

环氧化天然橡胶/二胺硫化胶 在轮胎胎面中的应用

Katsumi Terakawa *et al.* 著 高称意编译 涂学忠校

摘要 含二胺的环氧化天然橡胶(ENR)与炭黑的硫化胶,其橡胶区内的 $\lg \delta$ 较低,业已证实,其潘恩效应也降低。人们推测,基于与二胺的交联和 ENR 与炭黑之间强烈的相互作用,才使得这种硫化胶的 $\lg \delta$ 值较低。考察了不同二胺对轮胎胎面胶料性能的影响,发现伯胺和脂肪胺改善胎面滚动阻力的效果优于叔胺和芳香胺。

近年来,在要求轮胎应具备的性能中,节油性能正变得越来越重要。但是在考虑轮胎的节油效率时,从安全的观点看,还应兼顾其湿牵引性。然而 $\lg \delta$ 的温度分布分析表明,轮胎这两项性能是相互矛盾的,如图 1 所示^[1]。同时我们也已知道,用于轮胎胎面的 ENR,会对改善轮胎的湿牵引性有贡献。近来,不少人尝试着在轮胎胎面胶料中用白炭黑替代通常使用的炭黑来降低轮胎的滚动阻力。目前已有这方面成功的报道^[2]。此外,根据 ENR 的环氧基团具有化学反应活性这一

事实,一些报告提出了开发新的并用聚合物与补强体系的可能性^[3]。在用于轮胎胎面胶的溶聚 SBR 领域,业已采用了聚合物链端官能化了的聚合物。据报道,由于炭黑表面上的 $=O$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 等官能团与聚合物分子链的官能化端基之间强有力的相互作用,滚动阻力性能将得以改善。

本报告的第一部分叙述 ENR/二胺硫化胶的性能,表明与滚动阻力有关的 60°C 下的 $\lg \delta$ 值显著减小。在第二部分中介绍使滚动阻力得以降低的机理。

1 实验

1.1 材料与工艺

表 1 示出了胶料的标准配方。生胶、炭

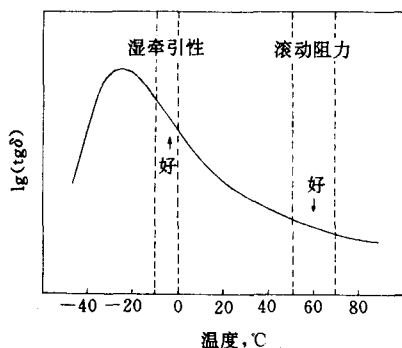


图 1 $\lg \delta$ 与轮胎胎面性能的关系

表 1 胶料配方

组 分	用量,份
橡胶	100
炭黑 N330	50
芳烃油	5
氧化锌	5
硬脂酸	1
硫黄	1.75
促进剂 NS	1

黑,获得了显著的节约效果。

参考文献(略)

译自美国“Journal of Elastomers and Plastics”,
27[1],56—78(1995)

黑、二胺和其它配合剂在本伯里实验室用密炼机和开炼机上进行混炼,纯胶胶料只用开炼机进行塑炼。所有试样均用平板硫化机硫化。

1.2 测试

用粘弹频谱仪测定动态性能。拉伸性能按照日本 JIS K6301 方法测试。磨耗试验在皮克磨耗试验机上进行。溶胀度通过把试样浸泡在甲苯中 24h 来测定。结合橡胶的测定方法是未硫化胶样品悬挂在浸没于甲苯中的金属丝篮中 24h, 然后进行测定。

2 结果与讨论

2.1 二胺对滚动阻力的影响

图 2 示出了六亚甲基二胺(HMDA)对 ENR25[环氧化率为 25%(mol)]硫化胶的 $\lg \delta$ 值与温度关系的影响。ENR 在 -10°C 下的 $\lg \delta$ 值高于 NR, 这使得它有极好的湿牵引性。同时, 由于在 60°C 下其 $\lg \delta$ 值亦高于 NR, 因此其节油性能不及 NR, 但这可以通过添加 HMDA 获得显著改善。

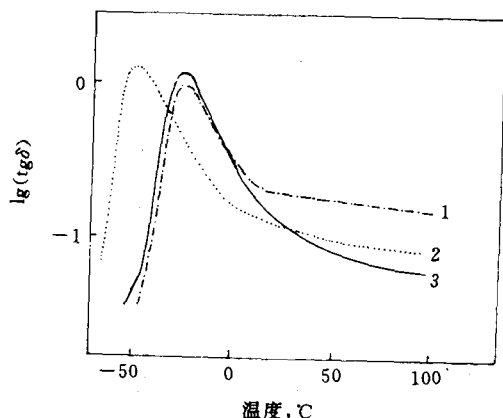


图 2 二胺对 $\lg \delta$ 与温度关系的影响

1-ENR; 2-NR; 3-ENR/HMDA(1份)

图 3, 4 示出有关各种胺的研究结果。

从图中可以清楚地看出二胺对改善节油性能的贡献优于单胺; 就二胺而言, 亚烷基二胺优于亚苯基二胺; 就氨基在分子结构上的位置而言, 伯胺比叔胺更有效。

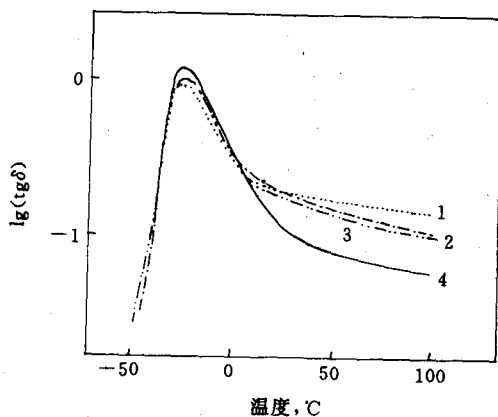


图 3 不同二胺对 $\lg \delta$ 与温度关系的影响

1-空白; 2- $\text{H}_2\text{N}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{NH}_2$; 3- $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$; 4- $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

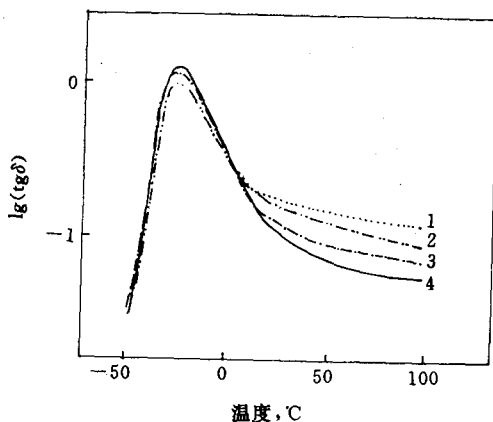


图 4 二胺内氨基种类对 $\lg \delta$ 与温度关系的影响

1-空白; 2- $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$;
3- $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$;
4- $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

表 2 示出了 ENR 硫化胶的性能。从中可以看出, ENR/HMDA 胶料表现出模量高和 70°C 下 $\lg \delta$ 值低的特性。

2.2 滚动阻力改善的机理

表 3 与图 5 示出了向纯胶胶料中添加二胺后对胶料体积溶胀度和 $\lg \delta$ 值与温度关系的影响。若向 ENR 胶料中加入 HMDA, 则其

表 2 硫化胶性能

项 目	NR	ENR25	ENR25/HMDA	SBR1500/NR(60/40)
硬度,度	61	64	66	64
100%定伸应力,MPa	2.9	2.4	3.6	2.4
300%定伸应力,MPa	14.0	9.3	18.4	11.1
拉伸强度,MPa	28.4	24.9	29.4	26.5
扯断伸长率,%	540	609	480	590
ΔV ,%	228	284	231	253
$\text{tg}\delta$				
-10℃	0.190	0.457	0.513	0.231
70℃	0.097	0.158	0.070	0.135
杨氏模量 E' (70℃),MPa	7.5	9.2	8.2	7.5
皮克磨耗量, $\times 10^4\text{cm}^3$	217	229	224	233

表 3 溶胀度

胶料	ΔV ,%
NR	377
NR/HMDA	426
ENR25	465
ENR25/HMDA	422

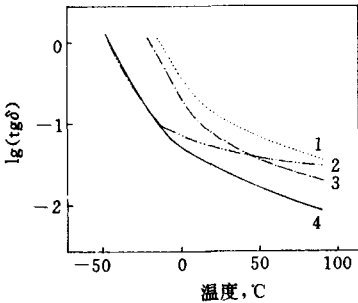


图 5 二胺对纯胶胶料 $\text{tg}\delta$ 与温度关系的影响

1—NR;2—NR/HMDA;3—ENR/HMDA;4—NR

交联密度增大,而 $\text{tg}\delta$ 减小。不过添加二胺对纯胶胶料滚动阻力的影响就没有像图 2 所示对炭黑胶料的影响那么大了。

图 6 示出了振幅与含炭黑胶料动态性能的关系。与 NR 胶料相比,ENR/HMDA 胶料对振幅的依赖性较小,业已证实其潘恩效应降低了。测定了 ENR/HMDA 胶料中的结合橡胶。随着 HMDA 用量的增大,结合橡胶量

增大(见表 4)。

根据这些试验结果,对添加 HMDA 可以显著降低 ENR/HMDA 胶料 $\text{tg}\delta$ 值的原因可以做如下假设:首先,ENR 中的环氧基与 HMDA 发生反应,导致交联密度提高;其次,加入 HMDA,ENR 与炭黑之间的相互作用得以加强。

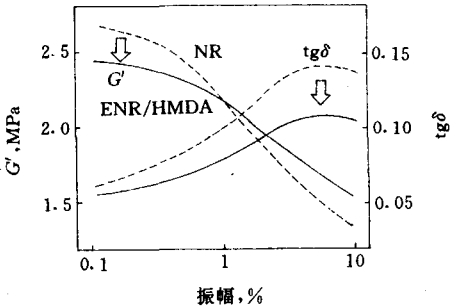


图 6 ENR/HMDA 胶料的潘恩效应

表 4 结合橡胶

项目	ENR25	ENR25/HMDA	ENR25/HMDA
HMDA,份	0	1.45	2.90
结合橡胶,%	32.1	38.4	41.4

3 结语

ENR/二胺胶料具有高模量和 $\text{tg}\delta$ 可显

(下转第 627 页)

(上接第 624 页)

著降低的特性,用于轮胎胎面胶中,将有助于节油。业已证实,优先选用的二胺是脂肪族二胺和伯二胺。 $\text{tg}\delta$ 值可显著降低的原因可假设为环氧基与氨基反应使交联密度提高;此外,由于胺与炭黑表面官能团之间的强烈作

用,例如 $-\text{NH}_3^+$ 与 $-\text{COO}^-$ 间的离子相互作用,使得橡胶与炭黑间的相互作用得到了改善。

参考文献(略)

译自“'95 神户国际橡胶会议论文集”,

P330—332