

技术讲座

充气轮胎配方设计

第2讲 轮胎并用胶的结构与性能

薛虎军*

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

本文首先介绍橡胶并用方面的一些基础理论,然后讨论轮胎用各种橡胶并用体系。通过剖析一些典型例子,力图阐明各种并用体系的特点、配合要求以及为提高性能所应采取的措施。

1 橡胶并用的理论基础

橡胶并用是指将一种橡胶与另一种橡胶或其它聚合物通过掺合、动态部分硫化和动态全硫化以及化学混合等方式进行共混,以实现橡胶改性目的。本文主要介绍橡胶与橡胶通过机械掺合而进行的并用。

1.1 相容性

高聚物相容性的概念与低分子化合物不同。低分子化合物的相容性是指达到分子水平的混合,但是要求高聚物达到分子或链段水平的混合是很困难的。高聚物相容性并非指可达到分子水平混合的均一相,而是有两方面的意义:一是指可以混合均匀的程度及分散颗粒的大小,分散得愈细、愈均匀,相容性愈好;二是指相容高聚物分子间作用力和亲和力的大小,分子间作用力愈大,愈易分散均匀,相容性愈好。由此可见,高聚物的相容性只是一个相对的概念,不像低分子化合物,在相容与不相容之间有一个明显的界限。

1.1.1 热力学相容

并用体系的相容性可用热力学参数的变化来描述,其中并用胶相容的平衡态和相分离等条件,均取决于共混体系混合自由能

(ΔG)的变化。在恒温条件下,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

式中 ΔH ——混合热焓的变化;

ΔS ——混合熵的变化;

T ——混合温度。

当共混体系 $\Delta G < 0$ 时,则有自动混合的能力,称为热力学相容。

1.1.2 δ 值与相容性的关系

橡胶并用时热焓的变化,与其它任何液体一样是一个统计过程,若混合前后并不发生体积变化和热量的释放,则热焓变化可由下式表示:

$$\Delta H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2)$$

式中 δ_1, δ_2 ——两种聚合物的溶解度参数,

$$\delta_1 = (\Delta E_1 / V_1)^{1/2}, \delta_2 = (\Delta E_2 / V_2)^{1/2}$$

V ——共混物总体积;

V_1, V_2 ——两种聚合物的体积;

$\Delta E_1, \Delta E_2$ ——两种聚合物的内聚能;

ϕ_1, ϕ_2 ——两种聚合物的体积分数。

由式(2)可知,当 $\delta_1 = \delta_2$ 时, $\Delta H = 0$, 这表明两种橡胶共混时,相容过程无热效应变化,共混体系可自动相容;若 δ_1 与 δ_2 相差大, $\Delta H > 0$ 时,相容时吸热,则共混体系不易自动相容。因此,根据 δ 值,可以直接判断两种聚合物的相容性。一些常用橡胶的 δ 值见表1。

1.1.3 工艺相容性

在现有的高聚物当中,绝大多数共混物

* 现已调杜邦中国集团有限公司工作。

表 1 各种橡胶的溶解度参数

橡胶	$\delta, (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$
二甲基硅橡胶	30.4
丁基橡胶	32.9
乙丙橡胶	32.9—33.4
天然橡胶	32.9—33.8
异戊橡胶	33.4—33.8
顺丁橡胶	33.8—34.6
聚异丁烯橡胶	33.4—33.8
丁吡橡胶	34.6
丁苯橡胶	
苯乙烯含量 15%	35.4
25%	35.6
40%	35.9
丁腈橡胶	
丙烯腈含量 15%	36.3
28%	39.1
30%	40.2
39%	43.0
氯磺化聚乙烯-20	37.1
聚硫橡胶	37.5—39.2
氯丁橡胶	38.4

都达不到式(1)所示的热力学相容条件,更何况式(1)只是必要条件,并用胶的相容性除了溶解度参数外,还受门尼粘度、分子量、空间结构和结晶度等因素影响。但在生产中却可获得高度稳定并具有使用价值的并用体系,其理论依据归纳起来有以下 4 点。

第 1,橡胶的粘度特别大。当用机械方法将两种聚合物共混后,虽然并用体系是热力学不相容的,但是由于粘度大,分子链段移动困难。这一过程实际上进行得很缓慢,以致在很长时间内也难以形成两个宏观相,只是由于柔性分子在极小区域内的高度活性,使不相容的并用体系在微观区域内分成两个相,构成微观多相形态。

第 2,由于并用聚合物大分子的相互扩散,而使分子链段位移形成界面过渡层,因而也增加了并用体系的稳定性。

第 3,炼胶过程中高机械剪切作用使大分子链被切断,产生极为活泼的大分子自由基。这些自由基虽然极易与氧结合,但免不了有一部分互相结合生成新的共聚物,如生成

接枝或嵌段共聚物。这种共聚物的溶解度参数介于原来的两种聚合物之间,从而起到了相容剂的作用。

第 4,在实际的弹性体并用体系中,一般都含有补强剂和硫化剂,并经混炼、硫化等工艺过程。由于有填料的存在,混炼时可使并用体系的相结构趋于细小,容易形成微观多相结构,硫化时,若能在不同胶相间产生界面交联,又可使微观多相形态得以固定下来。因此,并用胶的共交联可使化学成分上的热力学不相容性转变为机械性能上的相容性。

1.2 相态结构

两种橡胶并用时,若 $\Delta G < 0$,则聚合物可按任意比例混合而不产生相分离。此种共混物的组成及性质处于热力学稳态,其相态为均相结构,但这种结构的并用胶实际上很少存在。

从热力学判断,对大多数并用体系, $\Delta G > 0$,在热力学上处于非稳态,其相态为非均相结构;在高倍电镜下观察也可得到同样的结论。有些聚合物在并用后用肉眼可看到相分离,这种相态称为宏观非均相结构。大多数聚合物共混后,由于分子量大,粘度高,分子链运动困难,扩散速度慢,只能在微区内产生相分离,这种相态称为微观非均相结构。图 1 示出并用胶的各种典型相态结构。

1.2.1 影响相态结构的因素

弹性体共混物的并用比、门尼粘度和内聚能(ΔE)等是影响相态结构的主要因素。

(1)并用比。两组分的门尼粘度相近、含量相差较大时,并用胶多为“海-岛”结构,含量高者一般呈连续相,低者为分散相;若含量相差较小,则两组分都有可能形成连续相,即成为“海-海”结构。据此,在橡胶并用时,改变并用比有可能发生相态转变(见表 2)。

计算表明,在并用胶中,组分含量大于 74%(体积)时,可形成连续相;小于 26%时,则易形成分散相;26%—74%时,相态结构需考虑并用组分的门尼粘度和内聚能等因素才

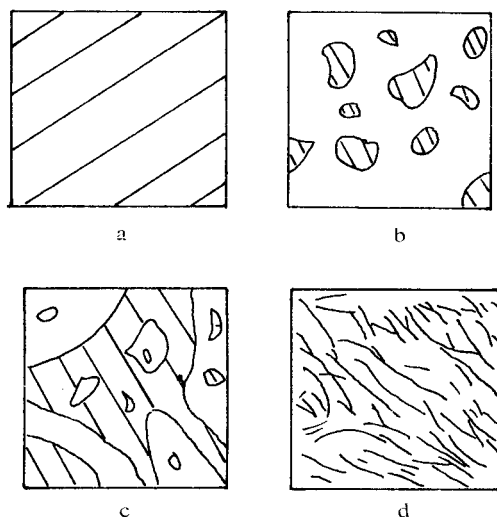


图1 并用聚合物典型相态分类示意图

a—均相体系;b—“海-岛”两相分散;c—“海-岛”分散相分散;d—互串“海-海”结构

表2 并用比对并用胶相态结构的影响

并用体系	并用比(质量份)		
	25/75	50/50	75/25
SBR/NR	0.3/C	5.0/C	C/0.7
SBR/IR	1.3/C	2.0/C	C/2.0
BR/IR	0.2/C	0.3/C	C/0.7
SBR/BR	近似互容	近似互容	近似互容
SBR/E-BR	近似互容	近似互容	近似互容
NBR-1/IR	30.0/C	25.0/C	C/20.0
NBR-1/SBR	6.0/C	—	C/4.0
NBR-2/SBR	0.6/C	1.5I	C/0.8
CR/NR	2.5/C	4.0/C	3.0/C
CR/BR	0.3/C	—	C/1.0
EPDM/NR	3.0/C	—	C/0.8

注:表中E-BR为含35份高芳烃油的乳液聚合顺丁橡胶;NBR-1为高丙烯腈含量的丁腈橡胶;NBR-2为中丙烯腈含量的丁腈橡胶;C—连续相;I—互锁网络。数字表示分散相中橡胶的平均粒径(μm)。

能确定。

(2)门尼粘度。在并用胶中,门尼粘度大者,易形成分散相;反之,易形成连续相,即遵循“软包硬”的法则。值得注意的是,并用组分的门尼粘度会随加工温度的变化而明显变化,这点对橡塑并用体系尤为重要。因树脂的门尼粘度对温度的敏感性大于橡胶,升温时树脂的门尼粘度会急速下降,而橡胶则下降

缓慢(图2)。图2中曲线交点为等粘点,相对应的温度称为等粘温度 T' 。在橡塑并用时,共混温度往往高于 T' ,使塑料的门尼粘度小于橡胶,此时塑料常为连续相。但橡塑并用比一般都远大于1,故实际上橡胶相为连续相,塑料为分散相。

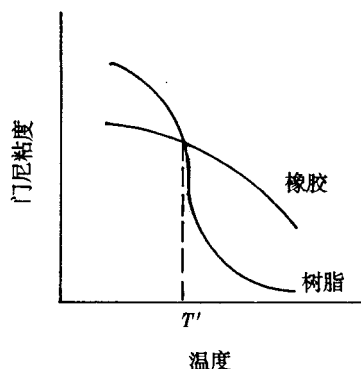


图2 橡塑并用体系的门尼粘度与温度的关系

(3)内聚能 ΔE 。并用胶中橡胶组分 ΔE 的大小表示其极性的强弱。实验表明,在并用体系中, ΔE 大者,极性较强,易形成分散相;反之,则易形成连续相。例如,CR/NR并用体系,CR的 ΔE 远大于NR,即使并用比为75/25时,CR仍为分散相。

(4)加工工艺。并用胶的结构除了受并用体系本身的热力学因素影响外,加工工艺也有重要的影响。

混炼过程中,随着混炼时间的延长,开始时分散相粒径会迅速减小,但减小到一定值后,达到平衡状态,不再变小。并用体系的成品加工温度对其性能也有很大影响。从分散的动力学平衡过程来看,由于高温下热运动加剧,就可能出现已分散的粒子重新聚结的现象,这点对橡塑并用体系特别重要,而对橡胶并用体系,高温又会增加相容性。

不同的混炼工艺对分散相的大小也有很大影响。通常混炼时均采用一次直接共混法,但若采取两阶共混的方法即首先配制成两相

都是连续的“海-海”结构母胶,然后稀释至预定的比例,则可获得比较细小的分散相。

综上所述,并用胶平衡时可能存在3种情况:

A. 热力学上是相容的,但由于混炼不足而呈非均相结构;

B. 热力学上是不相容,但由于强烈的机械力作用而获得稳定的体系;

C. 共混或硫化温度高于最低临界相容温度,使常温下不相容的体系变得相容。

1.2.2 相态结构与力学性能

对均相并用胶,曾认为其力学性能(如拉伸强度、硬度、回弹性及 T_g 等)最佳。但实践证明,它只是各组分物性的平均加和值,一般不赋予并用胶特殊的力学性能,但对其它物性及工艺性能都产生良好的效果。

对于非均相并用胶,相态结构对并用胶的力学性能有不同影响;连续相对弹性模量、回弹性及强度有较大影响,而分散相则对抗冲击性、滞后损失、气密性、传热性、渗透性和光电性有较大影响;形成“海-海”结构的并用胶性能往往较差,该类结构的橡塑共混物,既不具备树脂的刚性,又缺少橡胶的高弹性,呈现一种皮革状态。

1.2.3 相界面

在非均相并用胶中,两相连接处所形成的过渡层称为相界面。它是由两种聚合物的分子链段相互扩散所构成的,两者相互扩散的能力愈大,形成的相界面层愈厚。而扩散能力取决于两种聚合物的相容性,相容性愈好,大分子链段相互扩散的能力亦愈大,所形成的相界面层亦愈厚。

聚合物分子链段的扩散能力取决于相界面张力 γ , γ 值愈小,大分子链段的扩散能力则愈大。按相界面热力学

$$\gamma = \frac{\Omega}{2} \int [\phi_1 \phi_2 + \frac{t^2}{6} (\frac{d\phi_1}{dx})^2] dx \quad (3)$$

式中 Ω ——相界面的相互作用参数, $\Omega = 2(\delta_1 - \delta_2)^2$;

ϕ_1, ϕ_2 ——分别为两种聚合物在相界面中的体积分数;

t ——Debye 相互作用距离;

x ——相界面厚度。

式(3)表明,两种聚合物的 δ 相差愈大, γ 值愈大,这时大分子链段的相互扩散能力降低,所形成的相界面愈薄;反之,则相互扩散得愈好,形成的相界面层愈厚。

另外,提高共混温度可以降低 γ 值,增大相界面层厚度。如将CR/NBR共混体系于100℃下热处理20和60min,相界面层厚度分别为0.1和0.18 μm 。

2 并用胶的共硫化

并用胶的共硫化一是指并用胶中的各组分之间能同步硫化,二是各胶相界面处能产生共交联。并用胶共硫化能产生最佳的硫化效果并能获得最佳物性。对于热力学不相容的并用体系,并用胶之间能否获得共硫化是决定并用胶性能的关键。相反,即使并用胶的胶相结构非常理想,若未共硫化,并用胶的物理机械性能肯定也是不好的。然而,在实际生产中,要实现共硫化,也非易事。

2.1 影响共硫化的因素

2.1.1 组分硫化活性的影响

并用胶各组分的硫化,首先是硫化剂溶解于各组分,之后才能发生硫化反应。对微观多相结构的共混物,显然各相中交联剂的浓度对该相橡胶的交联动力学和最终交联程度有重要的影响。由于配合剂在各橡胶相中的溶解度和亲和性不同,它们在并用胶中的分布可以是极不均匀的。不溶性配合剂的分布与填料的分布规律相同,可溶性配合剂的分布与增塑剂的分布规律相同,即与它们在不同相中的溶解度及其比值有关。一般促进剂均为极性物质,易溶于极性橡胶和不饱和度高的橡胶(双键易极化)。表3列出了常用硫化剂、促进剂在各种橡胶中的溶解度。

由于硫化剂在并用胶各组分中的溶解度

表 3 153 ℃下硫化剂、促进剂在各种
橡胶中的溶解度 % (质量)

胶种	硫黄	DM	DOTG	TMTD
NR(1 号烟片胶)	15.3	11.8	11.8	12
SBR1502	18	17	22	>25
BR	19.6	10.8	10	>23
EPDM	12.2	6.4	5.3	3.8
CR(WRT 型)	>25	>25	>25	>25
IR	9.7	5.0	4.4	3.8
CIIR	9.8	4.0	7.0	2.5

不同而导致的浓度分布差异,可用分配系数 f 表示:

$$f=s_1/s_2 \tag{4}$$

式中 s_1, s_2 ——分别为硫化剂在共混组分 1, 2 中的溶解度。

表 4 为硫化剂、促进剂在各种并用胶中的分配系数。

表 4 为硫化剂、促进剂在各种
并用胶中的分配系数

并用体系	S	DM	DOTG	TMTD
SBR/NR	1.18	1.44	1.86	>2
BR/SBR	1.09	0.64	0.46	—
BR/NR	1.26	0.92	0.85	—
NR/EPDM	1.25	1.85	2.22	3.17
SBR/EPDM	1.48	2.66	4.15	>6.6
BR/EPDM	1.6	1.69	1.89	>6.6
EPDM/CIIR	1.25	1.6	0.76	1.52
SBR/CIIR	1.84	4.25	3.14	>10
BR/CIIR	2	2.7	1.43	>10
NR/CIIR	1.56	2.95	1.7	4.8
CR/IR	>2.5	>6	>3.6	>10

因此,在并用体系中,硫化体系(硫化剂、促进剂)在不同橡胶相中的分布将是不均匀的,即使它们的初始浓度相等,也必然要从溶解度低的橡胶相向溶解度高的橡胶相中扩散,达到平衡时的浓度比将等于相应的溶解度比值。

2.1.3 硫化剂扩散的影响

加入并用胶中的硫化体系溶解后,由于在两相的溶解度不同,在一定温度条件下会产生向溶解度高的橡胶相迁移。这种迁移过程按布朗形式进行。理论计算表明,各种硫化

剂在数秒钟内的扩散距离即可与并用胶分散相的尺寸达到同一数量级(μm)水平。因此,硫化体系在各相中分布达到平衡所需的时间与硫化时间相比是极短的。

硫化剂的扩散和迁移除遵循上述原则即从低不饱和度橡胶向高不饱和度橡胶扩散外,当低不饱和度橡胶相的硫化体系的起始浓度很低,而高不饱和度橡胶的硫化体系起始浓度很高时,也会出现少量硫化体系从高不饱和度橡胶向低不饱和度橡胶中扩散的情况。

值得注意的是,硫化体系的扩散现象不仅在并用胶的微区相内会产生,宏观上在两种橡胶互相接触的地方,同样会发生迁移作用,硫化体系从一种橡胶中迁移到另一种橡胶中去。由于轮胎是多部件制品,这点对轮胎也是很重要的。

2.1.4 并用胶硫化速度的计算

硫化体系的不均匀分布,能使两相交联程度显著不同,其中一相可能过度交联,而另一相则交联严重不足,这是某些并用胶性能低劣的重要原因。

利用式(4)可以计算并用胶各组分的硫化速度与其纯组分硫化速度的差异。

例如,SBR/CIIR 并用胶所用硫化体系为:硫黄 1.8 份,促进剂 DM 1.0 份,促进剂 D 0.4 份。已知 153℃时硫黄、促进剂 DM 和 D 在该并用胶中的分配系数分别为 1.84, 4.25 和 3.14,则橡胶的硫化反应速度 V 可表示为:

$$V=K[S]^x[DM]^y[D]^z \tag{5}$$

式中 K ——硫化反应速度常数;

x, y, z ——硫化反应级数。

各单一橡胶的硫化反应速度为:

$$V_{\text{SBR}}=K \cdot 1.8^x \cdot 1.0^y \cdot 0.4^z$$

$$V_{\text{CIIR}}=K \cdot 1.8^x \cdot 1.0^y \cdot 0.4^z$$

按各硫化剂、促进剂用量及其在两橡胶组分中的分配系数,计算出它们在各橡胶组分中的浓度分布。按浓度分布,并用胶中各组

分的硫化速度为：

$$V_{SBR并}=K\times1.17^x\times0.8^y\times0.3^z$$

$$V_{CIIR并}=K\times0.63^x\times0.19^y\times0.1^z$$

已知硫黄体系的硫化是一级反应，即 $x=y=z=1$ ，则 $V_{SBR并}/V_{SBR}=3.16$ ， $V_{CIIR并}/V_{CIIR}=0.13$ ，以上结果表明，并用体系中的 SBR 的硫化速度变慢，可见并用胶中 CIIR 组分严重欠硫。

2.2 提高并用胶共硫化程度的方法

2.2.1 控制硫化体系的扩散和迁移

(1)采用在两种橡胶中溶解度相近的硫化体系，即采用分配系数接近于 1 的硫化体系，使其在两胶相中浓度大致相等。

(2)在两种聚合物中都采用不溶解的硫化体系，例如在 NBR/EPDM 中采用秋兰姆硫化的并用胶中，用 Pb_2O_4 代替 ZnO 作活化剂，可获得良好的性能。因为硫化过程中生成的秋兰姆铅盐不溶于两种橡胶，这就解决了促进剂的迁移问题。

(3)改变混炼方法，如果预先把硫化剂全部加入溶解度低的橡胶中，则有助于减轻迁移的影响，有助于提高并用胶的共硫化程度。例如，对于 EPDM/NBR 并用胶，硫黄会从 EPDM 向 NBR 迁移。若硫黄预先全部加入 EPDM 中时，并用胶硫化后具有较高的定伸应力和撕裂强度，EPDM 中有较多的结合硫，见表 5。

表 5 硫化剂加入顺序对硫黄向 NBR 中迁移的影响

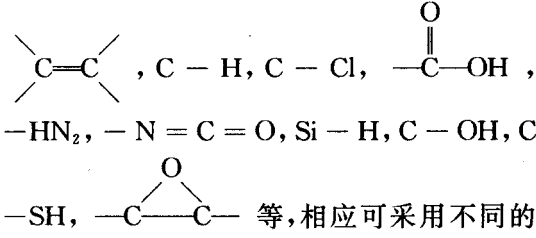
性能	硫化剂加入顺序	
	全部加至 EPDM 中	1/2 加至 EPDM，1/2 加至 NBR 中
硫化过程中向 NBR 中		
迁移的硫黄量，%	1.44	1.60
硫化过程中在 NBR 中		
结合的硫黄量，%	0.86	0.29
100%定伸应力，MPa	3.7	2.6
拉伸强度，MPa	13.6	7.3
扯断伸长率，%	350	260

(4)对聚合物进行化学改性，在分子链中引入化学结合的硫化剂或硫化活性点。例如，为了改善 NR/EPDM 并用胶的共硫化程度，可在 EPDM 分子链上引入具有硫化活性的促进剂侧挂基团，从而防止它们向 NR 或其它高不饱和橡胶中迁移。

(5)采用高硫化活性的低不饱和橡胶，如采用 CIIR 和 BIIR 代替 IIR。

2.2.2 增加并用胶的硫化相容性

硫化相容性通常是指并用胶中，一种橡胶的硫化不影响另一种橡胶的硫化。由于不同橡胶具有不同的硫化活性点，如



硫化体系，如硫黄和促进剂、给硫体、过氧化物、胺、酚醛树脂、胍、金属氧化物以及加热、辐射等方式。当两种不同聚合物共混时，根据它们的硫化活性点的特点，可采用不同方法：

(1)当两种聚合物具有相同性质的硫化活性点时，可采用共同的硫化体系，硫化相容性和共硫化都不会发生特殊困难。

(2)两种聚合物具有不同性质的硫化活性点时，可对不同硫化活性点的聚合物采用各自的硫化体系，也可采用多官能硫化剂，使两种聚合物各自硫化并共硫化。还可以对一种橡胶进行化学改性，使它具有新的活性点，与另一橡胶的活性点相同或接近。

(3)当两种聚合物分别具有能相互发生化学反应的基团时，可以用简单的加热或催化剂方法使之交联。

3 并用胶中的炭黑分布

3.1 炭黑的加入对并用胶结构的影响

当炭黑加入并用胶中进行混炼时，首先易被粘度小的橡胶所湿润，并在其中进行分

散;随着炭黑的混入和分散,便提高了原粘度低的橡胶的粘度,从而使两种并用胶的粘度相接近。根据前述关于两种橡胶的粘度比值对并用胶相结构影响的分析,炭黑加入并用胶使并用的两种橡胶的粘度相接近,使胶相结构变小。随着炭黑用量的增加,胶相结构也变得更小,这点对实用并用胶是很重要的。

3.2 影响并用胶中炭黑分布的因素

3.2.1 亲和性的影响

橡胶与炭黑的亲和性取决于橡胶的性质和炭黑颗粒的表面性质。一般地说,两者极性相近,则润湿性和亲和性亦好;高不饱和橡胶与炭黑的亲和性较大。总之,橡胶与填料的亲和性是由两者的综合性能所决定的,两者亲和性愈好,在橡胶中填料的含量也愈高。

在并用胶中,中超耐磨炉黑为 50 份时,各种橡胶与炭黑的亲和性顺序大致为:BR>SBR>CR>NBR>NR>EPDM>IIR。但该顺序还因实际混炼条件、方法及炭黑品种等因素而异。各种橡胶与 NR 的并用比为 50/50(质量比)时,炭黑在 NR 相中的含量见图 3。

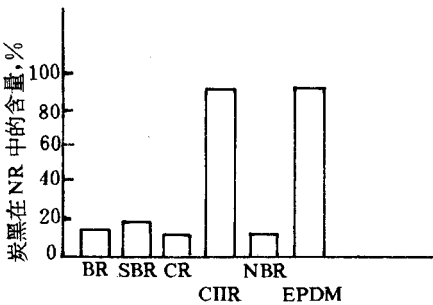


图 3 SR /NR 并用胶中炭黑在 NR 相中的含量

3.2.2 门尼粘度的影响

橡胶的门尼粘度对其与炭黑的亲和性有一定的影响,门尼粘度愈小,炭黑愈易湿润,愈易进入该橡胶中,从而增大炭黑含量。因此,通过控制门尼粘度,可以调整炭黑在橡胶中的含量分布。

3.2.3 混炼方法的影响

并用胶中填料的分布也可通过混炼过程

中的加料顺序来控制。不同的混炼方法使共混物中的炭黑产生不同的分布效果。BR 与 SBR 并用,混炼方法对炭黑分布的影响见表 6。

表 6 混炼方法对炭黑分布的影响

并用胶的加料顺序	BR 中炭黑含量, %
(BR+SBR)+炭黑	65—90
(BR+50%炭黑)+(SBR+50%炭黑)	55—65
(SBR+炭黑)+BR	45
(BR+炭黑)+SBR	>90

3.3 炭黑分布对胶料性能的影响

炭黑对胶料的补强作用,与所选用的橡胶种类有关。对于具有自补强性的橡胶(如 NR,CR)来说,需要炭黑量就少些。而对于拉伸时不能结晶、缺乏自补强作用的橡胶(如 SBR 等),需要炭黑量就多些。因此,炭黑的不均匀分布,未必就是坏事,相反,有时还要通过控制混炼工艺,来促进炭黑分布不均匀,以达到改善性能的目的。

图 4 示出了炭黑分布对 50NR/50BR 硫化胶性能的影响。从中可以看出,随着炭黑大部分集中在 NR 中,硫化胶的拉伸强度和道路磨耗下降得很快,这是由于 BR 内的炭黑数量偏少。并用胶中的 BR 便成为一个薄弱环节,引起并用胶的拉伸强度显著下降。对于撕裂强度,当 60%的炭黑在 BR 内时,出现一个最大值,此时,炭黑对并用胶撕裂强度的影响有一个平衡值。当炭黑在 BR 相内的量大于或小于 60%时,分别会使 NR 或 BR 成为薄弱环节。由于 NR 的撕裂强度大于 BR,所以这一炭黑的临界用量偏于 BR 中多一些。

图 5 示出了炭黑分布对滞后性能的影响。从中可以看出,对 NR/BR 并用胶,当 60%左右的炭黑位于 BR 中时,固特里奇生热和滞后角度最小,回弹性最好。

关于轮胎胶料的滚动损失和抗滑性能,也是近年来人们越来越关心的领域。炭黑分布对这些性能的影响,文献中也有大量报道。

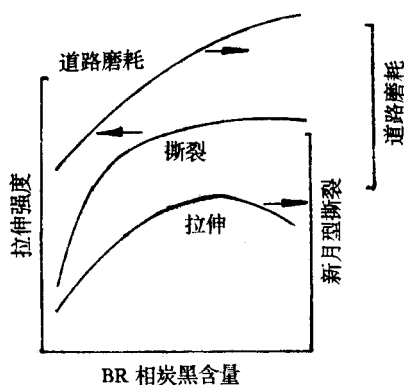


图4 炭黑分布对硫化胶性能的影响

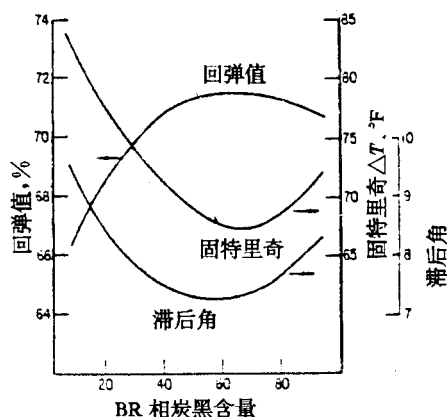


图5 炭黑分布对并用胶(40NR/50BR, 40份ISAF)滞后性能的影响

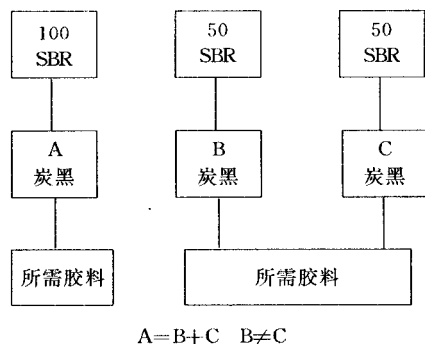


图6 炭黑混炼过程示意图

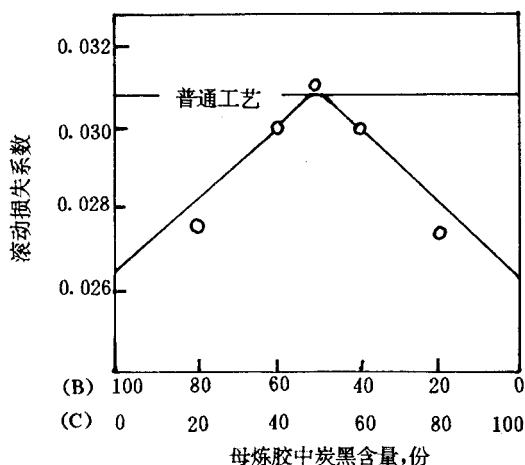


图7 母炼胶中炭黑含量对滚动损失的影响

与全部炭黑混炼,以获得混炼良好的高炭黑含量的母炼胶,然后在第2段混炼时,将此高填充胶料与剩余的橡胶混炼,用这种两段法混炼出的胎面胶料制得的轮胎,其滚动损失可降低5%,而湿牵引性和耐磨性未受任何损害。

4 轮胎用各种并用胶体系

几乎轮胎的各个部件(除了子午线轮胎带束层等极个别的以外)均采用并用胶。随着社会对轮胎性能要求的不断提高,轮胎所用的胶种也越来越多。目前一些发达国家轮胎行业所用到的橡胶品种:NR 几乎所有部件(也可用 IR 部分取代);E-SBR 多数部件;BR 多数部件,催化体系(Li, Ti, Co, Ni, Nd)

图6和7是Wei和Briggs对单组分聚合物体系(SBR1502)所做的试验结果。先制备出一系列炭黑含量不同(0, 20, 40, 50, 60, 80, 100份)的母炼胶,然后再将其配对,制得最终平均炭黑含量相同的混炼胶。用登录普旋转功率损失测定仪测得的结果表明,由炭黑含量相差最大的一对母炼胶制成的混炼胶,其能量损失最低;而由炭黑含量相差最小的一对母炼胶制成的混炼胶,其能量损失最大。这种差别最大可达15%,研究者因此得出结论:如果有一部分胎面橡胶中含有很少或根本不含炭黑,那么滚动损失会得以降低。

Hiralkawa 和 Ahagon 观察到,采用两段混炼法, NR/CIIR/BR 并用胶的损耗角正切得以显著降低。第1段混炼时,仅以部分橡胶

不同,性能也各异;S-SBR,VS-SBR(乙烯基溶聚丁苯橡胶)胎面,降低滚动损失;V-BR(乙烯基丁二烯橡胶)胎面,提高防滑性能,胎侧,改善屈挠疲劳性能;SIBR(苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶)胎面,综合改善滚动损失和防滑性能,为“集成橡胶(integral rubber)”的实际产品;3,4-聚异戊二烯胎面,改善防滑性能;HIIR(卤化丁基橡胶)气密层,胎侧,改善屈挠疲劳性,胎面,改善防滑性能,胎体,改善胎体/气密层成型粘性和粘合性,降低轮胎透气性;EPDM胎侧,改善臭氧老化性能;ENR(环氧化天然橡胶)胎面,改善防滑性,气密层,改善胎体/HIIR气密层粘合性差的缺点。本文按照橡胶不饱和度的高低,将轮胎并用胶分为3类。

4.1 高不饱和橡胶并用

4.1.1 三大通用橡胶并用

三大通用橡胶NR,BR和SBR是轮胎行业常用的主要胶种。目前主要采用NR/BR,NR/SBR,NR/SBR/BR及BR/SBR的并用形式。这类并用胶具有单一的玻璃化温度,而且SBR/BR体系即使电镜下也难以观察到相分离。因此认为这类并用胶具有良好的相容性,它们的拉伸力学性能与并用比基本上呈线性关系。

对这类并用胶的疲劳性能,Beatty曾做过研究。实验所用的应变为75%,具体形式包括-75%-0,-37.5%-+37.5%,0-+75%和+50%-+125%4种(“+”,“-”分别表示拉伸和压缩)。图8为NR/SBR并用胶的实验结果。NR具有优异的拉伸疲劳性能,并且随着SBR的并用还会进一步改善。SBR具有优异的压缩疲劳性能,而随着NR的并用也会得以改善。NR/SBR并用比在25/75与50/50之间时,拉伸疲劳的急剧变化,正是预料中的并用胶结构从SBR为连续相向NR为连续相的转变的信号。

由于这类橡胶的化学性质相近,硫化剂的分布比较均匀,并用胶的共硫化一般没有

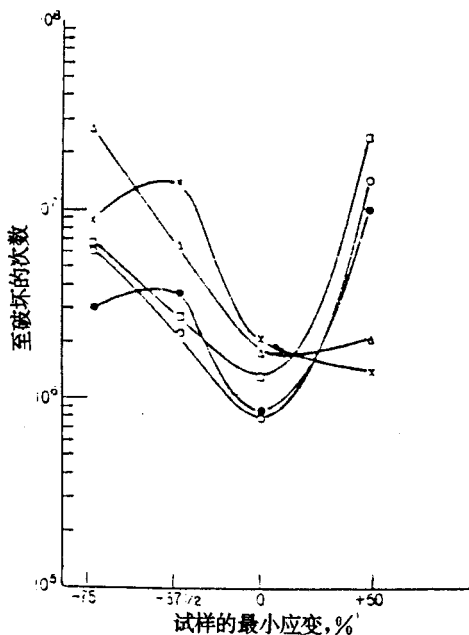


图8 NR/SBR 拉伸和压缩状态下的疲劳寿命

●—NR;X—SBR;○—75NR/25SBR;□—50NR/50SBR;△—25NR/75SBR

什么问题。表7示出了不同加料方式对NR/BR硫化胶性能的影响。从中可以看出,每种橡胶在交联开始后都能交联成一个网络,而且并用体系的硫化胶不含有明显欠硫的胶相。因为如果在并用体系中有一种聚合物处于明显欠硫状态,其拉伸强度或扯断伸长率即达不到表中列数据。

表7 加料方式对50NR/50BR并用胶某些性能的影响

性能	胶 种				
	NR	BR	50NR/50BR 体系a	50NR/50BR 体系b	50NR/50BR 体系c
拉伸强度 MPa	28	1.4	12	11	12
扯断伸长率 %	780	250	750	715	725
500%定伸应力,MPa	4.8	—	3.2	3.3	3.3

注:并用体系a——硫化剂分别加入NR和BR中后再并炼;并用体系b——硫化剂先加到NR中再与纯BR并炼;并用体系c——硫化剂先加到BR中再与NR并炼。

由于炭黑与 BR 和 SBR 的亲合力大于与 NR 的,所以并用胶中的炭黑多分布于 BR 或(和)SBR 中。从炭黑补强的角度看,这种分布也是我们所希望的。不过 Sircar 等对并用胶的屈挠疲劳寿命所做的研究表明,当 BR 相中的炭黑含量低时,NR/BR 和 SBR/BR 的屈挠疲劳寿命得以改善。图 9 示出炭黑分布对 SBR/BR 屈挠疲劳性能的影响。如果采用正常方法混炼,则疲劳寿命接近于图中曲线 1。

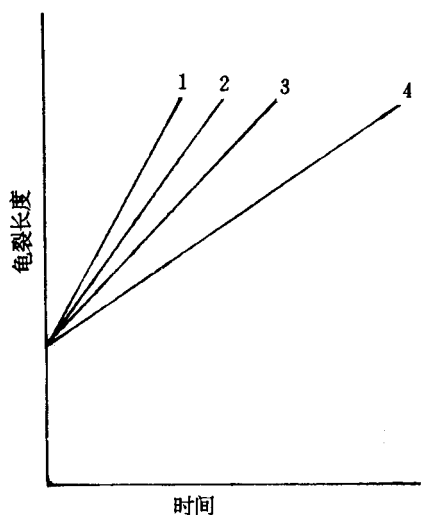


图 9 炭黑分布对 SBR/BR 并用胶疲劳寿命的影响

(SBR/BR 为 60/40, 85 份炭黑)BR 相中

炭黑含量:1—60%;2—40%;

3—25%;4—10%

4.1.2 NR 与新型胎面橡胶并用

导致轮胎滚动损失的原因很多,但主要的是轮胎材料的滞后损失,其中胎面胶的滞后损失又占了一半以上。这就要求胎面橡胶必须具有较小的滞后损失。但交通安全法规又要求轮胎必须具有足够的防滑性能,这又要求胎面橡胶必须具有较大的滞后损失。研究发现,虽然滚动损失和湿滑性能都与材料的滞后损失有关,但两者的频率和温度范围却不一样:滚动损失对应着 1—110Hz, 50—70℃ 下的滞后损失($\text{tg}\delta$);而湿滑性能对应着 1—110Hz, -20—20℃ 下的滞后损失。NR,

BR 和 SBR 之所以无法同时改善湿滑性和滚动损失是因为它们无法同时具有 0℃ 左右时高的 $\text{tg}\delta$ 和 60℃ 左右时低的 $\text{tg}\delta$ 。

为了合成出具有理想的 $\text{tg}\delta$ -温度曲线的橡胶,Nordsiek 引入了“集成橡胶(integral rubber)”这一新概念。他认为胎面胶的 $\text{tg}\delta$ 曲线对其多数性能都至关重要。通过试验和理论分析,首先确定出表征各种性能时 $\text{tg}\delta$ 所应处的试验温度范围。然后根据胎面胶性能与 $\text{tg}\delta$ 的关系设计出一条理想的 $\text{tg}\delta$ -温度分布曲线,再将此曲线分割成多段,令一段代表一定 T_g 的聚合物单元。采用锂系溶聚法合成出这些单元,并定量地按专门调定的比例使之连接起来,便可得到具有预期功能的聚合物。其结构特征是大分子中特殊排布的多嵌段和序列结构,是大量的 T_g 不同的聚合物单元的结构之加和,从而将诸多聚合物单元的性能集于一体。采用这种集成橡胶便可使原来认为互相制约的多种性能,如滚动损失、耐磨性和抗湿滑性能同时得到改善。

当然,要合成严格意义上的集成橡胶也并非易事,目前文献中报道的这种聚合物有 SIBR (Styrene-isoprene-butadiene rubber),商品名称为 Vestogral,但是,在这一概念形成过程中以及基于这一概念开发 V-BR, S-SBR 和 VS-SBR 的品种却很多,性能也很优异。

当 T_g 相同时,含有乙烯基的聚合物高温下的弹性要比含苯乙烯的聚合物的好,因此在防滑性能相近时,前者的滚动损失要低。

新型胎面橡胶是近十几年来研究十分活跃的领域之一。本文限于篇幅,只能做一简要介绍。

关于 NR 与新型胎面橡胶的相容性,须视这些橡胶的具体分子结构而定,不能一概而论,但即使是测量到并用胶具有两个 T_g ,其物理机械性能仍基本上与并用比成线性关系。这说明对这类并用体系并不一定要求其相容。相反正要利用 NR 与这些新型橡胶以及这些新型橡胶相互之间微观不相容性来综

合改善防滑性能及滚动损失。研究表明,轮胎的湿滑性和滚动损失分别与 0°C 和 60°C 时胶料的 $\text{tg}\delta$ 有关,目前的通用胶所以无法同时改善这些性能,是由于它们不能同时具有高的 0°C 下的 $\text{tg}\delta$ 和低的 60°C 下的 $\text{tg}\delta$,并用通用胶,由于其良好的相容性,也同样无法满足上述条件。最近,Takino等研究表明,若能共混出微观不相容并用胶,则可解决这一问题。这种并用胶的 $\text{tg}\delta$ -温度曲线的玻璃化转变峰较宽,致使 0°C 附近的 $\text{tg}\delta$ 较高,从而能很好地改善防滑性能。

该类并用胶各组分的化学性质相接近,因而具有良好的交联相容性,但因为相互间化学结构的细微差别,硫化速度难以同步。总体上讲,随着S-SBR中结合苯乙烯和乙烯基含量的增加,以及V-BR中乙烯基含量的增加,硫化速度将变慢,同时硫化返原减轻。NR与它们并用后,并用胶的硫化速度及返原性基本接近于按并用比所预计的。

4.2 高不饱和橡胶与低不饱和橡胶并用

4.2.1 NR/EPDM 并用胶

NR/EPDM并用体系主要用于胎侧,其目的是借助于EPDM来改善胎侧的抗臭氧龟裂性能。橡胶的臭氧老化是首先在橡胶表面出现裂口,然后不断增长延伸至内部。并用体系虽然在微观上不均匀和有相的分离,但对抗臭氧裂口是有益的,因为裂口增长扩展到抗臭氧橡胶区时受到阻止。业已发现,EPDM以35%—40%的比例与NR并用,能有效地阻止臭氧龟裂,然而这样的胶料存在着与轮胎的其它部件粘合不良问题。因此这种胶料体系难以顺利地用于轮胎胎侧。解决这一问题的方法之一,是通过调整EPDM中第三单体的含量和成分来改善EPDM与NR的硫化相容性,也可采用卤化丁基橡胶部分取代EPDM。最近研究表明,如果EPDM是一种高分子量的高非共轭二烯橡胶(乙烯-丙烯-乙叉降冰片共聚物),则粘合性能可获得显著的改善。据认为这是由于在炼胶过程

中高分子量的EPDM在机械力作用下会断裂生成较多的自由基,它们会接枝到NR上,从而导致较高的粘合水平和共硫化状态。

关于EPDM/NR并用胶的共硫化和形态及其对性能的影响,Duin最近做了系统的工作。研究表明,对70NR/30EPDM并用胶,EPDM始终能够良好地分散于NR基体中(分散相 $<3\mu\text{m}$)。并用胶的静态耐臭氧性能非常优异,且不受共硫化程度的影响。EPDM分散相的交联程度随EPDM的门尼粘度和/或第三单体含量的增大而提高。并用胶的共硫化程度影响着其弹性、力学性能和动态性能。

4.2.2 NR/BIIR 并用胶

BIIR常与NR并用用于胎面以改进防滑性能和用于胎侧以改进屈挠龟裂性能,但最主要的还是用作气密层。

BIIR包括CIIR和BIIR两种。两者相比,CIIR反应活性较低,与NR的粘合性能也较差。但是,当CIIR与NR并用时,与胎体的粘合性能可得以改善,而同时也可维持良好的气密性。目前轿车轮胎的典型气密层胶为70CIIR/30NR,而载重轮胎的典型气密层胶中CIIR用量可接近85%。这一比例已接近于无法与胎体保持良好粘合的边缘。为了维持相同的气密性,70NR/30CIIR气密层的厚度必须为100%CIIR气密层的两倍。为了减轻轮胎重量,现在越来越多地使用BIIR,因为它与胎体的粘合性较好,并用胶中的用量可提高。

NR/BIIR并用体系中的各组分的饱和度和相差较大,造成硫化速度相差较大,而且硫化剂分布也很不一致,难于实现共硫化,这就必须选择适宜的硫化体系。表8列出了几种硫化体系对NR/CIIR性能的影响。从中可以看出,采用硫黄给予体可以显著改善NR/CIIR的拉伸性能。前人所做的基础工作表明,当采用硫黄硫化时,硫化速度快,且硫黄多消耗于NR相中,不利于同步硫化,会造成

CIIR 相明显欠硫。而采用硫黄给予体时,能够有效地调节硫化剂的反应速度和用量,便于同步硫化和界面交联。用不同溶剂溶胀证实,共硫化后在 CIIR 和 NR 单独的良溶剂中,并用胶的溶胀都显著减少,说明产生了界面交联。

表 8 不同硫化体系对 CIIR/NR 性能的影响

硫化体系										
促进剂 DM	0	0	0	0.8	0.81	25	1.5	1.2		
促进剂 CZ	0	0	0.5	0.7	0	0	0	0		
促进剂 NOBS	0.6	0.6	0	0	0	0	0	0		
促进剂 TT	0.2	0.1	0	0	0.70	25	0	0.3		
硫黄	0.5	1.0	1.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0		
硫黄给予体 APD	0	0	0	0	0	0	0	0.8		
性能										
邵尔 A 型硬度,度	60	60	61	63	63	61	59	62		
扯断伸长率,%	488	500	568	444	372	412	472	470		
拉伸强度,MPa	8211	111.4	9.4	8.7	8.8	7.513	0			
300%定伸应力,MPa	5.6	7.2	7.0	7.1	7.5	7.2	5.4	9.8		
扯断永久变形,%	38	29	27	31	24	30	40	14		
回弹值,%	14	14	13	14	16	14	14	17		
撕裂强度,kN·m ⁻¹										
老化前	31.935	839.936	034.935	232.337	9					
100℃×48h 老化后	32.337	040.736	934.836	136.438	8					

硫化条件:148℃×30min。

4.3 低不饱和橡胶并用

这类并用胶在轮胎行业的一个重要例子,是用于内胎的 IIR/EPDM 并用胶。

众所周知,IIR 以其优异的气密性而被广泛地用于内胎和气密层,但是,IIR 也有一些缺点,如强度低,耐臭氧性差,热氧化变软以致无法使用等。这些缺点可通过并用 EPDM 得以改善。EPDM 有完全饱和的主链结构,而 IIR 由于其主链中的异戊二烯单元而有一些不饱和键,EPDM 的饱和和键主链能赋予其优异的耐氧和耐臭氧性能。特别是,在氧化过程中,IIR 是链断裂型,而 EPDM 则为链交联型,两者并用可产生极佳的耐老化性能,从而可克服全 IIR 内胎老化变软的缺点。

研究表明,IIR/EPDM 并用胶的性能随 EPDM 中第 3 单体的不同而不同。当第 3 单体为双环戊二烯类时,并用胶可获得良好的

抗臭氧和耐老化性能,当第 3 单体为乙叉降冰片烯时,可获得较好的胶料强度和硫化胶拉伸性能。如果主要考虑抗臭氧性,EPDM 并用量需超过 20 份。由于 IIR/EPDM 并用胶比全 IIR 有较好的拉伸性能,因此为了降低成本,可以添加较多的填充剂和油。

5 结语

橡胶并用是橡胶改性的主要手段之一,通过并用可以获得并用组分本身所不具备的优异性能的材料。

影响并用胶性能的因素主要有并用胶的相容性、相态、炭黑分布及共硫化等。这些我们姑且统统称为并用胶的结构。

决定并用胶相容的必要条件是混合过程的 $\Delta G < 0$,但多数并用体系都达不到这一要求,而只是具有工艺相容性;影响相态结构的内因是并用比、各橡胶组分的门尼粘度及内聚能;影响共硫化程度的内因是并用组分的硫化活性和硫化剂和促进剂在各并用组分中的溶解度及扩散速度;影响炭黑分布的内因是炭黑-橡胶亲和性及橡胶的门尼粘度。

影响并用胶的外因是加工工艺,包括混炼方式、加料顺序、混炼时间、加工温度等。

在设计橡胶并用体系时,应根据上述的内因,首先对常规加工工艺下可能得到的并用胶的结构和由此决定的性能做出初步预测,若性能达不到要求,则应考虑通过调整加工工艺来改善性能。

目前我国轮胎行业用胶基本仍是 NR, BR, SBR 三大通用胶。国外已开发出了许多性能优异的新型胶种,并在轮胎中得到了实际使用。从技术、经济角度看,这些新胶种的理想使用方式是与 NR 并用。我国轮胎行业应对国外有代表性的新胶种以及它们与 NR 并用胶的结构与性能进行研究,以缩短与世界先进水平的差距。