轮胎用新型聚合物

Yuichi KITAGAWA I等著　王名东编译　萧　仪校

摘要　我们开发了一种节油的高性能新型聚合物，它是在溶聚丁苯橡胶的基础上引入了新的结构单元。这种新的结构单元是通过对聚丁二烯链段上的 1, 2-乙烯基进行选择性的氢化反应而得到的 1-丁烯。

新型聚合物的硫化胶具有迄今为止最为出色的粘弹性，亦即它的滞后损失在高温下极小，而在低温下又较大。这种对粘弹性的有效改善，与引入新型结构后改变了大分子链段的运动有关。

新型聚合物为降低轮胎的滚动阻力，进而实现节省燃料的目标提供了坚实的基础。

苯乙烯含量较低、乙烯基含量较高，而分子量分布较窄的溶聚丁苯橡胶，由于在高温下滞后损失低，低温下滞后损失高，从而抗湿滑性好，因此一直被用来制造低滚动阻力的胶料。为了达到同样的目的，人们利用锡化合物对聚合物分子链端进行改性，增强聚合物与炭黑之间的亲和力[1]，此外，更多地是同时采用白炭黑和偶联剂[2]。

我们对聚合物分子链的结构，特别是结构单元进行了优化。通过氢化反应将新的结构单元引入了聚合物。

对 SBR 进行氢化改性，以前就有报道[3]，但其目的主要是通过减少双键的数量来提高胶料的耐候性、耐热性和强度。因此，通过氢化改性制造节油轮胎还是第一次。

1　引入新结构单元的聚合物

新结构单元是通过对聚丁二烯链段上的 1, 2-乙烯基单元进行选择性的氢化反应而得到的 1-丁烯。

表 1 示出了对聚丁二烯链段进行氢化改性前后 SBR 的微观结构及各个结构单元的玻璃化温度 T_g。值得注意的是，1-丁烯单元的 T_g 值比其原来的 1, 2-乙烯基单元低。

依靠独创的选择性氢化反应技术，我们成功地开发了具有 1-丁烯这一新结构单元的新型聚合物。这种技术只改变微观结构而未改变各种宏观结构，例如，将这一技术用于很容易降解的锡偶联聚合物，获得了具有相同锡-碳键的类似聚合物。

表 1　氢化反应对单元结构的改变

橡胶	单元	结　构	T_g/℃
SBR			
	苯乙烯	—(CH₂—CH)—	100
	1, 4-丁二烯	—(CH₂—CH═CH—CH₂)—	-100～-110
	1, 2-丁二烯	—(CH₂—CH)— CH═CH₂	-7
氢化丁苯橡胶			
	苯乙烯	—(CH₂—CH)—	100
	乙烯	—(CH₂—CH₂—CH₂—CH₂)—	-80～-90
	1-丁烯	—(CH₂—CH)— CH₂—CH₃	-24

下面将详细讨论这种新型聚合物。挑选一种分子量分布窄、适宜做低滚动阻力轮胎的锡偶联无规 SBR 作为初始 SBR。表 2 示出了我们的一种试验聚合物——SAV-1 的结构单元。

聚丁二烯链段中的全部氢化单元仅占 30% 以下摩尔浓度，但却能使玻璃化温度 T_g 比初始 SBR 下降 6℃。图 1 是用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的SAV-1和初始SBR的分

表 2 新型聚合物的结构

项 目	SAV-1	SBR-1
结构单元		
1-丁烯	23% (摩尔百分比)	0% (摩尔百分比)
1, 2-丁二烯	10% (摩尔百分比)	33% (摩尔百分比)
乙烯	5% (摩尔百分比)	0% (摩尔百分比)
1, 4-丁二烯	62% (摩尔百分比)	67% (摩尔百分比)
苯乙烯	22% (重量百分比)	22% (重量百分比)
锡偶联	65% (重量百分比)	65% (重量百分比)
ML (1+ 4)		
100℃	65	65
T_g/℃	- 61	- 55

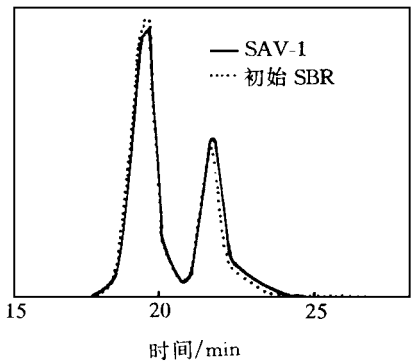


图 1 SAV-1 和初始 SBR 的分子量分布曲线

子量分布, 由图 1 可以看出, 两者的差异极小。

2 炭黑填充胶硫化胶性能

表 3 示出了 SAV-1 和对比聚合物的炭黑填充胶料的各种性能。图 2 则是它们的 tgδ曲线。与传统聚合物相比, SAV-1 的 tgδ值在 0℃时增大而在 60～ 100℃时减小, 这意味着对生热性能的改善、高温下滞后损失的降低。3 种胶料的门尼粘度、硫化时间和耐磨性能基本相同。

由此可以得出结论, 该新型聚合物诸项性能中, 作为轮胎滚动阻力指标的高温滞后损失较小; 作为抗湿滑性能 (WS) 指标的低温滞后损失较高, 而且两者间的性能平衡得到了很大的改善; 其它各项性能基本保持不变。

表 3 新型聚合物的胶料性能(炭黑填充胶)

项 目	SAV-1	SBR-1	Sol. 1204*
ML (1+ 4) 100℃	65	68	73
t_{90} (160℃)/min	11.1	11.9	12.1
硬度(JIS-A)/度	64	64	65
300% 定伸应力/MPa	13.1	12.0	11.5
拉伸强度/MPa	22.7	24.2	24.5
扯断伸长率/%	435	485	500
tgδ			
0℃	0.171	0.161	0.173
70℃	0.060	0.077	0.085
温升/℃	27	34	36
皮克磨耗/mL · (80r)$^{-1}$	0.025	0.025	0.026

注: 胶料配方: 生胶 100; 炭黑 N339 45; 芳烃油 5; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硫黄 1.75; 促进剂 1.0; 防老剂 1.0。硫化条件: 160℃×20min。* Solprene 1204 (Asahi 公司产), ML (1+ 4) 100℃= 57, 苯乙烯含量为 25%, T_g 为 - 55℃。

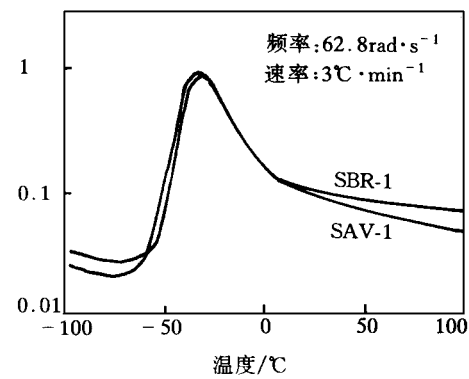


图 2 硫化胶的 tgδ曲线(炭黑填充胶)

3 使用新型白炭黑填料的胶料

对近来颇为引人注目的含偶联剂的新型白炭黑填充胶的各项性能进行了测试。表 4 示出了试验结果, 图 3 是它们的 tgδ曲线。

就白炭黑填充胶而言, 其高、低温下的滞后损失差比炭黑填充胶大。

图 4 表明了滚动阻力 (RR) 和抗湿滑性能 (WS) 之间的性能平衡关系, 我们开发的新型聚合物的表现要优于传统的 SBR。在所有体系中, 新型聚合物的白炭黑填充胶的

表 4　新型聚合物的胶料性能(新型白炭黑填充胶)

项　目	SAV-1	SBR-1	Sol. 1204
ML (1+ 4) 100℃	53	54	60
t_{90} (160℃) /min	10.9	10.2	11.4
硬度(JIS-A)/度	68	68	69
300% 定伸应力/MPa	11.3	10.4	10.4
拉伸强度/MPa	16.3	17.0	18.3
扯断伸长率/%	375	385	400
tgδ			
0℃	0.161	0.153	0.167
70℃	0.036	0.050	0.060
温升/℃	19	24	26
皮克磨耗/mL·(80r)$^{-1}$	0.025	0.025	0.026

注: 胶料配方: 生胶　100; 白炭黑　40; 芳烃油　5; 氧化锌　3; 硬脂酸　2; X50-S　8; 硫黄　1.70; 促进剂　2.5; 防老剂　1.0。硫化条件: 160℃×20min。

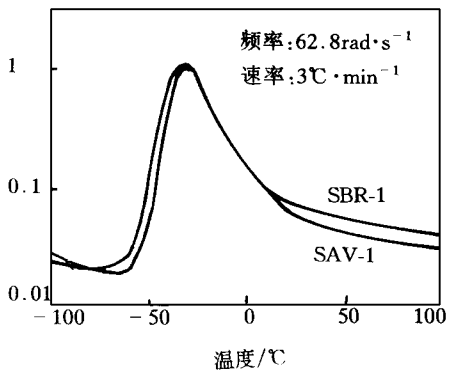


图 3　硫化胶的 tgδ 曲线(新型白炭黑填充胶)

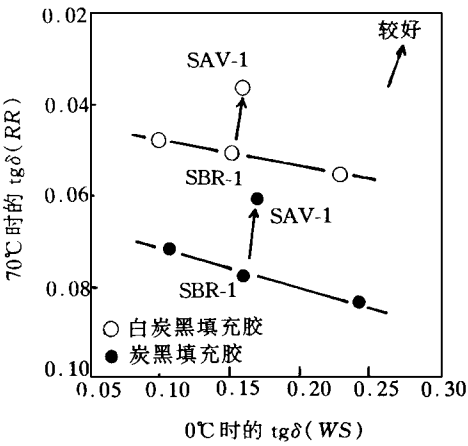


图 4　滚动阻力(RR)和抗湿滑性能(WS)间的性能平衡关系图

滚动阻力最低, 为我们开发低滚动阻力轮胎带来了很大的希望。

4　新结构单元与胶料性能之间的关系图

图 2 示出了新型聚合物硫化胶 tgδ 曲线的 3 个特点。

SAV-1 胶料与其它传统的 SBR 相比, 具有以下特点:

(1) tgδ 的峰值温度较低;

(2) 0℃左右温度范围的 tgδ 值较大;

(3) 从室温到 100℃的温度范围内的 tgδ 值非常小。

我们对这 3 个变化原因进行了研究。

图 5 是未硫化的纯 SAV-1 试样的 tgδ 曲线, 尽管由于未硫化的缘故, tgδ 曲线的峰值有些移动, 而且高温下的 tgδ 也稍大些, 但从总体上看, 它仍表现出了与图 2 中硫化试样曲线相同的特点。

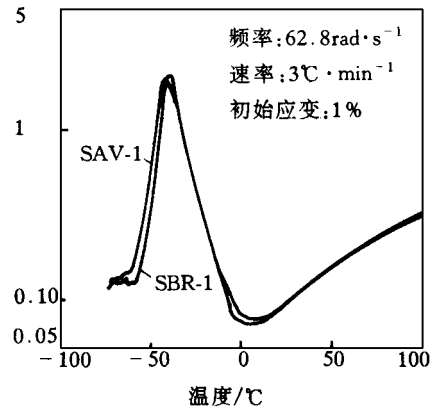
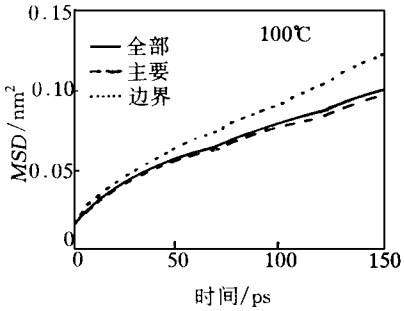


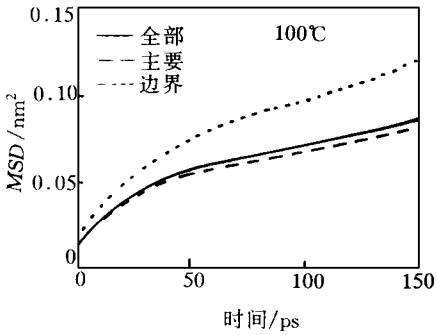
图 5　未硫化的纯聚合物的 tgδ 曲线

由此不难得出结论, 上面提及的硫化胶 tgδ 曲线的种种特点主要应归因于聚合物自身的固有性质。

按照分子运动学的观点, 通过计算机模拟对比了这些聚合物模型分子运动程度的大小。图 6(a)和(b)示出了均方位移量与时间的关系, 其斜率为扩散系数。表 5 示出了这些聚合物模型的扩散系数。可以得出这样的



(a)新型聚合物模型



(b)对比聚合物模型

图 6 均方位移量(MSD)与时间的关系

表 5 碳原子的扩散系数

项 目	新型	对比
100℃		
全部	0.72	0.48
主要	0.67	0.43
- 20℃		
全部	0.013	0.043
主要	0.013	0.040

结论: 新型聚合物模型的扩散系数在高温下较大, 而在低温下较小。

模拟计算的结果证实了计算出的分子运动趋势与实际粘弹性数据有很密切的相关性。

5 结语

引入 1-丁烯单元的新型聚合物, 高温下的滞后损失极小, 而在低温下滞后损失较大。这种材料为我们开发低滚动阻力轮胎带来了很大的希望。

参考文献(略)

译自《'95 神户国际橡胶会议论文集》, 26A-6, P402～405

探测载重轮胎"拉链"损伤的新装置

美国《橡胶和塑料新闻》1996 年 11 月 18 日 37 页报道:

班达克公司和激光技术公司开发了一种检验载重轮胎胎侧, 以防"拉链"损伤的新装置。该装置是两家公司 3 年来联合研究开发的成果。

据班达克公司说, 新装置是以一种专用的激光技术为基础, 包括固态激光发射器、成像错位技术、电子元件以及独特的软件, 用以检验胎体, 查找胎侧区结构中可能存在的薄弱点。这些薄弱点会引起常说的拉链状断裂, 导致轮胎破坏。

班达克公司声称, 还没有其它一种在生产中可采用的技术能向检验人员提供如此便利的有关轮胎状态的信息。

使用这套装置时, 检验人员只需按一下按钮便可在 2min 内完成对一条轮胎两个胎侧的检验。该装置拍摄的照片将显示胎侧的好坏。这种图像很容易判断, 而且极大地减轻了检验人员的疲劳程度, 从而使他有可能照料另一台检验机。

目前一些翻胎厂用来检验轮胎胎体径向帘线破坏情况的 X 射线检验机有其局限性, 因为检验人员必须死盯着荧光屏, 且在 X 射线以每 25.4mm 10 根帘线的速度扫瞄时必须不间断地观察每根帘线, 如果他一眨眼, 就有可能错过一根。

班达克公司的这套装置可以寻找帘线破坏时的应力集中点, 然后以照片和录像的方式显示出缺陷位置。该装置已在 1996 年 11 月中旬面市, 每台售价为 6.995 万美元。

(涂学忠摘译)