

聚丁二烯橡胶在轮胎中的应用趋势

Sumner A J M 等著 刘 丽 闫新杰摘译 曾泽新校

1995 年世界 SR 市场的需求量为 970 万 t,其中聚丁二烯橡胶(BR)产量为 180 万 t (见图 1,略)。问题是为什么近年来这种橡胶会迅速取得如此大的市场。

图 2(略)为 BR 的 4 个主要用途,其中在高尔夫球中的应用最少,消耗量不足 1%;而在鞋底和工业制品中也有少量应用,约占 4%。

一个正在增长和十分重要的应用领域是高冲击的聚苯乙烯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料制品,这项应用消耗 BR 约 20%。

尽管如此,BR 的最大用途还是在轮胎中,其消耗量约为目前产量的 74%。

令人惊奇的是,BR 在轮胎中很少单独使用,通常是与其它橡胶并用。除锂催化的星形支化 BR 外,其它 BR 的物理性能和加工性能均较差,以致妨碍了其单独使用。然而 BR 与诸如乳聚丁苯橡胶(E-SBR)和 NR 等并用胶的综合性能超过了任何一种单独使用的 BR。

据报道并由表 1(原为图 3)可以看出,并用 BR 提高了 E-SBR 和 NR 的加工性和硫化胶性能,改善了轮胎的耐磨性能,有利于 BR 的初始增长(见图 4)。60 年代是斜交轮胎的时代,其胎面寿命很短,并用 20~30 份 BR 便提高了这些轮胎的耐磨性能,但轮胎的抗湿滑性能有所下降,以致推迟了它在钢丝子午线轮胎中的应用。

并用 BR 可以改善硫化胶的其它性能,包括龟裂形成和割口增长。割口增长速率的传统实验室测量法与轮胎测量法没有多大关系。过去用孟山都 FTF 试验机测量法制得龟裂形成与割口增长图(见图 5),以判断胎

侧胶中 BR 的并用量。从图 5 可以看出,NR/BR 胎侧胶中 BR 的最佳用量为 50 份。

最近使用拜耳撕裂分析仪的实验室测量法已取得重大进展。拜耳撕裂分析仪是以研究断裂力学为基础而开发的。该方法已被广

表 1 BR 与 SBR 或 NR 并用胶性能的改善

性 能	基本聚合物	
	SBR	NR
胶料		
负荷性	+	++
挤出性	0	+
尺寸稳定性	+	++
抗返原性	0	+
硫化胶		
回弹性	+	++
耐磨性	++	0/+
耐疲劳性	++	++

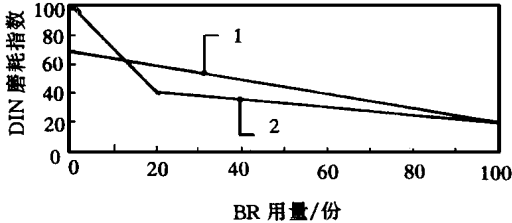


图 4 DIN 磨耗指数(露帘布 60 mm)
1—SBR; 2—NR

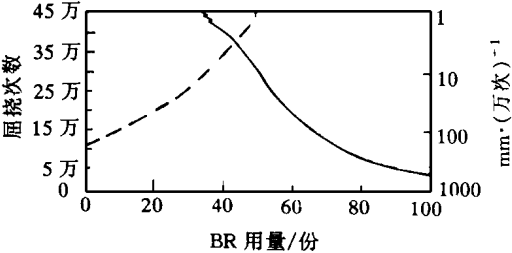


图 5 NR/BR 胎侧胶的龟裂形成与龟裂增长
——龟裂形成; ——龟裂增长

泛地介绍及报道,它能够模拟轮胎的割口增长性能。

根据实际轮胎部件的胶料试样和轮胎类型进行了测试。用拜耳撕裂分析仪分析割口增长特性证明,它与轮胎用机械试验或对比使用评价之间有很好的相关性(见图 6 和 7)。最近使用这种仪器对不同胎侧胶料的性能和 BR 用量进行了对比研究。

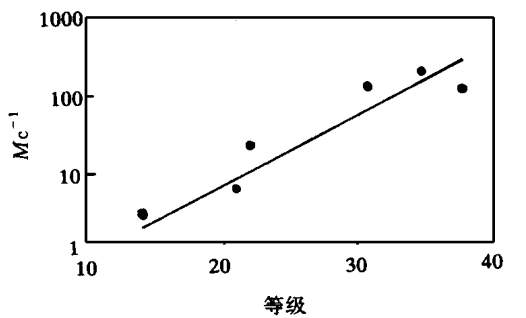


图 6 胎面胶的割口崩花相关性
1 为最好;40 为最差

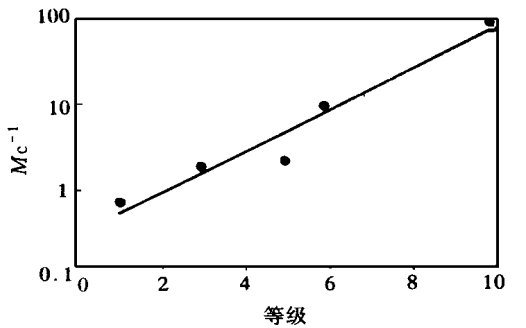


图 7 胎侧胶的相关性
1 为最好;10 为最差

1 催化体系

众所周知,用不同催化体系催化聚合, BR 的高顺式范围很宽,提供的综合性能不同。这是由不同供应商开发出不同的制造技术所造成的。最近又新增加了钕系顺丁橡胶(NdBR)。不同的橡胶具有不同的微观结构(顺式质量分数)和宏观结构特征,例如相对分子质量、相对分子质量分布及支化度等。

高顺式 BR 的目标是使顺式质量分数达到 100%,因而达到几乎理想的结构,使之能

像 NR 那样产生自补强的诱导应变结晶。不同的制造技术赋予 BR 不同的顺式质量分数。NdBR 是所有生产的 BR 中顺式结构最高的,尽管铈催化体系聚合的 BR 可以达到更高的水平,但是未被采用,因为铈有辐射危险。

除了要考虑 BR 的微观结构外,还应考虑其宏观结构,不同类型的 BR 有不同的特征(见表 2,原为图 8)。从表 2 可见,钴催化的 BR(CoBR)相对分子质量分布(M_w/M_n)宽且支链也多,这些赋予了 BR 良好的加工性,但其耐磨性和抗割口增长性欠佳。另一方面,NdBR 具有低至中等水平支链的相对线形结构,与 CoBR 相比,它赋予了橡胶较慢的混炼速率,混炼胶表面略为粗糙。

BR 的线形性使它具有最高的耐磨性和抗疲劳性能,尤其是在最高相对分子质量下。此外还有可能对已申请专利的门尼跃迁反应作更深层的改进。这一技术可以用于增加有效支链和生产线形橡胶,使之易于加工且仍具有优异的综合性能。

表 2 各类 BR 的性能

项 目	NdBR	LiBR	TiBR	CoBR
微观结构				
顺式-1,4 质量分数/ %	98	38	93	95
1,2-乙烯基质量分数/ %	0.5	11	3	2
$T_g/$	- 109	- 93	- 105	- 107
支化度/ %	< 5	< 5	15	20
$M_w \times 10^{-3}$	330	210	310	290
$M_n \times 10^{-3}$	120	85	90	100
M_w/M_n	2.75	2.47	3.44	2.90

2 在轮胎中的应用

目前 BR 在轮胎中的应用见图 9。

2.1 在子午线轮胎胎侧中的应用

BR 的最大应用是在子午线轮胎胎侧中。胎侧是指轮胎产生屈挠以减缓路面起伏不平的部位。低断面轮胎是当今的主要类型,它在极窄的胎侧承受最大的应力,且要求具有最佳的抗割口增长性能。NR/BR(并用

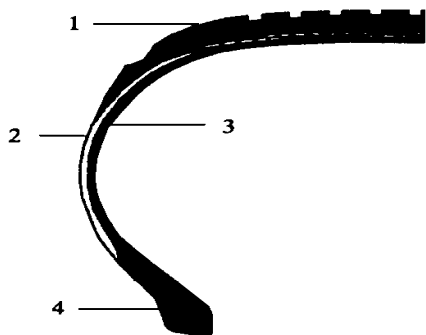


图9 BR在轮胎中的应用

1—胎面 0~40份;2—胎侧 40~70份;3—胎体
0~25份;4—胎圈 0~70份

比为50/50)并用胶中添加防老剂6PPD可以获得最佳的抗割口增长性,而且提供了满意的抗破坏性和较长的使用寿命。BR也可用于轮胎的其它部位,以使其在并用胶中具有特殊的性能。下面就对BR的5个主要用途作详细介绍。

2.2 在胎圈胶中的应用

第1个用途是偶联锂的星形BR(LiBR)在胎圈胶中的应用。通常LiBR缺乏自粘性,而且很难混炼,但是它在没有NR的情况下,能够在加工过程中迅速地填充大量炭黑。胎圈胶料(如胎圈包布胶或三角胶)要求高硬度和高耐磨,且应易加工。

Buna CB65对这种应用提供了最佳的综合性能,并已得到了广泛应用。以BR/NR(并用比为70/30)并用胶为基础的标准胎圈包布胶料为例,与100份Buna CB65为基础的同样胶料相比,除图10给出的记录外,其它性能实际上是相同的。从图10可见,其耐磨性和回弹性能提高,生热性能下降,物理性能得到改善。

2.3 在胎体胶料中的应用

第2个用途是高乙烯基BR(VBR)与NR并用胶在胎体胶料中的应用。现已发现,并用VBR可以提高胎体的抗老化性能和抗硫化返原性。图11示出了在胎体钢丝帘线粘合胶中,用乙烯基质量分数为80%的

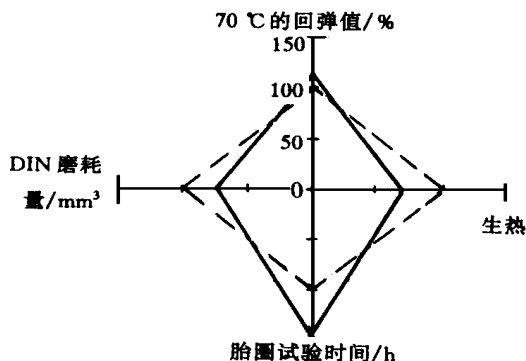


图10 Buna CB65胎面胶割口崩花的相关性

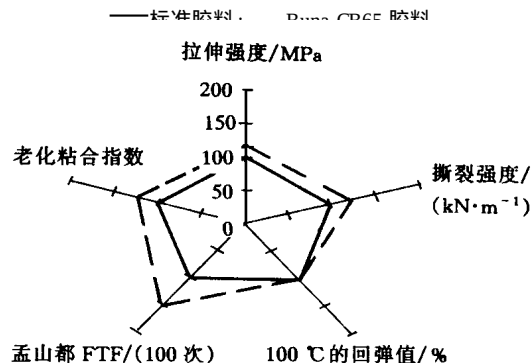


图11 钢丝帘布胶中加入10份VBR的影响

——NR; —— NR/VBR(并用比为90/10)

BR替代10份NR的关键性能的优势。在气候炎热的国家,胶料过热成为一个难题,在载重汽车斜交轮胎胎体中采用也有同样的结果。

2.4 在预硫化翻新胎面中的应用

第3个用途是BR/E-SBR并用胶在预硫化翻新胎面中的应用。通常在载重轮胎胎面中,只能采用少量BR与NR并用,因为在轮胎新胎使用期间胎体会胀大。

但是,一旦胎体胀大完成,由初始NR胶料构成最厚的胎肩区支撑的SR胎面冠部是极成功的,赋予胎面极高的磨耗寿命。通常这些胎面胶是在具有小型混炼设备的混炼/模压中心生产的。所使用的橡胶是以BR和E-SBR两种炭黑母胶的形式供应。这两种母胶是相容的,易于混炼并赋予良好的耐磨性和抓着力。

2.5 在载重轮胎胎面中的应用

载重轮胎胎面胶通常使用 NR。NR 的综合性能很好,如具有良好的耐磨性、抓着力、生热性能及较低的滚动阻力等。

但是在欧洲的三轴挂车上使用宽基单胎,载重操纵条件变得更加苛刻。当这些挂车经过一段热行驶后,轮胎胎面边部的条形花纹要求具有较高的抗撕裂性能。现已发现,并用少量 BR 后,可以通过提高回弹性来降低行驶温度。而具有较高弹性和低行驶温度的 NdBR 是最优异的。

2.6 在 ECO 轮胎中的应用

前面已讨论过 BR 在子午线轮胎中的应用。BR 在绿色轮胎 (ECO) 中的应用也迅速发展。这些轮胎不仅具有最佳的抓着力和耐磨性能,而且还具有较低的滚动阻力,可节油达 5%。该系列轮胎在欧洲轿车市场上的占有率已从零上升至 1996 年的 30%,主要是指原配胎市场(见图 12),目前正在逐步向替换胎市场发展。

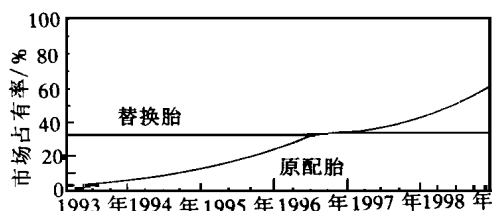


图 12 欧洲 ECO 轮胎的增长

这项技术是以白炭黑和硅烷补强的 S-SBR/BR 并用胶为基础。BR 用量高达 40% 以上,以保持轮胎的耐磨性能,其中 S-SBR 和白炭黑改善了滚动阻力和雨雪路面上的湿抓着力。从图 13 可以看到,以 0 和 60 时的 $\tan \delta$ 作为湿抓着力和滚动阻力的量度。研究发现,鉴于高门尼 Buna CB22 具有优异的耐磨性能,所以 NdBR 用于此类轮胎具有良好的使用性能。

3 良好的环境

各种 BR 都是在不同的溶剂中合成的,

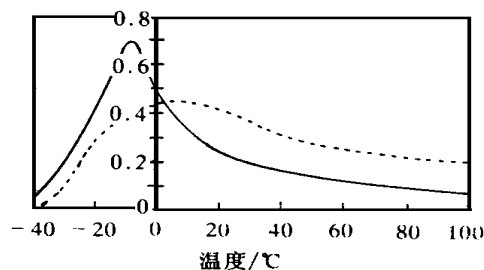


图 13 S-SBR/BR 白炭黑胶和 E-SBR 炭黑胶的湿抓着力和滚动阻力

— E-SBR; — S-SBR/BR

这取决于所使用的催化体系。NdBR 与其它类型 BR 相比,其优点是它只使用了一种脂类溶剂。NdBR 的合成过程也是绝热的,无需冷却,这样就节省了能源。

4 钕系聚丁二烯橡胶

4.1 实验

为了测定不同 NR/BR 胎侧胶的性能,进行了两方面的研究:一是判定各种通用型 BR 的相关性能,有关配方和主要物理性能列于表 3(原为表 1);二是研究 BR 用量对物理性能的影响,如表 4(原为表 2)所示。这是一些轮胎制造公司为了使胎侧更加耐破坏而采取的一种考虑,以便减薄胎侧,从而减小胎体质量和滞后损失,进而降低滚动阻力。

4.2 撕裂分析仪

拜耳撕裂分析仪是为了测量承受连续脉冲负荷的拉伸试样裂口扩展速度而设计的(见图 14,略)。从孟山都试片上截取规格为 60 mm × 15 mm × 5 mm 的试样,取其中 4 个试样用以前的测试仪器测试,10 个试样用拜耳撕裂分析仪测试。试验时试样的任一端固定在试验仪的夹持器上,在试样的一侧割一个 1 mm 深的小裂口,另一端固定在底布夹板上。底部夹板固定在活塞顶部,活塞由液压伺服装置控制,该装置是由两个频率发生器控制:一个控制脉冲的形状,较高的频率给出较短较尖的形状;另一个控制脉冲的重复速率。在仪器的上部,试样分开,各自与负荷

表 3 不同 BR 与 NR 并用的胎侧胶性能

项 目	胶料编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
用量/份				
SMR 5	50	50	50	50
CoBR(Buna CB10)	50	0	0	0
NdBR(Buna CB24)	0	50	0	0
TiBR(Buna CB11)	0	0	50	0
LiBR(Buna CB45NF)	0	0	0	50
未硫化胶性能				
门尼粘度				
[ML(1+4)100]	43.2	46	43.1	49.9
门尼焦烧(130)/min	22.7	21.8	23.1	24.2
自粘合/ N	12.9	11.1	13.9	9.8
挤出速度/(m·min ⁻¹)	1.22	1.13	1.22	1.17
挤出膨胀率/ %	57.2	52	50.4	52
硫化仪数据(MDR,175)				
M _L /(N·m)	1.51	1.51	1.47	1.51
M _H /(N·m)	12.9	13.7	12.7	12.6
t ₅₀ /min	1.55	1.71	1.73	1.75
t ₉₀ /min	2.25	2.43	2.51	2.58
硫化胶性能(175 ×12 min 硫化)				
拉伸强度/ MPa	13.86	13.7	15.3	19
扯断伸长率/ %	487	469	514	594
50 %定伸应力/ MPa	0.81	0.87	0.87	0.93
100 %定伸应力/ MPa	1.28	1.35	1.37	1.42
300 %定伸应力/ MPa	6.38	6.78	6.72	6.84
硬度/ 度				
23	50	52	51	53
70	47	48	48	50
回弹值/ %				
23	57	60	59	57
70	58	60	60	58
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24.7	25.5	23.2	35.0
DIN 磨耗量/mm ³				
40 [#] 砂纸	96	91	95	109
60 [#] 砂纸	50	52	52	66
tanδ(60 ×1 min 后)	0.089	0.08	0.09	0.09
老化后性能(100 ×7 d 老化)				
拉伸强度/ MPa	8.06	7.68	9.54	10.80
扯断伸长率/ %	172	166	185	209
50 %定伸应力/ MPa	1.91	1.84	1.97	1.95
100 %定伸应力/ MPa	3.65	3.66	4.16	4.04
硬度/ 度				
23	63	64	63	64
70	60	62	62	61
回弹值/ %				
23	56	58	55	57
70	61	61	61	60

表 4 胎侧胶增大 NdBR 用量的影响

项 目	胶料编号			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
用量/份				
SMR 5	50	40	30	20
Buna CB24	50	60	70	80
未硫化胶性能				
门尼粘度				
[ML(1+4)100]	46	47.1	48.9	50.7
门尼焦烧(130)/min	21.8	24	24.7	23.5
自粘合/ N	11.1	9.6	7.5	7.1
挤出速度/(m·min ⁻¹)	1.13	1.21	1.19	1.1
挤出膨胀率/ %	52	50.1	55.8	61.2
硫化仪数据(MDR,175)				
M _L /(N·m)	1.51	1.55	1.57	1.69
M _H /(N·m)	13.7	14.4	15.1	15.5
t ₅₀ /min	1.71	1.92	2.1	2.16
t ₉₀ /min	2.43	2.71	2.95	3.1
硫化胶性能(175 ×12 min 硫化)				
拉伸强度/ MPa	13.74	15.5	11.8	12.5
扯断伸长率/ %	469	520	441	479
50 %定伸应力/ MPa	0.87	0.92	0.95	0.94
100 %定伸应力/ MPa	1.35	1.43	1.36	1.38
300 %定伸应力/ MPa	6.78	6.75	6.2	6.08
硬度/ 度				
23	52	53	54	54
70	48	50	50	51
回弹值/ %				
23	60	59	60	60
70	60	61	60	59
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25.5	32.9	38.5	16.9
DIN 磨耗量(40 [#] 砂纸)/mm ³				
	91	83	75	65
tanδ(60 ×1 min 后)	0.079	0.08	0.08	0.08
老化后性能(100 ×7 d 老化)				
拉伸强度/ MPa	7.68	8.7	8.37	8.80
扯断伸长率/ %	166	178	176	180
50 %定伸应力/ MPa	1.84	1.94	1.98	2.08
100 %定伸应力/ MPa	3.66	3.93	3.80	3.89
硬度/ 度				
23	64	65	65	69
70	62	63	65	65
回弹值/ %				
23	58	60	62	64
70	61	61	64	64

注:同表3。

传感器夹紧,而传感器又与一个由计算机控制的步进电机接触。负荷传感器测量试样上的力,步进电机维持恒定的最小的预应力。试验过程中,试样应置于受控温度和大气环

注:其它组分为:炭黑 N660 50;增塑剂 Ingraplast L 10;氧化锌 3;硬脂酸 2;防老剂 Antilux 654 2;防老剂 Vulkanox HS 2;防老剂 Vulkanox 4020 2;硫黄 1.75;促进剂 Vulkacit CZ 1。

境中。

试样裂口长度用装有步进电机驱动 XY 控制器、电脑控制的 CCD 影像相机测量,裂口区通过数字化镜头摄取器数字化。这样软件就能使裂口位置定位,并通过黑/白裂口边界线确定裂口长度。

该仪器完全由电脑控制,电脑也是用于贮存试样的物理性能,例如最大和最小的应力和应变、总的弹性、散失的能量密度和步进电机的位移。

旋转的轮胎离开地面时已经变形,可以用脉冲进行模拟,在轮胎旋转频率下,使用第 2 个脉冲发生器重复。

这个脉冲,不是传统的缓慢的正弦波变形,造成了弹性体,特别是并用弹性体裂口扩展速率的根本差别。

图 15 示出了使用拉伸试验试样进行的撕裂分析仪裂口增长试验的典型结果。

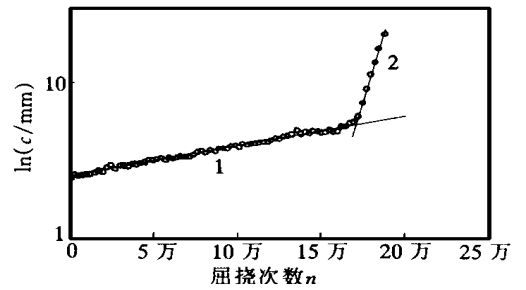


图 15 裂口增长速率评估
NR,60 ,应变为 25 %

图 15 中 c 为裂口长度的一半,从半对数图上可以很清楚地识别出两条线的裂口增长区。第 1 条线区的斜率 $d(\ln c)/dn = 1/c$ (dc/dn),裂口增长速率表征了该材料的抗裂口增长性;第 2 条线区为快速灾难性破坏区。

裂口增长速率不仅与应变、应力有关,还与贮能密度相关,这取决于所研究的试样的使用条件。恒应变条件下,人们发现胎侧和内衬层对比是最好的,这两个部件的低定伸应力给用户提供了最佳的抗割口增长性能。

5 NR/ BR 胎侧中不同催化体系的 BR

从表 3 可以看到给出预期结果的各项物理性能。CoBR 胶料的拉伸强度较低,LiBR 胶料的拉伸强度和抗撕裂性能均高于其它胶料;各胶料的抗老化性能没有多大差别。

从图 16 和 17 可以看出,由于 NdBR 的固有回弹性,NdBR 的耐磨性和反映滚动阻力的 $\tan\delta(60^\circ)$ 显示出如所预料的那样好。

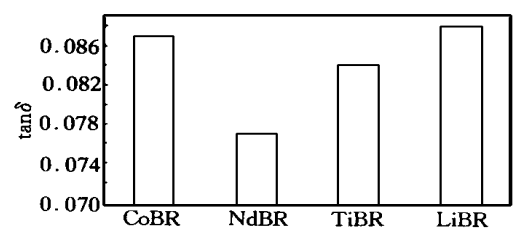


图 16 60 时的 $\tan\delta$ 值

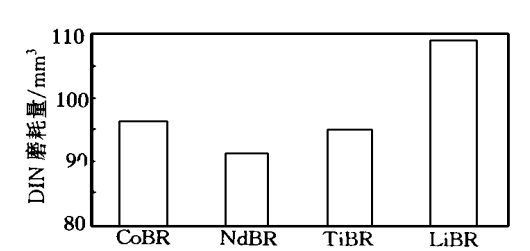


图 17 不同类型 BR 的 DIN 磨耗量

撕裂分析仪测试的结果比其通常结果更分散。这种分散是由部分试样龟裂钝化引起的。有文献报道过同样的问题。在来自不同轮胎厂家测试的若干生产胶料中也发现了割口增长的较大变化。据文献提出的建议,NR 相中含有较多的炭黑可使耐割口增长性能最优化。当发现引发变化时,对产生这种影响的胶料再进行混炼,结果发现割口增长不仅同样发生,而且结果也很坏,这时需要对生产胶料的配方和混炼周期进行优化。

通常每次应变都不重复试验,但是测量 5 次应变,每次应变的单数结果可以校正。来自标准实验室混炼胶的结果(见图 18)表明,即使在相当高的应变下都很好,远远超过其它轮胎胶料在这些应变下的割口增长性

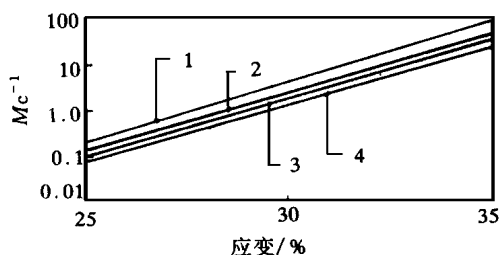


图 18 龟裂增长速率

1—LiBR; 2—CoBR; 3—TiBR; 4—NdBR

能。这些高应变仅是高性能轿车在极端驾驶条件下才极偶然产生。NdBR 几乎在所有应变下的割口增长速率都是最小的,但是 TiBR 和 CoBR 则无明显区别。这些高顺式型 BR 都证明了其性能比低顺式的 LiBR 更优异。因此,在相同的 NR/BR 胎侧胶中应提高 NdBR 用量。

从表 4 和图 19 可见,正如所预料的那样,随着 BR 用量的增大,胶料自粘性下降,而胶料老化前后的主要物理性能仅有很小的变化。但是,正如所预料的,轮胎的性能有所改善,随着 BR 用量的增大,轮胎的耐磨性能明显提高(见图 20),其最佳用量的 $\tan\delta$ 差别很小(60 时,除 80 份 BR 略有增大外)。

从图 21 的撕裂分析仪测试结果也可更加清楚地看到,改善抗割口增长性能的 BR 最佳用量为 50 份。随着并用胶中 BR 用量的增大,割口增长速率增大。含 80 份 BR 的胶料,其割口增长速率是平均值的 4 倍。

如果采用较薄的胎侧胶,则会产生较低的应变,这在一定程度上补偿了抗裂口增长速率大的缺陷。

6 结论

业已证明,BR 已迅速发展成为轮胎工业中最重要的一个 SR 系列。

BR 通常用作胶料的并用胶,并根据并用胶中其它橡胶和胶料的用途而具有不同的性能。

BR 有多种类型产品,但是最有意义、增

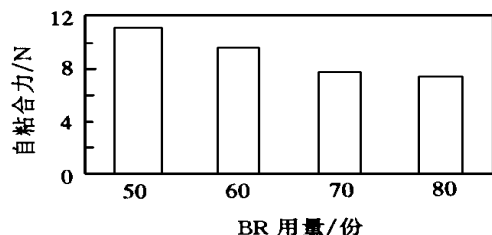


图 19 自粘性与 BR 用量的关系

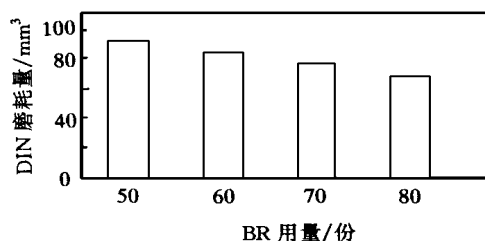


图 20 DIN 磨耗量

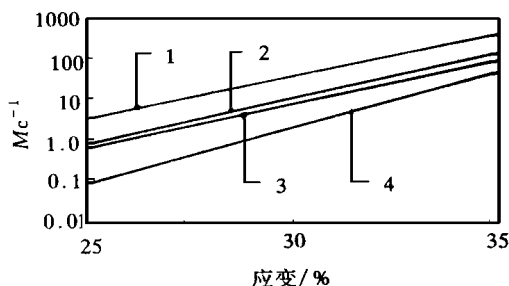


图 21 龟裂增长速率

1—80 份 BR; 2—70 份 BR; 3—60 份 BR; 4—50 份 BR

长最快的一种可能就是 NdBR。

NdBR 具有较高的回弹性和耐磨性能,较低的滚动阻力和割口增长。在门尼跃迁型产品(如用控制支化的 Buna CB24)中,NdBR 赋予了良好的加工性和最佳的物理性能。

实验室研究表明,在胎侧胶中增大 BR 用量,可降低轮胎滚动阻力,正如所预料的,自粘性和割口增长变差,而轮胎的耐磨性能大大改善,因而使胎侧厚度减小成为可能。

BR 的这些特性和 NdBR 的巨大需求,使 NdBR 今后必将成为 BR 中最重要的胶种。

译自美国“Rubber and Plastics News”,

1996-09-23, P29 ~ 34