1	1.7	2.3			
6PPD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	3.0	3.0	3.0						
硬脂酸	2.0	2.0	2.0						
6PPD	0.5	0.5	0.5						
TMQ	1.5	1.5	1.5						
蜡	1.5	1.5	1.5						
非生产性阶段 2									
6PPD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnO				3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸				2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
6PPD				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMQ				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
蜡				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
生产性阶段 3									
TBBS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
总计	174.1	157.8	152.4	163.2	157.8	152.4	152.4	157.8	152.4

[0359] 表42

[0360]

时间	温度 (°C)	说明
0	80	添加聚合物
30		添加2/3二氧化硅、N330、Si69
90		排气/添加剩余二氧化硅
120		排气
180		添加细料 (预共混的)

240		刮除/排气
300	160	倾卸,调节rpm以不超过160℃。

[0361] 表43

时间	温度(℃)	说明
0	90	添加聚合物
30		添加3/4二氧化硅、N330、Si69和CNS湿挤出物。
150	125	排气/添加剩余填料:150秒或125C
180		排气
	150	添加6PPD
	155	刮除/排气
	160	倾卸

[0363] 表44

时间	温度(℃)	说明
0	90	添加聚合物
30		添加3/4再润湿二氧化硅、N330、Si69和/或CNS干或湿挤出物
150	125	排气/添加剩余湿二氧化硅:150秒或125C
180		排气
	150	添加6PPD
	155	刮除/排气
	160	倾卸

[0365] 表45

混炼条件	Ex. 6_1、Ex. 6_2和Ex. 6_3	Ex. 6_4、Ex. 6_5、Ex. 6_6、Ex. 6_7、Ex. 6_8、和Ex. 6_9
TCU温度(℃)	80	90
转子速度(rpm)	80	90
顶栓压力(巴)	2.8	2.8
填充因子	70%	70%

[0367] 使所得复合物通过双辊磨机以形成片材。非生产性阶段2混炼方案示于表46中。混炼条件为:填充因子=68%;TCU温度=50℃;转子速度=80rpm;顶栓压力=2.8巴。时间为累积时间。

[0368] 表46

时间	温度(℃)	说明
0	50	添加阶段1复合物
30		添加细料(预共混的)
180	150	倾卸-180秒或150℃

[0370] 使所得阶段2复合物通过双辊磨机以形成片材。用于阶段3混炼的方案示于表47中。混炼条件为:填充因子=65%,TCU温度=50℃,转子速度=60rpm,顶栓压力=2.8巴。时间指的是累积时间。硫化产品性质以及阶段1复合物的水分含量(“MC”)示于表48中。

[0371] 表47

时间	温度(℃)	说明
----	-------	----

0	50	添加1/2阶段2复合物/固化剂/剩余阶段2复合物
30		排气
90		倾卸

[0373] 表48

性质	Ex. 6 1	Ex. 6 2	Ex. 6 3	Ex. 6 4	Ex. 6 5	Ex. 6 6	Ex. 6 7	Ex. 6 8	Ex. 6 9
CNS 加载量(phr/重量%)	0/ 0	1.7/ 1.1	2.3/ 1.5	1.1/ 0.7	1.7/ 1.1	2.3/ 1.5	0/ 0	1.7 1.1	2.3/ 1.5
二氧化硅加载量(phr)	50	35	30	40	35	30	50	35	30
阶段 1 复合物的 MC	1.3	N/A	N/A	1.1	0.7	0.7	1.1	0.7	0.6
肖氏 A 硬度(RT)	66	67	69	64	62	65	64	63	61
拉伸强度(MPa)	32.6	31.9	28.7	31.7	29.2	26.4	32.5	28.1	26.3
M100 (MPa)	3	5.2	5.2	4.0	4.5	4.9	3.4	4.1	4.9
M300 (MPa)	13.8	16.1	15.6	15.9	16.7	17.5	17.3	15.7	16.6
最大 $\tan \delta$ (60°C)	0.13	0.08	0.072	0.072	0.051	0.050	0.095	0.049	0.042
体积电阻率(欧姆.cm)	5.1x10 ⁹	1.4x10 ⁴	7.8x10 ³	2.9x10 ⁹	1.5x10 ⁶	1x10 ⁶	2.7x10 ⁹	2.3x10 ⁹	2.7x10 ⁹

[0375] 与具有50phr干二氧化硅并且不具有CNS的Ex.6_1的配混料相比,分别含有1.7phr和2.3phr的CNS并且还分别含有35phr和30phr的干二氧化硅的Ex.6_2、Ex.6_3的配混料显示出明显更低的体积电阻率和更低的最大 $\tan \delta$ 值。尽管填料加载量更低,但是Ex.6_2、Ex.6_3配混料维持了类似的肖氏A硬度。由湿CNS(湿挤出物)形成的Ex.6_5和Ex.6_6的配混料显示出在最大 $\tan \delta$ 方面的甚至进一步降低,同时仍然实现低的体积电阻率。

[0376] Ex.6_7、Ex.6_8、和Ex.6_9的配混料是由湿二氧化硅制备的。与低加载量的湿二氧化硅组合的干CNS粒料的掺入(Ex.6_8、和Ex.6_9)导致配混料具有低的最大 $\tan \delta$,同时维持肖氏A硬度性质。

[0377] 实施例7

[0378] 该实施例描述了使用干二氧化硅、湿二氧化硅、干CNS和CNS湿挤出物制备含有二氧化硅和CNS的复合物和相应硫化产品。

[0379] 配方示于表49中(所提供的所有量以phr计,除非另有说明)。CNS湿挤出物如实施例4中所描述地那样制备。湿二氧化硅和碳黑如实施例6中所描述的那样制备。

[0380] 表49

[0381]

成分	Ex. 7_1	Ex. 7_2	Ex. 7_3	Ex. 7_4	Ex. 7_5	Ex. 7_6	Ex. 7_7	Ex. 7_8	Ex. 7_9
非生产性阶段 1									
RSS3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Z1165MP	50.0	40.0	45.0	40.0					
湿二氧化硅					50.0	45.0	40.0	45.0	40.0
N330	5.0	4.0	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0	4.5	4.0
Si69	5.0	4.0	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0	4.5	4.0
CNS						1.5	1.7		
CNS 湿挤出物			1.5	1.7				1.5	1.7
6PPD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	3.0	3.0							
硬脂酸	2.0	2.0							
TMQ	1.5	1.5							
蜡	1.5	1.5							
非生产性阶段 2									
6PPD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZnO			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
6PPD			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMQ			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
蜡			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
生产性阶段 3									
TBBS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
总计	174.1	162.1	169.6	163.8	174.1	169.6	163.8	169.6	163.8
CNS 浓度, 重量%	0.0	0.0	0.9	1.0	0.0	0.9	1.0	0.9	1.0

[0382] Ex. 7_1与实施例6的Ex. 6_1相同。实施例7_5与实施例6的实施例6_7相同。

[0383] Ex. 7_2按照如在实施例6的表42 (非生产性阶段1)、表46 (非生产性阶段2) 和表47 (生产性阶段3) 中概述的混炼方案混炼。Ex. 7_3至Ex. 7_9按照如在表43 (Ex. 7_3和Ex. 7_4) 或表44 (Ex. 7_5至Ex. 7_9) (非生产性阶段1)、表46 (非生产性阶段2) 和表47 (生产性阶段3) 中概述的混炼方案混炼。除了其中使用90rpm的Ex. 7_5之外, 对于混炼Ex. 7_3、Ex. 7_4、Ex. 7_6、Ex. 7_8和Ex. 7_9而言在非生产性阶段1中使用95的转子速度。所得硫化产品的性质以及阶段1复合物的水分含量 (“MC”) 示于表50中。

[0384] 表50

性质	Ex. 7_1	Ex. 7_2	Ex. 7_3	Ex. 7_4	Ex. 7_5	Ex. 7_6	Ex. 7_7	Ex. 7_8	Ex. 7_9
RSS3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
二氧化硅 (Z1165MP)	50.0	40.0	45.0	40.0					
湿二氧化硅					50.0	45.0	40.0	45.0	40.0
CB N330	5.0	4.0	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0	4.5	4.0
Si69	5.0	4.0	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0	4.5	4.0
CNS						1.5	1.7		
CNS湿挤出物			1.5	1.7				1.5	1.7
阶段1复合物的MC	N/A	N/A	0.7	0.8	1.1	1.2	0.7	1.3	1.7
100%模量, MPa	3.0	2.5	4.7	5.4	3.4	4.8	4.3	6.0	7.2
300%模量, MPa	13.8	12.2	16.1	17.6	17.3	17.4	16.4	19.5	20.0
拉伸强度, MPa	32.6	34.3	31.2	31.2	32.5	30.5	30.8	31.2	32.7
断裂伸长率, %	590	604	518	497	501	484	498	475	488
在23°C下的肖氏A硬度	66	59	65	67	64	65	63	70	70
体积电阻率, 欧姆.cm	5.1×10^9	4.5×10^9	7.7×10^5	4.7×10^4	2.7×10^9	2.4×10^8	7.9×10^8	6.9×10^4	2.4×10^4
最大tan δ (60°C)	0.130	0.084	0.115	0.088	0.095	0.078	0.064	0.122	0.119

[0386] 实施例7中的含有CNS的配方含有更高加载量水平的二氧化硅(40和45phr) (与实施例6的配方相比) 和0.9-1.0重量%的CNS重量%水平以实现橡胶组合物的良好导电性。

[0387] 在表50中可看出,除了Ex. 7_2之外,所有配混料呈现出与含有50phr的更高二氧化硅加载量水平的Ex. 7_1的硬度值(66肖氏A) 接近的硬度值。由于二氧化硅和湿CNS的混炼制备的Ex. 7_3和Ex. 7_4呈现出显著提高的100%和300%模量以及大幅降低的滞后损失tan δ , 同时使橡胶配混料的体积电阻率降低至 $<1 \times 10^6$ 欧姆.cm(即,提高的导电性,对于某些应用是期望的)。由湿二氧化硅的混炼制备的Ex. 7_5呈现出显著提高的100%和300%模量以及大幅降低的滞后损失tan δ 。包括干CNS与湿二氧化硅(Ex. 7_6和Ex. 7_7) 导致进一步降低的滞后损失tan δ 。由湿二氧化硅和湿CNS的混炼制备的Ex. 7_8和Ex. 7_9呈现出甚至更显著提高的100%和300%模量以及降低的滞后损失tan δ ,同时提高橡胶配混料的导电性(体积电阻率 $<1 \times 10^5$ 欧姆.cm)。

[0388] 如实施例中所示的这些配方或类似配方可被引入到轮胎中并且可在车辆中潜在地导致如下之一:降低的滚动阻力、热积聚、和/或潜在改善的胎面磨损性能而没有与电荷有关的危险。

[0389] 如本文中使用的,术语“和/或”包括相关列举项目的一个或多个的任意和全部组合。另外,单数形式和冠词“一个(种)(a, an)”和“所述(该)”也意图包括复数形式,除非另有明确说明。将进一步理解,术语:包括、包含、含有和/或含,当用在本说明书中时,表明存在所陈述的特征、整体、步骤、操作、元件、和/或组分,但是不排除存在或添加一个或多个另外的特征、整体、步骤、操作、元件、组分、和/或其集合。另外,将理解,当一个元件,包括其部件或子系统,被称作和/或显示为连接或者偶联至另外的元件时,其可直接连接或偶联至所述另外的元件或者可存在中间元件。

[0390] 将理解,虽然在本文中使用例如“第一”和“第二”的术语来描述多种元件,但是这些元件不应受这些术语限制。这些术语仅用于将一个元件区别于另外的元件。因此,在不背离本发明的教导的情况下,以下讨论的元件可称作第二元件,并且类似地,第二元件可称作第一元件。

[0391] 除非另有定义,否则本文中使用的所有术语(包括技术和科学术语)的含义与本发明所述领域的普通技术人员通常理解的相同。将进一步理解,术语,例如在常用字典中定义的那些,应被解释为其含义与它们在相关领域背景中的含义一致并且将不以理想化或过于形式的意义解释,除非本文中清楚地如此定义。

[0392] 虽然已经参照本发明的优选实施方式具体显示和描述了本发明,但是本领域技术人员将理解,在不背离由所附权利要求所涵盖的本发明的范围的情况下,可在其中进行形式和细节上的多种变化。

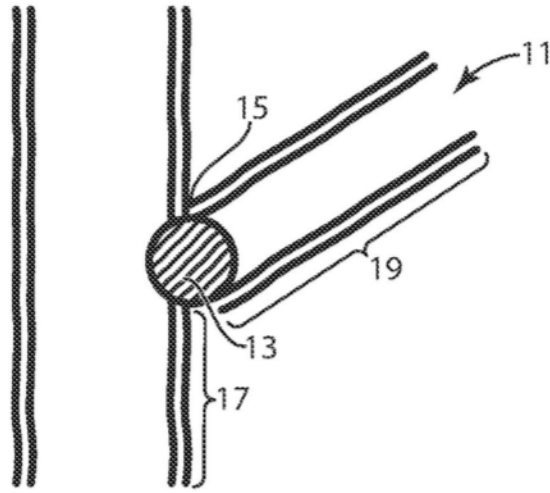


图1A

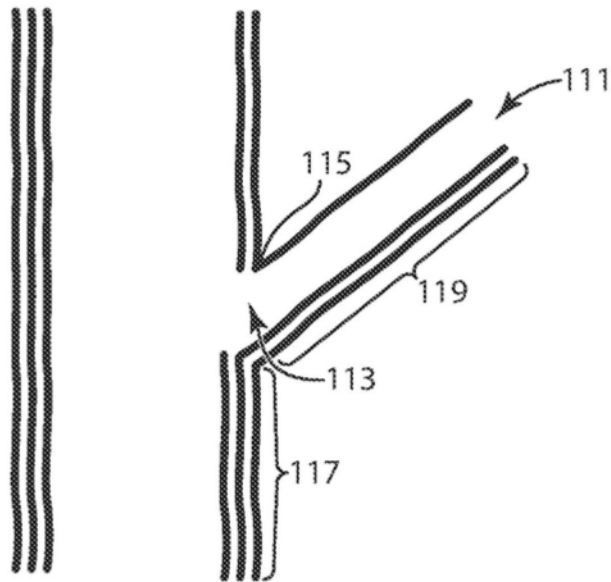


图1B

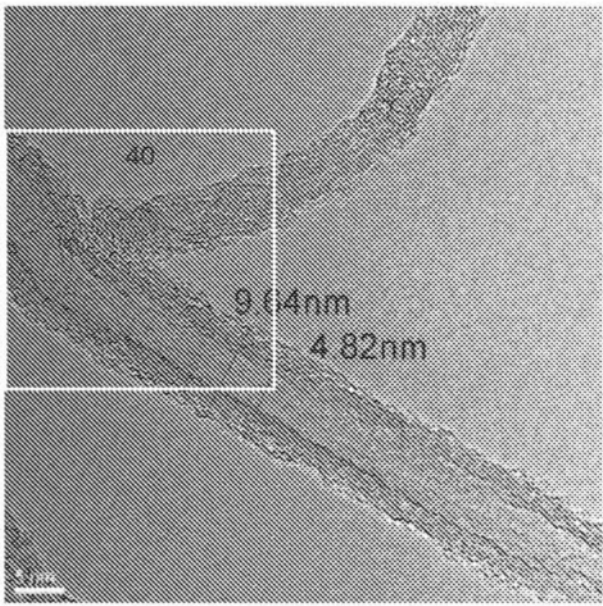


图2A

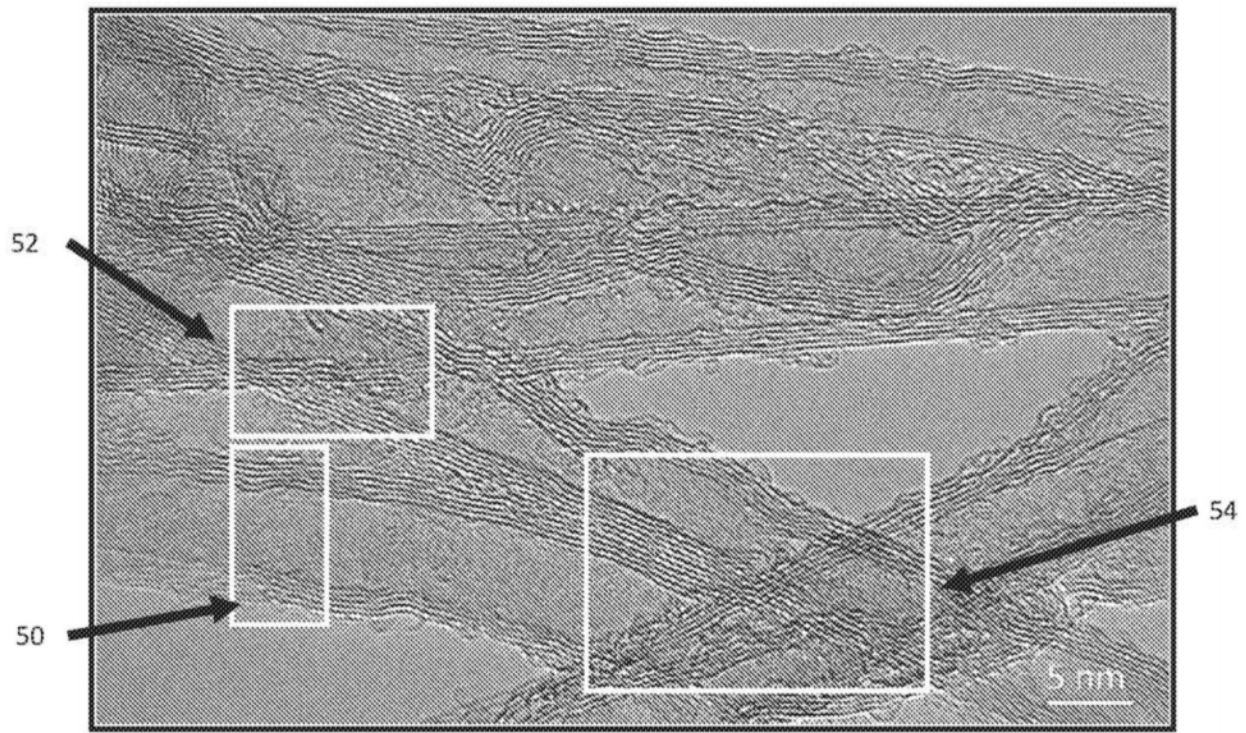


图2B

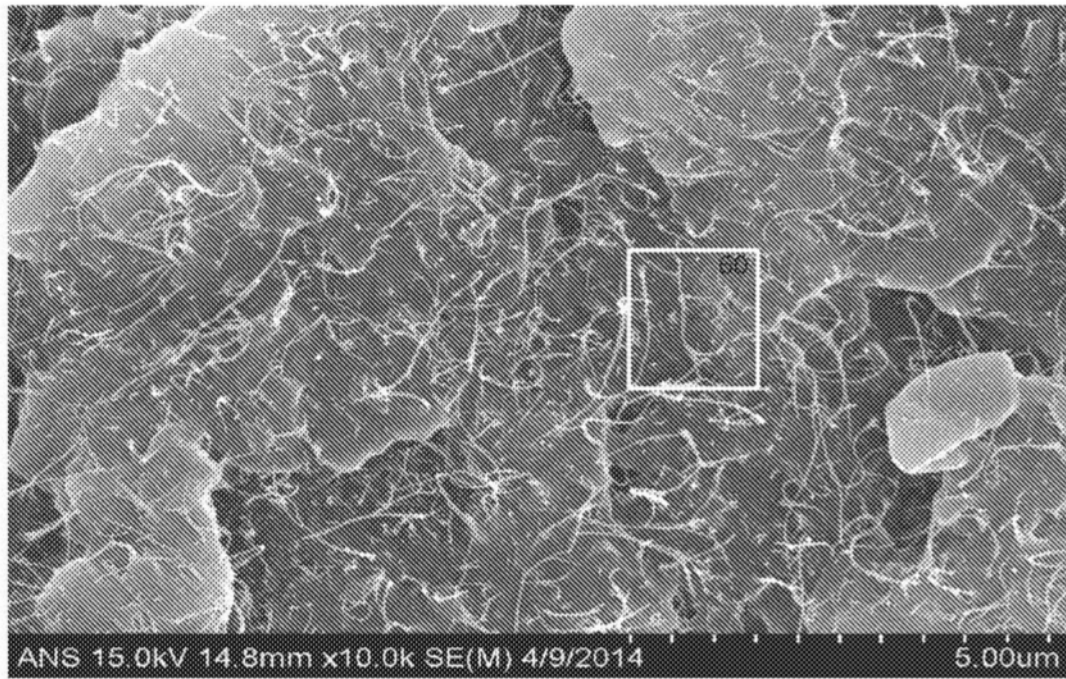


图2C

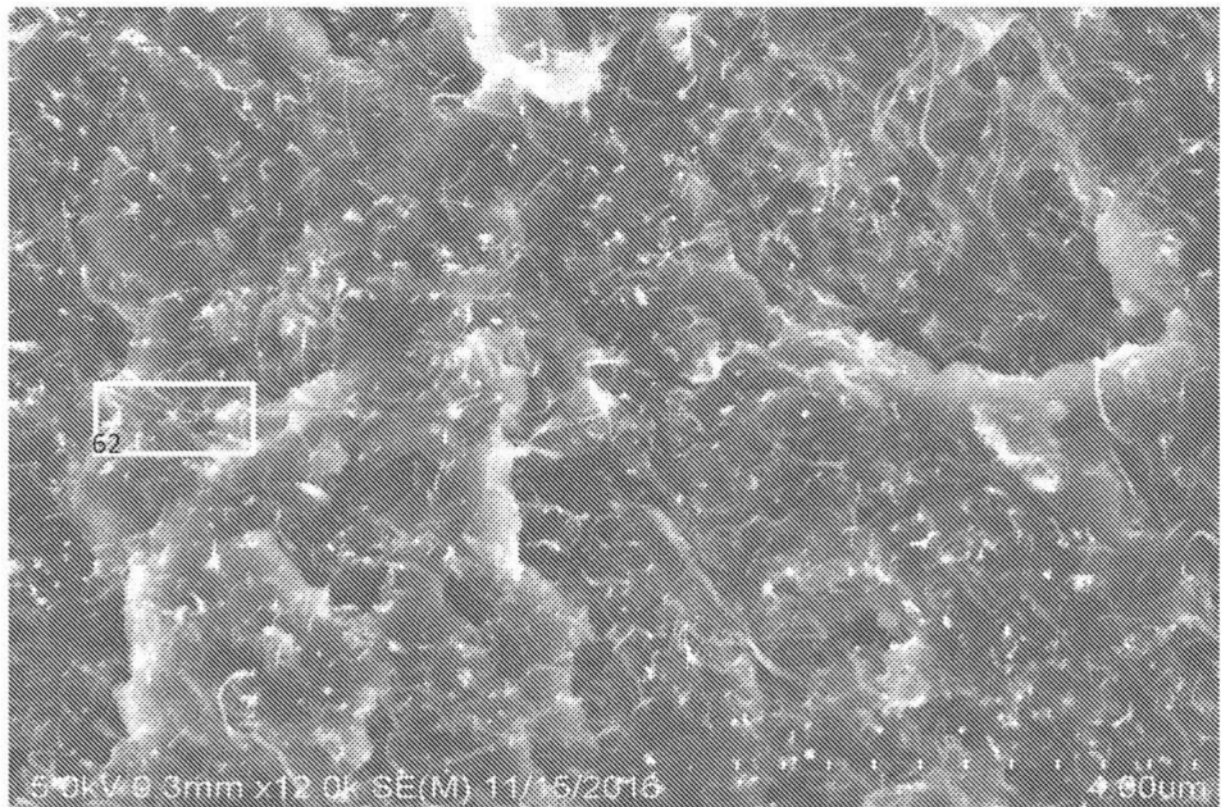


图2D

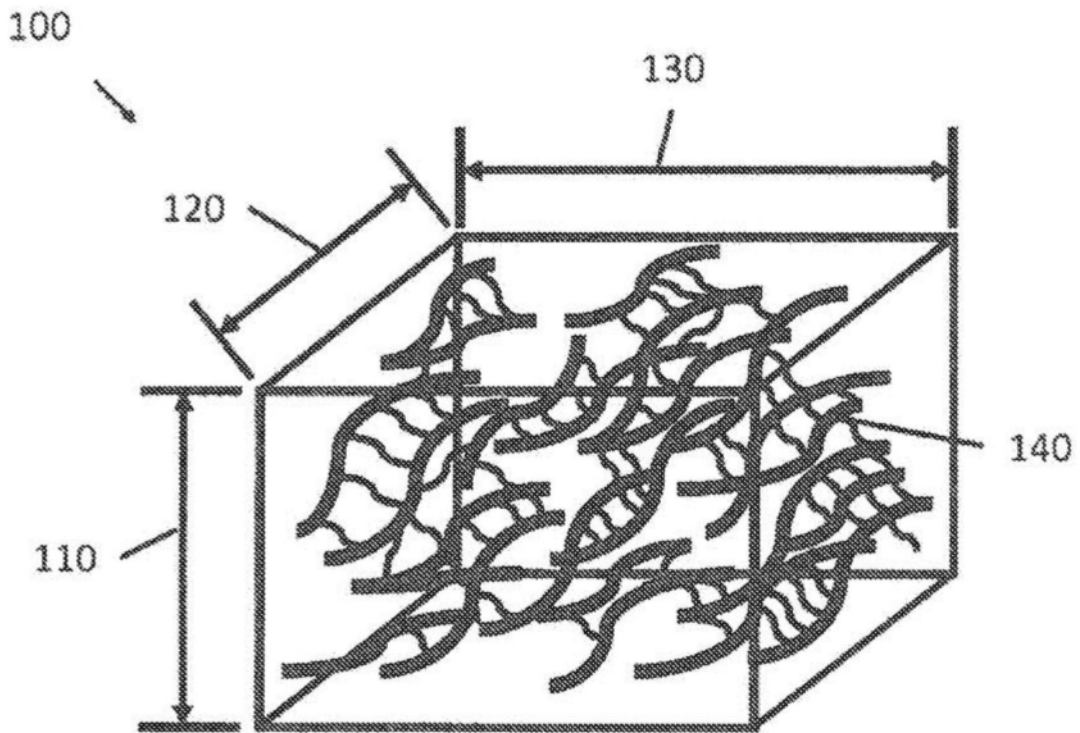


图3A

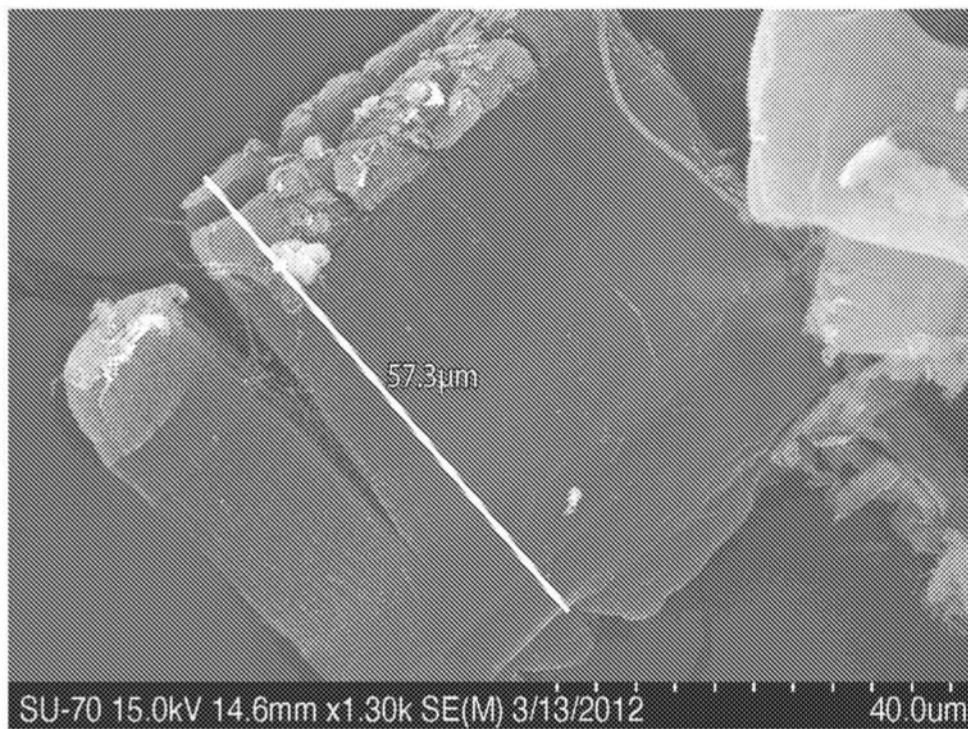


图3B

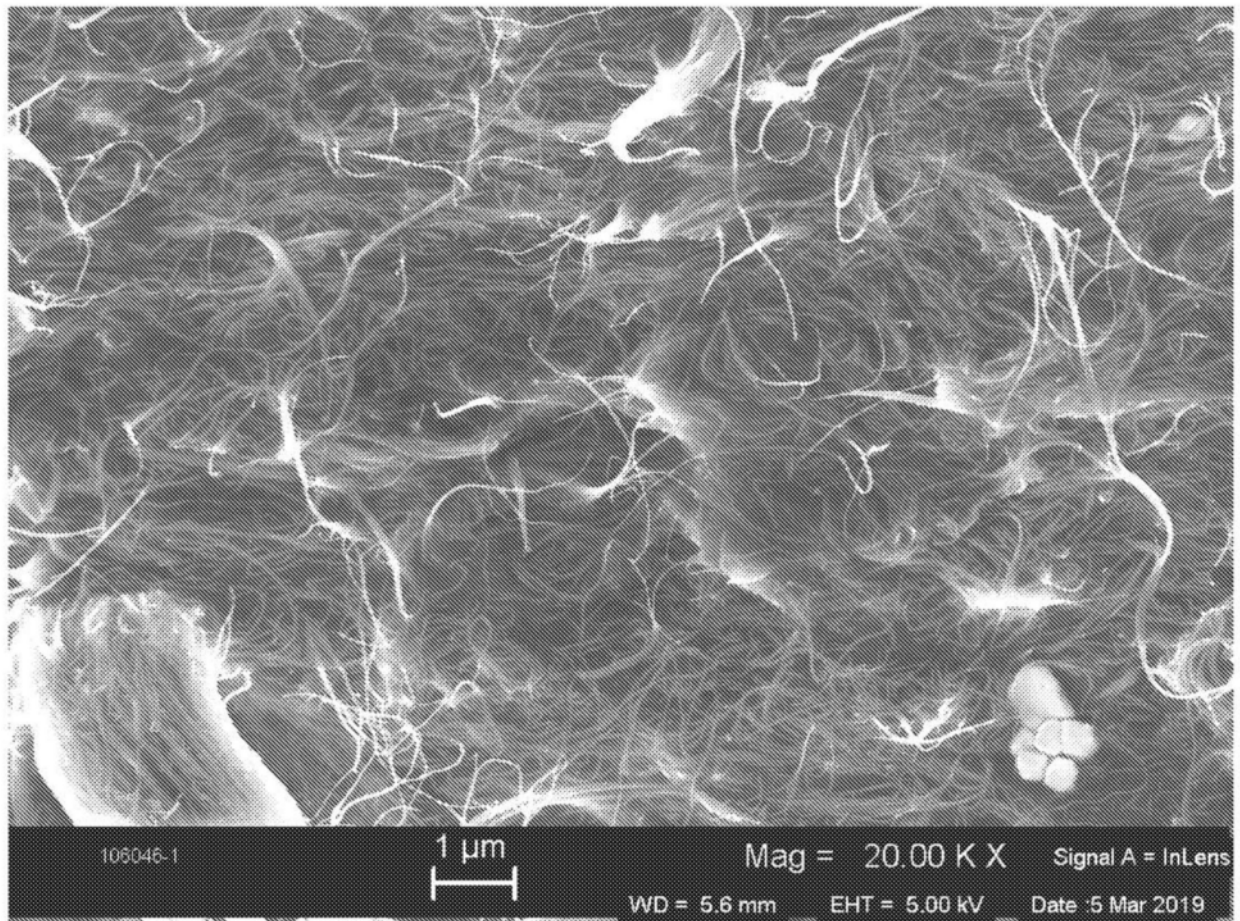


图4