

黑胎侧的表面变色及其不污染技术

Waddell W H 著 黄向前摘译 涂学忠校

摘要 黑胎侧是轮胎用于保护胎体抵御天候老化的外表面。一般通过采用 NR 和 BR 并用经配合以使胶料具有耐天候老化、耐臭氧老化、耐磨、耐撕裂和耐龟裂性能以及良好的疲劳寿命,而这些不饱和的烯烃类橡胶会因断链反应导致聚合物降解,因而对它们臭氧老化的防护特别重要。N-烷基,N-芳基对苯二胺类抗臭氧剂已被证明是最有效的,但是它们的使用会导致胶料表面的变色,因此,当轮胎外观也是一个相当重要因素的时候,这种抗臭氧剂的用量便受到很大的限制。本文综述了暴露于臭氧中的黑胎侧的表面变色问题,并讨论了通过改进配方消除这种变色的方法。消除变色的主要方法包括使用非污染型的抗臭氧剂和使用主链饱和的聚合物,如 EPDM、HIIR 和溴化异戊二烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMS)。

轮胎是由许多橡胶部件组成的高性能的聚合物部件组合体,如包括胎面、基部胶和缓冲胶的胎面区,包括胎圈、胎体帘布层和带束层的胎体以及胎侧、气密层、三角胶和胎圈包布等,如图 1 所示。

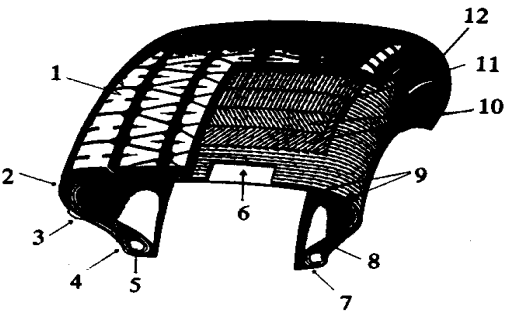


图 1 轿车子午线轮胎断面结构

1—胎面;2—带束层垫胶;3—白胎侧;4—胎圈包布;5—高强度的胎圈钢丝;6—HIIR 气密层;7—织物胎趾包布;8—三角胶;9—聚酯胎体帘布;10—钢丝带束层;11—尼龙带束层;12—黑胎侧

每一个部件都具有其独特的功能,然而所有功能又协同一致产生理想的轮胎整体性能。黑胎侧是轮胎胎圈与胎面之间的外表面部分,主要用于保护胎体免受天候老化。其配方一般具有耐天候老化、耐臭氧老化、耐磨、耐撕裂和耐径向及周向龟裂性能和良好的疲劳寿命的特点。胎侧胶一般采用 NR 与 BR 并用,并配以炭黑、硫化剂及能提供耐天候性能的高用量的防老剂。表 1 所示为一黑胎侧配方示例。

本文综述了暴露于臭氧中的黑胎侧表面变色问题,并讨论了通过胶料配合消除这种变色的方法。消除变色的主要方法包括使用非污染

表 1 轿车轮胎胎侧胶配方 份

组 分	用量
NR(SMR-5)	50
BR(1220)	50
高耐磨炉黑(N330)	50
增塑剂 Vanplast R	2
环烷油	10
硬脂酸	2
防老剂 Agerite 树脂 D	2
抗臭氧剂(Antozite 67P)	2
石蜡 VanWax H Special	3
氧化锌	3
硫黄	1.75
促进剂 Amax	1

型的抗臭氧剂和使用主链饱和的聚合物,如 EPDM、HIIR 和溴化异戊二烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMS)。本文对所有原始参考文献中所使用的名称均未做修订。

1 抗臭氧剂

防止轮胎臭氧老化之所以特别重要,是因为臭氧与主链不饱和的烯烃结构橡胶(如 NR 和 BR)反应将导致聚合物断链,这一点可参见 Rhee, Layer 和 Kuczkowski 等人的报道。应力作用于暴露在臭氧中的此种胶料上,将导致胶料表面龟裂,如图 2 所示。

为了防止黑胎侧出现龟裂,通常要向胎侧胶料中加入一定量的化学反应型抗臭氧剂。其用量以动态和静态试验条件下都能有效防止臭氧老化为宜。化学抗臭氧剂的种类包括:6-烷基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉、N-取代基硫脲、氨基硫脲、取代吡咯、二硫化氨基甲酸镍、2,4,6-三(N-烷基对苯二胺)-1,3,5-三嗪、

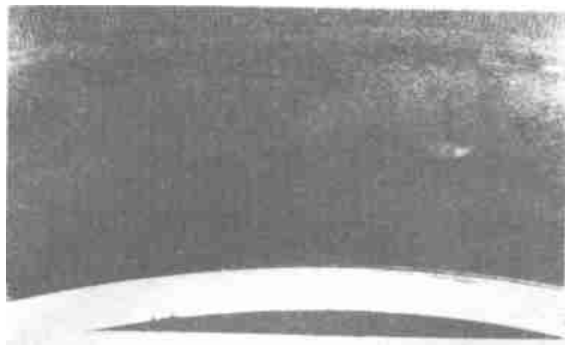


图 2 出现龟裂及色斑迁移的轿车
子午线轮胎白胎侧照片

三嗪硫酮和 N,N' -二取代基对苯二胺。这些抗臭氧剂由于在胎侧表面上与臭氧反应及受到一些物理机械作用,如冲洗或路边石擦伤而不断地被消耗掉,因此一定要有足够的初始浓度来保证在整个预期使用期限内的有效防护。

N -烷基, N' -芳基二取代基对苯二胺是最有效的一类抗臭氧剂。它们是易运输、低熔解的固体,被氧破坏缓慢。 N -(1,3-二甲基丁基)- N' -苯基对苯二胺(化学结构式见图 3)是目前使用最广泛的化学抗臭氧剂,较著名的商品有 Antozite 67P, Santoflex 13, Wingstay 300, 6PPD 和 HPPD。但是,对苯二胺类抗臭氧剂是高度污染和易变色的材料,因此在黑胎侧外观也是一个重要因素的场合,只能限量使用。

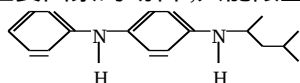


图 3 N -(1,3-二甲基丁基)- N' -苯基
对苯二胺化学结构式

关于化学抗臭氧剂对橡胶的防护曾提出过多种机理。迁移模式认为,抗臭氧剂能迁移到橡胶表面并以比不饱和聚合物主链中的碳-碳双键更快的速度和臭氧反应;保护膜理论认为,抗臭氧剂和臭氧的反应产物可以在橡胶表面形成一层保护膜,以阻止进一步的反应;再连接模式认为,抗臭氧剂可以防止聚合物的断链反应或使断链重新连接;还有一种理论认为,抗臭氧剂可以与臭氧化橡胶或两性离子反应,在橡胶表面形成一层自愈合的保护膜。

Lattimer, Layer, Rhee 及其同事详细研究了对于苯二胺类抗臭氧剂和臭氧之间的反应。用液相色谱法分离出反应产物,用高分辨率场解吸质谱得出的反应产物的精确质量数据用来计算经验公式,从而确定对苯二胺薄膜臭氧化形

成的多种反应产物的结构,进而推导出 4 个反应途径的反应机理。结论是,迁移模式和保护膜机理在用抗臭氧剂对橡胶进行臭氧防护中是有效的。

Waddell, Benzing, Evans 及其同事用激光解吸质谱直接对含有 N -(1,3-二甲基丁基)- N' -苯基对苯二胺的臭氧老化橡胶和轮胎黑胎侧进行了表面分析。从质谱图中观察到抗臭氧剂及其碎片和由 Lattimer 及其同事确定的许多反应产物所对应的峰,以及大量的其它峰。他们也得出结论,迁移模式和保护膜机理都是保护胎侧免受臭氧侵袭的有效机理。因此一开始就必须有足够浓度的抗臭氧剂扩散到橡胶表面,优先于橡胶与臭氧发生牺牲性的反应,使臭氧不会再去侵袭橡胶。那些非挥发性的臭氧/抗臭氧剂反应产物保留在橡胶表面形成一层膜,通过直接随动反应和/或仅形成一道隔离屏障可进一步阻止臭氧与橡胶的反应。同时,抗臭氧剂又从橡胶内部扩散到表面重新形成抗臭氧剂本身的浓度平衡。

2 表面变色

轮胎的一些次要性能,如黑胎侧的外观,特别是轿车轮胎黑胎侧的外观已变得越来越重要了。采用 N,N' -二取代基对苯二胺作抗臭氧剂时引起的黑胎侧表面在现场变色就是一个特别的问题。

Waddell 及其同事利用紫外线-可见光吸收光谱和激光解吸质谱直接对使用中已经变色的含有 N -(1,3-二甲基丁基)- N' -苯基对苯二胺的轿车轮胎黑胎侧进行了表面分析。从使用中轮胎变色胎侧表面上溶解下来的物质和从同样呈现棕色外观的臭氧老化胎侧胶料拉伸试样上取得的物质的紫外线吸收光谱相近,都表现为吸收起始位置向可见光区移动(见图 4)。在质谱中观察到了对应着抗降解体系和臭氧与 N -(1,3-二甲基丁基)- N' -苯基对苯二胺反应产物的特征峰。因此可以断定胶料表面变色的原因是臭氧与对苯二胺的反应产物在胶料表面形成的膜。

Waddell 及其同事研究了黑胎侧胶料中抗臭氧剂和沉淀法白炭黑用量的统计学变化性。他们报道,从已变色的臭氧老化胎侧胶条上溶

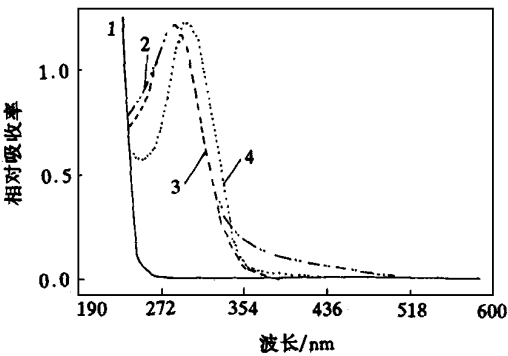


图 4 臭氧老化胶料表面物质紫外线-可见光吸收光谱
1—三氯甲烷;2—老化后的胎侧胶拉伸试片;3—老化前的胎侧胶拉伸试片;4—变色的使用中轿车轮胎胎侧

下的物质在 400 nm 的吸光度仅与加入胶料中的 N-(1,3-二甲基丁基)-N⁴苯基对苯二胺的用量有关,因此棕色胶料表面的变色程度随抗臭氧老化剂用量的增大而增强。Waddell 和 Evans 通过在含白炭黑的黑胎侧胶料中使用了 2 份长效型抗臭氧剂聚合 1,2-二氢化-2,2,4-三甲基喹啉替代 1 份 N-(1,3-二甲基丁基)-N⁴苯基对苯二胺减轻了臭氧老化后胶料表面的可见变色。与原胶料相比,该胶料动态臭氧老化后龟裂等级相当,而 400 nm 吸光度下降了 25 %,如表 2 所示。

3 非污染型抗臭氧剂

非污染型抗臭氧剂常用于非黑色橡胶制品,但对其用于黑胎侧,作为一种改善黑胎侧外观(在使用期限内保持乌黑发亮的表面)的方法也进行了研究。非污染型抗臭氧剂按功能可分为取代单酚、受阻双酚、硫化双酚、取代对苯二酚、有机亚磷酸酯和硫代酯。据报道,亚磷酸三苯酯、取代硫脲、异构硫脲、氨基硫脲、二硫代氨基甲酸酯、内酰胺以及烯属物和烯胺的混合物都是非污染型抗臭氧剂。鉴于目前新型非污染型抗臭氧剂的发展水平,试图用非污染型抗臭氧剂完全替代对苯二胺类抗臭氧剂的研究只取得了有限的成功。

Warrach 和 Tsou 报道,双-(1,2,3,6-四氢苯甲醛)-季戊四醇乙醛能够比对苯二胺类抗臭氧剂更好地为 CR, IIR, CIIR 和 BIIR 提供臭氧保护,而且不会使橡胶变色或污染钢质白釉试验盘。但是它对于烯烃类橡胶(如 NR, IR,

表 2 使用白炭黑和长效型抗臭氧剂胎侧胶料的物理性能

项 目	炭黑	白炭黑/炭黑	白炭黑/抗氧剂
配方组分用量/份 ¹⁾			
炭黑	50	42	42
白炭黑	0	9	9
抗臭氧剂	4	4	3
长效抗臭氧剂(Flectol H)	0	0	2
性能			
M _L /(dN·m)	2.7	3.1	3.1
M _H /(dN·m)	17.2	15.7	15.9
焦烧时间(t ₉₀)/min	6.1	6.2	6.9
硫化时间(t ₅₀)/min	8.0	8.2	8.8
硫化时间(t ₉₀)/min	11.7	12.6	12.9
拉伸强度/MPa	23.2	23.1	23.2
扯断伸长率/%	638	691	737
20%定伸应力/MPa	0.62	0.63	0.62
100%定伸应力/MPa	1.5	1.3	1.3
300%定伸应力/MPa	8.1	6.2	5.7
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19.0	22.6	23.0
臭氧老化等级 ²⁾ (老化 12 d)	8.7	7.7	7.3
400 nm 吸光度(老化 7 d)	0.55	0.42	0.38
成本/(美元·kg ⁻¹)	1.272	1.294	1.283

注:1) 配方:NR(CV 60) 50;BR(1220) 50;炭黑 N330 变量;白炭黑(HiSil 243LD) 变量;油(Calsol 510) 10;硬脂酸 2;蜡(Sunolite 240) 1;抗臭氧剂(Santoflex 13) 变量;抗氧剂(Wingstay 100) 1;氧化锌 3;硫黄 1.8;促进剂(Santocure MOR) 1。2) 0~10 级,0 级表示放大 10 倍不见龟裂;10 级表示断为两截。

SBR, BR 和 NBR)和本身就有一定抗臭氧能力的橡胶(如 EPM, EPDM, 氯磺化聚乙烯橡胶, 乙烯-乙酸乙烯酯橡胶)则没有什么作用。

Rollick, Gillick 和 Kuczkowski 报道了一种新型橡胶抗臭氧剂——三嗪硫酮,它可使橡胶在氧气、臭氧和紫外线中都不变色。只有改变了与硫代羰基基团相邻的氮原子上的取代基才会影响到它们的抗臭氧能力。填充了钛白粉/改性陶土的 SBR 胶料的天候老化结果表明它们本身就是不变色的。使用 4 份四氢化-1,3,5-三正丁基-(S)-三嗪硫酮(抗臭氧剂 TBTT,结构见图 5)可实质上保证胶料不会变色,而使用 N-(1,3-二甲基丁基)-N⁴芳基对苯二胺,仅要 1 份就会非常明显地变色(见表 3)。三嗪硫酮可明显地改善 NR/BR 黑胎侧的抗臭氧性能(见表 4)。据报道,它用在浅色胶料中也有一定的价值。

Ivan, Giurginca 和 Herdan 报道,3,5-双叔丁基-4-羟苄基氰基乙酸酯是一种能向 NR 和

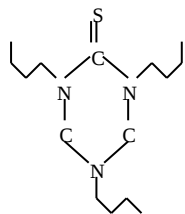


图 5 四氢化-1,3,5-三正丁基-硫代-三
噁硫酮化学结构式

IR 提供与 N-异丙基-N'苯基对苯二胺相似臭
氧保护的非污染型抗臭氧剂。

Wheeler 描述了一类新的非污染型抗臭氧
剂——三-(N-取代基)-三噁。2,4,6-三-(N-1,
4-二甲基戊基对苯二胺)-1,3,5-三噁(抗臭氧剂
TAPDT,结构见图 6),与 N-(1,3-二甲基丁基)-
N'苯基对苯二胺相比,可为 NR/BR 胶料提供
更卓越的抗臭氧性能(见表 5),而且没有接触、

表 3 包含抗臭氧剂 6PPD 或 TBTT 的 SBR
胶料¹⁾的天候老化变色

老化时间/h	L	a	b	ΔE ²⁾
无抗臭氧剂				
24	89.89	0	7.78	—
48	89.61	- 0.10	10.19	—
96	89.72	- 0.10	11.90	—
含 1 份 6PPD				
24	34.21	3.69	8.21	55.80
48	40.25	2.47	7.93	49.48
96	45.93	1.86	8.40	43.97
含 4 份 TBTT				
24	86.66	0.80	10.28	4.09
48	87.81	0.81	10.99	2.17
96	87.52	1.01	11.49	2.50

注:1) 配方:SBR(1502) 100;钛白粉 30;硅基硅陶土
30;氧化锌 10;环烷油/石蜡油 5;硬脂酸 2;硫黄 2;二
硫化四甲基秋兰姆 0.25。2) $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$,表示白度、色彩和色度的变化。

表 4 三噁硫酮类抗臭氧剂在炭黑填充 NR/ BR 胶料¹⁾中的防老化作用

性 能	无	对比 ²⁾	TBTT		ChDETT ³⁾	
	—	4.00 份	4.00 份	6.00 份	4.00 份	6.00 份
孟山都硫化仪数据(150 °C,1 弧度,100 r·min ⁻¹)						
M _H / (dN·m)	37.4	35.0	30.5	35.2	36.7	36.1
M _L / (dN·m)	6.5	6.2	5.1	6.2	6.1	6.2
t _{sl} / min	7.8	6.4	2.7	2.3	3.8	3.3
t ₉₀ / min	11.5	9.2	4.2	3.8	6.0	5.2
t ₁₀₀ / min	12.0	12.0	5.0	5.0	7.5	7.5
物理性能(t ₁₀₀)						
拉伸强度/ MPa	18.0	18.0	16.8	16.5	17.2	13.4
扯断伸长率/ %	320	400	350	370	345	295
100 %定伸应力/ MPa	4.13	3.45	3.86	3.62	3.82	3.46
300 %定伸应力/ MPa	15.2	13.5	14.4	13.1	14.7	13.4
邵尔 A 型硬度/ 度	66	64	64	64	65	65
动态臭氧老化后性能						
8 h						
拉伸强度保持率/ %	55	115	60	61	60	77
100 %定伸应力保持率/ %	83	108	93	95	96	106
臭氧老化等级 ⁴⁾	4/2	0	2/1	1/1	4/2	2/1
24 h						
拉伸强度保持率/ %	43	82	64	65	56	76
100 %定伸应力保持率/ %	72	110	82	99	81	95
臭氧老化等级	4/7	0	4/4	2/2	4/5	4/4
48 h						
拉伸强度保持率/ %	27	74	39	56	41	56
100 %定伸应力保持率/ %	55	86	80	107	74	94
臭氧老化等级	4/8	2/1	4/5	2/4	4/6	4/5

注:1) 配方:NR(SMR-5) 50;BR(1207) 50;氧化锌 5;硬脂酸 2;苯乙烯化二苯胺 2;微晶蜡 2;通用炉黑(N660) 55;
环烷油 10;2-吗啉硫代-苯并噻唑 1;一硫化四甲基秋兰姆 0.25;硫黄 1.90。2) 对比组使用抗臭氧剂 N-(1,3-二甲基丁基)-
N'苯基对苯二胺。3) ChDETT 即四氢化-5-环己基-1,3-二乙基-(S)-三噁硫酮。4) 臭氧老化等级——龟裂密度/ 龟裂程度。具体
评价方法为:龟裂密度:0—无龟裂;1—占表面 1/8;2—占表面 3/8;3—占表面 5/8;4—占表面 7/8 以上。龟裂程度:0—无龟裂;
1—0.25 mm(好);2—0.51 mm;3—0.76 mm;4—1.27 mm(中等);5—2.03 mm;6—2.54 mm;7—3.56 mm(较严重);8—4.44 mm;
9—5.08 mm;10—大于 6.35 mm(严重);E—只有边缘龟裂。

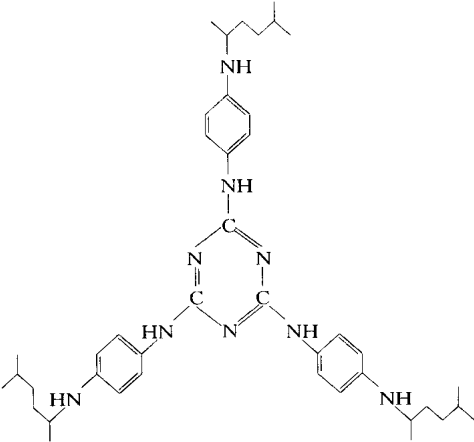


图 6 2,4,6-三-(N-1,4-二甲基基-对苯二胺)-1,3,5-三嗪化学结构式

表 5 三嗪抗臭氧剂的性能

臭氧老化方法	空白	TAPDT	HPPD
臭氧箱弯曲 (50 mPa,310.8)	2 h 龟裂	408 h 未龟裂	340 h 龟裂
室外静态老化			
康涅狄格瑞加特克	145 d 龟裂	1 295 d 未龟裂	549 d 龟裂
存放 12 个月,康涅狄格 瑞加特克	164 d 龟裂	909 d 未龟裂	199 d 龟裂
加利福尼亚洛杉矶	75 d 龟裂	365 d 未龟裂	243 d 龟裂
存放 12 个月,加利福尼 亚洛杉矶	189 d 龟裂	669 d 未龟裂	232 d 龟裂

注:试验胶料配方:NR(SMR-5 CV) 50;BR 50;炭黑 N326 50;氧化锌 3;蜡 1.5;硬脂酸 1;油 5;N-叔丁基苯并噻唑亚磺酰胺 1;硫黄 2;三嗪抗臭氧剂 2。

迁移和扩散污染(见表 6)。

Hong 报道,在 NR 和 BR 胶料中,三嗪抗臭氧剂都和对苯二胺类抗臭氧剂具有同样的动态抗臭氧性能。Birdsall, Hong 和 Hajdasz 报道,三嗪抗臭氧剂在 NR 和 BR 胶料表面会造成喷霜变色,但是当其用量控制在 2 份或 2 份以下时,喷霜将会非常少。在抗臭氧剂总用量相同的情况下,三嗪和对苯二胺并用可获得较好的抗臭氧性能(见表 7)。

4 抗臭氧老化聚合物

4.1 EPDM

为使黑胎侧在轮胎使用期内保持高度的乌黑发亮,最流行的做法是使用一种本身固有抗臭氧性的主链饱和的聚合物与二烯类橡胶并

表 6 三嗪抗臭氧剂污染试验

项 目	Hunter 色值
方法 A —96 h 老化后的接触污染	
空白	87.10
TAPDT	83.77
HPPD	65.59
方法 B —96 h 老化后的迁移污染	
空白	86.89
TAPDT	87.53
HPPD	77.79
方法 C —暴露于太阳灯下(328)4 h 后的扩散污染	
空白	88.10
TAPDT	82.42
HPPD	32.65

注:测试按照 ASTM D-925 —83 关于表面接触、迁移和扩散污染的试验方法进行。Hunter 色值按 L 标度测量,此标度中 100 表示白,0 表示黑。

用。必须保证这种聚合物有足够的用量和分散度,以使其形成可将胶料中将二烯橡胶相不断扩展的臭氧老化引发的龟裂有效阻止住的微区。EPDM, HIIR 和 BIMS 可用于与 NR 和/或 BR 并用。

高饱和 EPDM 的主链是完全饱和的,第三单体给予主链一些侧挂的碳-碳双键,其结构示例见图 7。这种化学结构赋予 EPDM 卓越的耐热、抗臭氧老化和天候老化性能、良好的低温屈挠性能和适宜的硫化特性。EPDM 通常通过乙烯/丙烯质量比、第三单体品种和用量、相对分子质量及其分布来描述。Shulman 评述了 EPDM 的一些应用情况,其中包括汽车配件(胶管)、风雨胶条(海绵胶和门窗密封条)、家用电器配件、防水卷材和轮胎白胎侧等。

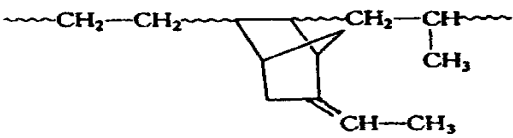


图 7 EPDM 的化学结构

对 EPDM 在轮胎黑胎侧配方中的应用曾进行过广泛的研究。Sandstrom 和 Lal 报道了 EPDM 在含有 α-烯烃共聚物和其它各种化学助剂的 NR/BR 黑胎侧胶料中的应用情况。Botzman 报道了为了改善与二烯类橡胶的交联而进行了氯硫代-氨磺酰改性的 EPDM 胶料的应用情况。

Ogawa, Shiomura 和 Takizawa 报道了各种不同的 EPDM 与 NR 并用配方在黑胎侧中的

表 7 含三嗪抗臭氧剂胶料的性能

项 目	A	B	C	D	E	F
主要组分用量/ 份						
NR	55	55	55	55	55	55
BR	45	45	45	45	45	45
6PPD	2.5	0	0	0	0	0
TAPDT	0	1.5	2.0	1.5	1.0	1.5
77PD ¹⁾	0	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5
混合蜡	3.0	0	0	1.0	1.0	1.0
工艺性能						
门尼焦烧(135)/ min	21.5	18.3	19.3	18.8	17.5	17.8
物理性能(177 ×10 min)						
拉伸强度/ MPa	19.7	19.7	20.3	20.9	19.7	20.5
300 %定伸应力/ MPa	4.8	5.2	5.0	5.3	5.4	5.1
扯断伸长率/ %	670	610	650	640	620	660
邵尔 A 型硬度/ 度	48	48	47	50	48	48
老化后物理性能(70 ×2 w)						
拉伸强度保持率/ %	81	92	93	92	92	87
扯断伸长率保持率/ %	65	74	77	77	77	72
邵尔 A 型硬度变化/ 度	+9	+8	+11	+7	+11	+10
应力下静态臭氧试验(拉伸 40 %,臭氧质量分数 200 ×10 ⁻⁸)						
出现龟裂的时间	72 h 未龟裂	72 h 未龟裂	72 h 未龟裂	72 h 未龟裂	72 h 未龟裂	72 h 未龟裂
动态臭氧试验(拉伸 25 %,臭氧质量分数 200 ×10 ⁻⁸)						
出现龟裂时间	48 h 龟裂	144 h 龟裂	48 h 龟裂	48 h 龟裂	48 h 龟裂	144 h 龟裂

注:1) 77PD 为 N,N⁴双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺。

应用。实验室测试结果表明,胶料的抗龟裂增长和耐热老化性能改善(见表 8)。制做了一条包括 5 个节段黑胎侧的轿车子午线轮胎并进行

了测试,除了抗龟裂增长性能和耐热老化性能改善以外,还观察到胶料表面变色明显减弱(通过老化前后的色差进行测量,见表 9)。

表 8 EPDM 黑胎侧胶料配方与性能

项 目	对比 1	EPDM 43	EPDM 33	例 1	例 2
胶料组分用量 ¹⁾ / 份					
BR(01)	50	0	0	0	0
EPDM	0	50	50	65	70
芳烃油	20	20	20	5	0
抗氧剂 Santoflex 13	1	0	0	0	0
促进剂 CZ	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8
性能					
耐天候老化性能	100	168 h 无龟裂	168 h 无龟裂	168 h 无龟裂	168 h 无龟裂
耐热老化性能	100	130	125	136	139
耐龟裂增长性能	100	21	32	228	176
拉伸强度	100	65	34	100	98
扯断伸长率	100	76	62	101	100

注:1) 共同组分:NR 50;高耐磨炉黑 55;硬脂酸 2;氧化锌 3;促进剂 TS(一硫化四甲基秋兰姆) 0.2;硫黄 1.5。

由表 9 可见,两个含 EPDM 的胶料性能最佳。这两种 EPDM 除了二烯类型不同外,其它参数都相似。它们都是充油胶料,玻璃化温度(T_g) 为 - 60 ,乙烯基质量分数 0.77 ~ 0.78 ,平均相对分子质量 250 000 ~ 260 000 ,相对分子质量分布为 3.5 ~ 4.0 ,碘值为 15。

Von Hellens ,Mohammed 和 Hallman 报道 ,

与工业化的 NR/BR 对比胎侧胶料相比,使用 EPDM 5875[乙烯/ 丙烯质量比为 74/ 26;第三单体亚乙基降冰片烯(ENB) 质量分数为 0.095;环烷油填充量 100 份]可以改善胶料老化后的疲劳寿命、动态抗臭氧性能和弹性,同时保持了优异的热粘合性能(见表 10)。

Von Hellens , Edwards 和 Lobos 研究了包

表 9 EPDM 黑胎侧胶料配方与性能						
项 目	对比 2	EPDM 43	EPDM 33	例 3	例 4	
胶料组分用量 ^{1)/ 份}						
BR(01)	50	0	0	0	0	
EPDM	0	50	50	65	70	
芳烃油	20	20	20	5	0	
抗氧化剂 Santoflex 13	3	0	0	0	0	
石蜡	1	0	0	0	0	
促进剂 CZ	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	
性能						
耐天候老化性能	频繁出现龟裂	出现裂口 ²⁾	无龟裂	无龟裂	无龟裂	
耐热老化性能	100	129	123	137	136	
耐龟裂增长性能	100	22	30	215	165	
变色度	7.8	1.5	1.5	1.0	1.0	

注 :1) 共同组分 :NR 50 ;Li-HAF 炭黑 55 ;硬脂酸 2 ;氧化锌 3 ;促进剂 TS 0.2 ;硫黄 1.5。2) 没有小的龟裂 ,只出现两条大裂口 (长 1.8 ~ 2.5 cm)。

表 10 EPDM 胎侧配方和性能			
项 目		配方 1	配方 2
配方组分用量/ 份			
NR		50	50
BR		20	0
BR A		0	50
EPDM 5875		60	0
炭黑 N660		50	50
油(Circosol 4240)		5	10
抗氧化剂		1.5	2
蜡		0	3
增粘剂		3	0
抗臭氧剂		0	2
氧化锌		3	3
硬脂酸		2	2
硫黄		1.75	1.75
促进剂		1	1
性能			
孟山都疲劳至损屈挠寿命			
(100 ×168 h)/ 次		66 000	900
德墨西亚裂口增长性能(100 ×168 h)/ 次			
至 300 %		28 000	500
至 600 %		160 000	1 300
动态臭氧老化等级			
未老化		无龟裂	120 h 龟裂
老化后(100 ×168 h)		无龟裂	72 h 龟裂
固特异希利回弹值/ %			
0		61.5	59.8
室温		66.7	64.2
100		74.6	70.1
粘合强度(100)/ (kN ·m ⁻¹)			
与载重轮胎胎体胶		28(胶撕)	28(胶撕)
与轿车轮胎胎体胶		25(胶撕)	26.5(胶撕)

含 EPDM 的黑胎侧胶料与炭黑 N550 填充的 NR 胎体胶料的粘合 (见表 11)。在 100 份 NR/BR 胶料中加入 10 ~ 40 份高相对分子质量、高

ENB 含量的充油 EPDM(EPDM 5875) ,消除了原先使用 EPDM 导致的与胎侧胶料粘合性差的问题(见图 8)。

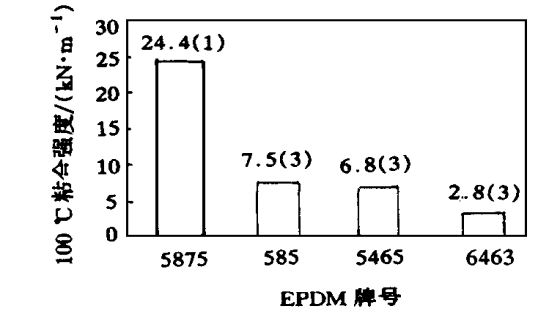


图 8 不同 EPDM 对 NR/ BR/ EPDM(50/ 20/ 30) 胎侧胶与 NR 胎体胶粘合性能的影响
(1) —胶料撕裂 ;(3) —界面分离

单独提高 EPDM 相对分子质量或 ENB 含量都不能提供令人满意的粘合水平。EPDM 用量高达 50 份的 NR/ EPDM 胶料的粘合强度比典型的 NR 胎侧胶料还要高。据报道,清除自由基助剂(如防老剂和促进剂 DM)会显著降低胶料的粘合性能,而对苯二胺类抗臭氧剂的存在却不影响粘合。一种实验用的高相对分子质量、高第三单体含量的非充油 EPDM(EPDM HMW/ NO)的使用,使 EPDM 5875 难混炼、喷油以及胶料屈挠性和耐磨性较差的缺点暴露出来。这种实验 EPDM 胶料可改善胶料的耐磨和疲劳性以及 与胎体的粘合性能 (见表 12)。图 9 为工厂混炼胶的透射电子显微镜照片,其中白色区域所示的尺寸较小、分布较均匀微区改善了胶料的混炼性能。

Gorkina , Goncharova 和 Nikolaeva 也研究

表 11 EPDM 胶料的特性与配方

项 目	EPDM 5875	EPDM 585	EPDM 5465	EPDM 6463
特性				
乙烯基质量分数(不含 ENB)	0.74	0.62	0.62	0.68
ENB 质量分数	0.095	0.109	0.043	0.043
门尼粘度[ML (1 + 8) 100]	0	55	0	0
门尼粘度[ML (1 + 8) 150]	33	0	40	40
标准相对分子质量 ¹⁾	850 000	320 000	920 000	740 000
充油量 ²⁾ / 份	100(N)	0	100(N)	50(P)
配方组分用量/ 份				
NR(SMR CV 60)	50	50	50	50
EPDM 5875	60	0	0	0
EPDM 585	0	30	0	0
EPDM 5465	0	0	60	0
EPDM 6463	0	0	0	45
BR(1203)	20	20	20	20
炭黑 N660	50	50	50	50
环烷油	5	20	10	20
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75
促进剂 CBS	1	1	1	1

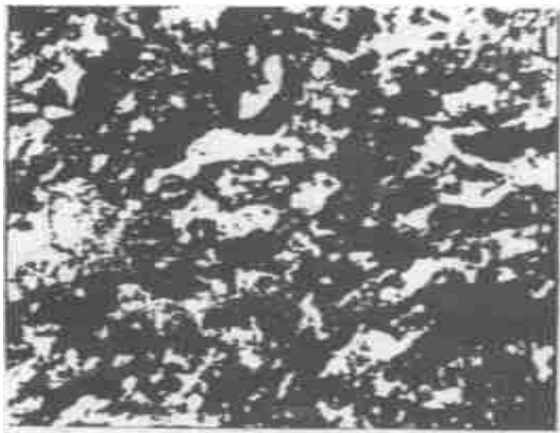
注 :1) 根据 120 的三氯(代)苯中的聚苯乙烯当量测得。2) N 表示环烷油 ,P 表示石蜡油。

表 12 EPDM HMW/ NO 胶料的物理性能

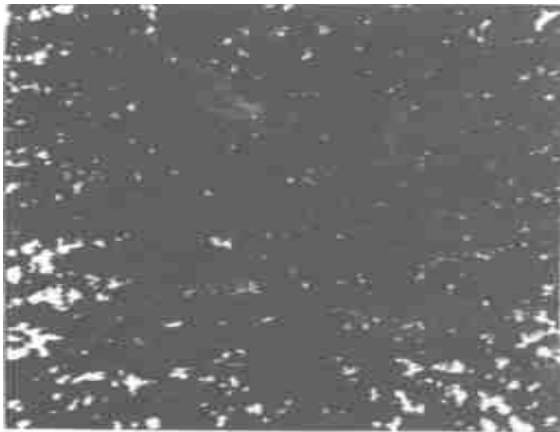
项 目	5875	HMW/ NO
主要组分用量/ 份		
EPDM 5875	80	0
EPDM HMW/ NO	0	40
环烷油	0	20
促进剂 CBS	1	0.6
性能		
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	44.5	46.1
焦烧时间 t_5 (138 ,大转子)/ min	14.5	12.9
邵尔 A 型硬度/ 度	47	55
300 %定伸应力/ MPa	5.8	7.2
拉伸强度/ MPa	16.2	17.5
扯断伸长率/ %	550	540
撕裂强度(C 形试样)/ (kN ·m ⁻¹)	23	28
撕裂强度(B 形试样)/ (kN ·m ⁻¹)	36.0	61.5
与胎体的粘合强度		
(100)/ (kN ·m ⁻¹)	17.0	22.3
DIN 磨耗量/ mm ³	193	144
孟山都至损疲劳次数	340 000	484 000
德墨西亚裂口增长(预切割,未老化,室温,25 万次)/ mm	5.5	2.1
臭氧试验(40 ×48 h,臭氧质量分数 100 ×10 ⁻⁸ ,拉伸 120 %)	未龟裂	未龟裂

注 :配方 :NR 60 ;炭黑 N660 50 ;氧化锌 3 ;硬脂酸 2 ;不溶性硫黄 (20 %充油) 2.2。

了同样高相对分子质量、高第三单体含量的充油 EPDM。他们说这种胶料加工比较困难(较低的粘合性和内聚力) ,油会从胶料中喷出,而



(a) 含 EPDM 5875



(b) 含 EPDM HMW/ NO

图 9 NR/ EPDM(并用比 60/ 40)的 TEM 照片

且配方的调整范围也有限。而使用实验用非充油的 EPDM HMW/NO 可赋予胶料与 IR 较好的相容性,并改善了胶料的抗龟裂增长性能、耐热性能和稳定性,然而使用这种 EPDM 比标准的 IR/BR(并用比 50/50)黑胎侧胶料的撕裂强度要低。

Hong 报道,NR/EPDM 以 60/40 并用能够最有效地保护黑胎侧不被臭氧侵袭。使用高相对分子质量的 EPDM 可带来好的至损屈挠疲劳性能和与胎体及胎面的粘合性能。NR 先与 2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基对苯二甲)-1,3,5-三嗪(结构见图 6)制成母炼胶,再与 EPDM 及其它助剂混合,是最有效保护 NR 相的加工方法。这种含有 2.4 份三嗪抗臭氧剂的 NR/EPDM(并用比 60/40)胶料满足了所有黑胎侧性能要求。以这种胶料制作了一条试验轮胎,并在臭氧轮上进行了 3 d 臭氧试验,结果该轮胎成功地通过了测试。Cornell 及其同事报道,使用三嗪抗臭氧剂改善了胶料的抗臭氧性能(见表 13)和屈挠疲劳性能(见表 14)。

Sumner 和 Fries 报道,胶料的抗臭氧性能依赖于胶料中 EPDM 的用量。当 EPDM 用量为 40 份时,在整个使用期内,黑胎侧都不会出现龟裂。胶料的抗臭氧性能还有赖于 EPDM

表 13 三嗪抗臭氧剂性能

项 目	1	2	3
配方组分用量/份			
NR(SMR 5CV)	60	60	60
BR	40	10	10
EPDM ¹⁾	0	30	30
炭黑 N326	45	45	45
环烷油(Circosol 4240)	12.0	22.5	22.5
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
三嗪抗臭氧剂(TAPDT)	0	0	2
2-(吗啉基硫代)-苯并噻唑	0.7	0.7	0.7
充油硫黄(充油 80%)	2.25	2.25	2.25
门尼焦烧(132℃,ASTM)			
焦烧时间/min	24.00	22.50	16.25
硫化速率/min	14.25	10.0	6.45
至损屈挠次数 ²⁾	73 900	134 100	117 800
动态臭氧弯曲龟裂程度 ³⁾	C	VVS	OK

注:1)EPDM 为乙烯-丙烯-5-亚乙基-2-降冰片烯三元共聚物,乙烯/丙烯质量比为 66/34,二烯质量分数为 0.82,碘值为 26 dL·g⁻¹(135℃),门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 65,充油量 75 份(全部为环烷油)。2)孟山都疲劳屈挠试验按 ASTM D 4482—85 进行,试样硫化条件 150℃×18 min,老化条件 100℃×70 h。3)动态臭氧弯曲试验按 ASTM D 395B—82 进行,试验条件为 38℃连续进行 72 h。结果表明:OK—无龟裂;VVS—非常非常轻的龟裂;VS—很轻的龟裂;S—轻度龟裂;C—龟裂。

和 NR 良好的混合,使聚合物微区尺寸小于 1 μm,否则龟裂会很严重。EPDM 高相对分子质

表 14 三嗪抗臭氧剂的性能

项 目	4	5	6	7	8	9	10	11
配方组分用量/份								
NR(SMR 5CV)	50	50	50	50	50	50	60	60
BR 1203	50	20	50	20	20	20	0	0
EPDM ¹⁾	0	30	0	30	30	30	40	40
炭黑 N326	50	50	50	50	50	50	50	50
环烷油(Circosol 4240)	10	30	10	30	30	30	36	36
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
三嗪抗臭氧剂(TAPDT)	0	0	4	4	2	2	0	4
N-叔丁基-2-苯并噻唑-亚磺酰胺	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85
交联剂 DCP(60%)	0	0	0	0	0	1	1	1
充油硫黄(充油 80%)	2	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5
门尼焦烧(132℃,ASTM 1646)								
焦烧时间/min	24.00	28.75	27.50	28.00	30.00	22.50	14.25	20.75
硫化速率/min	12.50	10.50	7.50	5.50	5.75	15.25	12.75	9.00
孟山都疲劳屈挠试验								
至损屈挠次数 ²⁾	4 500	13 300	34 600	106 000	63 600	75 000	104 900	162 600
静态粘合强度(100℃)/(kN·m ⁻¹)	滑脱 ³⁾	24.6	滑脱 ³⁾	25.4	26.4	22.7	19.9	14.5
	19.6 ³⁾	21.6	滑脱 ³⁾	23.6	26.9	20.5 ³⁾	15.3	15.7

注:1)同表 13 注 1);2)同表 13 注 2);3)一侧从夹持器中滑脱。

量和高第三单体含量相结合可使胶料与高不饱和胶料有较好的粘合性能。这时的粘合机理涉及到 EPDM 和 NR 的高分子长链在剪切和机械作用下断裂时产生的自由基。可以确信,两种橡胶之间发生了接枝,而这种接枝聚合物一定程度上起到了相容剂的作用。使用非充油 EPDM(XG003)并配以胎面级炭黑和低用量的促进剂改善了抗龟裂增长性能,即使在相对较高模量的情况下也是如此。促进剂用量减小导致硫化胶模量降低和多硫键增多,已知这两个因素都可以改善胶料的疲劳寿命和抗裂口增长性能。NR/EPDM 胶料不依靠抗降解剂向表面的迁移达到抗臭氧老化的目的,因此也就不存在胎侧表面污染问题,轮胎在使用期内始终可保持极佳的外观。

然而就目前的发展水平来看,NR/EPDM 胎侧胶需进行四段混炼以确保得到必需的聚合物小微区尺寸。

Sumner, Kelbch 和 Eisele 测试了 NR/BR (并用比 50/50) 和 NR/EPDM (并用比 60/40) 两种胎侧胶料。由撕裂分析、德墨西亚裂口增长和龟裂增长结果可知,NR/EPDM 胶料的实验室测试性能较好。然而这一结果与轮胎机床试验结果恰恰相反。试验结果表明,NR/EPDM 胶料具有较大的 $\tan\delta$ 和较高的能量散失。使用脉冲式撕裂分析仪得出的实验室测试结果与轮胎测试结果相符。评价了改进的配方,在试验期内 NR/EPDM (并用比 60/40) 胎侧胶未出现龟裂,抗裂口增长性能和 NR/BR 胎侧胶料一样高。

Herd 及其同事报道了炭黑混入相,以研究

炭黑 N351 和 N651 在 NR/EPDM 胎侧胶中的分布。他们发现,随着炭黑相位的不同,胶料性能有很大的差别。对于以 60/40 并用的 NR/EPDM 胎侧胶料,当有小半炭黑或无炭黑分散于 NR 相中时,它与 NR 胎体胶料的粘合性能最好,但这样胶料的疲劳寿命也最差。这就表明在 NR 相中加入较少的炭黑可能会导致撕裂扩展到细长的低炭黑 NR 相中。发现抗臭氧性能最差的胶料中炭黑总是优先分布于 NR 相中。EPDM 相很大且细长的 NR/EPDM 胶料的抗臭氧性能也很差。

Evans, Hope 和 Waddell 研究了沉淀法白炭黑在 NR/BR/EPDM 黑胎侧胶料配方中的应用。硫黄硫化体系被认为是最适当的,因为过氧化物和混合硫化体系将带来不合格的低抗裂口增长性能(见表 15)。

由表 16 可见,将白炭黑加入 EPDM 中与加入 NR/BR 中的胶料性能相比,胶料的物理性能(硫化时间、定伸应力、硬度、回弹性)包括裂口增长性能和抗臭氧性能都有所改善。经过在臭氧环境下历时 8 d 的动态屈挠,对比胶料表面出现明显的扩展龟裂和棕色污物,而白炭黑填充的含 EPDM 的黑胎侧胶料仍保持着光亮的外观。当白炭黑加入 NR/BR 相时,胶料的表面龟裂达到了严重的程度;然而白炭黑加入 EPDM 相时,则没有明显的表面龟裂。

Ferrandino 和 Hong 报道,对 NR/BR/EPDM 胶料增加一个在均化器中进行混合的预混步骤,胶料具有卓越的动态抗臭氧性能。然而,胶料抗臭氧性能的改善以胶料的抗裂口增长性能下降为代价。将炭黑与 NR 进行预混

表 15 EPDM 硫化体系的选择

项 目	过氧化物	混合体系	硫黄	对比
配方组分用量 ¹⁾ /份				
促进剂 CBS	0	0.5	1.0	1.0
交联剂 DCP	2.6	1.3	0	0
硫黄	0	0.9	1.8	1.75
性能				
应力×断裂应变	1 104	2 166	7 873	15 561
100 %定伸应力/MPa	2.7	2.3	1.5	1.6
硬度(23)/度	57	56	47	51
裂口增长(54 000 次)/mm	破坏 ²⁾	破坏 ²⁾	18.4	18.4

注:1) 配方:NR(CV60) 45;BR(1203) 15;EPDM(乙烯基质量分数 0.59,ENB 质量分数 0.075) 40;填充油 40;磺酸加工助剂 2;加工助剂 Vanfre AP-2 1;硬脂酸 2;氧化锌 3。2) 试验结束前裂口就已贯通试样(25.4 mm 宽)。

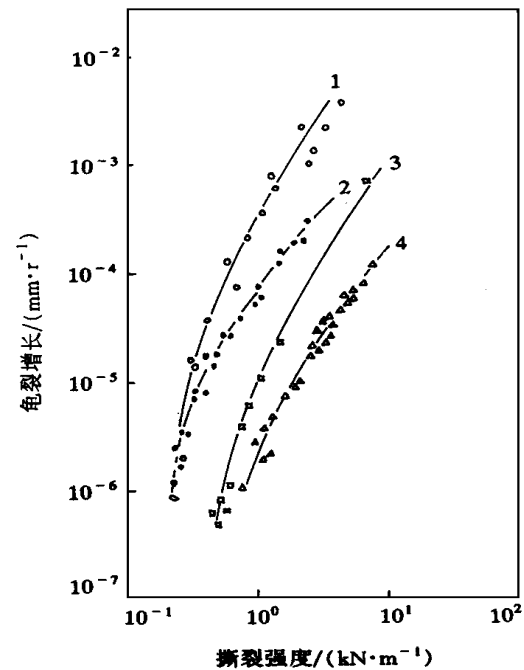


图 11 50 下 NR/BR/CIIR/EPDM 黑胎侧胶料的龟裂增长性能

CIIR 用量:1—0(NR/BR 1 号);2—0(NR/BR 2 号);
3—35 份;4—60 份

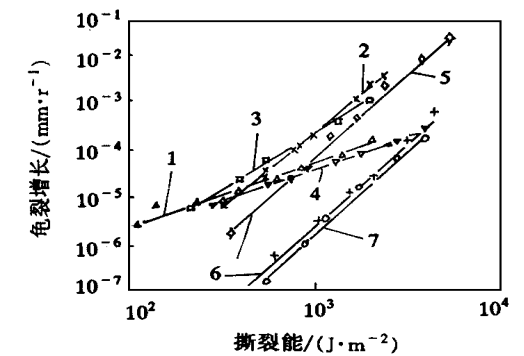


图 12 炭黑对特定弹性体疲劳龟裂扩展的影响

1—NR;2—CIIR;3—BIIR;4—NR 炭黑;5—BR 炭黑;
6—CIIR 炭黑;7—BIIR 炭黑
(试样厚 2 mm,50 ,40 Hz)

Flowers, Fusco 及其同事报道了 CIIR/EPDM 聚合物防护体系,其中 CIIR 提供耐热和耐屈挠性能,EPDM 提供抗臭氧性能,这样就不再需要加入 NR/BR 黑胎侧所需的化学防护剂了(见表 18)。与 NR/BR 黑胎侧胶料相比,这种胶料具有相当好的动态和静态抗臭氧性能以及与 NR/BR 胶料相当疲劳龟裂增长性能。CIIR/EPDM/BR 胶料通常用于轮胎白胎侧(见表 19)和白胎侧覆盖胶条(见表 20)。

表 18 一般与 CIIR/EPDM/ NR/ BR 非污染型黑胎侧胶料的对比			
性 能		1 ¹⁾	2 ²⁾
门尼焦烧 $t_5(135)$ / min		16.4	13.8
硫化仪数据(170 ,3 弧)			
M_L / (dN ·m)		13.0	12.4
M_H / (dN ·m)		69.9	43.2
t_{52} / min		2.5	2.6
t_{90} / min		6.8	12.4
物理性能(170 × t_{90})			
300 %定伸应力/ MPa		5.4	3.8
拉伸强度/ MPa		13.8	11.6
扯断伸长率/ %		620	710
邵尔 A 型硬度/ 度		54	53
撕裂强度(B 形,100)/ (kN ·m ⁻¹)		31.5	29.9
自粘强度(100)/ (kN ·m ⁻¹)		32.9	28.0
动态臭氧老化 ³⁾ 龟裂时间/ h		94	> 576
弯曲成圈静态臭氧老化 ⁴⁾ 龟裂时间/ h		120	> 576
动态性能			
$\tan\delta$ (MTS,100 Hz,60 , 变形 ±5 %)		0.106	0.123
疲劳龟裂增长性能(50)			
变形 15 %龟裂增长速率/ (nm ·r ⁻¹)		12.3	14.9
变形 30 %龟裂增长速率/ (nm ·r ⁻¹)		460	122
变形 15 %撕裂能/ (J ·m ⁻²)		655	2 055
变形 30 %撕裂能/ (J ·m ⁻²)		703	2 136
Pico 磨耗(负荷 45 N,80 r,1 Hz)		100	90

注:1) 1 号胶料配方:NR(SMR 20) 50;BR(Budene 1207) 50;炭黑 N660 50;环烷油(641) 12;酚醛增粘树脂(SP 1077) 5;烃类蜡(Sunolite 240) 1;喹啉(Flectol H) 1;抗臭氧剂 PPD(Santoflex 13) 2.5;硬脂酸 1;硫黄 2;氧化锌 3;促进剂 BBTS(Santocure NS) 1.0) 2) 2 号胶料配方:NR(SMR 20) 20;BR(Budene 1207) 35;CIIR(Chlorobutyl 1066) 35;EPDM(Vistalon 7500) 10;炭黑 N351 40;环烷油(641) 12;酚醛增粘树脂(SP 1077) 5;硬脂酸 1;硫黄 0.2;氧化锌 5;硫化剂 Vultac 5 0.5;促进剂 MBTS 1.0) 3) 试验条件:臭氧质量分数 100×10^{-8} ;拉伸 25 %;温度 40 。 4) 试验条件:臭氧质量分数 100×10^{-8} ;温度 40 。

表 19 轿车轮胎白胎侧配方			
组 分	用量	组 分	用量
NR(SMR 5)	25	SP 1077 树脂	4
HIIR(1066)	55	群青色	0.2
EPDM(Vistalon 6505)	20	氧化锌	5
Vantalc 6H	34	硫黄	0.8
钛白粉(Titanox 1000)	35	硫化剂(Vultac 5)	1.3
改性陶土(Nucap 200)	32	促进剂 Altax	1
硬脂酸	2		

4.3 BIMS

BIMS(结构如图 13 所示)集 HIIR 和 EPDM 两者的优点于一身。Kruse 和 Fusco 考察了 BIMS 的结构、性能及应用。BIMS 弹性

体具有 IIR 卓越的气密性和动态性能,同时也具有 EPDM 的抗臭氧、耐老化及耐热性能。另外,与 HIIR 相比,BIMS 橡胶还具有更好的耐屈挠和抗龟裂增长性能。

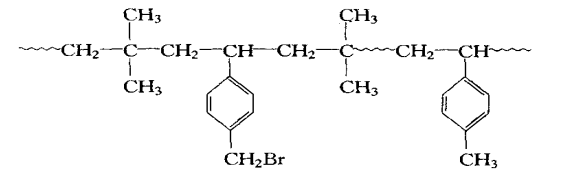


图 13 BIMS 化学结构式

Flowers,Fusco 及其同事研究了在轿车轮胎胎侧三元并用胶中直接用 BIMS 替代 HIIR 和/或 EPDM 后的情况(见表 21)。BIMS 的采用改善了这些黑胎侧胶料的静、动态抗臭氧性能和疲劳龟裂增长性能。据测定,至少需要 40 份 BIMS 才能使 NR 免受臭氧的侵袭(见表 22)。BIMS 中溴化物和对甲基苯乙烯两种共

表 20 轿车轮胎白胎侧覆盖胶条配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
NR	50	蜡	3
CIIR	30	环烷油	12
EPDM	20	氧化锌	5
HAF 炭黑	25	硫黄	0.4
MT 炭黑	75	硫化剂 (Vultac 5)	(原文缺)
氧化镁	0.5	交联剂	1.34
硬脂酸	1	促进剂 DM	1

聚单体的用量是影响其抗臭氧性能的一个重要因素(见表 23)。

Flowers,Fusco 和 Tracey 报道了改善了硫化粘和和撕裂性能(见表 25)的 BIMS/NR/BR 胶料(见表 24)。通过使用相容剂和油的混合物使胶料性能显著改善。工厂混炼胶料的性能与实验室结果一致。用包含 BIMS 的黑胎侧胶料制作的轮胎与用通用橡胶的参比胶料制作的轮胎相比,表现良好(见表 26)。DOT 测试结

表 21 BIMS 黑胎侧筛选研究

项 目	1	2	3	4
胶料组分用量/ 份				
BIMS(EMDX 89-1)	0	0	45	55
CIIR(1066)	45	0	0	0
BIIR(2233)	0	45	0	0
EPDM(Vistalon 6505)	10	10	10	0
SP 1077 树脂	5	0	0	0
Escorez 1102 树脂	0	3	5	5
木(蒸)松香 FF	0	2	0	0
硬脂酸	1	1	2	2
氧化锌	3	3	1	1
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	39	36	37	33
门尼焦烧 $t_5(135^\circ\text{C})/\text{min}$	12	9	15	15
硫化仪数据(160 $^\circ\text{C}$,3 弧)				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.7	7.1	6.8	6.6
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	37.4	32.7	34.9	33.7
t_{90}/min	3.5	3.3	4.3	4.4
t_{90}/min	19.3	10.8	15.6	15.8
物理性能(160 $^\circ\text{C}$ $\times t_{90}$)				
拉伸强度/ MPa	13.8	14.3	12.7	13.0
300 %定伸应力/ MPa	5.1	4.8	5.3	5.3
扯断伸长率/ %	590	650	590	590
$\tan\delta(60^\circ,100\text{ Hz},\text{变形}\pm 5\%,160^\circ\text{C 硫化})$	0.135	0.138	0.137	0.158
动态臭氧老化龟裂时间(40 $^\circ\text{C}$,拉伸 20 %, 臭氧质量分数 $100\times 10^{-8}/\text{h}$)				
	168	168	288 以上	288 以上
静态臭氧老化时间(臭氧质量分数 $100\times 10^{-8}/\text{h}$)				
	160	160	300 以上	300 以上
与胎体粘合强度(胶条,室温)/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	7.0 以上	6.7	4.4	8.8
疲劳龟裂增长[160 $^\circ\text{C}$ $\times (t_{90}+2)$ 硫化]/($\text{nm}\cdot\text{r}^{-1}$)				
臭氧中	22.4	40.8	22.9	18.0
空气中	18.6	26.2	20.4	16.2

注:胶料配方:NR(SMR 5) 45;炭黑 N339 25;炭黑 N774 25;增塑剂 Flexon 641 12;硫黄 0.2;硫化剂 Vultac 5 0.4;促进剂 MBTS 1.2。

表 22 胶料并用比对胎侧胶性能的影响

项 目	1	2	3	4	5
配方组分用量 ¹⁾ / 份					
BIMS(EMDX 89-1)	55	45	40	35	30
NR(SMR 5)	45	55	60	65	70
氧化锌	1	1	1.5	2	2
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	25	22	23	24	24
门尼焦烧 $t_3(135)$ / min	15.4	15.8	15.6	15.5	15.3
硫化仪数据(150 ,1 弧)					
M_L / (dN ·m)	2.4	2.3	2.3	2.6	2.5
M_H / (dN ·m)	14.1	13.7	14.1	14.7	14.7
t_{50} / min	6.4	6.5	6.0	5.6	5.8
t_{90} / min	20.3	20.8	20.3	19.5	19.3
物理性能(150 ×25 min)					
拉伸强度/ MPa	10.7	12.6	13.3	14.6	15.6
300 %定伸应力/ MPa	5.4	5.0	5.3	5.3	4.6
扯断伸长率/ %	550	580	590	590	660
tanδ[60 ,100 Hz,变形 ±5 % , 150 ×(t_{90} + 5) min 硫化]					
	0.158	0.156	0.143	0.143	0.139
动态臭氧老化龟裂时间(40 ,拉伸 20 % , 臭氧质量分数 100 ×10 ⁻⁸) / h					
	200 以上	200 以上	200 以上	24	24
疲劳龟裂增长[150 ×(t_{90} + 2) min 硫化] / (nm ·r ⁻¹)					
臭气中	5.04	6.56	7.36	9.29	8.20
空气中	3.78	5.12	5.39	7.22	6.03
与胎体粘合强度(胶条,室温) / (kN ·m ⁻¹)	8.6	8.2	8.9	17.5	21.1
Pico 磨损指数 ²⁾ (ASTM D2228,负荷 45 N,80 r,1 Hz)	37	35	34	34	33

注:1) 胶料配方:炭黑 N660 50;增塑剂 Flexon 641 12;硬脂酸 2;Escorez 1102 树脂 5;硫黄 0.4;硫化剂 Vultac 5 0.4;促进剂 MBTS 1.2。2) GPR 对比胶料的值定为 100。

表 23 BIMS 共聚单体和溴化物含量的影响

项 目	1	2	3
共聚单体质量分数(PMS)			
	0.05	0.05	0.10
溴化物质量分数			
	0.01	0.02	0.02
BIMS(EMDX 89-1)用量/ 份			
	40	0	0
BIMS(EMDX 90-1)用量/ 份			
	0	40	0
BIMS(EMDX 90-2)用量/ 份			
	0	0	40
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]	36	37	38
门尼焦烧 $t_5(135)$ / min	9.1	7.9	7.9
硫化仪数据(160 ,3 弧)			
M_L / (dN ·m)	9.0	9.2	10.2
M_H / (dN ·m)	64.9	66.7	66.4
t_{50} / min	2.6	2.7	2.6
t_{90} / min	12.5	12.5	12.4
物理性能(160 × t_{90})			
拉伸强度/ MPa	13.6	12.8	13.7
300 %定伸应力/ MPa	8.3	9.0	8.8
扯断伸长率/ %	450	400	440
老化后物理性能(70 ×2 w)			
拉伸强度/ MPa	13.8	12.2	14.0
300 %定伸应力/ MPa	10.0	10.4	10.1
扯断伸长率/ %	140	120	150
tanδ[60 ,100 Hz,变形 ±5 % , 160 ×(t_{90} + 5) min 硫化]			
	0.096	0.100	0.098
动态臭氧老化龟裂时间(40 ,拉伸 20 % , 臭氧质量分数 100 ×10 ⁻⁸) / h			
	72	120	216 +
静态臭氧老化龟裂时间(臭氧质量分数 100 ×10 ⁻⁸ ,40) / h			
	72	120	216 +
与胎体粘合强度(胶条,室温) / (kN ·m ⁻¹)	10.7 P/ T	9.5 T	9.8 T

注:胶料配方:BR(Budene 1207) 30;NR(SMR 5) 30;炭黑 N660 50;防老剂 Flexon 641 12;硬脂酸 2;Escorez 1102 树脂 5;氧化锌 3;硫黄 0.4;硫化剂 Vultac 5 1.5;促进剂 MBTS 1.7。

表 24 BIMS 非污染型黑胎侧胶料

份

组 分	1	2	3	4
BIMS(EMDX 90-10)	0	0	35	40
NR(SMR 20)	50	20	15	10
BR(Budene 1207)	50	35	50	50
CIIR(Chlorobutyl 1066)	0	35	0	0
EPDM(Vistalon 7500)	0	10	0	0
炭黑 N351	0	40	40	40
炭黑 N660	50	0	0	0
环烷油(641)	12	12	12	12
酚醛增粘树脂(SP 1077)	5	5	0	0
烃类树脂(Escorez 1102)	0	0	5	5
烃类蜡(Sunolite 240)	1	0	0	0
喹啉(Flexitol H)	1	0	0	0
防老剂 PPD(Santoflex 13)	2.5	0	0	0
硬脂酸	1	1	1	1
硫黄	2	0.2	0.3	0.3
氧化锌	3	5	1	1
硫化剂(Vultac 5)	0	0.5	0.8	0.8
促进剂 MBTS	0	1	0.8	0.8
促进剂 BBTS(Santocure NS)	1	0	0	0

表 25 一般和非污染型黑胎侧胶料对比

性 能	1	2	3	4
门尼焦烧 $t_5(135\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	16.4	13.8	12.0	11.4
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	48	43	42	43
硫化仪数据(170 $^{\circ}\text{C}$,3 Hz)				
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.0	12.4	11.3	11.2
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	69.9	43.2	46.7	46.4
t_{90}/min	2.5	2.8	2.7	2.8
t_{90}/min	6.8	12.4	13.1	12.9
硫化胶物理性能(170 $^{\circ}\text{C}$ $\times t_{90}$)				
300%定伸应力/MPa	5.4	3.8	4.6	4.9
拉伸强度/MPa	13.8	11.6	11.8	11.6
扯断伸长率/%	620	710	570	580
邵尔 A 型硬度/度	54	53	53	54
撕裂强度(B 形,100 $^{\circ}\text{C}$)/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	31.5	21.9	29.1	28.7
自粘强度(100 $^{\circ}\text{C}$)/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	32.9	18.7	20.4	21.1
动态臭氧老化龟裂时间(40 $^{\circ}\text{C}$,拉伸 25%, 臭氧质量分数 $100\times 10^{-8})/\text{h}$	94	>576	>576	>576
弯曲成圈静态臭氧老化龟裂时间(40 $^{\circ}\text{C}$, 臭氧质量分数 $100\times 10^{-8})/\text{h}$	120	>576	>576	>576
动态性能				
$\tan\delta$ (MTS,60 $^{\circ}\text{C}$,100 Hz,变形 $\pm 5\%$)	0.106	0.123	0.128	0.130
疲劳龟裂增长性能(50 $^{\circ}\text{C}$)				
变形 15%龟裂增长速率/ $(\text{nm}\cdot\text{r}^{-1})$	12.3	14.9	11.6	12.0
变形 30%龟裂增长速率/ $(\text{nm}\cdot\text{r}^{-1})$	460	780	380	310
变形 15%撕裂能/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	655	2 055	620	570
变形 30%撕裂能/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	1 700	2 136	2 045	2 000
Pico 磨耗指数(ASTM D 2228,负荷 45 N,80 r,1 Hz)	100	90	111	108

果相近,高速试验结果有改善,但是滚动阻力有所增大。车队试验评价显示,胎侧中使用了 BIMS 的试验胎在试验期间始终保持黑色,而化学防护的通用橡胶胎侧则变为棕红色。

McElrath 和 Tisler 研究了大型本伯里密炼机混炼 BIMS/ NR/ BR 胎侧胶料。使用透射电子显微镜(TEM)及图像分析考察了聚合物形态与物理性能之间的关系。他们认为 BIMS

表 26 BIMS 黑胎侧工厂评价

性 能	参比胶料	BIMS
门尼粘度[ML (1 + 4) 100]		
母炼	63	63
最终	48	46
门尼焦烧 $t_5(135\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	11.9	11.1
硫化仪数据(177 $^{\circ}\text{C}$,3 弧)		
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	20	27
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	7.4	8.2
t_{90}/min	9.4	8.8
物理性能(160 $\times$ 15 min)		
拉伸强度/ MPa	12.4	13.0
300 %定伸应力/ MPa	5.5	5.4
扯断伸长率/ %	590	550
动态臭氧老化龟裂时间(拉伸 25 % ,40 $^{\circ}\text{C}$, 臭氧质量分数 100 $\times 10^{-8}$)/h	144	300 +
动态性能		
$\tan\delta(\text{MTS},100\text{ Hz},60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 变形 $\pm 5\%$)	0.125	0.133
疲劳龟裂增长性能(50 $^{\circ}\text{C}$,40Hz 脉冲)		
变形 15 %龟裂增长速率/ (nm $\cdot\text{r}^{-1}$)	12.3	13.6
变形 30 %龟裂增长速率/ (nm $\cdot\text{r}^{-1}$)	295	380
变形 15 %撕裂能/ (J $\cdot\text{m}^{-2}$)	570	620
变形 30 %撕裂能/ (J $\cdot\text{m}^{-2}$)	1 865	2 045

注:配方:BIMS (EMDX 90-10) 40;BR (1207) 50;NR 10;炭黑 N351(N660) 55;环烷油 12;Escorez 1102 树脂 5;Struktol 40MS 5;氧化锌 1.0;硬脂酸 1.0;硫黄 0.5;硫化剂 Vultac #5 0.8;促进剂 MBTS 0.8。

相必须高度分散才能使龟裂增长保持最小,并认为三段混炼法较为适合。使用低溴化物含量的 BIMS 可提高胶料的抗龟裂增长性能,但会降低抗臭氧性能和与胎体胶料的粘合性。然而,低溴化物含量的 BIMS 和提高了对甲基苯乙烯共聚单体含量的 BIMS 一起使用,可提高胎侧胶料总体性能(见表 27)。

5 结语

黑胎侧使用 NR/BR 并用以达到所需要的物理性能。然而,使用这些弹性体需要对臭氧老化进行防护以使轮胎在整个使用期内都可保持理想的性能。N-(1,3-二甲基丁基)-N‘苯基对苯二胺是广泛使用的最有效的市售抗臭氧剂。然而,当轮胎暴露于臭氧中时,它会导致胶料表面变为棕色。因此,当轮胎外观比较重要时,其用量将受到很大的限制。用激光解吸质谱对已经变色的使用中轿车轮胎胎侧和臭氧老化胶条的直接表面分析得出,臭氧和对苯二胺反应产物保留在胎侧表面导致表面变色。这些反应产物具有的解吸光谱转移到了可见光的范

表 27 BIMS 黑胎侧胶料¹⁾性能

性 能	MDX 93-4 ²⁾	EDU 043 ³⁾
门尼焦烧 $t_5(135\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	9.1	11.2
ODR 数据(160 $^{\circ}\text{C}$,1 弧)		
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	23	21
t_{50}/min	4.0	4.1
t_{90}/min	22.3	18.3
应力-应变性能		
200 %定伸应力/ MPa	3.2	2.8
拉伸强度/ MPa	12.6	13.3
扯断伸长率/ %	556	618
邵尔 A 型硬度/ 度	45	45
疲劳寿命(伸长率 101 % , 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)/ 次	307 314	594 024
德墨西亚屈挠龟裂长度(pierced , 弯曲 60 $^{\circ}$,300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)/ mm		
0.45 万次	4.5	3.6
9 万次	8.9	6.0
220 万次	10.7	6.7
胶条平均粘合强度(100 $^{\circ}\text{C}$,# / in)		
自粘	115	> 200
与胎体胶	131	146
臭氧老化龟裂(40 $^{\circ}\text{C}$,33 d 臭氧质量分数 25 $\times 10^{-8}$)		
静态	无龟裂	无龟裂
动态	无龟裂	无龟裂
户外屈挠(27 d)	14 d 后有一 小边缘龟裂	无龟裂

注:1) 配方:BR 50;NR 10;BIMS 40;炭黑 N351 40;油 12;增粘树脂 5;Struktol 4;硫化剂 SP 1068 2;硬脂酸 0.5;硫黄 0.4;氧化锌 0.75;防老剂 Rylex 3011 0.6;促进剂 MBTS 0.8。2) PMS 质量分数 0.075,溴化 PMS 摩尔分数 0.012。3) PMS 质量分数 0.095,溴化 PMS 摩尔分数 0.010。

围。

对黑胎侧中的非污染型抗臭氧剂进行了研究,其中包括两个新类型,以四氢化-1,3,5-正丁基-(S)-三嗪硫酮和 2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基对苯二胺)-1,3,5-三嗪为代表。但是这些非污染型抗臭氧剂对 NR/BR 黑胎侧胶料的防护效果不如市售的 N-(1,3-二甲基丁基)-N‘苯基对苯二胺那么有效。

使用本身具备抗臭氧能力的聚合物对一般 NR/BR 黑胎侧进行臭氧防护已发展成为一种成功的技术。EPDM 与 NR 和/或 BR 并用得到了足够的重视。使用高相对分子质量、高第三单体含量的 EPDM 可改善胎侧胶料的疲劳寿命、动态抗臭氧性能以及与胎体胶料的粘合性能。为了获得 EPDM 和二烯类橡胶的最小微区并控制炭黑在 NR 中的分布,并用橡胶的混炼是一个重要的变量。

由于 HIIR 具有卓越的疲劳性能,因此研究了它在黑胎侧胶料中与 EPDM/NR 的并用。CIIR/EPDM/NR 胶料通常用于白胎侧及白胎侧的覆盖胶条。

BIMS 兼有 HIIR 和 EPDM 的优点。BIMS/NR/BR 胶料具有卓越的抗臭氧和屈挠

疲劳性能。具有 BIMS 黑胎侧的试验轮胎表现良好,车队实验中也始终保持了黑色。较低溴化物含量且有较高对甲基苯乙烯含量的 BIMS 可进一步改善黑胎侧胶料的物理性能。

译自美国“Rubber Chemistry and Technology”, 71[3], 590~618(1998)

用硫化罐生产不同规格轮胎改变内压进出水中心距的加模设计

用硫化罐硫化轮胎时,为解决硫化罐内压水进出口中心距与模型内压水进出口中心距不相等导致介质通道错位的问题,我们在硫化罐平台与模型之间装入称作加模的连接件,通过加模的尺寸转换,沟通罐与模的内压介质通道,满足不同规格轮胎生产的需要。

硫化罐内压水进出口中心距的尺寸是统一和标准的,如 $\Phi 2.2$ m 罐,中心距为 540 mm; $\Phi 1.6$ m 罐,中心距为 305 mm。

原设计下加模(见图 1)的制造:先用厚钢板铣成椭圆形件 1(共两个,左右对称布置),在 G 处钻横孔再焊上,然后将件 1 焊在件 2 上,再车削加工。这种结构的加模,在硫化过程中受上、下密封垫正压力 F_1 和 F_2 的作用,在焊口处形成较大的剪切应力,再加上硫化介质的忽

冷忽热,使焊口极易开裂,若发现不及时,内压泄漏势必造成出现残、次品甚至废品。修理后的焊口,也只能生产一周即告开裂,既增加了生产难度,又造成极大的维修费用浪费。

为了解决上述问题,设计成功一种新结构加模(见图 2 和 3)。采用新结构时,如制造 2.2 m 罐用由 540 mm 转换 305 mm 中心距的加模,只需在联接套 2 旁加一小盖板 3 焊接,即可满足变中心距的需要,且焊口只受压力作用,不受剪切力作用;制造 1.6 m 罐用由 305 mm 转换 220 mm 中心距的加模,则不需加盖板,也不需焊接即可满足需要。

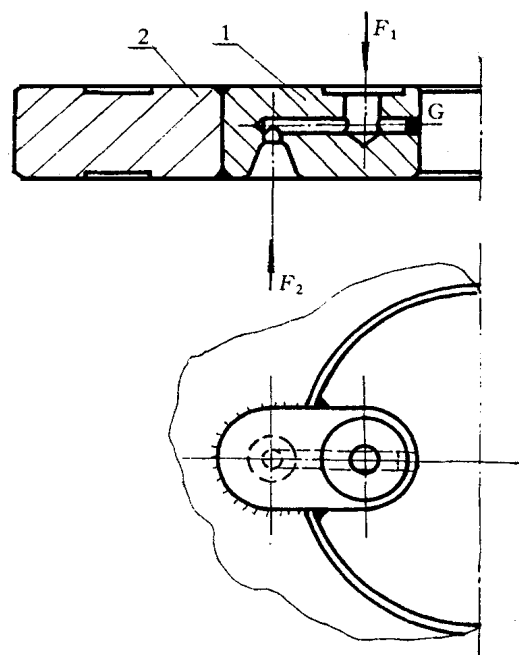


图 1 原设计下加模示意图

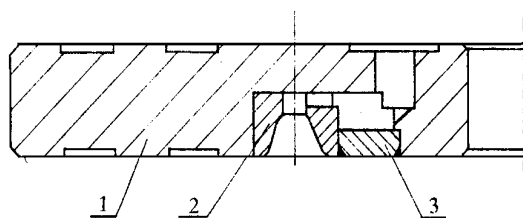


图 2 新设计下加模示意图

1—ZG35 底板;2—A3 联接套;3—A3 盖板

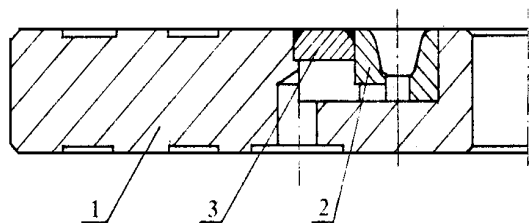


图 3 新设计上加模示意图

注同图 2

经 3 年试验,新设计加模维修周期在 1 年以上,若生产中操作无误,维修周期可更长。粗略计算,每年每套加模可节约维修费用 6 000 余元,并使轮胎质量得到保证。

(天津轮胎橡胶工业有限公司 孙景云供稿)