

IIR 内胎

第 1 部分 配方设计

埃克森化工公司 Samir Majumdar 著 涂学忠摘译

IIR 的历史可以追溯到 19 世纪 70 年代,当时 Gorianov 和 Butlerov 以及后来的 Otto (1927 年) 在存在三氟化硼和硫酸的室温条件下聚合异丁烯,得到了低相对分子质量的油状异丁烯聚合物。1930 年,德国著名科学家 Farben I G 采用均聚法在极低的温度下合成出高相对分子质量的聚异丁烯。尽管上述聚合物显示出某些优异的性能,如低透气率和杰出的耐热、耐臭氧、耐化学药品腐蚀性,但由于其饱和烃结构不能用常规硫磺和促进剂体系硫化,因此一直未被橡胶行业采用。1937 年埃克森公司的 Sparks W J 和 Thomas R M 合作,通过将异丁烯和异戊二烯共聚,合成出了 IIR。

1 IIR 的性能和品种

埃克森为不同用途和改善加工性能开发了一系列异丁烯产品,其中包括:

- HIIR (CIIR 和 BIIR);
- 星形支化丁基橡胶 (SBB);
- HSBB (CSBB 和 BSBB);
- Exxpro。

IIR 的性能可以归纳如下:

- (1) 气密性比 NR 高 13 倍;
- (2) 具有优异的耐老化、耐候、耐化学药品、耐水、耐臭氧和耐热性能;
- (3) 在环境温度下没有回弹性,因此具有较高的吸收冲击和振动的能力;
- (4) 具有优异的抗撕裂性能。

IIR 是自补强聚合物,纯胶拉伸强度达 25 MPa。尽管其玻璃化温度约为 - 65 °C,接近 NR 的 - 70 °C,但由于大分子链中大量的甲基侧基对弹性运动造成相当大的位阻,因此其硫化胶的回弹性非常低,而其密实的结构使其具有极低的透气率。

表 1 示出了按不饱和度和门尼粘度差别划分的不同品级的商品 IIR。表 2 示出了不同弹性体的气密性。

IIR 的典型粘均相对分子质量为 35 万~45 万,物质的量不饱和度 (mole percent unsaturation) (由于有异戊二烯单元) 为 0.8 %~2.0 %，“物质的量不饱和度”一词是指聚合物中每 100 个单体分子里的异戊二烯分子数量。因此物质的量不饱和度为 1 %的

表 1 不同品种的商品 IIR

典型门尼粘度范围		平均物质的量 不饱和度/ %	供应商和典型品种	
ML (1 + 8) 100 °C	ML (1 + 3) 125 °C		埃克森化工公司	宝兰山有限公司 (加拿大)
41~49	—	0.7~1.0 ¹⁾	Exxon Butyl 065	Polysar Butyl 100
41~49	—	2.0~2.2 ¹⁾	Exxon Butyl 365	Polysar Butyl 402
41~49	—	1.1~1.4 ¹⁾	Exxon Butyl 165	—
—	50~60	1.5~1.8 ¹⁾	Exxon Butyl 268	Polysar Butyl 301
—	46~60	0.7~1.0 ¹⁾	Exxon Butyl 077	Polysar Butyl 101
—	42~58	1.6 ²⁾	Exxon Butyl 007	Polysar Butyl 101-3

注:1) 用非污染型防老剂稳定的品种;2) 此品种不含防老剂。

表 2 各种商品弹性体的透气率

项 目	CIIR 或 IIR	标准 SBR	NR	EPDM
透气率 $\times 10^8$				
25 °C	0.34	3.06	4.36	5.90
65.5 °C	3.2	18.0	23.7	29.0
相对透气率 (65.5 °C)	1.0	5.6	7.4	9.1

IIR 含有 1 个异戊二烯分子和 99 个异丁烯分子。

IIR 胶料中常常将不同品种的 IIR 并用,以改善下列性能:

(1) 与低门尼粘度的品种并用,以改善加工性能,提高胶料流动性;

(2) 与低不饱和度的品种并用,以改善耐臭氧性能;

(3) 与高不饱和度的品种并用,以改善耐热性能。

正如强调的, IIR 的主要性能之一是透气率低,从而使得这种橡胶在世界各地的内胎中得到大量应用。在 IIR 内胎问世以前, NR 内胎曾得到广泛的应用,但 IIR 内胎的下列优点使它在世界范围取代了 NR 内胎:

- (1) 油耗降低;
- (2) 内胎使用寿命延长;
- (3) 轮胎使用寿命延长;
- (4) 胎面寿命延长,从而使行驶里程提高;
- (5) 减少维修保养;
- (6) 转向更安全、平稳(改善了转向响应);
- (7) 减少了爆破危险。

上述优点大大超过了 IIR 内胎价格较高的缺点。

2 IIR 内胎的配方设计

下面将讨论配方设计技术和 IIR 内胎的配方设计,其中包括聚合物、填充剂、加工助剂和硫化体系等配合剂的选择。在开始讨论内胎的配方要求之前,必须先了解内胎的性

能要求,其中包括:

低透气率;

耐热;

低拉伸永久变形;

耐热老化性能;

良好的物理性能和这些性能较高的保持率。

2.1 配方设计技巧

在详细讨论 IIR 内胎配方设计之前,先讨论一下配方设计技巧。对任何橡胶制品来说,主要根据下列参数选择各种配合剂:

聚合物/聚合物并用的选择;

提高质量的助剂(用补强填充剂提高产品物理性能、耐久性能);

加工助剂(加工油、石蜡、树脂、防焦剂等);

增容剂、增量剂(非补强填充剂);

防护剂(抗氧剂/抗臭氧剂);

专用助剂(如给产品染色的着色剂或橡皮擦用的玻璃粉等);

硫化体系(硫黄、促进剂、过氧化物、树脂等,以及氧化锌、硬脂酸等活化剂)。

在大多数情况下,胶料配方设计是根据邵尔 A 型硬度的估计值进行的。下面是聚合物、填充剂和加工助剂等主要配合剂对邵尔 A 型硬度估计值贡献的理论值:

(1) 橡胶(100 份)

NR, SBR(低温), BR 为 40 度; SBR(高温)为 37 度; SBR1712(充油)为 26 度; CR, NBR 为 44 度; IIR, EPDM, CSM20, CSM40 为 30 度。

(2) 填充剂(用量单位为质量份)

SRF 为(+1 度/用量 3 份); GPE、FEF、HAF、所有槽黑为(+1 度/用量 2 份); ISAF 为(+1 度/用量 2 份); 重质碳酸钙为(+1 度/用量 7 份)。

(3) 加工油(用量单位为质量份)

芳烃油、环烷油、石蜡油为(-1 度/用量 2 份); 油膏(-1 度/用量 5 份)。

重要的是要注意上述邵尔 A 型硬度值是任意的,但有助于估计硫化胶的硬度。下面以两个实例说明这一点,采用的内胎配方为:IIR 90;EPDM 10;GPF 60;环烷油 20;氧化锌 5;硬脂酸 1;硫黄 1.5;促进剂 M 0.5;促进剂 TMTD 1。

例 1:上述胶料的邵尔 A 型硬度应接近 50 度:

IIR/ EPDM	+ 30
GPF	+ 30(+ 1/ 2 ×60)
油	- 10(- 1/ 2 ×20)
总计	邵尔 A 型硬度 50 度

例 2:GPF 用量为 72 份,要保持邵尔 A 型硬度为 54 度左右,所需油用量可按下述步骤计算:

IIR/ EPDM	+ 30
GPF	+ 36(+ 1/ 2 ×72)
总计	邵尔 A 型硬度 66 度

邵尔 A 型硬度为 54 度所需油用量 = (66 - 54) ×2 = 24 份。

2. 2 聚合物的选择

这是一个非常重要的步骤,因为聚合物的选择包括范围广泛的聚合物或聚合物并用,如 IIR、HIIR、HIIR/ NR 并用、IIR/ EPDM 并用、NR。IIR 的气密性最好,NR 最差,并用聚合物在这两者之间。就质量而言,CIIR 内胎最好,以下顺次为 IIR, IIR/ EPDM,CIIR/ NR,NR;就普及性而言,NR 和 IIR 各有其重要性。IIR 得到普及是因为它透气率低,且从长远观点来看用于轮胎和内胎都有良好效果,而 NR 的普及仅仅因为其

价格较便宜。IIR/ EPDM 并用胶内胎最近在印度得到推广是因为:

- (1) EPDM 价格比 IIR 便宜;
- (2) 并用 EPDM 后可添加较大量的填充剂和油,从而进一步降低胶料成本;
- (3) 在动态条件下的物理性能保持率较高,因而提高了产品的耐久性能;
- (4) 只要填充剂用量不太高,胶料长期贮存时的老化性能较好。

EPDM 结构-性能关系示于表 3。有意义的是与 IIR 并用时,EPDM 用量达到 10 份是安全的。但 EPDM 用量超过 10 份,内胎气密性大幅度下降,特别是载重汽车和公共汽车内胎接头脱开的危险增大。

在讨论 IIR 并用时,必须讨论某些仅为学术研究而并非用于内胎的 IIR 并用胶。重要的是要注意由于其硫化特性的差异,IIR 不宜与 NR,BR 或 SBR 等通用橡胶并用。IIR 受到污染会造成硫化不当、耐臭氧性能下降、永久变形增大。有趣的是少量在通用橡胶中分散良好的 IIR 不会对前者各项性能造成不良影响。其它 IIR 并用胶包括:

- (1) IIR/ HIIR 并用
少量 IIR 与 HIIR 并用可以降低硫化胶的定伸应力,提高扯断伸长率,而对拉伸强度没有影响。并用胶料中最好采用硫黄/ 促进剂或硫黄给予体/ 促进剂体系交联 IIR 相,同时不使 HIIR 相过硫。
- (2) IIR/ CSM 并用
用 15~20 份 CSM 替代 IIR,可以改善

表 3 EPDM 结构-性能关系

项 目	改 善	变 劣
门尼粘度下降	聚合物分散性、挤出口型膨胀、收缩率、生胶粘性(V2200:34ML)	物理性能、填充剂填充量、生胶强度
乙烯质量分数下降	拉伸永久变形、生胶强度(HOT)(V2200:中-低)	物理性能、挤出速度、生胶强度
相对分子质量分布变宽	混炼、分散性(V2200:中-宽)	挤出速度、硫化程度(物理性能、永久变形)
二烯质量分数降低	焦烧安全性、硫化相容性(V2200:低)	硫化速度、拉伸永久变形

矿物类填充剂填充的浅色 IIR 胶料的耐紫外线辐射降解性能。IIR/CSM 并用胶须在混炼开始阶段添加 5 份氧化镁,而且排胶温度应低于 145 °C。IIR/CSM 并用胶的典型硫化体系为:硫黄 1,促进剂 TMTD 0.65,促进剂 TDEDC 0.65,促进剂 M 0.75。

(3) IIR/IR 并用

在 IIR 胶料中用 IR(Vistanex MML120)替代 15%~25%的 IIR,可以改善硫化胶的耐臭氧性能和耐酸性能。添加 5 份 Vistanex MML120 可提高 IIR 胶料的生胶强度。

2.3 填充剂的选择

胶料配方中选择填充剂有以下两个主要原因:

- (1) 改善硫化胶性能;
- (2) 降低胶料成本。

炭黑一直是世界上为获得独特硫化胶特性的首选补强材料。炭黑粒子与聚合物分子之间形成交联键,强化了硫化胶的性能。在炭黑与 IIR 混炼过程中,需要足够的时间或剪切力以获得良好的分散,因为与其它高不饱和的橡胶(例如通用橡胶)相比,IIR 与炭黑的亲和力较低。在选择炭黑品种时,一般要考虑炭黑以下 3 项性能:

- (1) 粒径;
- (2) 结构;
- (3) 比表面积。

但是通常最终要根据所需硫化胶的性能与胶料加工性能的折衷平衡来选定炭黑。

迄今内胎用最好的填充剂体系是 50 份 SRF 与 10 份 FEF 并用体系,它可提供良好的耐折叠裂开性,而且有利于接头对接。重要的是要注意不同炭黑并用很难分散,因为不同品种炭黑的比表面积不同,因而与 IIR 的亲和力不同。同样,40 份 FEF 和 30 份 SRF 并用也很流行,因为它可提供优异的挤出性能。GPF(70 份)因加工方便、货源充足也被广泛采用,但它的使用会损失接头质量和耐折叠裂开性能。50 份 HAF 可提供最好

的硫化胶强度和耐折叠裂开性,但必然存在难混炼均匀的问题,而且常常出现挤出胶坯多孔和硫化胶中有气泡的问题。

重要的是要注意 IIR 内胎配方中不得使用矿物类填充剂,因为它们会引起口型粘胶问题。此外,使用矿物类填充剂往往还会延长停机时间、增多废品、增加次品率。胶料配方设计人员常常希望通过添加矿物类填充剂来降低胶料成本,但他们总是被建议通过增加炭黑和油的用量来达到同样的目的。

2.4 加工助剂的选择

对加工助剂的主要要求是能改善加工性能,且对硫化胶性能的影响最小。首先讨论加工油,因为它广泛地用于内胎配方中。石蜡油是首选材料,因为它与 IIR 相容性最好,而且对硫化速度干扰最小。石蜡油胶料还有优异的低温屈挠性能。环烷油也适用,但它从来都比不上石蜡油。此外,环烷油胶料耐低温屈挠性能较差。粘度密度常数(VGC)小于 0.90,而且 100 °C 下赛氏粘度为 40~80 s 的石蜡油最好,具有同样粘度指标的环烷油稍次。选择芳烃油最差,因为尽管芳烃油改善了变薄和折叠裂开问题,但它与 IIR 不相容,干扰硫化速度、使混炼不均匀、接头性能差。炭黑和油用量与内胎质量的关系如表 4 所示。

石蜡油提高挤出速度和挤出制品的表面光洁度,在 IIR 胶料中用量达到 10 份不会出现有害的喷出。用量 10~25 份的石蜡可以改善耐臭氧性能,但无疑要以牺牲耐低温屈挠变形性能和永久变形性能为代价。已发现高熔点的微晶蜡优于石蜡,它可以使硫化胶保持比较干硬的表面。

酯类一直比较受青睐,因为其耐低温屈挠性能优于石蜡油。建议采用癸二酸二辛酯、癸二酸二异辛酯和己二酸二辛酯。

硬脂酸的用量通常为 1 份,但在填充剂用量较高时为了提高填充剂的分散,硬脂酸的用量可以提高到 1 份以上。在厚度和规格

表 4 炭黑和油用量与内胎质量的关系

性 能	配 方 号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
混炼	2	1	4	5	3	3
变薄/ 折叠						
裂开	1	2	3	4	4	4
接头	1	2	3	4	4	4
100 %定伸						
应力	1	2	4	1	3	3
拉伸强度	3	3	1	2	2	3
挤出表面	3	1	1	2	1	3
拉伸强度	4	3	2	1	5	5
用途	轿车/ 载重汽车、公共汽车				自行车轮胎	
	轮胎					

注:各配方炭黑和油用量(质量份)为:1[#]:SRF 50, FEF 10,油 22;2[#]:GPF 70,油 25;3[#]:HAF 50,油 25;4[#]:ISAF + HAF 30~40,油 20~30;5[#]:FEF 40,SRF 30,油 28;6[#]:GPF(FEF) 60,碳酸钙(滑石粉) 25,油 25。

小的内胎中必须使用硬脂酸,因为它可以减轻胶料在开炼时粘辊、硫化时粘模。

增粘树脂有助于接头对接,促进在接头机颚夹处胶料的塑性流动,但降低了硫化胶的耐折叠裂开性能。增粘树脂常用剂量为 1~2 份,用量较高时不免要降低硫化胶的定伸应力和挤出胶坯的强度。树脂熔点对于它在胶料中的适宜分散非常重要,不宜超过 120 ℃。

聚对亚硝基苯通过加强填充剂与橡胶之间的相互作用,促使胶料在加工阶段实现部分交联,改善了硫化胶的耐折叠裂开性能。但只有采取其它措施来克服折叠裂开问题均告失败时才使用这种加工助剂。其用量在 1~2 份之间,但无疑需要延长混炼周期以降低胶料粘度,而且要采用 180 ℃左右较高的排胶温度,否则会造成挤出时出现焦烧问题。

也许上述情况是 IIR 配炼方面最重要的发现,如果 IIR 与炭黑在 180~230 ℃的密炼机中混炼,芳香亚硝基化合物可将其活化。上述亚硝基化合物有对亚硝基苯、对亚硝基苯酚、N-亚硝基-N-苯基对亚硝基苯胺等。重要的是要注意到上述 N-亚硝胺衍生物已在

发达国家中禁用,因为已证明它们是致癌物。

2.5 硫化体系的选择

根据不同条件,IIR 内胎胶料可采用范围广泛的硫化体系:

(1)产品最终用途,如用于载重汽车/公共汽车(TB)、轿车(PC)、自行车(BC)/摩托车(MC)/三轮车的斜交轮胎内胎或子午线轮胎内胎等。

(2)配合剂,如聚合物/聚合物并用、炭黑和加工油的品种和用量。实际上,IIR 硫化体系可以分为 5 个类型:

- ①普通硫黄;
- ②硫黄给予体;
- ③低硫黄/高促进剂;
- ④醌类;
- ⑤树脂。

但是对于 IIR 内胎,轮胎工业常常采用表 5 所列硫化体系。

表 5 不同用途 IIR 内胎的硫化体系 份

硫 黄	M/DM	TMTD	ZDZDC	用 途
2.0	0.5	1.0	0	TB,PC(斜交)
1.3~1.5	0.5	1.5	0	TB,PC(斜交)
1.0	0.5	1.5	0	与 EPDM 并用内胎
1.5	0.5	1.5	0.75	BC/MC

上述体系的硫化特性示于表 6。促进剂 M 和 DM 的焦烧安全温度均为 130 ℃左右。随着温度提高,促进剂 DM 显示出较大的安全性。由于 IIR 内胎加工温度保持在 130 ℃以下,因此促进剂 M 优于促进剂 DM,而且促进剂 M 在 IIR/EPDM 并用胶中也很有效。

为获得单硫键/双硫键,所需硫黄用量为 1.3~1.5 份,促进剂 TMTD 用量为 1.5 份或 1.5 份以上。对于需要缩短硫化周期的自行车内胎胶料,其促进剂 TMTD 的用量通常为 2 份或 2 份以上。提高促进剂 TMTD 用量不仅加大了焦烧的危险,而且还增加了喷霜的危险。通用橡胶常用的防焦剂对于 IIR 胶料是无效的。使用硫黄/促进剂体系的

表 6 不同硫化体系的焦烧和硫化特性

项 目	普通硫黄	低硫/高促体系	
	体系	1	2
促进剂 M 用量/ 份	0.5	0.5	0.5
促进剂 TMTDS 用量/ 份	1.0	1.5	1.5
促进剂 ZDEDC 用量/ 份	0	0	0.75
硫黄用量/ 份	2.00	1.25	1.50
门尼焦烧(135 °Q)			
t ₃ / min	12.1	17.6	10.6
t ₁₀ / min	15.0	24.4	14.3
硫化仪数据(170 °Q)			
M _L / (dN ·m)	8.6	8.5	8.8
M _H / (dN ·m)	78.0	77.4	81.1
t ₂ / min	2.6	2.9	2.3
t ₉₀ / min	13.5	9.5	2.9
物理性能			
硫化时间(170 °Q/			
min	15	10	8
邵尔 A 型硬度/ 度	53	51	52
100 %定伸应力/ MPa	1.2	1.2	1.3
300 %定伸应力/ MPa	4.8	3.9	4.0
拉伸强度/ MPa	10.4	10.2	11.2
扯断伸长率/ %	615	670	700

注:试验配方:Exxon Butyl 268 100;GPF N660 70;石蜡油 25;氧化锌 5;硬脂酸 1.0;促进剂 变量。

IIR 胶料最有效的防焦剂为硬脂酸钙(1~2 份)。对于树脂硫化体系(用于胶囊),硬脂酸镁和硬脂酸钙都可用于提高焦烧安全性。

子午线轮胎的内胎应有高度耐屈挠性能,因此世界上多采用低定伸应力的子午线轮胎内胎。通常其配方中使用 60 份 SRF 炭黑(N770 或 N762),25 份加工油,5 份氧化锌,1 份硬脂酸,2 份硫黄,0.5 份促进剂 M 和 1 份促进剂 TMTD。表 7 示出了典型低定伸应力内胎胶料与普通内胎胶料的硫化特性和物理性能。

硫化使聚合物链上产生化学交联键,形成三维网络,异戊二烯提供了 IIR 必要的反应活性。任何 IIR 胶料硫化的标准温度范围均为 150~180 °C。温度超过 180 °C不会对 IIR 有害,相反能缩短硫化周期。炭黑填充 IIR 胶料的硫化温度因数为 1.8/(10 °C)。这意味着为达到一定的硫化程度,温度每下降 10 °C,硫化时间就要乘上 1 个 1.8;换言之

表 7 低定伸应力对 IIR 内胎胶料性能的影响

项 目	低定伸应力		普通
	1	2	
Exxon Butyl 268 用量/ 份	100	100	100
SRF 用量/ 份	50	30	0
FEF 用量/ 份	10	0	0
ISAF 用量/ 份	0	20	0
GPF 用量/ 份	0	0	70
石蜡油(845)用量/ 份	22	24	25
硬脂酸用量/ 份	1	1	1
Struktol 60NS 用量/ 份	0	1.5	0
氧化锌用量/ 份	5	5	5
硫黄用量/ 份	2	1	2
促进剂 TMTDS 用量/ 份	1.0	1.5	1.0
促进剂 M 用量/ 份	0.5	0	0.5
促进剂 DM 用量/ 份	0	0.5	0
门尼粘度			
[ML (1 + 8) 100 °C]	36	36	43
门尼焦烧(126 °Q)			
t ₅ / min	33.5	37.5	21.0
物理性能			
邵尔 A 型硬度/ 度	33	42	56
100 %定伸应力/ MPa	0.8	0.8	1.5
300 %定伸应力/ MPa	2.9	2.6	5.3
拉伸强度/ MPa	12.9	14.6	11.3
扯断伸长率/ %	720	820	600

注:低定伸应力配方的硫化条件为:165 °C×15 min,普通配方硫化条件为:177 °C×10 min。

之,温度每升高 10 °C,硫化时间就要除以 1 个 1.8。

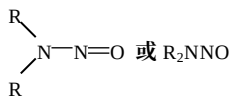
在 IIR 胶料中,氧化锌起硫化活化剂的作用,用于内胎胶料,添加量通常为 0.5 份。提高氧化锌用量可以改善硫化胶的耐热性能。

有意义的是要注意,除了在制造阶段已添加的少量抗氧剂外,IIR 由于不饱和度低,不再需要添加抗氧剂或抗臭氧剂。但是添加了高用量炭黑和油的 IIR 胶料,其抗氧和抗臭氧老化性能可能不能满足长期贮存的需要。这时,可以使用 1~2 份 N,N'-二辛基对苯二胺等抗臭氧剂,同时应并用 0.5 份微晶蜡,以促进抗臭氧剂迁移到制品的表面。但是长期贮存的最好方法是在内胎硫化后立即存放到一个密闭室内。

2.6 有害材料的法规

谈到硫化体系,就不能忘记欧洲国家有关 N-亚硝胺衍生物的法规 TRGS 552 (关于有害材料的技术规程),因为现已证明这些衍生物是致癌物。这些衍生物包括:N-亚硝基-二-N-丁胺、N-亚硝基-二乙胺、N-亚硝基-二异丙胺、N-亚硝基-乙基苯胺、N-亚硝基-甲基苯胺、N-亚硝基-哌啶、N-亚硝基-二乙醇胺、N-亚硝基-二甲胺、N-亚硝基-二-N-丙胺、N-亚硝基-甲基乙胺、N-亚硝基-吗啉、N-亚硝基-吡咯烷。

大气环境中亚硝胺最大允许量为 $1.0 \mu\text{g cm}^{-3}$ 。亚硝胺结构如下所示:



式中 R 为烷基。

亚硝胺由下列反应生成:

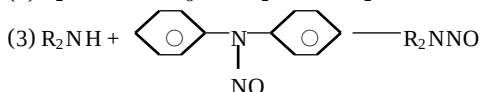
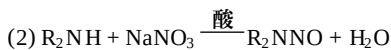
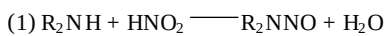
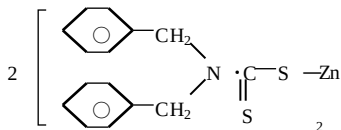


表 8 示出了促进剂在混炼、挤出、硫化、成品贮存过程中生成 N-亚硝胺的难易。

硫黄/促进剂 ZTC/CBS 并用可替代流行的硫黄/促进剂 M 或促进剂 DM/TMTD。促进剂 ZTC (二苄基二硫代氨基甲酸锌,也称促进剂 ZBEC) 的结构如下所示:



使用硫黄/促进剂 ZTC/CBS 并用未观察到明显的缺点 (见表 9 和 10)。1.5 份促进剂 ZTC 的硫化速度与对比体系相同,而 2 份促进剂 ZTC 的耐臭氧性能与对比体系相当。

3 结论

通过上面的讨论可以得出如下结论:

表 8 促进剂与 N-亚硝胺生成的关系

促进剂品种	是否易生成 亚硝胺
1) 次磺酰胺类:	
促进剂 CBS, NS	否
促进剂 MBS, DIBS	是
促进剂 DCBS	尚未确定
2) 噻唑类:促进剂 M, DM	否
3) 胍类:促进剂 DPG, DOTG	否
4) 秋兰姆类:促进剂 TMTM, TMTD	是
5) 二硫代氨基甲酸盐类:	
促进剂 ZMDC, ZDEDC	是
6) 二硫代氨基类:促进剂 DTDM	是
7) 硫代氨基甲酸-次磺酰胺	是

(1) IIR 的气密性最好, NR 的气密性最差, HIIR/ NR 和 IIR/ EPDM 并用的气密性居中。

(2) 由于 IIR 内胎对轮胎和内胎的耐久性有良好作用,因此得到了普及。

(3) 由于硫化特性的差异, IIR 不得与通用橡胶并用,通用橡胶污染 IIR 会造成胶料硫化不当,耐臭氧和拉伸永久变形性能下降,而少量在通用橡胶中分散很好的 IIR 不会对这些性能造成不利影响。

(4) 在炭黑与 IIR 混炼过程中,需要用足够的时间或剪切力来获得较好的分散,因为与通用橡胶相比, IIR 与炭黑的亲和力较低。

(5) 只要能达到良好的分散,不同品种炭黑并用也可获得良好效果。由于表面积不同,不同品种炭黑对 IIR 有不同的亲和性。

(6) 表面积较高的炭黑可获得较高的硫化胶强度,但难在 IIR 中分散。如果上述炭黑分散不充分,则会造成挤出物多孔和硫化胶出气等等问题。

(7) 不得在内胎配方中采用矿物类填充剂,因为它们会造成口型粘胶问题。使用矿物类填充剂往往还会延长停机时间,增加废、次品率。

(8) 对加工助剂的主要要求是改善加工性能,同时对硫化胶的性能影响最小。粘度密度常数低于 0.90, 100 °C 下赛氏粘度为 40 ~ 80 s 的石蜡油最好,环烷油次之。

表 9 IIR 内胎胶料的无亚硝酸硫化体系及相应性能

项 目	IIR 品种			项 目	IIR 品种		
	Butyl 268	Butyl 268	Butyl V2200 *		Butyl 268	Butyl 268	Butyl V2200 *
硫化体系				JIS A 型硬度/ 度	47	50	46
硫黄用量/ 份	1.5	1.5	1.5	100 %定伸应力/ MPa	1.4	1.2	1.1
促进剂 TMTDS 用量/ 份	1	0	0	300 %定伸应力/ MPa	4.9	3.9	4.1
促进剂 DM 用量/ 份	0.5	0	0	拉伸强度/ MPa	10.7	11.5	11.9
促进剂 CBS 用量/ 份	0	1.5	1.5	扯断伸长率/ %	630	560	760
促进剂 ZTC 用量/ 份	0	2	1.5	热老化后(125 °C×72 h)			
门尼粘度[ML (1 + 8) 100 °C]	46	45	44	JIS A 型硬度/ 度	50	52	49
门尼焦烧(125 °Q				100 %定伸应力/ MPa	1.1	1.3	1.6
t ₅ / min	28.2	23.2	24.7	300 %定伸应力/ MPa	4.3	4.4	5.5
t ₃₅ / min	37.6	32.2	34.3	拉伸强度/ MPa	8.2	7.9	8.2
孟山都硫化仪数据(175 °C,3 弧,不预热,100 次 min ⁻¹)				扯断伸长率/ %	590	620	500
M _I / (dN ·m)	6.2	6.2	6.5	耐臭氧性能(拉伸 20 %,50 ×10 ⁻⁸ ,03,40 °Q			
M _H / (dN ·m)	47.2	44.7	44.5	JIS 等级			
t ₂ / min	2.22	2.00	2.08	48 h	A-1	A-1	无
t ₉₀ / min	9.63	8.73	7.78	75 h	A-2	B-2	A-2
物理性能				拉伸永久变形(拉伸 300 %			
硫化时间(175 °Q/ min	10	10	8	10min,松弛 10min)/ %	5.7	7.1	7.4

注:胶料配方为:聚合物 100,GPF 70,石蜡油 25,硬脂酸 1,氧化锌(3[#]) 5。*Butyl 268/ V2200 之比为 85/ 15。

表 10 IIR 内胎的无亚硝酸硫化体系及相应性能

项 目	配方编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫化体系									
硫黄用量/ 份	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 TMTDS 用量/ 份	1	0	0	0	0	0	1	0	0
促进剂 DM 用量/ 份	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
促进剂 CBS 用量/ 份	0	1.5	1.5	1.5	0	1	0	1.5	1.5
促进剂 ZTC 用量/ 份	0	2.0	1.5	1.5	0	0	0	2.0	1.5
VOCOLS 用量/ 份	0	0	0	0	3	0	0	0	0
促进剂 NS 用量/ 份	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0
BG 187 用量/ 份	0	0	0	0	0	5	0	0	0
孟山都硫化仪数据(175 °C,3 弧,未预热,100 次 min ⁻¹)									
M _I / (dN ·m)	6.2	6.2	6.2	6.0	5.4	5.6	5.1	5.2	5.0
M _H / (dN ·m)	47.2	44.7	43.5	43.0	43.2	44.5	49.0	47.0	47.2
t ₂ / min	2.22	2.00	2.17	2.22	3.30	2.85	3.37	1.87	3.18
t ₉₀ / min	9.63	8.73	9.85	8.98	11.01	11.38	9.55	8.25	9.35
门尼粘度[ML (1 + 8) 100 °C]	46	45	45	46	43	45	45	43	43
门尼焦烧(125 °Q									
t ₅ / min	28.2	23.2	25.2	27.4	52.4	50.7	25.0	21.6	24.1
t ₃₅ / min	37.6	32.2	35.4	41.0	80.5	76.0	34.7	29.8	33.0

注:1~6 号配方为 :Butyl 268 100;GPF 70;石蜡油 25;硬脂酸 1.0;氧化锌(3[#]) 5。7~9 号配方为 :Butyl 268 50;Butyl 365 50;GPF 70;石蜡油 22;硬脂酸 1.0;氧化锌(3[#]) 5。

(9)硬脂酸是厚度和规格小的内胎所必需模。
需的,因为它可以减轻开炼时粘辊、硫化时粘 (10)对亚硝基苯衍生物通过加强填充剂

-橡胶之间的相互作用,改善了硫化胶的折叠裂开性和物理性能。但是它需要延长混炼时间,并将排胶温度提高到 180 °C 左右。

(11) 硫黄与促进剂 M/DM 或促进剂 TMTD 的硫化体系非常普及,但用于硫化周期短的制品(例如自行车轮胎和摩托车轮胎)需再添加促进剂 ZEDCO。

(12) 在 130 °C 时,促进剂 M 和 DM 的焦烧安全性相同,在温度低于 130 °C 时,促进剂 M 的焦烧安全性较好,因此内胎加工中优先选用促进剂 M。

(13) 通用橡胶用的防焦剂对于 IIR 胶料无效。1~2 份硬脂酸钙是 IIR 内胎胶料最有效的防焦剂。

(14) IIR 内胎的硫化温度范围通常为

150~180 °C,但是温度超过 180 °C 对 IIR 没有损害,却可以缩短硫化周期。填充炭黑的 IIR 胶料硫化温度因数为 1.8/(10 °C)。

(15) IIR 胶料不需要添加抗氧剂或抗臭氧剂,但是填充高用量炭黑和油的 IIR 胶料,可以使用 1~2 份 N,N'-二辛基对苯二胺,以改善耐长期贮存稳定性能。

(16) 长期贮存的最好方法是将内胎硫化后立即存放到密闭室内。

(17) 在发达国家,已颁布了有关 N-亚硝胺衍生物的法规,因此促进剂 TMTD 已被禁用。在这些国家中,例如可用硫黄/促进剂 ZTC/CBS 并用替代流行的硫黄/促进剂 M 或促进剂 DM/TMTD 并用体系。

译自“埃克森化工公司技术报告”

年产 30 万套全钢子午线轮胎工业 生产技术开发项目通过验收

继半钢轿车、轻型载重汽车和低断面无内胎轿车系列子午线轮胎通过鉴定后,1997 年 9 月 26 日,又有 3 种规格“成山”牌全钢载重子午线轮胎通过了化工部技术鉴定。至此,由成山橡胶集团与化工部北京橡胶工业研究设计院共同承担的化工部“八五”重点项目——年产 30 万套子午线轮胎工业生产技术开发项目胜利完成,并全面通过鉴定。从此中国有了自己的子午线轮胎制造技术。

近年来,随着国内外轮胎市场需求的不断扩大,为了提高我国子午线轮胎系列产品的自主开发能力,生产高档子午线轮胎,自 1993 年以来,山东成山橡胶集团与化工部北京橡胶工业研究设计院联合承担了化工部“八五”重点项目——年产 30 万套子午线轮胎工业生产技术开发项目。在项目建设过程中,厂、院双方通力合作,使低断面轿车子午线轮胎系列 6 种规格产品获 1996 年度国家

科技进步二等奖;轻型载重汽车系列子午线轮胎系列 18 种产品获 1995 年度国家科技进步三等奖;全钢载重子午线轮胎的结构设计采用了“大容积增寸轮廓”的设计原则,实际行驶里程比同规格斜交轮胎提高 30 % 以上,节油 7 %。已开发生产的 40 多种规格子午线轮胎系列产品,先后被国家科委等 5 部委联合授予“国家级新产品奖”。

目前,成山橡胶集团已经形成年产 200 万套半钢和 30 万套全钢子午线轮胎的生产能力,累计生产各种子午线轮胎 357 万套,累计增加销售收入 12 亿元,利税 3.14 亿元,在满足供应国内市场的同时,部分产品还远销欧、美、亚等 20 多个国家和地区。“成山”牌系列子午线轮胎的研制成功,缩短了我国轮胎工业的生产和产品质量与发达国家的差距,提高了我国子午线轮胎自主开发能力,结束了我国完全依赖进口的历史,为参与国际市场竞争迈出了可喜的一步。

(山东成山橡胶集团 董兆清供稿)