

专论综述

国外轮胎用橡胶的新进展

叶春葆

(天津市胶鞋厂研究所 300012)

近十几年来,随着轮胎结构、品种和性能的发展,轮胎原材料也相应地发生了变化。本文主要对轮胎用橡胶的新进展做一扼要介绍。

1 胎面胶

1.1 天然橡胶(NR)

NR 由于具有高的生胶强度、高粘性、高抗撕裂性和良好的综合性能,迄今为止仍是各国制造胎面胶,特别是载重轮胎胎面胶的主要胶种,而且随子午线轮胎的发展,其用量比呈增长趋势(如在美国载重轮胎中,由斜交轮胎中的 47%增至子午线轮胎中的 82%,在西欧的轿车轮胎中也由 18%增至 38%)。应用方式主要是全 NR(如美国的后轮和横向花纹载重轮胎胎面胶)和与合成橡胶并用(如美国的前轮和纵向花纹载重轮胎胎面胶),而以并用方式为主^[1]。日本用 NR 和聚丁二烯橡胶(BR)配以核桃壳粉等添加剂制作无镶钉冬用轮胎胎面胶,NR 和乳聚丁苯橡胶(E-SBR)并用制作高性能胎面胶,以及用环氧化率为 25%的 NR(ENR)制作节油型胎面胶。此外,充油 NR 可作全天候轮胎胎面胶。

1.2 乳聚丁苯橡胶(E-SBR)

E-SBR 具有价廉、耐磨、耐热、防滑、易

加工和湿操纵性好等优点,迄今仍在使用,主要以与 NR 或其它合成橡胶并用的方式使用。美、日等国尚在使用 SBR1500,如 80 份 SBR1500 与 20 份溶聚乙烯基丁苯橡胶(SVi-SBR)或 3,4-异戊橡胶(3,4-IR)并用可制作高性能胎面胶。在西欧,S 和 T 速度级轿车轮胎胎面胶绝大多数采用 SBR1712(含苯乙烯 23.5%,充芳烃油 37.5 份)和少量 BR 并用,H 速度级轿车轮胎胎面胶经常用 SBR1712 与 SBR1721(含苯乙烯 40%,充芳烃油 37.5 份)的并用胶,而 V 和 Z 速度级的部分高性能轮胎胎面胶用上述两种 E-SBR 和充油聚丁二烯橡胶(OE-BR)的三元并用胶。形成上述局面的主要原因是此类橡胶价格较低,加工比较容易和尚可的物理机械性能。高苯乙烯 E-SBR 具有较高的热塑性,所制轮胎低温和湿抓着性能不良和耐磨性不高,因此常向上述胶料中添加高结构和高比表面积炭黑。因直接混炼困难,西欧专门生产了苯乙烯含量为 29%—33%的 E-SBR 供制作上述炭黑母炼胶,提高了混炼质量,得到了综合苯乙烯含量为 30%—35%的高性能轮胎胎面胶。日本也以同一目的开发出由丁苯胶乳、超细炭黑与填充油料共沉得到的湿母炼胶,供上述混炼使用^[2]。此外,为获得最佳抓着性能,常

常向上述常用胎面胶料中添加氯化丁基橡胶(CIIR),但耐磨性能有所损失。

1.3 溶聚丁苯橡胶(S-SBR)

S-SBR 的橡胶烃含量和分子量皆高于 E-SBR,具有滚动阻力较低、干牵引力较高和更为耐磨的优点。

1.3.1 无规溶聚丁苯橡胶

乙烯基含量为 10% 的无规溶聚丁苯橡胶(即普通 S-SBR),因具有耐磨性好、抓着性能比 BR 好、挤出加工性高和硫化返原少等优点,同 E-SBR 一样,可用来制作普通轮胎的胎面胶,但很少用来制作高性能轮胎胎面胶。高反式无规溶聚丁苯橡胶(HTSBR)与 BR 并用可制作节油型胎面胶,而分子量特高的充油无规溶聚丁苯橡胶也用来制作高性能胎面胶。

1.3.2 溶聚乙烯基丁苯橡胶(SVi-SBR)

为了满足制作上述高性能轮胎胎面胶的要求,西欧合成橡胶工业已制出乙烯基含量超过 20% 的系列 SVi-SBR,如乙烯基含量分别为 21%,40%,60% 和 80%,相应苯乙烯含量分别为 41%,30%,21% 和 8% 的品种。这种特殊结构 S-SBR,是以乙烯基与苯乙烯的不同含量比和在分子主链上的不同排布为特征的,具有较低的滚动阻力、较高的抓着性能和所需的加工性能,宜于用来制作上述高性能胎面胶。在该系列橡胶中,提高苯乙烯含量,可以改进湿抓着性能;而苯乙烯含量为 40%、乙烯基含量为 21% 的品种,具有最高的耐磨性能。此外,若额外改变乙烯基的含量和该橡胶分子的宏观结构,则能得到如 SBR1712 的良好抓着性能,高得多的回弹性和高温低滞后损失,但大规模采用这类橡胶作生产原料,还存在着其价格比 E-SBR 高的问题,故预计在近期内尚不会广泛使用。目前主要以 20 份左右添加于 NR 或 E-SBR(如 SBR1500)中,制作节油或高性能胎面胶。

1.3.3 分子末端改性溶聚丁苯橡胶

锡偶联溶聚丁苯橡胶因分子量高和均

匀,炭黑易于分散和与锡原子发生化学反应,故不仅有加工性、耐磨性和强度性能良好的优点,还有低的滚动阻力和高的抗湿滑性,故可用来制作节油型或高性能胎面胶^[3]。而以氨基二苯甲酮改性分子末端的 S-SBR,其活性基团也能与炭黑反应,使炭黑均匀分散,减少滞后损失和降低低温硬度,故可用来制作全天候轮胎胎面胶^[4]。分子末端为苯乙烯的 S-SBR,若用三烷氧基硅烷偶联剂,再配以白炭黑或炭黑,可制作高耐磨和高强韧胎面胶。

1.4 聚丁二烯橡胶(BR)

1.4.1 顺式聚丁二烯橡胶

高顺式 BR 耐磨、耐疲劳和低温性能较好,可与 NR 或 SBR 并用制作普通或高性能胎面胶。如日本横滨和普利司通生产的非镶钉冬用轮胎胎面胶,除使用上述高玻璃化温度橡胶外,还采用低温增塑剂、果壳粉或短纤维等添加剂,并使上述胶料发泡 20%—30% 左右形成闭孔,从而提高胎面粗糙度,增大接地面积,改善轮胎的冬用性能^[5]。此外,高顺式聚丁二烯橡胶还可与异戊橡胶并用制作节油型胎面胶。

1.4.2 乙烯基聚丁二烯橡胶(ViBR)

ViBR 早被美国轮胎制造业用来代替 SBR1712,以降低轮胎的滚动阻力。供此用途的 ViBR 主要是乙烯基含量为 40%—50% 的中乙烯基 BR。目前倾向于使用乙烯基含量为 60%—80% (特别是 70%) 的高乙烯基 BR,而且主要以少量添加于 NR 或 E-SBR 胶料中的方式使用,以获得较好的综合性能。由于该胶物理机械性能较低,因此西欧的 ViBR 用量远少于 E-SBR 和顺式 BR。随着当今的技术发展,低、中乙烯基 BR 能提供较好的抓着性能、充分的耐磨性能和良好的低温性能,可用来代替普通顺式 BR 制作全天候和冬用轿车轮胎以及载重轮胎的胎面。此外,还可与高顺式 BR 或异戊橡胶并用制作胎面胶。

1.4.3 分子末端改性乙烯基聚丁二烯橡胶

由于 ViBR 与 IR 并用时,存在着乙烯基

含量不能超过 23% 的相容上限,因此,与上述分子末端改性 S-SBR 相类似,开发出分子末端改性乙烯基聚丁二烯橡胶。该胶可用于制作能在冰上行驶的全天候轮胎胎面胶^[6]。

1.5 异戊橡胶(IR)

西欧在 1980—1990 年的 10 年内,因合成单体问题,IR 产量逐渐减少,其在轮胎中的使用量也随之降低。该胶用途与 NR 相似。

1.5.1 3,4-异戊橡胶(3,4-IR)

由德国 Hüls 公司生产的 3,4-IR,主要为提高胎面胶湿抓着性而加以使用。该胶甚至比高苯乙烯 SBR 有更好的湿抓着性能和高温低滞后损失,但由于其成品胶物理性能低和耐磨性较差,因此仅以 10—20 份与 NR 或 E-SBR 等并用制作胎面胶。3,4-IR 优异的湿抓着性能主要在于其较高的玻璃化温度(如 3,4-结构含量为 65% 的 3,4-IR 的 T_g 为 +3℃,而含 40% 结合苯乙烯的 SBR 的 T_g 为 -10℃)。

1.5.2 苯乙烯-异戊二烯橡胶(SIR)

苯乙烯-异戊二烯橡胶也是较近开发的嵌段型橡胶,其用途如同上述 SVI-SBR 和 3,4-IR 一样,添加于以 NR 或 E-SBR 为主的胶料中,以制作高性能胎面胶。

1.5.3 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)

苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶是在 1991 年首先由美国固特异公司生产并上市的。该橡胶的大分子链以特定的不同链段排列,具有多个玻璃化温度和较宽范围的阻尼峰值,因此具有低温下耐磨、-20—20℃ 温度范围内湿抓着性能好和常温下滚动阻力低等优点,故又有综合型橡胶(Integral Rubber)之称。目前该胶在美国的应用日趋广泛,而在西欧尚处于起步阶段。

1.5.4 异戊二烯-丁二烯橡胶(IBR)

异戊二烯-丁二烯橡胶是美国固特异公司最新的嵌段型合成橡胶,共有异戊二烯 80 与丁二烯 20、异戊二烯 50 与丁二烯 50 等两

个系列 4 个品种,主要作为 NR 与顺丁橡胶并用胶的相容剂,以制作高性能胎面胶^[7]。

以上着重介绍轿车轮胎胎面用胶的情况。对于载重轮胎胎面胶,NR 仍为主要用胶,并用一定量 SBR 或 BR。在所用的 BR 中,特别具有意义的是钕系聚丁二烯橡胶(Nd-BR)。使用该胶有助于解决胎面花纹基部裂口的难题^[8]。

近年来,在载重轮胎的翻新中,日益广泛地使用预硫化翻新用胎面,而在这种预硫化翻新用胎面胶料的制作中,常把 SBR 与 BR 并用的炭黑胶料作为母炼胶使用,或直接制作预硫化胎面。此外,西欧有些国家用专门设计的 NR 胶料制作翻新用预硫化胎面,供热带地域翻胎业使用^[9]。

2 气密层和内胎胶

由于国外工业发达国家基本上转产无内胎轮胎,因此,对气密层用胶的要求更为严格。目前气密层和内胎分别用以下橡胶生产。

2.1 丁基橡胶(IIR)

IIR 早已用于制造轮胎内胎,部分内胎生产至今尚在沿用。但用于制造外胎气密层时,因难与其它部件中的二烯类橡胶共硫化和加工性能不好,故已被下述橡胶所代替。

2.2 星型支化丁基橡胶(SB-IIR)

SB-IIR 是经阳离子聚合和使用支化剂合成的,星型支化结构含量为 10%—15%。据称,该胶能改进加工性能,可用来制作内胎或气密层^[10]。

2.3 氯化丁基橡胶(CIIR)

CIIR 主要可分为高粘度和低粘度两种。早先使用的是高粘度 CIIR。由于单独使用 CIIR 也有与其它二烯烃类橡胶粘合力差的缺点,因此常与 NR 并用,如轿车轮胎采用 CIIR/NR = 70/30,载重轮胎采用 CIIR/NR = 85/15。为了改善高粘度 CIIR 以混炼为主的加工性能,开发出了低粘度 CIIR。低粘度 CIIR 虽有加工性能较好以及少用或不用操

作油之类助剂的优点,但因其气密、粘结、耐热和耐屈挠等性能较差,故上述单一或并用胶料主要用于轿车轮胎气密层、内胎和轮胎硫化胶囊。

2.4 溴化丁基橡胶(BIIR)

为减少生胶用量,提高轮胎内压及其行驶时的均匀性和操纵性,80年代中期起开始使用 BIIR 作轮胎气密层,首先使用的是高粘度 BIIR。与 CIIR 相比,该胶有密度小、粘合力高以及耐热和耐屈挠等性能较好的优点。之后,又开发出可不用操作油、易于混炼,并可提高气密性能的低粘度 BIIR。目前,国外工业发达国家所生产的载重轮胎,90%左右为钢丝子午线无内胎轮胎,而其气密层主要采用 BIIR。实践证明,当前使用的 BIIR,尚需提高其胶料强度,以减少接头脱开;提高其气密性以减少气密层厚度,以及降低其收缩率等。解决方法有:采用合成时控制高分子量组分和低分子量组分比的 BIIR;采用分子量分布范围广的 BIIR;采用添加 15 份聚- α -甲基苯乙烯的 BIIR,以改进该胶的加工性能、与 NR 的粘合力 and 降低透气率等^[1]。此外,优选配方也具有重大意义。

2.5 星型支化溴化丁基橡胶(SB-BIIR)

SB-BIIR(如美国埃克森公司的 BSBB36)是门尼粘度为 36、含 10%—15%星型支化结构、分子量分布广的 BIIR。据称,该胶可改进内胎和气密层的加工性能,并可用来制作胎侧胶。

2.6 异丁烯-4-溴化甲基苯乙烯橡胶

异丁烯-4-溴化甲基苯乙烯橡胶是异丁烯和 4-甲基苯乙烯共聚后再经溴化的共聚橡胶,具有耐臭氧、动态力学性能好、耐屈挠、抗裂口增长和耐热等优点,可在不使用微生物和化学防护剂的条件下,用于制作超大型越野轮胎胎侧或气密层,例如,以 35 份该胶与 25 份 NR 和 40 份 BR 并用,制作上述部件。

3 胎侧胶

对于宽断面轮胎,其屈挠区更为集中于胎侧部位,因此对胎侧胶料的动态力学性能要求更为严格,故使用以下橡胶。

3.1 天然橡胶

采用 NR,可以解决轮胎成型时的粘合问题,并可提高胎侧抗切割和抗裂口增长能力。采用方式是单用或并用。

3.2 聚丁二烯橡胶

目前西欧普遍采用 50—60 份 NR 与 50—40 份 BR 的并用胶作胎侧胶,且认为以 NR/BR=50/50 的并用胶、抗臭氧剂、10 份白炭黑替代部分炭黑为主组成的胎侧胶,具有最佳的耐龟裂形成和扩展性能。上述所用的 BR 为顺式含量 36%、加工性能好的锂系聚丁二烯橡胶(Li-BR),钴系聚丁二烯橡胶(Co-BR),顺式含量 98%、耐磨的镍系聚丁二烯橡胶(Ni-BR),和新近开发的钕系丁二烯橡胶(Nd-BR)。实践证明,Nd-BR 最适于制作胎侧胶,原因是该胶的粘合力、耐屈挠龟裂和耐疲劳性能远高于其它 BR,故可大幅度提高其在并用胶中的配比。在上述并用胶的基础上,通过优选和采用适宜抗臭氧剂,基本上能满足当前对胎侧胶抗臭氧性的要求。因此从使用寿命和外观质量看,这种并用方式还将沿用相当时期。也有采用低乙烯基聚丁二烯橡胶(如 VBR)的情况。由于该胶坚韧性高,可减少炭黑用量,可以作低生热胎侧的主胶种。

3.3 三元乙丙橡胶(EPDM)

除上述情况外,西欧的轮胎生产厂也采用 NR 与 EPDM 的并用胶料制作胎侧胶,而且 EPDM 用量不低于 40 份,以保证胎侧不变色和耐候性能。为了保证该并用胶料与其它通用胶料的良好粘结,应采用分子量高和乙叉降冰片烯(ENB)含量高的 EPDM,而且预混炼这两种胶,然后加入其它配合剂,可提高分散性和粘合性能。但目前尚需进一步提高其抗裂口增长性能和改进混炼工艺。

3.4 氯化丁基橡胶

CIIR 主要以与 EPDM 和 NR 或 BR 并用的方式制作胎侧胶,如 CIIR/EPDM/NR = 45/10/45 和 CIIR/EPDM/NR = 60/5/35 的并用胶料,可制作胎侧覆盖胶和白胎侧胶。而 CIIR/BR/NR/EPDM = 35/35/20/10 的并用胶料可制作不污染黑胎侧胶。

3.5 异丁烯- α -溴化甲基苯乙烯橡胶

异丁烯- α -溴化甲基苯乙烯橡胶/NR/BR = 35/25/40 的并用胶料可制作越野轮胎胎侧胶。

3.6 乳聚丁苯橡胶

国外轮胎制造业一部分仍沿用 E-SBR 制作胎侧胶,主要以并用方式使用,如与 NR, EPDM 和 CIIR 并用作白胎侧胶、充油 SBR 和顺式 BR 并用作黑胎侧胶。也有单用的例子,如充油 SBR 配以 65 份炭黑 N339 等配合剂制作的黑胎侧胶。

4 其它部件用胶

4.1 帘布层

帘布层主要采用 NR, 部分采用 BR。对于这两种胶料,可加入 10—20 份反式聚辛烯胶 (TOR),以改善其加工和硫化胶性能。也有用 IR 或 55 份 CIIR 与 45 份 NR 的并用做法^[12]。

4.2 带束层

带束层主要采用 NR, 子午线轮胎的带束层和胎圈,要求使用高坚韧性胶料,但加工有困难,对此,有采用分子量约 20000 的液体 IR 或各种低分子量 BR 等作加工性能改进剂的做法。此外,还研究出了用尼龙短纤维增强 BR 胶料、生胶强度高的反式-1,4-IR 和反式聚辛烯胶制造上述部件的方法。

4.3 胎圈

胎圈多数采用 NR, 其它如同上述带束层用胶。

4.4 垫带

垫带用 BR 或 NR 胶料制作。

5 结语

综上所述,国外工业发达国家的轮胎制造业具有如下的特点和趋势:

(1) 主要从事子午线轮胎,特别是子午线无内胎轮胎的生产,近来又较大规模地从事子午线无内胎宽断面或其它高性能轮胎的生产,且这一趋势正处在方兴未艾的景况之中。

(2) NR 因综合性能较好,还将在有关轮胎部件中使用。此外,诸如充油 NR 和环氧化 NR 之类的改性 NR 正在扩大其应用范围。

(3) 在胎面胶的制作中,除 NR 外,至今仍沿用 E-SBR,但需配合高结构高比表面积炭黑;为使混炼容易,专门合成出制作该炭黑母炼胶的新 E-SBR,且有此种混炼胶的专门生产厂;日本还开发出湿母炼胶的制造技术。

(4) 无内胎轮胎气密层和内胎用胶,已由 IIR 向 CIIR,特别是 BIIR (尤其对无内胎载重轮胎)发展。还开发出了星型支化丁基橡胶和星型支化溴化丁基橡胶,以及异丁烯- α -溴化甲基苯乙烯橡胶。

(5) 胎侧胶目前主要使用 NR 与 BR (特别有发展前途的是 Nd-BR) 并用胶和 NR 与 EPDM (特别是高分子量与乙叉降冰片烯为第 3 单体的 EPDM) 并用胶。也用 CIIR 或异丁烯- α -溴化甲基苯乙烯橡胶。

(6) 其它部件主要采用 NR 与合成橡胶的并用,或单用 NR 胶料。

(7) 轮胎原材料与成品制造商之间的配合与协作更趋紧密,不仅力争做到供料精确及时 (JIT),且能应用计算机化的分子结构设计等技术为后者提供所需的新合成橡胶和其它原材料^[13]。此外,诸如固特异等公司既生产轮胎又生产合成橡胶。

参考文献

- 1 Rodgers M B *et al.* Heavy duty truck tire materials and performance. *Kaut. Gummi Kunst.*, 1993;46(9):718
- 2 Sone K *et al.* Advantage of SBR/carbon black master-

(下转第 41 页)

(上接第 33 页)

- batch for tire tread application. Rubber World, 1992; 206 (1): 29
- 3 堤文雄等スズカップリング溶液重合スチレンブタジエンゴムの開発. 日本ゴム協会誌, 1990; 63(5): 243
- 4 永田伸夫. 分子末端変性ゴムの動的特性改良. *ibid.*, 1989; 62(10): 630
- 5 友田一等, スタッドレスタイヤの開発. *ibid.*, 1992; 65 (12): 721
- 6 材松凌等. タイヤの高性能化への限クさま挑戦. ポリマーダイジェスト, 1993; 45(5): 2
- 7 Zanzig D J *et al.* IBR block copolymers as compatibilizers in NR/BR blends. Rubber Chem. Technol., 1993; 66 (4): 538
- 8 Colombo L *et al.* A new high cis-poly butadiene for improved tyre performance. Kaut. Gummi Kunst., 1993; 46(6): 458
- 9 Newell R *et al.* Improved tread performance of Natural Rubber based tire compounds. Rubber Chem. Technol., 1993; 66(1): 142
- 10 Gursky L *et al.* Star-branched butyl-compounding and vulcanization latitude. Rubber World, 1990; 202(2): 41
- 11 Flower D D *et al.* New tire black sidewall composition. *ibid.*, 1991; 204(5): 26
- 12 Fusco J V *et al.* Isobutyl-based polymers in tires-status and future trends. *ibid.*, 1992; 206(2): 34
- 13 青木昭宏. モレキュテ・モデリングの可能性. ポリフろイル, 1993; 30(5): 41

收稿日期 1994-03-18