

聚合物类型对子午线轮胎胎侧胶性能的影响

Е. Е. Горкина и др. 著 唐云峰译

目前子午线轮胎胎侧胶是由异戊二烯橡胶(天然的或合成的)和聚丁二烯橡胶(BR)的并用胶制成。胎侧胶的高度耐天候性能是通过采用以对苯二胺和二氢喹啉为主体的化学稳定剂及防护蜡获得的。现用的抗臭氧剂和抗氧剂不能在轮胎的整个使用期内始终保持防护作用的稳定性,因为化学稳定剂随防护蜡一起扩散至橡胶表面,从而造成稳定剂的挥发或被冲洗掉而形成无效消耗^[1]。使用几年后,胎侧胶上不可避免地要出现老化“裂纹”。

提高橡胶使用寿命的途径之一是将三元乙丙橡胶(EPDM)和卤化丁基橡胶作为抗臭氧助剂加入通用二烯类橡胶内。

但是,EPDM 应用于胎侧胶存在着与其它轮胎部件共硫化的问题。此外,这种橡胶使高不饱和橡胶相稀化,从而导致胎侧胶物理机械性能和耐疲劳性能下降。国外为了解决这一问题研制出二烯链节含量高的高分子 EPDM^[2],从而保证了与异戊二烯橡胶的(IR)的良好相容性,最终保证胎侧胶的良好机械性能及高的耐臭氧和耐疲劳性能。

为了研究采用 EPDM 和氯化丁基橡胶(CIIR)制成的硫化胶性能特点和用这种橡胶制造轮胎胎侧的可能性,对不同组分的试制胶和正式生产用胎侧胶进行了对比试验。

作为研究对象采用的高分子 EPDM 有:宝兰山-拜耳公司供应的高不饱和度的 EPDM XG003 和高含油量的 EPDM 5875。对这些橡胶的作用效果进行了测定,并同 DSM 公司的亚乙基降冰片烯含量低的、分子

量中等的 EPDM Keltan 512,宝兰山-拜耳公司的 CIIR1255,以及顺式-1,4-聚异戊二烯和顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的并用胶进行了对比。EPDM 和 CIIR 的技术特征列于表 1。

表 1 EPDM 和 CIIR 的技术特征

项 目	生 产 牌 号			
	EPDM 5875	EPDM XG 003	EPDM Keltan 512	CIIR 1255
门尼粘度				
ML(1+4)125℃	—	—	46	—
ML(1+8)100℃	54	123	—	—
ML(1+8)125℃	—	—	—	35
乙烯含量,%	74	74	55	—
亚乙基降冰片 烯含量,%	9	10.5	4	—
含油量,%	100	—	—	—
氯的重量比,%	—	—	—	1.28
分子量	高	高	中	中

由高饱和聚合物制成的硫化胶不含化学稳定剂和防护蜡,硫化体系采用硫黄和次磺酰胺类促进剂。以通用橡胶为基准的胎侧胶配方含有硫黄硫化体系和防老剂 Диафен ФП(4010NA), Ацетонанил Р 和防护蜡按3:2:3(按100重量份生胶计)并用的有效稳定剂体系。需要指出的是,上述防护体系是供在苛刻条件下行驶的轮胎胎面胶使用的。

在高含油量(最高100重量份)的 EPDM 5875的预先试验中发现,EPDM 5875存在着胶料加工难(粘合性和内聚强度降低)、油向胶料表面迁移以及变换配方因素的可能性受到限制等许多缺点。因此,把鉴定 EPDM XG

003 的作用效果和同 EPDM Keltan 512, CIIR 1255及 IR (CKI-3)与 BR 的并用胶进行对比,作为进一步研究的基础。

从国外公司的报道得知^[1],不饱和二烯类聚合物与 EPDM 的良好相容性,以及硫化胶的高强度和耐疲劳性能,可在乙丙共聚物的最佳机械降解程度的条件下获得。这一过程能够促使高分子 EPDM 分子量分布变窄,并可提高炭黑在橡胶中的分散度^[3-5]。基于这一原因,决定对 EPDM XG 003与 CKI-3 (40:60)并用胶胶料不同制造条件的影响加以检验。IR,EPDM 和 CIIR 三者的并用比例,是在文献资料和较早的试验室研究结果的基础上确定的。

用布拉本德塑性仪研究混炼过程和对流变特性进行分析得出,应采用下列的胶料制造条件进行扩大的试验。

条件 A——不经预塑炼在密炼机内进行混炼;

条件 B——将 EPDM 橡胶在密炼机内预塑炼 90 s;

条件 C——将 EPDM 和 CKI-3的并用胶在开炼机上预塑炼 90 s。

EPDM,CIIR 及 IR 和 BR 并用胶胶料和硫化胶的性能列于表 2,3和 4。

表2 EPDM,CIIR 和 IR +BR 并用胶胶料的性能

项 目	聚合物类型和重量比					
	a	b	c	d	d	d
胶料制造条件	A	A	A	A	B	C
ML(1+4)	52	62	52	68	70	70
100℃						
孟山都流变仪数据(190℃)						
M _L ,N·m	0.85	1.07	0.79	0.93	0.85	0.34
M _H ,N·m	2.65	3.33	2.74	3.22	3.10	3.10
ΔM,N·m	1.80	2.26	1.95	2.29	2.26	2.32
t ₅ ,s	90	66	57	60	66	66
t ₉₀ ,s	174	141	132	129	141	144

注:a—IR/BR (50/50);b—IR/BR/CIIR (40/25/35);c—IR/EPDM Keltan512 (60/40);d—IR/EPDM XG003 (60/40)。

表3 所研究橡胶的物理机械性能

项 目	聚合物类型和重量比					
	a	b	c	d	d	d
胶料制造条件	A	A	A	A	B	C
300%定伸应力,MPa	4.3	8.4	6.6	7.0	8.2	7.1
拉伸强度,MPa	16.5	15.5	12.6	16.1	16.9	16.4
扯断伸长率,%	772	492	436	548	520	560
撕裂强度,N·m ⁻¹	71	62	52	38	43	41
抗裂口强度,MPa	6.3	7.5	5.9	7.6	7.9	7.9
滞后损失(K/E)	0.35	9.46	0.40	0.36	0.35	0.38

注:a—d 的含义同表2。

表4 IR,EPDM 和 CIIR 并用橡胶的耐热老化和耐温性能

项 目	聚合物类型和重量比 ¹⁾					
	a	b	c	d	d	d
胶料制造条件	A	A	A	A	B	C
耐热空气老化性						
能(K _f ×K _e) ²⁾						
100℃×72h	0.33	0.35	0.53	0.65	0.66	0.63
100℃×96h	0.32	0.25	0.42	0.62	0.65	0.60
100℃下拉伸强度的						
耐热系数	0.55	0.57	0.45	0.60	0.58	0.60

注:1)a—d 的含义同表2;2)K_f,K_e 分别为拉伸强度和伸长率热老化系数。

胶料中加入 EPDM XG 003能提高胶料 100℃下的门尼粘度。从用孟山都流变仪研究各试验橡胶的特性可以看出,同 IR/BR (50/50)和 IR/EPDM Keltan 512(60/40)的并用胶相比,含 EPDM XG 003橡胶的最大转矩 M_H 最大,这显然与含 EPDM XG 003胶料硫化时的交联度较高有关(见表2)。

分析实验数据可得出如下结论:无论制造条件如何,含 EPDM XG 003的橡胶在耐热、弹性和抗裂口强度等性能方面均优于含 EPDM Keltan 512和 CIIR 的胶料及对比胶料。应当指出的是,含 EPDM XG 003的橡胶撕裂强度仍然低于正式生产用的以通用橡胶为基础的胎侧胶,这可能是由于试验橡胶的交联度较高之故。

同 EPDM Keltan 512和 CIIR 相比,高不饱和度的高分子橡胶 EPDM XG 003与二烯类橡胶的良好共容性能保证硫化胶带切口

往复屈挠条件下的耐疲劳性能的提高(见图1, 2)。甚至在较高的交联度条件下, 含有EPDM XG 003 试验橡胶的试样热老化(120℃×24h)后的抗裂纹增长性能也大大优于对比橡胶。

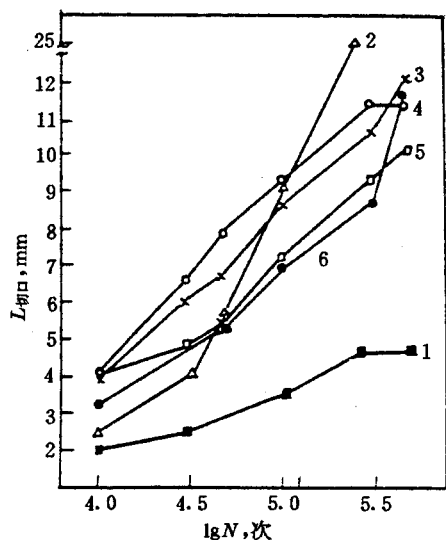


图1 在25℃带切口往复屈挠试验条件下各种并用胶裂纹尺寸的变化

1—IR/BR(50/50), 一般混炼条件; 2—IR/EPDM Keltan 512(60/40), 一般混炼条件; 3—IR/EPDM XG 003 (60/40), 一般混炼条件; 4—IR/EPDM XG 003 (60/40), 混炼条件B; 5—IR/EPDM XG 003 (60/40), 混炼条件C; 6—IR/BR/CIIR (40/25/35), 一般混炼条件

在静态耐臭氧试验中(臭氧体积浓度为 $1 \times 10^{-4}\%$), 经过14h的曝露后含EPDM的试样表面出现裂纹, 而在含CIIR的IR和BR的并用胶表面在开始曝露1.5h后就观测到臭氧龟裂。橡胶的耐臭氧性能在很大程度上取决于EPDM在母体胶IR中的分散程度。含EPDM XG 003橡胶的臭氧老化后的强度保持率(A, B, C3种混炼条件下的拉伸强度耐臭氧系数 K_f 分别为1.02, 1.04和0.98)所以高于含EPDM Keltan 512橡胶($K_f=0.75$), 是由于EPDM XG 003在胶料

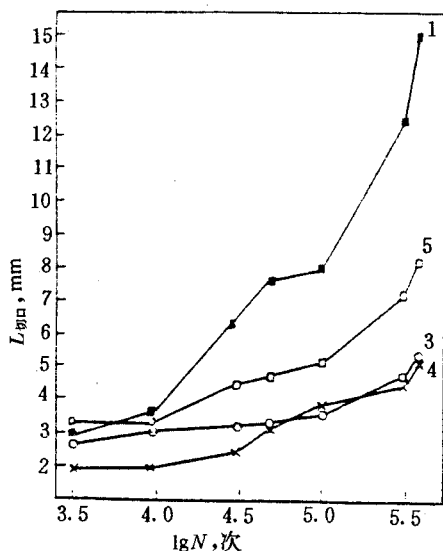


图2 热老化(120℃×24h)后在带切口往复屈挠试验条件下的各种并用胶裂纹尺寸的变化

试样2和6(见图1)在试验初期损坏, 1, 3, 4, 5注同图1中得到了良好的分布。

由上可见, 无论胶料的制造条件如何, 在胎侧胶中使用高不饱和度和高分子量的XG 003牌EPDM, 能保证胎侧胶在老化前后都具有令人满意的机械性能和高的耐臭氧老化性能。显然, 在不经预先机械加工的一般混炼条件下EPDM XG 003就已达到最佳的机械裂解程度。

通过上述研究可知, 以通用型二烯类橡胶为基础的胎侧胶采用高不饱和度和高分子量EPDM, 在耐臭氧老化、耐温、动态特性和热老化后的耐疲劳性能等方面, 均比使用EPDM Keltan 512和CIIR具有优越性。该结论为继续进行含新型EPDM的胎侧胶配方的改进工作创造了初步条件, 这种新型橡胶在子午线轮胎生产中的应用会提高我国轮胎在国际市场上的竞争能力。

译自俄罗斯“Кауч. и рез.”, [3],

9—13(1994)