

使用沉淀白炭黑提高 BIIR 气密层的性能

第2部分:氧化镁和偶联剂的影响*

P. Cochet *et al.* 著 曾泽新摘译 萧 仪校

摘要 前文证明一种新的高分散性、低比表面积沉淀白炭黑($S_{\text{BET}} = 74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)是有吸引力的气密层胶料填充剂。调整配方后,这种白炭黑解决了气密层炭黑胶料疲劳问题并改善了大多数性能。研究了不同的偶联剂。

全填充白炭黑的 BIIR 胶料的主要老化机理与炭黑胶料明显不同。恰当调整氧化镁含量,可改善白色胶料的耐老化性能。我们证实了填充白炭黑的胶料老化前 300% 定伸应力越高(偶联),耐疲劳性能越好,填充炭黑的胶料则相反。

炭黑是最通用的补强填充剂,但在某些用途中显出一些弱点。如果它与白炭黑并用或被白炭黑取代,则可以避免这些弱点。

对以 BIIR 为主的轮胎气密层的基本要求是,良好的耐疲劳及易加工性、气密性、气密层与胎体间的粘合性等。在这类用途中,白炭黑的优点表现得格外明显。

在调整后的配方中使用一种属于一族新的高分散性沉淀白炭黑的低比表面积白炭黑(见表 1)^[1,2]是解决疲劳问题的办法之一。与黑色胶料比,白色胶料初始性能的优点是:耐疲劳,同时具有高定伸、低压缩变形、低生热、老化后 100% 定伸稳定、高“生胶料强度”、低

透气性和透水性及适于压延的低粘度^[1]。

然而白炭黑似乎对粘合不利^[1,3]。在 BIIR 中,使用环氧化天然橡胶(ENR)和白炭黑可显著提高粘合强度^[1],然而却缩短了焦烧时间。

NR 也能提高粘合强度^[4]。还有,各种烷基苯酚二硫化物硫化体系可使 BIIR/NR 并用胶料具有最好的性能,但是却使 BIIR 胶料焦烧严重^[4]。BIIR/NR 气密层胶料在贮存中通常呈现出粘度增高^[4]。

调整氧化镁和偶联剂用量能解决粘合和焦烧安全问题。

1 实验

1.1 配方

1.1.1 氧化镁和氨基硅烷的影响

考虑到白炭黑的特殊性(吸收一些配合剂,需要偶联剂)^[1],对气密层配方作必要的调整后(表 2),我们对比了氧化镁和氨基硅烷水平(表 3)对焦烧安全性、粘合性能和老化性能的影响。如文献 5 和 6 中为白色填料和 BIIR 所推荐的,首先选择的偶联剂是具有与白炭黑键合的硅烷官能团和与 BIIR 键合

表 1 使用的高分散性和低比表面积沉淀白炭黑(Zeosil 85)的性能

项 目	结果
灼烧损失(900℃),%	9
2h 的含水量(105℃),%	5
pH 值[5g · (100cc) ⁻¹]	6.5
比表面积(BET; ISO 单点), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	74
比表面积(CTAB), $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	72
硫酸钠含量,%	1

* 第 1 部分见《轮胎工业》,13[2],35(1993)。

表 2 黑色和白色 BIIR 配方

名 称	用量,份	
	白色配方	黑色配方
BIIR	100	100
炭黑(N762)	0	60
沉淀白炭黑(Z85)	60	0
硬脂酸	1	1
芳烃油(729FC)	15	15
或石蜡油(Sunpar2280)		
树脂(Norsolene SP80)	4	4
氧化锌	4.6	4.6
促进剂 MBTS	2	2
硫黄	0.5	0.5
PEG*	4.5	0
氧化镁(Maglite D)	见表 3	0
偶联剂[AMEO(A1100)]	见表 3 和 4	0
或 CPTEO(Si230)		
或 TESPT(Si69)		

注：* PEG——增塑剂聚乙二醇。

的氨基官能团的 3-氨丙基三乙氧基硅烷(AMEO)。此外,业已注意到,用芳族胺和氧化锌硫化卤化丁基橡胶胶料,其硫化胶具有良好的物理机械性能和耐热性能^[7]。

对 BIIR 或 CIIR 硫化中氧化镁的作用不很了解。在氧化镁硫化过程中,就地生成的少量氯化锌会引起降解^[8]。CIIR 通常是在存在氧化镁的条件下用氧化锌交联。氧化镁与酸反应,从而减轻了路易酸引起的聚异丁烯降解(断链)。生成的氯化镁酸性比氯化锌低得多^[9]。还有人指出,在无元素硫的硫化体系中,氧化镁有助于加工安全和提高耐热性^[9,10]。氧化镁的存在,促进了橡胶与胺之间的作用^[7,11]。氧化镁对含仲胺的 BIIR 胶料稳定性有积极作用^[12],但对胶料的粘合可能有不利的影响^[13]。

1. 1. 2 偶联剂的选择

为了提高焦烧安全性,我们试验了两种其它硅烷偶联剂:一种是双(三乙氧基甲硅烷丙基)四硫化物(TESPT)^[14],添加到用沉淀白炭黑 Z85 部分取代炭黑的胶料中,证明对于提高耐疲劳性是有效的^[3];另一种是氯丙基三乙氧基硅烷(CPTEO),添加到沉淀白炭黑胶料中,证明可提高 ETU 交联氯丁橡胶硫化胶的 300%定伸应力(表 2 和 4)^[15]。

表 3 氧化镁和氨基硅烷(AMEO)对硫化性能和老化前硫化胶*物理性能的影响

变量及项目	试 验 编 号											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
变量												
氧化镁	0	1.5	1	1.5	1.5	2.25	3	3	4.5	4.5	5.25	1.5
偶联剂 AMEO	0	3	1	2	1	1	3	2	2	3	3	0
孟山都流变仪(170℃,3°弧,ISO3417 方法)												
t ₂ ,min	4.8	2.7	3.5	3.0	3.5	3.5	2.6	3.0	2.9	2.6	2.5	4.3
M _L ,N·m	8.0	13.5	10.5	12.0	10.1	9.8	13.5	11.7	11.8	13.8	13.7	8.3
ΔM,N·m	24.2	23.3	27.3	25.5	27.2	26.8	24.6	25.6	25.7	24.8	24.7	26.8
静态物理性能(170℃×25min 硫化)												
邵尔 A 型硬度,度	34	38	37	37	37	38	39	38	37	40	42	36
100%定伸应力,MPa	0.68	1.20	0.89	0.95	0.89	0.93	1.21	1.03	1.07	1.22	1.24	0.77
300%定伸应力,MPa	1.34	6.32	3.45	4.44	3.53	3.31	6.67	4.75	4.87	6.64	6.38	1.52
拉伸强度,MPa	9.1	14.1	11.2	12.5	10.8	10.7	14.1	12.9	12.4	14.1	14.0	9.4
扯断伸长率,%	764	643	725	670	678	731	608	681	698	568	596	719

* 表 2 中白色配方,芳烃油 729FC。

表 4 硅烷偶联剂对 BIIR 胶料*性能的影响

项 目	试 样 编 号					
	12	13	14	15	16	17
	Z85/ AMEO	Z85/ TESPT	Z85/ CPTEO	Z85/ 无硅烷	Z85/无硅烷 无氧化镁	N762/无硅烷 无氧化镁
孟山都流变仪(170℃,3°弧,ISO3417 方法)						
t_{s2}, min	2.8	3.5	4.4	4.2	4.7	2.6
$M_L, \text{N} \cdot \text{m}$	13.1	7.3	6.7	8.1	8.0	9.8
$\Delta M, \text{N} \cdot \text{m}$	23.6	34.4	28.2	26.4	23.8	16.6
静态物理性能(170℃×40min)						
邵尔 A 型硬度,度	39	41	37	34	32	42
100%定伸应力,MPa	1.29	1.10	0.80	0.70	0.68	0.96
300%定伸应力,MPa	6.55	3.78	2.18	1.54	1.43	3.04
拉伸强度,MPa	13.2	9.7	9.3	9.3	8.6	10.0
扯断伸长率,%	575	654	740	716	730	826
裤形撕裂强度,MPa	15	10	10	11	16	24
AELI, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	21	18	16	15	18	25
目测等级	S	S	S	S	S	C

* 配方见表 2,氧化镁 1.5,硅烷 3,石蜡油 Sumpar 2280.

1.2 混炼程序

所有胶料都在本伯里 11[#]密炼机中混炼。混炼周期见表 5。

表 5 混炼周期

段	混炼时间	投料时间,min	原材料
1	第 1 天	0	BIIR,硬脂酸,MBTS,氧化镁
		0.5	硅烷,增塑剂,PEG,白炭黑
		4	卸料(100℃),开炼,出片
2	第 2 天	0	1 段母炼胶
		1	硫,氧化锌
		4	卸料(110℃),开炼,出片

1.3 测试方法

1.3.1 硫化

用孟山都流变仪 M100S 型按 ISO3417 方法,在要求硫化温度(170℃)下测量硫化特性(t_{s2}, M_L, M_H 等)。

硫化胶物理性能测试取 170℃×25min 硫化的试样进行。粘合试样在 170℃硫化

40min。

1.3.2 硫化胶性能

按 ASTM D-412 方法测量应力-应变性能。按 ASTM D-2240 方法在加压 15s 后测定邵尔 A 型硬度。按 ASTM D-624 方法在室温下测定裤形试样撕裂强度。按 NF 46-021 方法(AFNOR)用孟山都 FTFT 试验机在 100%伸张比下测定耐疲劳性能。

1.3.3 老化

轮胎在使用中橡胶部件老化引起轮胎性能下降,最终缩短了轮胎的使用寿命。评价轮胎老化性能一般是借助实验室老化试验。轮胎工业部门的目标是避免气密层胶料在老化箱(120℃)老化 2—3 周后硬度和 100%定伸应力增高^[3,13]。这是一种苛刻但不真实的老化,如果这种胶料用于载重轮胎,它将在 100℃下行驶许多周^[3]。

1.3.4 粘合

取新鲜的压延气密层胶片(2mm)和胎体胶片(2mm),两胶片之间夹一金属板,各

胶片 50% 的表面与金属板粘接,然后加压 [91kg(200 磅),25min,170℃] 共硫化。制得的裤形试样宽 9mm,在室温下用拉力试验机在垂直于接触面的方向以 $500\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行剥离试验。测得的粘合水平作为粘合能水平指数(AELI),在应力-应变曲线下对应于胶料断裂(B)、界面裂缝(C)或界面分离(S)的面积($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)。也得出了剥离过程的目测等级(B,C,S)^[1]。

1.3.5 透气性

气密层的不透气性可使轮胎在设计条件下长期行驶而无需维护保养。良好的气密性,特别是对氧和水蒸汽的不透过性,也可阻止钢丝布层和缓冲层的氧化破坏。用 NF 46-037 恒体积标准法(AFNOR)^[1],在 70℃ 下测得氮气的透过性(气体透过系数为 $10^{17}\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。

2 讨论

2.1 氧化镁和氨基硅烷对硫化和老化前物理性能的影响

跟胺类抗氧剂一样^[6],氨基硅烷会缩短焦烧时间(用孟山都流变仪通过 t_{s2} 测出)[由表 3 结果归纳出方程(1)]。此外,氨基硅烷还提高了孟山都流变仪最小转矩[见方程(2)和表 3]、降低了 ΔM [见方程(3)和表 3]。这大概是混炼期间偶联反应便已开始,使得有结合胶生成。它可以解释以前观察到的生胶料强度好的原因^[1]。混炼期间氧化镁的适度活化作用促进结合胶生成,降低了 ΔM [见方程(3)]。

$$t_{s2} = 4.51 - 1.16(\text{AMEO 份数}) + 0.18(\text{AMEO 份数})^2$$

$$(\text{修正系数 } 0.97) \quad (1)$$

$$M_L = 8.24 + 1.80(\text{AMEO 份数})$$

$$(\text{修正系数 } 0.99) \quad (2)$$

$$\Delta M = 25.1 + 1.5(\text{氧化镁份数}) - 0.2(\text{氧化镁份数})^2 - 0.4(\text{AMEO 份数})^2$$

$$(\text{修正系数 } 0.82) \quad (3)$$

同样,有试验发现,如果弹性体-胺体系受到高剪切应力,则 BIIR 和芳族二胺可以在适当的温度下(60—100℃)较快地完成反应^[11,12]。有人提出,反应包含两个明显的现象^[11]:机械-化学过程和与胺结合产生的自由基反应促使结合胶生成,从而使粘度增高;通过与氧化镁反应消除溴化氢的离子机理进行的典型的胺烷基化反应使粘度增高。

使用氨基硅烷前氧化镁用量对最小转矩[方程(2)]和焦烧安全性[方程(1)]没有影响。未观察到氧化镁对 BIIR 和胺之间反应的适度活化效应对这些性能的影响^[12]。然而,我们证实了氧化镁的存在能稍微提高含胺的 BIIR 胶料最终的交联程度^[12]。邵尔 A 型硬度[方程(4),表 3]和 ΔM [方程(3)]提高了。氧化镁对物理机械性能[方程(5)–(8),表 3]几乎没有影响。

$$\text{邵尔 A 型硬度} = 36 + 0.32(\text{氧化镁份数}) \cdot (\text{AMEO 份数})$$

$$(\text{修正系数 } 0.85) \quad (4)$$

$$100\% \text{ 定伸应力} = 0.71 + 0.02(\text{氧化镁份数}) + 0.14(\text{AMEO 份数})$$

$$(\text{修正系数 } 0.98) \quad (5)$$

$$300\% \text{ 定伸应力} = 1.54 + 0.04(\text{氧化镁份数}) + 1.64(\text{AMEO 份数})$$

$$(\text{修正系数 } 0.99) \quad (6)$$

$$\text{拉伸强度} = 9.3 + 1.6(\text{AMEO 份数})$$

$$(\text{修正系数 } 0.99) \quad (7)$$

$$\text{扯断伸长率} = 734.6 - 14.4(\text{AMEO 份数})^2$$

$$(\text{修正系数 } 0.91) \quad (8)$$

氧化镁在无胺的情况下也起作用(表 3 和 4): ΔM 、硬度、100%定伸和 300%定伸也稍有提高; t_{s2} 稍微降低。

物理机械性能主要受氨基硅烷用量的影响。氨基硅烷使白炭黑与橡胶偶联,提高了邵尔 A 型硬度[方程(4)]、100%定伸应力[方程(5)]、300%定伸应力[方程(6)]和拉伸强度[方程(7)],但降低了扯断伸长率[方程

(8),表 3]^[1]。高分散性低比表面积白炭黑和偶联剂赋予胶料的抗疲劳性实际上优于用 N660 炭黑的胶料^[1]。

2.2 氧化镁和胺基硅烷对老化的影响

2.2.1 老化

硫化胶的热老化一般导致初始网络密度增大(后硫化效应)^[16,17]。普遍认为,纯胶的 100%定伸应力与有效交联密度成正比^[18,19]。与之相反,认为橡胶的最大伸长率与交联键间分子量的平方根成比例^[18]。因此,一种材料的老化常常会使定伸应力提高、扯断伸长率降低^[18]。

假如氧化降解占优势(纯粹热降解常常

可以忽略不计^[10]),则初始交联密度和以后氧化交联与氧化断键的比例是支配老化特性的主要因素^[16,18,19]。在无抗氧剂的情况下,断键占优势;在低浓度氧条件下,交联占优势^[20]。所得的 100%定伸应力可能提高(交联)或降低(断键)^[16,18]。扯断伸长率始终下降^[16,18]。可以推断,100%定伸的轻微变化,甚至下降,源于主链的广泛改变^[18]。

2.2.2 黑色胶料的老化

炭黑胶料老化后,其硬度、100%和 300%定伸应力朝过度增高方向发展^[1,4,19,21](表 6,试样 17)。交联老化占优势,而这是必须避免的^[13]。

表 6 硅烷选择对老化的影响*

性 能	试 样 编 号					
	12 Z85/ AMEO	13 Z85/ TESPT	14 Z85/ CPTED	15 Z85/ 无硅烷	16 Z85/ 无硅烷 无氧化镁	17 N762/ 无硅烷 无氧化镁
邵尔 A 型硬度,度	34	37	34	34	27	49
变化率,%	-12.8	-9.8	-8.1	0	-15.6	+16.7
100%定伸应力,MPa	1.16	1.04	0.80	0.70	0.63	1.89
变化率,%	-10.0	-5.5	0	0	-10.0	+96.6
300%定伸应力,MPa	4.95	3.40	2.50	1.94	1.56	5.26
变化率,%	-24.5	-10.2	+14.5	+26.2	+9.1	+72.9
拉伸强度,MPa	7.0	6.6	5.6	6.5	6.4	7.3
变化率,%	-47.0	-32.0	-40.0	-30.1	-25.1	-27.0
扯断伸长率,%	499	679	760	839	774	566
变化率,%	-13.2	+3.8	+2.6	+17.2	-6.0	-31.5
裤形撕裂强度,MPa	11	19	26	14.5	20	9
变化率,%	-27	+90	+160	+32	+25	-60

* 配方见表 2,氧化镁 1.5;硅烷 3;石蜡油 Sunpar 2280 油。在 120℃热空气中老化 3 周。

2.2.3 白色胶料的老化

相反,无氧化镁的白色胶料老化后其硬度、100%定伸应力朝下降方向发展,而且含氨基硅烷不含氧化镁的白色胶料 100%和 300%定伸应力大幅度下降^[1]。从机理考虑,使用沉淀白炭黑的胶料,断键或主链改变占

优势。

特别是使用氧化镁的胶料,老化后 100%和 300%定伸应力都提高[用与不用 AMEO 见方程(9)和(10)](表 7)。

$$\Delta M_{100}(\text{老化 2 周后 } 100\% \text{ 定伸应力变化量}) = 3(\text{氧化镁份数}) - 1.2(\text{AMEO 份数})^2$$

(修正系数 0.81) (9)

ΔM_{300} (老化 2 周后 300%定伸应力变化量)=8.5+0.4(氧化镁份数)-2.9(AMEO 份数)²

(修正系数 0.97) (10)

使用氧化镁可能导致在老化过程中网络改变或新的键活化。其它的实验室工作已证明,含低量活性酸接受体的卤化丁基橡胶有交联的趋势^[20]。因此,为保持老化后的 100%定伸应力,在含氨基硅烷配方中采用足够的氧化镁^[1]。

根据关系式(9),采用 3 份 AMEO, AMEO/氧化镁比例接近 0.8(见表 7 试样 6, AMEO/氧化镁=1, $\Delta M_{100}=-1.6\%$),可提供热稳定的 100%定伸应力($\Delta M_{100}\approx 0$)。比例较小时,100%定伸应力老化后稍有提高(见表 7 试样 9 和 10)。采用 2 份 AMEO,必要的 AMEO/氧化镁比例大致为 1.25。采用 1 份 AMEO,仅需 0.4 份氧化镁便可使胶料获得热稳定性[方程(9)]。

尽管如此,一使用高份量 AMEO,胶料在老化后 300%定伸应力就急剧下降[方程(10)]。使用 3 份 AMEO 时,为了获得热稳定的 300%定伸应力($\Delta M_{300}\approx 0$),AMEO/氧化镁比例须为 0.07。使用 2 份硅烷,比例须为 0.26。采用 1 份 AMEO 则与之相反,在无氧化镁的情况下,热老化过程中 300%定伸应力早已提高[方程(10)],因此,不需要用氧化镁。氧化镁实际上在采用高浓度氨基硅烷时才对 300%定伸应力的热稳定性起作用。

2.3 粘性性能测量结果

改性白炭黑填充 BIIR 胶料与 NR 胶料(NR 胶料配方见参考文献 1 中配方 7-2)达不到炭黑填充 BIIR 胶料(见表 8)^[1]的水平。出乎意料的是^[13],使用高浓度氧化镁提高了粘合强度(表 8)。试样 5 获得的粘合强度与炭黑填充的胶料相等。增加 AMEO 的浓度,粘合强度获得进一步的提高。在 AMEO/氧化镁为 3/3.75 时,粘合水平达到最佳值。在此水平下,我们观察到在高 AELI 下,BIIR

表 7 老化对物理性能的影响

性 能	试 样 编 号											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
AMEO/氧化镁	—	2	1	1.33	0.67	0.44	1.00	0.67	0.44	0.67	0.57	0
120℃×2 周老化后												
邵尔 A 型硬度,度	31	35	32	35	35	34	35	35	34	36	36	35
变化率,%	-8.8	-7.9	-13.5	-5.4	-5.4	-8.1	-10.3	-7.9	-8.1	-10.0	-14.3	-2.8
100%定伸应力,MPa	0.65	1.10	0.92	0.99	0.94	0.98	1.19	1.10	1.12	1.28	1.26	0.83
变化率,%	-4.4	-8.3	+3.4	+4.6	+5.6	+5.4	-1.6	+6.8	+4.7	+4.9	+1.6	+7.8
300%定伸应力,MPa	1.45	5.24	3.57	4.29	3.77	3.49	5.65	4.70	4.67	5.70	5.50	1.74
变化率,%	+8.2	-17.1	+3.5	-3.4	+6.8	+5.4	-15.3	-1.1	-4.1	-14.2	-13.7	+14.5

表 8 粘合结果(硫化条件 170℃×40min)

性能	试 样 编 号												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	N762
AELI	17.8	19.4	25.2	34.3	20.7	34.5	50.2	33.3	48.4	53.8	26.6	14.6	25.7
目测级别	S	S	S	S	S	C	B	S	C	B	S	S	C

胶料的内聚力被破坏(B)。

2.4 结果

BIIR 胶料使用 3 份 AMEO 同时添加等量氧化镁(试样 6)可获得高水平的性能:良好的耐疲劳性,老化后低的 100%定伸,优异的粘合强度。同时,我们也观察到它的焦烧安全性和老化后的 300%定伸应力很差。因此,含较少 AMEO 的试样是较折衷的。如果有足量的氧化镁,这种白色胶料与 NR 胎体胶料的粘合强度与炭黑胶料相当,但具有更高的抗疲劳性能(试样 5),而胶料老化后 100%和 300%定伸应力有所增高。

3 偶联剂的选择

3.1 偶联剂的选择对硫化、粘合和老化前物理性能的影响

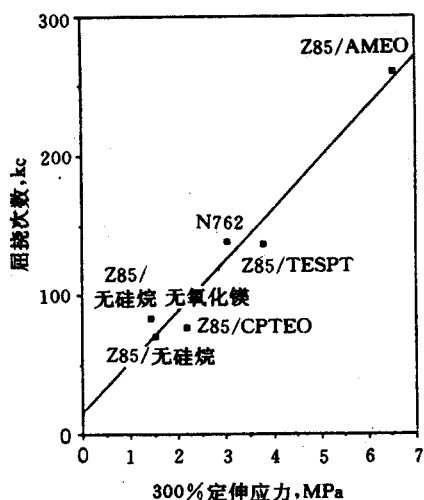
与 AMEO 相比, TESPT 和 CPTEO 都能延长胶料焦烧时间和把孟山都流变仪的 ΔM_L 降至一低水平。CPTEO 更为有效,其 ΔM 较高(表 4)。这些偶联剂主要作为硫化前的分散助剂。橡胶在硫化过程产生偶联,而不是在混炼期间发生偶联作用。然而 CPTEO 的偶联作用很差。 ΔM 和静态力学性能稍高于不含硅烷的胶料(表 4 中试样 14 和 15)。TESPT 的效果低于 AMEO,使用 3 份 TESPT 才相当于 1 份 AMEO(表 3 中试样 4),获得同样的 300%定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率。此外,填充白炭黑 Z85 的 BIIR 胶料添加 AMEO(1 份)和 TESPT(3 份)的物理机械性能接近于填充炭黑(N762)胶料(表 4 中试样 17)。它们都无助于粘合强度的改善(表 4)。

对填充白炭黑的试样来说,300%定伸应力越高、键合越强,老化前的抗疲劳性能越好^[1](附图)。因此,添加 AMEO 的胶料抗疲劳性能最好(表 9)。CPTEO 的抗疲劳性能最差。沉淀白炭黑 Z85 与 TESPT 偶联剂一起使用,结果与炭黑 N762 类似(见表 9 和附图)。前已证实 Z85 优于炭黑 N660^[1]。

表 9 硅烷对在 100%形变下胶料抗疲劳性能的影响¹⁾

项 目	试 样 编 号 ²⁾					
	12	13	14	15	16	17
老化前	260	140	80	70	80	140
老化后 ³⁾	4300	6600	>10000	4000	3500	4400

注:1)用孟山都 FTFT 试验机。2)采用表 2 配方,氧化镁 1.5;硅烷 3;加工油 Sunpar 2280。3)在 120℃的热空气中老化 3 周。



附图 300%定伸应力对老化前 100%应变下抗疲劳性能的影响

3.2 偶联剂对老化的影响

如果含氧化镁的白色配方不使用偶联剂,则硬度和 100%定伸应力都不会增高,但 300%定伸应力增高(表 6 中试样 15)。含 CPTEO 的胶料(表 6 中试样 14),其老化行为极相似,但扯断伸长率增大,裤形撕裂强度获得改善。这种硫化胶的老化很可能是导致主链改变的主要原因。

含 AMEO 和 TESPT 试样的老化导致硬度、100%和 300%定伸应力及拉伸强度下降(表 6 中试样 12 和 13)。两种偶联剂都显示出类似的温度灵敏性。含 AMEO 的胶料的扯断伸长率和裤形撕裂强度在老化后下降。

填充白炭黑的 BIIR 胶料老化后在

100%变形下的耐疲劳性能始终都获得了改善。不管是否含有 AMEO 硅烷,白色胶料在老化后的耐疲劳性能都与黑色胶料相似(表 10)。对含 TESPT 填充 Z85 的胶料来说,正如 Dattin 已观察到的^[3],耐疲劳性能优于填充炭黑的胶料。

最佳耐疲劳性是低的 100%定伸应力(低的交联水平)和高的 300%定伸应力(高的偶联水平)相结合的结果,似乎可用含

CPTED 胶料根据 100%定伸应力(0.8)和 300%定伸应力(2.5)获得。

3.3 偶联剂和老化对透气性的影响

与填充 N762 炭黑的胶料相比,填充白炭黑胶料老化前在 70℃的透气率高 30%(表 10)。然而老化后透气率下降。添加 AMEO 或 TESPT 偶联剂的白炭黑胶料,透气率与填充炭黑胶料的相当^[11]。

表 10. 偶联剂对老化前后胶料的氮气透气性的影响

性 能	试 样 编 号					
	12 Z85/ AMEO	13 Z85/ TESPT	14 Z85/ CPTEO	15 Z85/ 无硅烷	16 Z85/无硅烷 无氧化镁	17 N762/无硅烷 无氧化镁
NF46-037 透气系数,10 ¹⁷ m ² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹						
老化前	2.7	2.8	2.7	2.6	2.5	2.1
老化后*	1.8	1.9	2.1	1.6	2.1	1.8

注: * 在 120℃的热空气中老化 3 周。

3.4 结果

填充白炭黑的胶料没有最理想的偶联剂。对胶料老化前的物理性能和耐疲劳性能来说,AMEO 仍是最有效的;对焦烧安全性、粘合强度和耐老化性能来说,CPTEO 最好;TESPT 属中等,可提供最好的综合性能。

4 结论

本研究试图通过在气密层中使用沉淀白炭黑解决以前论文^[1]中提到的粘合、焦烧和老化问题。得到一些解决办法:

- 耐老化:使用 CPTEO 和氧化镁;
- 改善焦烧性能:使用 TESPT;
- 改善粘合性能:使用氧化镁。

尽管如此,并没有能解决上述所有问题

的万应灵方,白炭黑用户必须根据需要做出选择。

我们以前的一些结论得到了证实:

- 只要使用白炭黑,就必须调整配方;
- 适当调整配方后,含 Z85 白炭黑的气密层的耐疲劳性能优于含普通炭黑的气密层;
- 良好的偶联作用是解释耐疲劳性能的关键;
- 白色和炭黑硫化胶的老化方式不同。

参考文献(略)

译自德国“Kautschuk Gummi Kunststoffe”,
48[4],270—275(1995)