

新型丁基橡胶在胎侧胶中应用的进展

D. D. Flowers *et al.* 著 曹泽新译 涂学忠校

摘要 开发出一种胎侧用新型聚合物,它可提供抗臭氧侵蚀和耐屈挠疲劳的聚合物防护体系,由此免除了使用化学防护剂的需要。这种聚合物兼有卤化丁基橡胶和三元乙丙橡胶单一聚合物的特性,具有独特、然而还是通用的交联官能团。详细介绍了胎侧胶配方(包括填充剂/增塑剂并用和硫化剂组分)及其对胎侧使用性能的影响。此外,还提供了工厂混炼的研究结果和胎侧应用的性能评价结果。

过去,轮胎工业一直依靠化学防降解剂延长胎侧寿命。这些防护剂常与石蜡并用,以控制作为防护用的防降解剂喷霜。由于化学防护剂渗出速度的不同,这些防护剂都有一定的时效性。最有效的防降解剂是苯胺类,当它喷出表面起防护作用时,使胎侧表面变成红棕色。

延长胎侧寿命最好的方法是使用能与通用橡胶(天然橡胶/聚丁二烯橡胶)共硫化的一种聚合物体系。利用其它抗臭氧的聚合物,例如卤化丁基橡胶(HIIR)和三元乙丙橡胶(EPDM)体系取得了一些成功,但是在某些性能方面又常常受到限制^[1]。

最近推出了以控制异丁烯/对-甲基苯乙烯共聚物的溴化物为基础的一种新型聚合物^[2]。这种为胎侧用而开发的聚合物具有耐臭氧侵蚀和耐屈挠疲劳的防护作用,而不再需要使用化学防护剂。

对这种新型聚合物用于黑胎侧配方中的初步评估,揭示出其性能与抗臭氧性能和耐屈挠性能有关。早期的研究证实了这种新型丁基橡胶(IIR)与目前在轮胎其它部件中使用的通用橡胶(天然橡胶/聚丁二烯橡胶)的可共硫化性^[3]。

本文论述这种新型聚合物在胎侧中应用的进展情况,包括与配方变量有关的内容,因为它们影响着胎侧的重要使用性能。本文还对其加工性能和轮胎性能加以详细的评述。这种新型聚合物与通用橡胶适当并用,可得到能满足当前或未来轮胎性能要求的胎侧胶

料。

1 黑胎侧胶料中用的新型丁基橡胶

目前,胎侧的聚合物并用体系采用耐他和耐屈挠的HIIR和抗臭氧的EPDM并用。像这样的并用体系提供了一种聚合物保护体系,消除了使用化学防护剂的必要性。HIIR和EPDM并用的胎侧胶料目前已在生产中得到使用,且正在继续评价使用这种聚合物的各种胶料在一系列轿车轮胎胎侧中的应用效果。但是,由于要求延长胎侧的使用寿命,所以在抗疲劳裂口增长、抗氧化和耐磨耗等性能方面,仍需进行改进。

为了改善与这些性能有关的胎侧胶的使用性能,现已开发出一种新型IIR,它兼具HIIR和EPDM两者的聚合物特性^[3,4]。这种聚合物的主链是完全饱和的。它与通用橡胶并用时,可用普通硫化剂共硫化。这种经溴化的异丁烯和对-甲基苯乙烯(PMS)共聚而成的新型IIR与天然橡胶(NR)和聚丁二烯橡胶(BR)并用,可改善并用胶料的抗臭氧和抗疲劳裂口增长性能。

关于该新型IIR的溴化和聚合反应的详细论述,见单独发表的文献2和3。对本文来说,胎侧中用的溴化共聚物称作EMDX 90-10。

以设计试验和几个配方的优化研究的结果为基础,生产了含3.8%(mol)PMS(7.5%重量)和1.2%(mol)溴(2.0%重量)的一个优选“品级”(EMDX 90-10)^[2]。已确定这种

聚合物用于黑胎侧是最好的。这些早期的研究,是用 35 或 40 份 EMDX 90-10/35—50 份 BR/10—25 份 NR 并用体系,40 份高耐磨炉

黑(HAF N351)和硫黄/促进剂 DM/烷基苯酚二硫化物硫化体系生产的黑胎侧胶料。表 1 示出了典型的通用黑胎侧胶料与氯化丁基橡胶(CIIR)/EPDM/通用橡胶黑胎侧和 EMDX 90-10 胎侧配方性能对比。试验得出,聚合物配方具有诸如生热、硫化胶粘合强度、撕裂强度和皮克磨耗等均优异的关键综合性能。尽管在试验的聚合物并用胶料中没有使用有污染、会渗出的化学防护剂,但耐疲劳裂口增长和抗臭氧性能等于或优于对比的通用橡胶配方。

表 1 通用橡胶和 CIIR/NR/BR 及 EMDX 90-10 的非污染黑胎侧胶料配方与性能比较

配方与性能	1	2	3	4
EMDX 90-10	—	—	35	40
SMR 20	50	20	15	10
BR Budene 1207	50	35	50	50
CIIR 1066	—	35	—	—
EPDM Vistolon 7500	—	10	—	—
炭黑 N351	—	40	40	40
炭黑 N660	50	—	—	—
环烷烃油 641	12	12	12	12
酞酐增粘树脂 SP1077	5	5	—	—
烃树脂 Escorez 1102	—	—	5	5
石蜡 Sunolite 240	1	—	—	—
防老剂 Flecotol H	1	—	—	—
防老剂 Sontoflex 13	2.5	—	—	—
硬脂酸	1	1	1	1
硫黄	2	0.2	0.3	0.3
氧化锌	3	5	1	1
硫化剂 Vultac 5	—	0.5	0.8	0.8
促进剂 DM	—	1	0.8	0.8
促进剂 Sontocure NS	1	—	—	—
门尼焦烧(135℃) $t_{6, \text{min}}$	16.4	13.8	12.0	11.4
门尼粘度 $ML(1+4)100^\circ\text{C}$	48	43	42	43
流变仪试验数据(170℃,3°弧)				
$M_L, \text{dN} \cdot \text{m}$	13.0	12.4	11.3	11.2
$M_H, \text{dN} \cdot \text{m}$	69.9	43.2	46.7	46.4
$t_{2, \text{min}}$	2.5	2.6	2.7	2.8
$t_{90, \text{min}}$	6.8	12.4	13.1	12.7
硫化胶物理性能(170℃ $\times t_{90}$)				
300%定伸应力,MPa	5.4	3.8	4.6	4.9
拉伸强度,MPa	13.8	11.6	11.8	11.6
扯断伸长率,%	620	710	570	580
邵尔 A 型硬度,度	54	53	53	54
撕裂强度(B型裁刀,100℃)				
$\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	31.5	21.9	29.1	28.7
自粘性(100℃), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	32.9	18.7	20.4	21.1
动态臭氧老化至龟裂时间 (臭氧浓度 1×10^{-6} , 拉伸 25%,40℃),h	94	>576	>576	>576
弯环静态臭氧老化至龟裂时间 (臭氧浓度 1×10^{-6} ,40℃),h	120	>576	>576	>576
动态性能(MTS,<100Hz, 60℃,±5%应变) $\text{tg} \delta$	0.106	0.123	0.128	0.130
疲劳裂口增长(50℃), $\text{nm} \cdot \text{c}^{-1}$				
15%应变	12.3	14.9	11.6	12.0
30%应变	460	780	380	310
撕裂能, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$				
15%应变	655	2055	620	570
30%应变	1700	2136	2045	2000
皮克磨耗(ASTM D228 4.5kg 负荷,80r,1Hz),%	100	90	110	108

在本文讨论的实验室优化研究中,由于使用 30 份聚合物已能充分地分散,所以选择了 35 和 40 份 EMDX 90-10 的配方(见表 1)。在胎侧胶料中的试验弹性体必须充分地分散(具有大小适当的相),使之能全部获得良好的使用性能。在早期的工厂评价中,采用了 35 份 EMDX 90-10 黑胎侧胶料。但是,在以后的评价中,为保证在普通密炼机中能使聚合物有良好的分散,并获得胎侧所要求的使用性能,配方中需含有 40 份 EMDX 90-10。这些评价的结果将在后文进行讨论。

进行了本文描述的优化研究,可进一步改善像硫化胶粘合强度、撕裂强度和疲劳裂口增长这样一些性能;开发可提供良好的聚合物分散和炭黑分散/分布的混炼方法;研制黑胎侧工厂加工专用配方和可满足轮胎性能要求的配方。

2 胎侧的基本研究

使用如前所述早先研究开发的配方,并加以优化调整,以评价相容剂和增塑剂(环烷油)对胎侧性能的影响。表 2 包含关于添加相容剂 5 份和加工油 12 和 14 份的数据。结果表明,当添加 5 份相容剂/12 份油时,与早先的胶料相比,硫化胶粘合强度和撕裂强度性能均获得明显的改善。在这些配方的基础上加以小的调整,从而开发出能满足轮胎胎侧使用性能要求的专用黑胎侧配方。这些研究的结果列于表 3。因为担心这种试验弹性体

在工厂的密炼机混炼时能否充分地分散,所以选择了40份EMDX 90-10配方来评价几种不同的炭黑品种和填充量,见表3。在用40份并用体系确定胎侧性能数据库后,再访问35份试验聚合物并用体系,为每一种轮胎

(例如原配胎、高性能轿车和载重车子午线轮胎)胎侧胶料加工和性能的特殊要求,制定了各自的专用配方。建议以表3所列的配方为基础,为满足具体胎侧胶料的加工和轮胎性能的需要,仍须作一些小的调整。

表2 相容剂和操作油含量的影响

	1	2	3	4	5	6	GPK BSW
EMDX 90-2[ML(1+4)100℃]	35	35	40	40	40	35	—
BR1207	50	50	50	50	50	50	50
NR	15	15	10	10	10	15	50
炭黑 N351	40	40	40	40	40	40	—
环烧油 641	12	14	14	12	12	12	50
相容剂 Strucktol 40MS	5	5	5	5	—	—	12
硫黄	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	2.0
硫化剂 Vultac 5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	—
促进剂 DM	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	—
促进剂 NS	—	—	—	—	—	—	1.0
门尼粘度 ML(1+4)100℃	43	42	41	43	45	44	50
门尼焦烧(135℃) t_{5} ,min	11.2	11.4	11.7	11.3	11.5	11.4	16.5
流变仪试验数据(170℃,3°弧,30min)							
M_L ,dN·m	11.3	11.4	12.5	11.4	11.5	11.5	13.3
M_H ,dN·m	56.4	58.4	61.0	57.7	56.3	58.8	65.0
t_{42} ,min	2.2	2.3	2.3	2.5	2.3	2.5	2.5
t_{90} ,min	10.6	11.8	12.0	10.3	11.1	10.7	12.6
硫化胶物性性能(170℃× t_{90})							
拉伸强度,MPa	12.6	12.7	12.6	12.7	14.6	13.6	13.8
300%定伸应力,MPa	4.2	3.7	3.8	4.3	5.8	6.2	5.4
扯断伸长率,%	600	510	520	590	530	510	620
邵尔 A 型硬度,度	54	52	51	53	53	53	52
$tg\delta$ (60℃,100Hz,±5%)							
应变,170℃硫化至 t_{90+5}	0.128	0.133	0.131	0.129	0.127	0.130	0.100
撕裂强度(B型裁刀),kN·m ⁻¹							
室温	24.3	28.1	27.9	31.8	30.0	28.8	60.8
100℃	29.8	20.3	22.7	30.0	26.1	25.8	20.7
粘合强度							
自粘合,kN·m ⁻¹							
室温	34.5	30.6	31.0	34.4	28.7	27.9	35.1
100℃	23.1	15.4	14.9	23.3	19.1	18.6	31.8
	T	T	T	T	T	T	T
与 NR/SBR 胎体粘合							
室温	35.0+	31.6	32.4	35.0+	35.0+	35.0+	35.0+
	T	T	T	T	T	T	T
100℃	22.9	12.3	11.4	20.0	19.2	18.4	26.9
	T	T	T	T	T	T	T

注:不适用于通用橡胶对比配方(配方见表1)。配方,EMDX 90-2见表;BR和NR见表;炭黑见表;硬脂酸 1;Escorez 树脂 1102 4;氧化锌 1;硫化体系见表。T—撕裂(下同)。

表 3 炭黑品种和填充量的影响

	1	2	3	4	5	6	7
N326	50	—	—	—	—	—	—
N330	—	45	—	—	—	—	—
N339	—	—	40	—	—	—	—
N350	—	—	—	40	—	—	—
N650	—	—	—	—	50	55	—
N660	—	—	—	—	—	—	55
环烷油	3	7	3	12	12	12	12
门尼粘度 $ML(1+4)_{100}^{\circ}C$	64	62	65	44	50	52	48
门尼焦烧 ($135^{\circ}C$), min							
t_5	10.6	18.7	11.7	11.4	12.4	12.0	11.8
t_{10}	13.1	25.8	15.0	16.1	15.7	14.8	15.7
流变仪试验数据 ($170^{\circ}C, 3^{\circ}$ 弧, 60min)							
$M_L, dN \cdot m$	14.8	14.8	13.8	11.6	13.7	14.2	13.2
$M_H, dN \cdot m$	80.7	43.0	81.7	48.1	57.4	60.1	51.4
t_{s2}, min	2.8	4.8	2.7	4.1	4.0	3.6	3.8
t_{90}, min	13.6	9.1	73.1	10.5	19.9	20.8	14.0
硫化胶物理性能 ($170^{\circ}C \times t_{90}$)							
300% 定伸应力, MPa	8.5	6.0	8.8	4.5	7.6	8.4	4.8
拉伸强度, MPa	13.5	12.1	14.0	11.7	11.1	11.9	11.1
扯断伸长率, %	480	470	490	610	500	480	600
邵尔 A 型硬度, 度	65	53	65	51	60	62	51
撕裂强度 (B 型裁刀), $kN \cdot m^{-1}$							
室温	38.2	38.7	37.6	31.1	21.4	24.8	30.6
$100^{\circ}C$	20.4	30.1	29.1	28.2	11.4	14.7	27.1
动态臭氧龟裂 (臭氧浓度 1×10^{-6} , 拉伸 20%, $40^{\circ}C$), h	400+	400+	400+	400+	400+	400+	400+
户外德墨西亚屈挠龟裂, h	300+	300+	300+	300+	300+	300+	300+
动态性能 (10Hz, $60^{\circ}C$, MTS, $\pm 5\%$ 应变) $tg \delta$	0.111	0.113	0.114	0.129	0.127	0.132	0.130
粘合性能 ($t_{90}, 160^{\circ}C$), $kN \cdot m^{-1}$							
自粘合							
室温	24.6	27.5	25.1	34.4	31.7	34.2	35.0
$100^{\circ}C$	15.1	14.0	15.0	23.0	21.4	21.7	24.7
T	T	T	T	T	T	T	T
与 NR/SBR 胎体粘合							
室温	25.2	33.1	26.1	33.8	30.6	31.2	31.6
$100^{\circ}C$	11.9	12.4	12.1	23.0	20.1	22.3	21.2
T	T	T	T	T	T	T	T

配方: EMDX 90-10 40; BR1207 50; NR 10; Flexon 641 12; Struktol 40MS 5; Escorez1102 5; 氧化锌 1; 硬脂酸 1; 促进剂 DM 0.8; 硫化剂 Vultac 5 0.8; 硫黄 0.5。

随着对非生产的胎侧胶(母炼胶)配方调整研究的完成,对硫化剂组分的开发进行了研究,以达到黑胎侧在加工和最终硫化时的硫化要求。对开发可满足焦烧安全和硫化速率两者的特殊硫化性能要求的硫化体系,给予了特别的注意。

3 硫化研究

开发出最佳的聚合物并用比例和硫化体

系后,把它们用在轿车轮胎黑胎侧进行了工厂评价。评价的详细情况将在下文叙述。但是,这些评价的一个重要结果表明,显然需要改善焦烧安全性和提高硫化速率。改善胶料硫化特征所做的工作也将在下文讨论。

调整硫化研究的第 1 项包括对几种可能的不同迟延剂/促进剂体系的评价。在硫黄/促进剂 DM/烷基苯酚二硫化物体系中,这些迟延剂/促进剂是附加的配合剂。为了在维持

或改善焦烧安全的同时提高硫化速率,对不同延迟剂/促进剂并用体系进行了评价。采用苯酚二硫化物体系试验聚合物并用体系与标准的通用橡胶侧胶料相比,硫化速率一般稍慢,而且略有焦烧倾向。

第 2 项研究包括对一种新型硫化剂,即一种巯基-噻二唑(硫杂二唑)的衍生物的评价,用以改善胎侧胶料的硫化特性。

各种延迟剂/促进剂并用的硫化研究评价结果列于表 4,5 中。表 4 包含来自早先使用的 DOTG, DPG 或硬脂酸锌、硬脂酸镁作为附加的促进剂和下面配方表列出的延迟剂并用的数据。这种配方的目的是缩短 t_{90} (至 90% 最大转矩的时间) 并延长焦烧时间, 而又不损害其它性能。表 4 中的胶料 1 为基本配方。研究的胶料焦烧时间应等于或长于对比胶料 1, 而 t_{90} 值不应长于 20min。通过几家工厂的加工评价确定了这些指标。这些胶料都不甚令人满意。表 5 说明在试图控制硫化动力学情况下的另一途径。这个硫化组分采用了 DPG 和羟基碳酸铝镁延迟剂。表 5 的胶料 1 是基本配方(对比胶料)。此外, 结果与表 4 相似。

汇总表 4 和 5 列出的结果, 为了改善胶料的硫化特性, 进行了筛选研究表明:

(1) 与延迟剂一起使用的普通促进剂, 在提高焦烧安全方面效果很小, 而硫化时间较长。

(2) DPG 与碳酸铝镁并用, 缩短了焦烧时间而对硫化速率几乎没有影响。

(3) 对各组分的进一步分析(详细情况不属本文研究范围)表明, 虽然胶料具有优异的使用性能, 但改进的硫化体系不能控制试验聚合物的硫化动力学和硫化剂的溶解度。

前面叙述的组分将能充分满足一些黑胎侧胶料加工和性能要求。但是, 对胎侧胶料的主要要求是具有较快的硫化速率, 同时保持所有其它特性, 特别是门尼焦烧。

为满足硫化响应有较好的多方面适应性的要求, 开发了一种新的硫化剂, 它有效地利

用了侧面的溴化苯基试验聚合物提供的独特交联官能团^[3]。有关这种新型硫化剂的硫化活性和性能的更详细资料, 在另一论文中进行了讨论^[6]。

用这种新型硫化剂在胎侧胶中进行了优化研究, 研究结果列于表 6。在这些硫化体系中, 用新的硫化剂代替烷基苯酚二硫化物。还为获得硫黄和促进剂 DM 的最佳用量作了研究。研究表明, 促进剂与新型硫化剂的最佳配合与用量比(见表 3—5)是 DPG 与高量硫黄和促进剂 DM。研究结果与表 3 类似的配方一起列于表 6。胎侧胶料中使用的这些新硫化剂与烷基苯酚二硫化物比较, 改善了焦烧安全性和加快了硫化速率, 提高了硫化胶粘合强度和拉伸强度。对与表 6 中类似的胶料已在轿车轮胎厂的试生产中成功地进行了评价。

4 工厂加工

对表 3 和表 6 列出的配方在工厂的黑胎侧胶料试生产中进行了评价。在大多数情况下, 实验室与工厂加工之间的胶料性能是相当吻合的。由于工厂加工的混炼时间稍短些, 胶料热历程与实验室条件不同, 焦烧时间可能出现差异。工厂混炼在普通密炼机中(双凸棱转子 11"/2 和 4 凸棱转子 F620s 和 F270s)进行。在普通的两段混炼中, 推荐加炭黑时间延长 30s, 可让橡胶升温、捣炼和炭黑充分混合。母炼胶的排胶温度为 145℃—180℃。因为与 HIR 相比, 试验橡胶具有更优异的热稳定性, 所以不必担心在 160℃或 160℃以上的温度下会产生脱卤化氢问题。最终排胶温度应在 100℃或 100℃以下, 这与其它 IIR 相同。该橡胶或该橡胶胶料表面将随之冷却, 因此, 转子和下压砣温度将较密炼室壁温度高约 5℃。

采用 Y-型混炼程序进行了工厂混炼研究。这种混炼程序已成功地用于控制橡胶相的形态和炭黑的分散。

透射电子显微镜图像(如需要可向作者

表 4 硫化体系评价

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	0.25	0.25	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
氧化锌	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫化剂 Vultac 5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
促进剂 DM	0.75	—	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75	—	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
促进剂 DPG	—	—	—	—	—	0.20	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.20
促进剂 DOTG	—	—	—	—	—	0.10	0.20	0.25	0.25	0.20	—	—	—	—	0.25	0.25	0.25	0.20	0.20	0.10
氧化镁 Maglite K	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
防焦剂 Santogard PVI	—	—	—	—	—	—	0.10	0.10	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
促进剂 Santocure	—	0.75	1.25	0.75	—	—	—	—	0.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬脂酸锌	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—
硬脂酸镍	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
苯甲酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
邻苯二甲酸酐	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	1.0	1.0
迟延剂 SAX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
油酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化镁分散体	—	—	—	0.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
门尼焦烧(121°C), min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	2.5	—	—	—	—	—
t ₅	25.1	19.6	18.2	19.8	19.8	12.4	14.2	16.1	14.2	15.9	21.1	27.8	17.5	18.4	16.5	44+	11.0	44+	44+	44+
t ₁₀	30.6	24.5	23.0	25.8	24.2	15.3	17.2	19.6	18.0	20.4	25.4	33.9	21.4	22.8	20.4	—	13.3	—	—	—
流变仪试验数据(3°弧, 150°C, 30min)																				
M _n , dN · m	12.3	13.2	13.2	12.6	12.2	13.4	13.2	13.2	14.0	13.3	12.7	12.0	12.7	12.0	12.6	13.0	13.7	13.4	14.0	14.2
M _w , dN · m	43.5	35.1	40.1	33.2	43.8	34.0	37.4	37.2	32.8	33.0	40.0	37.0	41.0	39.2	40.2	33.0	43.5	34.9	32.8	34.7
t ₂ , min	8.2	6.3	6.0	6.8	6.5	4.6	5.1	5.7	5.3	5.4	6.6	7.6	6.2	6.1	5.2	8.1	3.8	7.4	8.7	7.5
t ₂₅ , min	13.9	10.3	11.0	10.9	11.4	7.6	9.0	9.9	8.9	8.6	10.4	11.9	10.7	10.6	9.3	11.9	6.8	11.1	12.3	11.4
t ₅₀ , min	26.0	25.3	25.5	24.0	23.4	23.6	25.6	26.4	26.0	24.4	23.3	25.0	24.0	24.1	24.9	25.9	18.3	25.7	26.3	25.7

基本配方: EMDX 90-10 50:BR 10; NR 10; N660 55; 增塑剂 Flexon641 12; 相容剂 Structrol40MS 5; 加工油 Escorez1102 5.

表5 DPG/羟基碳酸铅镍对硫化的影响

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EMDX 90-10	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BR1207	50	50	50	50	50	50	50	50	50
SMR20	10	10	10	10	10	10	10	10	10
炭黑 N660	55	55	55	55	55	55	55	55	55
增塑剂 641	12	12	12	12	12	12	12	12	12
相容剂 Strucktol 40MS	5	5	5	5	5	5	5	5	5
加工油 Escorez 1102	5	5	5	5	5	5	5	5	5
氧化锌	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
硬脂酸	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫黄	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	0.75	1.00	1.25	0.50
Vultac 5	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
促进剂 MBTS	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
促进剂 DPG	—	0.10	—	0.15	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15
促进剂 DHT4A2	—	0.75	—	0.75	—	0.75	0.75	0.75	0.75
门尼焦烧(121℃), min									
t_5	20.6	21.8	27.7	17.9	16.5	19.0	19.2	17.3	16.0
t_{10}	31.9	27.1	34.1	25.5	22.2	26.7	27.9	24.2	22.0
流变仪试验数据(150℃, 60min, 3°弧)									
$M_H, dN \cdot m$	48.5	41.8	55.4	45.9	47.4	39.9	40.9	44.4	38.3
$M_L, dN \cdot m$	15.0	13.1	13.9	12.8	12.6	12.7	12.6	12.7	13.6
t_{2}, min	7.2	4.7	6.9	4.3	4.8	5.1	4.7	4.7	4.9
t_{25}, min	12.9	9.4	12.6	8.9	10.4	9.8	9.5	9.3	9.4
t_{90}, min	25.9	25.1	24.9	24.3	24.7	25.3	25.5	24.6	25.4
硫化胶物性性能(150℃ × t_{90})									
拉伸强度, MPa	12.1	11.8	13.0	11.1	12.2	12.0	12.0	12.3	11.5
300%定伸应力, MPa	4.8	4.1	6.0	4.8	4.4	3.1	3.9	4.0	3.0
扯断伸长率, %	610	770	590	540	660	820	690	720	830
邵尔 A 型硬度, 度	51	51	55	51	51	48	48	50	47

索取)证明了该混炼程序对橡胶相形态和炭黑分布的影响。对工厂两段混炼与工厂 Y-型混炼程序的效果进行了比较。采用 Y-型混炼法具有明显的良好结果, 炭黑分散很均匀。两段混炼程序的橡胶相形态和炭黑分布与 Y-型混炼程序相比较, Y-型混炼的优点明显。Y-型混炼程序橡胶相的形态比两段混炼程序的要好得多(EMDX 90-10 相越小, 分散越好)。在比较炭黑分布时, 采用 Y-型混炼程序有较多的炭黑残留在试验橡胶中。相形态和较好的(平衡的)炭黑分布这两个特征是影响胎侧性能的最终结果。

试验橡胶黑胎侧胶料用热喂料和冷喂料挤出机进行了评价。尽管这两种胶料挤出效果都令人满意(因为硫化活性高), 但是, 这种橡胶胶料更适于用冷喂料挤出加工。在销钉式冷喂料挤出机加工中, 尽量减少空气混入很重要。在喂料斗喂入的胶料应填满“咽道”,

以减少包裹的空气。螺杆速度应比挤出通用胶料使用的速度低。螺杆温度应比机筒温度低 5℃。挤出机头内部的典型挤出物温度在 104℃—120℃。为保持胶料的粘性, 挤出物足够的冷却是重要的。挤出物表面温度应为 38℃, 或挤出物从机头出来后的冷却长度至少约需 30m。一般来说, 挤出的黑胎侧胶料有良好的生胶强度和成型粘着性。如果加工条件指明需要增大胶料的粘性, 可在胶料混炼结束前加入(1—2份)酚醛增粘树脂。这类树脂在制备母炼胶时是不能加入的, 因为它是试验聚合物的硫化剂。在这些胶料压延时, 获得了优异的结果(表 3 中的胶料 4 和 5)。压延胶料已成功地用于胎侧薄胶片和覆盖胶, 证明它们具有优异的共硫化/相容性能。

5 轮胎性能

如上所述, 不同配方的 EMDX 90-10 黑

表 6 用硫基噻二唑衍生物代替烷基苯酚二硫化物的影响

	1	2	3	4	5	6	7	8
环烷油 641	3	3	3	12	12	12	12	12
炭黑 N326	50	—	—	—	—	—	—	—
炭黑 N330	—	45	—	—	—	—	—	—
炭黑 N339	—	—	40	—	—	—	—	—
炭黑 N351	—	—	—	45	—	—	—	—
炭黑 N650	—	—	—	—	50	55	—	—
炭黑 N660	—	—	—	—	—	—	55	55
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5
促进剂 DM	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.8
促进剂 OCD-139HS	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—
促进剂 DPG	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—
硫化剂 Vultac 5	—	—	—	—	—	—	—	0.8
门尼粘度 $ML(1+4)_{100}^{\circ}C$	65	63	63	48	52	53	49	47
门尼焦烧(135°C)								
t_5, min	12.1	20.7	13.1	15.7	14.9	16.9	20.6	11.2
t_{10}, min	16.9	26.1	16.7	20.0	19.7	21.7	24.3	14.6
流变仪试验数据(160°C, 3°弧, 60min)								
$M_L, dN \cdot m$	14.8	15.0	13.9	14.0	11.7	12.1	11.2	10.7
$M_H, dN \cdot m$	80.1	84.8	78.9	47.6	74.9	75.3	73.4	44.8
t_{a2}	2.6	2.7	2.7	3.0	3.7	3.7	3.7	4.2
t_{90}	14.4	15.6	14.1	14.5	16.5	19.1	15.0	19.1
硫化胶物理性能($t_{90} \times 160^{\circ}C$)								
300%定伸应力, MPa	7.5	7.6	6.8	4.6	8.0	8.3	6.0	4.9
拉伸强度, MPa	16.0	16.2	16.6	11.8	12.7	12.6	11.6	11.4
扯断伸长率, %	580	620	620	590	570	530	570	590
邵尔 A 型硬度, 度	64	63	64	50	61	62	52	51
撕裂强度(B型裁刀), $kN \cdot m^{-1}$								
室温	37.9	38.1	39.1	24.4	23.8	24.1	24.6	28.0
100°C	25.8	30.7	35.2	20.9	18.1	19.2	21.8	20.4
德墨西亚屈挠龟裂, h	300+	300+	300+	300+	300+	300+	300+	300+
硫化胶粘合强度($t_{90} + 5min, 160^{\circ}C$), $kN \cdot m^{-1}$								
自粘合								
室温	30.6	31.1	30.4	35.0	33.6	35.0	35.0	33.7
100°C	17.8	15.1	17.1	17.9	15.4	15.0	25.7	23.1
T	T	T	T	T	T	T	T	T
与NR/SBR胎体粘合								
室温	30.1	29.7	30.0	35.0	34.7	33.9	34.2	30.7
100°C	15.3	15.0	14.8	24.1	16.1	15.7	24.8	19.0
T	T	T	T	T	T	T	T	T

注:基本配方,EMDX90-10 40;BR 1207 50;NR 10;Structol40MS 5;Escorez1102 5;氧化锌 2;硬脂酸 1.

胎侧胶料已用于制造轮胎,并进行了评价。用几种不同类型的轮胎(原配轮胎、替换轮胎、高性能轮胎等)和不同结构的轮胎进行了工厂加工性能和轮胎性能评价。由于评价的复杂性和工作量,整个详细情况不属本文讨论的范围。

在当前,美国和欧洲约进行了 13 批轿车和载重子午线轮胎试生产,每批生产的轮胎都进行了广泛的室内外里程试验。由于这些评价/试验结果的独占性,所以不能在本文发表这些轮胎的实际测试数据。但是,可以与对

比轮胎进行一般性比较,并对几种轮胎试验的结果作了总的评论。

下面是这些轮胎评价结果的概要。

(1)DOT 测试结果与对比轮胎相当。

(2)滚动阻力测试结果表明,比普通对比轮胎低 10%。

(3)初期的室内机床臭氧试验显示出扭转/屈挠龟裂状态。最新的变化是改用 40 份新型共聚物,优化混炼工艺,使聚合物获得较好的分散和改善炭黑分布,从而已使上述问题得到很好的解决。正在进行的轮胎试验证

实了最近这些结果。

(4)主要是高性能轮胎的高速(速度逐步升至 $225\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)耐久性试验表明,与对比轮胎相比,一步达到全速的性能也获得了改善。

(5)抗路边牙子擦伤性能(耐擦性和外观——无“刮”痕)明显优于三并胶,与对比轮胎相当。

(6)初始割口增长结果表明,割口长度比通用橡胶胎侧的对比轮胎约提高7%,但大大优于大多数三并胶和二并胶,平均提高约15%以上。

(7)进行了几次轿车轮胎和一次载重子午线轮胎车队试验。轿车队的试验结果很好,轮胎在高臭氧水平环境中行驶了一年,累计里程达8万km,胎侧无龟裂。子午线载重轮胎车队累计里程达32万km,胎面至少翻新一次,胎侧亦无龟裂。试验还在所在地区继续进行。

这些车队评价的一个极重要结果是,试验轮胎始终保持其黑色,而使用化学防护剂的通用橡胶胎侧,因被污染变成了红棕色。

随着应用技术的不断进步,将继续对这种新型聚合物进行工厂评价。

使用这种新型聚合物的轮胎商业化预计很快就会到来。

6 结论

本文讨论了在黑胎侧配方中使用新型溴化共聚物的性能特征。这种新型聚合物兼有HIIR和EPDM的特性。它不必使用具有挥发性和污染性的化学防护剂,而又不明显损害胎侧的使用性能。胎侧配方中的聚合物防护剂,使得轮胎在整个使用寿命期间胶料不污染、不变色。工厂加工和对轮胎的实际测试都证明可与相应通用橡胶对比轮胎媲美。

混炼方法极大地影响聚合物的形态和炭黑的分布。充分分散的共聚物相与平衡炭黑分布一道提供诸如耐臭氧、耐磨耗和抗割口增长等最佳性能。与用化学防护剂的通用橡胶黑胎侧相比,耐动态和静态臭氧性能大幅度地改善。用40份EMDX90-10就可以满足或超过胎侧使用性能要求(对照通用橡胶配方)。

参考文献(略)

译自“Rubber world”209(6),

32—38(1994)