

改善轮胎性能的新型高顺式聚丁二烯橡胶

L. Colombo 等著 李静萍译 曾泽新校

轮胎经常向全面改善性能和增加多样化方向发展。原料生胶的性能对确定轮胎的性能方面起着重要的作用，聚丁二烯橡胶是轮胎胶料主要成分之一，它对满足这些不断增高的要求能作出重大贡献。

EniChem 公司最近开发出一种新的聚丁二烯橡胶 Neocis，采用以钹催化体系为基础的独特的专门方法生产。该法获得顺式 1,4 结构含量极高聚合物，因此，在应变下能增加结晶度。与用其它催化体系相比较，Neocis 体系胶具有良好的物理性能、较低的生热、较高的耐磨性和显著的抗疲劳性能。这使其特别适于在轮胎中应用，例如胎侧和胎面，改善性能时是十分需要的。本文指出 Neocis 胶的基本性能及其典型的胎侧和胎面胶的性能，并与其它聚丁二烯橡胶作了比较。

1 引言

聚丁二烯橡胶的主要应用领域是制造轮胎。聚丁二烯橡胶与天然橡胶和丁苯橡胶的并用胶可以用于多种轮胎部件，如胎侧、胎面、胎体和胎圈包布。人们知道，使用聚丁二烯橡胶可以改善胶料的耐磨耗、抗屈挠龟裂、回弹性、滞后和低温柔软性等性能。

尽管聚丁二烯橡胶是一种相当古老的聚合物，而且它在轮胎中的应用也被认为是很好的。事实上，轮胎往往向全面性能和增加多样化方向发展，因此，专用聚合物的应用就变得越来越重要。用改性聚丁二烯橡胶与新型弹性体一道，可以满足新型轮胎的性能要求作出重要的贡献。

商品聚丁二烯橡胶通常是用两种类型催化剂体系通过溶液聚合法合成。

(1)以金属有机化合物(Ti,Co,Ni,Nd)为基础的齐格勒-纳塔有规立构催化剂。

(2)烷基锂为基础体系的阴离子催化剂。

聚丁二烯橡胶的微观结构很大程度上取决于催化剂体系。阴离子锂聚合反应赋予聚合物较低的顺式 1,4 结构含量。以 Ti,Ni,Co 的齐格勒-纳塔催化剂能赋予顺式 1,4 结构含量高的有规立构橡胶。立构规整度的实际重要性应变诱导结晶的现象有关，这种结晶只有当聚合物链接近无变形时才能发展。人们知道，应变结晶对物理性能(特别是拉伸强度和耐疲劳性能)具有相当有利的影响。因为它可以给聚合物提供强有力的和有效的自补强结构，以控制龟裂增长；在高应变范围

内，龟裂增长的顶峰处，结晶加强，对龟裂增长起到了屏蔽作用。

对用于二烯烃聚合的稀土族催化剂体系的研究始于 60 年代初。人们发现，稀土族催化剂可以使聚合物结构中具有极高含量的顺式单元。在稀土族中，钹的活性最高。它的储量相当丰富，而且具有特殊的优点，它不是氧化催化剂，其残余物不含激发聚合物的热氧化降解，并且用钹作基本催化剂在脂肪族溶液中进行聚合时，对环境无影响。

80 年代初期，EniChem Elastomeri 公司开发出用于二烯烃聚合的钹催化剂体系。钹催化合成聚丁二烯始于 1984 年，目前该产品以 Europrene Neocis 牌商品名投放市场。

表 1 Europrene Neocis 橡胶

牌号	ML(1+4)100℃	含油量,份
BR 40	42	—
BR 60	60	—
充油 BR	32	37.5

如表 1 所示，生产的 Neocis 橡胶有 3 个级别，即

- (1)标准级别, BR40, 门尼粘度 40 左右；
- (2)高分子量级别, BR60, 门尼粘度 60 左右；

表 2 Europrene Neocis 微观结构

催化剂	顺式 1,4 结构, %	乙烯基, %
Nd	98.3	0.8
Co	97.3	1.3
Ni	96.3	1.9
Ti	92.7	4.0
Li	42.7	10.7

(3)充油级别,充油 Neocis BR,其聚合物母体为 BR60。

我们首先考虑 Neocis BR40 的性能。

表 3 Neocis BR40 分子量及其分布

催化剂	$M_w(\times 10^{-3})$	$M_n(\times 10^{-3})$	M_w/M_n
Nd	444	133	3.3
Co	298	119	2.5
Ni	342	70	4.9
Ti	283	135	2.1
Li	216	108	2.0

2 Europrene Neocis BR40

表 2 示出了 Neocis 橡胶与一组用其它催化剂合成的商品聚丁二烯的微观结构比较。Neocis 橡胶的顺式 1,4 单元含量较其它商品聚丁二烯的高,1,2-乙烯基单元较少,这种聚合物链具有最高的立体规整度。

催化剂体系还影响宏观结构。如表 3 所示,Neocis 橡胶的分子量分布与钴、钛、锂催化的聚丁二烯相比,是相当宽的。Neocis 橡胶的另一基本特征(与锂聚丁二烯相比)是具有非常高的线型链结构。

这些特征赋予 Neocis 橡胶独一无二的、非常吸引人的综合性能。

图 2 示出了在 Tokita-White 仪 2,3 状况的传递温度下,对开炼机混炼加工性能的评价^[1,2]。当聚合物在炼胶机上形成紧密的弹性胶带时,图中所示 2 状况下加工性能优良,且填充剂易获得良好的分散。在 3 状况下胶料脱辊,且填充剂分散变得困难。聚合物的加工行为还取决于辊温和辊距。Neocis 橡胶表现出在 2 状况下的温度和辊距范围都比较宽,因此,它在各种实际加工条件下具有极好的混炼加工性能。

图 3(略)示出了在密炼机中测量加工性能时的炭黑混入时间。Neocis 胶料的炭黑混入时间比钴和钛催化剂体系聚合的聚丁二烯的胶料稍长,比镍催化剂体系的聚丁二烯的稍短。

图 4 示出了对轮胎成型特别重要的两种性能。在聚丁二烯橡胶中,Neocis 橡胶的自

2 状况下加工性能好



3 状况下加工性能差



从 2 到 3 状况的温度过渡

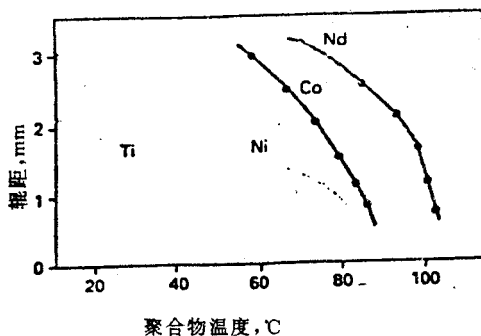


图 2 Neocis BR40 橡胶在开炼机上的加工性能

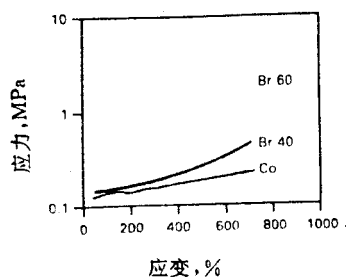
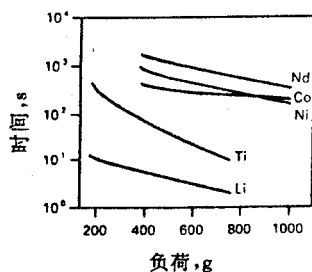


图 4 Neocis BR40 橡胶一般性能
上:粘性;下:生胶强度

粘性最好,生胶强度最高。

用标准胶料(100 份 BR, 50 份高耐磨炭黑)试验了主要物理性能。

图 5 示出了拉伸强度。从图中可以看出,它随着聚合物中顺式 1,4 单元含量的增加而稳步提高。

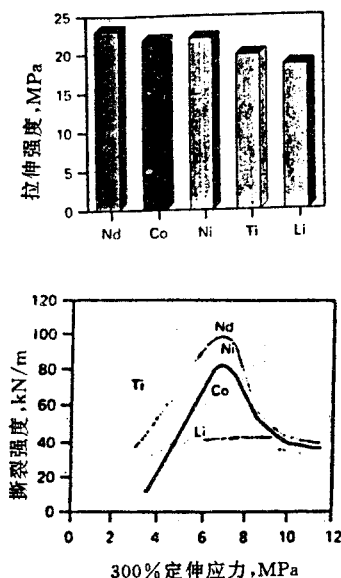


图5 Neocis BR40 橡胶的一般性能

图5还示出了在后面的交联键密度测量假设中撕裂强度与300%定伸应力的关系。与聚合物微观结构的依赖性明显:在所有的高顺式聚丁二烯橡胶中,钕聚丁二烯显示出最高的撕裂强度。钛聚丁二烯橡胶的应变诱导结晶相当困难而且结晶缓慢,表明最大撕裂强度向低定伸应力方向移动。然而锂聚丁二烯不结晶,撕裂强度一直很低。

然而,由抗疲劳性能获得了更加有利于Neocis橡胶的结论^[3~6]。图6明显地表明,在提高物理性能方面应变诱导结晶的效果:由低顺式(锂)含量聚丁二烯橡胶到高顺式含量聚丁二烯橡胶的疲劳寿命得到显著改善(威泊尔平均寿命的定义:全部试样的60%发生疲劳的周期时间)。然而,在高顺式聚丁二烯橡胶中存在着明显的差别,虽然Neocis橡胶比钴或镍聚丁二烯橡胶的顺式1,4单元含量高百分之几,但是这就足以使Neocis橡胶获得明显较好的物理性能。

图7示出了耐磨耗和热积累这两个对胎面胶料非常重要的性能。Neocis橡胶的优异性能一是由于其空间位阻较小(其玻璃化温度比钴和镍聚丁二烯橡胶的稍低,这对磨耗性能明显有利)。二是由于其非常高的线型链结构,这意味着弹性较高。

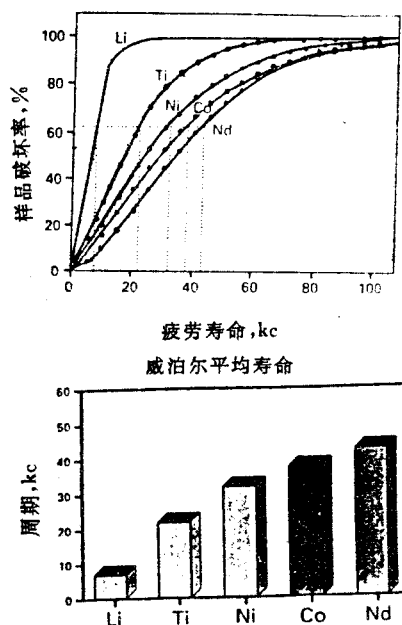


图6 Neocis BR40 橡胶的一般性能

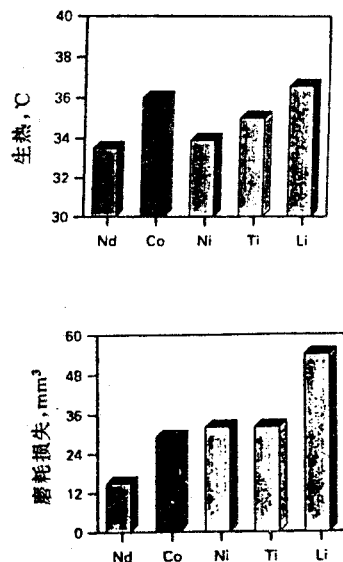


图7 Neocis BR40 橡胶的一般性能

总之,Neocis橡胶表现出杰出的物理性能,即耐疲劳、耐磨耗和滞后性能。它还具有极好的开炼机加工性能,高的粘性和生胶强度。这就使得Neocis橡胶适用于轮胎,尤其是胎侧和胎面胶。

3 Neocis BR40 橡胶用作胎侧胶和胎面胶

在标准胶料(纯聚丁二烯)中,证明了

Neocis 橡胶的优良性能之后,下一个要讨论的问题是在聚丁二烯橡胶与其它聚合物并用时,聚丁二烯橡胶这些优点是否仍很明显。

我们首先用 BR40 橡胶作胎侧胶进行试验,其配方列于表 4,将 BR 和 NR 以 50/50 并用。图 8 示出了与钴聚丁二烯胶料的撕裂强度和耐疲劳性能的比较。很显然,即使胶料中的 BR 含量为一半时,Neocis 橡胶仍然保持了其一定的优点。

表 4 Neocis BR40 橡胶的胎侧胶配方

BR	50	氧化锌	4
NR	50	硬脂酸	2
炭黑 N375	45	抗降解剂	6.5
芳烃油	4	促进剂 NS	0.8
加工油	4.2	硫黄	2

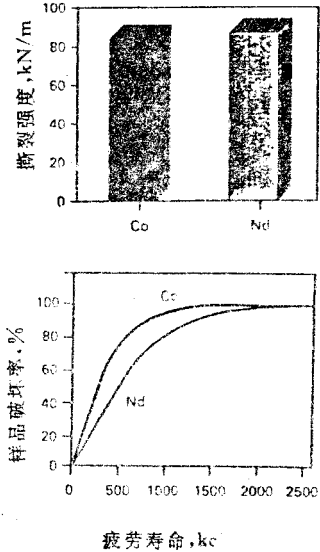


图 8 Neocis BR40 橡胶的胎侧胶

表 5 Neocis BR40 橡胶的载重胎胎面胶料配方

	轻型	中型	重型
BR	20	50	20
NR	50	50	80
SBR1712	41	—	—
炭黑 N220	60	55	55
高芳烃油	5	5	5
氧化锌	4	4	4
硬脂酸	2	2	2
抗降解剂	3	3	3
促进剂 NS	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5

图 9 示出了轻、中、重型载重胎各自的胎面胶料的撕裂强度和磨耗(表 5 给出了相应的胶料配方)。表明以 Neocis 橡胶为基础的胶料性能明显较好。

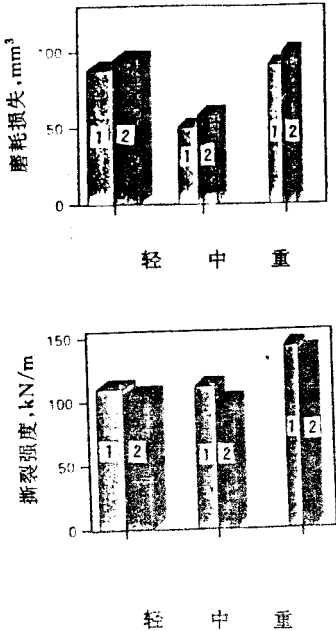


图 9 Neocis BR40 橡胶的载重胎胎面胶
1—Nd;2—Co

根据这些结果,建议 Neocis BR40 橡胶可以在胎面胶和胎侧胶中替代其它高顺式聚丁二烯橡胶,尤其是当需要提高轮胎性能时。

4 Neocis BR60 和充油 Neocis BR 橡胶

开发高门尼粘度级别胶料的原因是我们观察到了通过提高聚合物分子量,一些性能可以得到明显改善。表 6 给出了 Neocis BR60 橡胶的大分子结构特点。其微观结构与 BR40 十分相似。

表 6 Neocis BR60 橡胶的一般性能(分子量)

催化剂	$M_w (\times 10^{-3})$	$M_n (\times 10^{-3})$	M_w / M_n
Nd BR60	513	141	3.6
Nd BR40	444	133	3.3
Co	298	119	2.5

图 10 显示了如何通过提高分子量使粘性和生胶硬度得到改善。图 11 示出了二者关于磨耗和抗疲劳性能的相似结果。

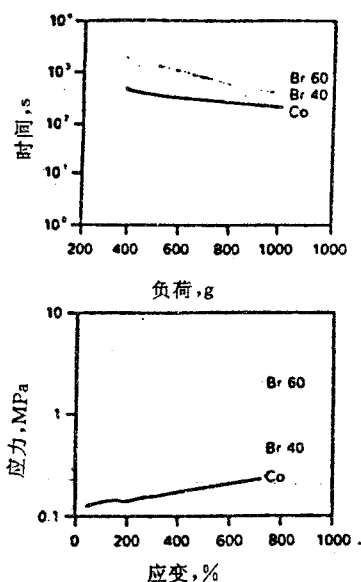


图10 Neocis BR60 橡胶的一般性能

上:粘性;下:生胶强度

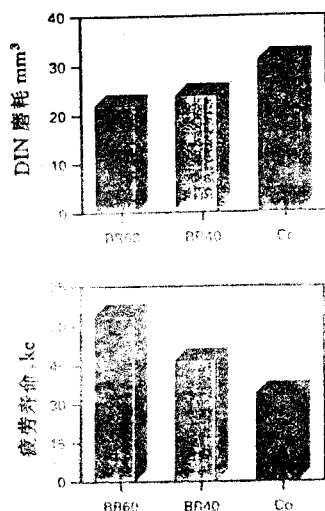


图11 Neocis BR60 橡胶的一般性能

这些特性使得 Neocis BR60 比 Neocis BR40 橡胶更特殊, Neocis BR60 橡胶具有高

门尼粘度聚合物的明显缺点,即加工较为困难。

这一缺点往往是可以克服的,尤其是在胎面胶料中,可使用填充油。充油 Neocis BR60 橡胶代替 Neocis BR60 橡胶作为聚合物基质,在保持了由高分子量提供的非常好的性能前提下,表现出优异的加工性能。

5 结论

丁二烯用钨催化剂引发聚合得到了一个重要的结果:这一反应可以促使顺式 1,4 单元含量提高百分之几而变得较高,从而使聚合物具有显著的优点。如撕裂强度、耐疲劳、耐磨耗、自粘性和生胶强度以及所有重要的轮胎加工性能及轮胎性能,在胶料中使用这种聚合物时均得到了明显的改善。

EniChem Elastomeri 公司生产了 3 个品级的钨聚丁二烯:

①Neocis BR40 橡胶,标准级别。当需要改善轮胎性能时,可推荐作为其它的商品高顺式聚丁二烯橡胶的代用胶。

②Neocis BR60 橡胶,高门尼粘度级别,是一种较专用的聚合物,较 BR40 橡胶具有更多的优点,当特别强调需要提高轮胎性能时,它是适宜的。

③充油 Neocis BR 橡胶,它既能保持 Neocis BR 橡胶的优良性能,又具有极好的加工性能。

参考文献 (略)

译自德国《Kautschuk Gummi Kunststoffe》,46[6],458~461(1993)