

国外轮胎黑胎侧问题的研究进展

刘其林 董长征

[Shanghai T. R. T. R. (N. A.) Inc., Akron, U. S. A.]

摘要 介绍了国外关于如何保持轮胎胎侧外观乌黑发亮研究的进展。采取的方法主要有两种:一是开发非污染型的防老剂,如四氢化-1,3,5-三正丁基-硫代-三嗪硫酮(防老剂 TBTT)和 2,4,6-三-(氮-1,4-二甲基戊基-对苯二胺)-1,3,5-三嗪(防老剂 TAPDT)来替代广泛应用的对苯二胺类防老剂;二是开发和应用抗臭氧聚合物,如 EPDM、卤化丁基橡胶(HIIR)和溴化异戊二烯-对甲基苯乙烯聚合物(BIMS)等。

关键词 胎侧,非污染型防老剂,抗臭氧聚合物

轮胎胎侧的主要功能是保护胎体部件免受物理和化学侵袭,而且它还是轮胎中最易引起视觉形象的部位,因此其外观质量十分重要。

目前,轮胎胎侧胶大多采用 NR 和 BR 并用,并用比一般为 (40 ~ 55)/(60 ~ 45),米其林和普利司通的胎侧胶 NR/BR 并用比为 40/60。这两种胶在主链上都有不饱和的碳-碳双键,可发生交联反应,但这些不饱和的双键容易受到热、光、氧和臭氧等侵袭(因其暴露在大气中),引起聚合物主链断裂和表面龟裂,因此必须在胶料中添加能抗氧和臭氧侵袭的化学防老剂。对橡胶防护效果最好的是对苯二胺类防老剂,如防老剂 4020 和 4010NA 等,用它们防护的胶料动态性能很好。橡胶的化学侵袭首先发生在表面,即由表及里,而防老剂的防老化作用机理正是连续不断地从胶料内部迁移至胎侧的表面与胎侧接触到的臭氧发生反应,从而防止臭氧与不饱和双键的反应,达到保护胎体的作用。但是,这类防老剂在胎侧表面发生氧化后会变成一种红褐色的物质,造成胎侧略带红褐色的外观,从而影响了轮胎的外观质量。

为了能生产出在使用过程中始终保持乌黑发亮的轮胎,人们一直在积极的探索。目前,研究令胎侧保持黑色的方法主要有两种:一是开发非污染型抗臭氧剂来替代对苯二胺类防老剂;另一种是开发和应用抗臭氧聚合物。

1 非污染型防老剂

非污染型防老剂有助于改善胎侧外观,使其保持黑色。非污染型防老剂主要包括:取代单元酚、双阻酚、硫代双阻酚、氢化喹啉等,但目前能够完全替代对苯二胺类防老剂的还没有,因此就促进了新一代非污染型抗臭氧剂的开发。其中效果比较好的有以下几种。

(1) 防老剂 TBTT^[1]

四氢化-1,3,5-三正丁基-硫代-三嗪硫酮 [tetrahydro-1,3,5-tri-(n)-butyl-(S)-triazinethione,简称防老剂 TBTT],其化学结构式如图 1 所示。

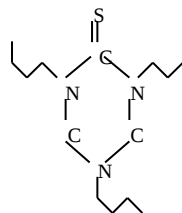


图 1 防老剂 TBTT 的化学结构式

作者简介 刘其林,男,1964 年出生。工程师。1987 年毕业于北京化工学院(现北京化工大学)高分子材料系。主要从事轮胎及配方研究工作。

防老剂 TBTT 的静态和动态抗臭氧性能都不错。使用了这种防老剂的胶料暴露在氧、臭氧和紫外线中,即使用量达到 4~6 份也不会变色,而防老剂 4020 用量达到 1 份时变色已经十分严重了。防老剂 TBTT 用在以 50/50 并用的 NR/BR 胶料中,胶料的抗臭氧性能也不错,但是防老剂 TBTT 的动态抗臭氧性能不如防老剂 4020,当其用量为防老剂 4020 用量的 1.5 倍时,抗臭氧效果最好,但仍不如防老剂 4020。

(2) 防老剂 TAPDT^[2]

2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基-对苯胺)-1,3,5-三嗪[2,4,6-tris-(N-1,4-dimethylpentyl-*p*-phenylene diamino)-1,3,5-triazine, 简称防老剂 TAPDT],其化学结构式如图 2 所示。这是尤尼罗伊尔公司开发的一种新的非污染型抗臭氧剂。

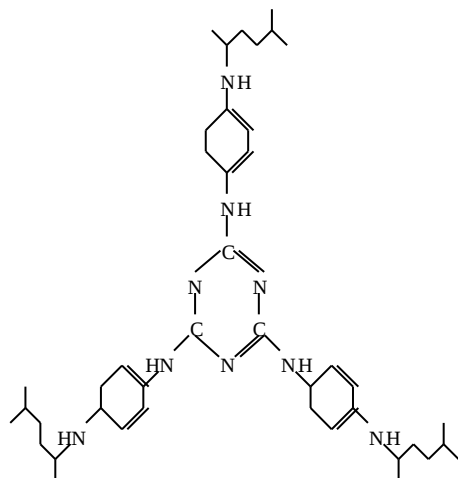


图 2 防老剂 TAPDT 的化学结构式

与防老剂 4020 相比,防老剂 TAPDT 的相对分子质量大,迁出速度慢,用在 NR 胶料中静态抗臭氧性能很好,甚至比防老剂 4020 还要好,动态抗臭氧性能也不错,接近于防老剂 4020。具有以上这些性能主要是因为防老剂 TAPDT 在 NR 中的溶解度较高。而在 SBR 和 BR 中,由于溶解度较小,当其用量超过 2 份就会引起喷霜,不仅影响半成品的粘合,而且大量喷霜还会引起变色而影响成品

外观,因此它在 NR/BR 中的用量不能超过 2 份。

防老剂 TAPDT 与对苯二胺类抗臭氧剂并用时抗臭氧效果极好,其效果甚至比单用等量的对苯二胺类防老剂还要好。因此建议在胎侧胶料中加入 1~2 份防老剂 TAPDT 和 1 份防老剂 4020,以改善胎侧外观,使其变色程度降低;另一种方法是用防老剂 TAPDT 与防老剂 ODPA [阿克苏公司的产品,即辛基化二苯胺 (Permanax OD)] 并用,防老剂 TAPDT/ODPA/微晶蜡以 2.0/0.75/2.0 并用对胎侧无污染,动态抗臭氧效果与防老剂 4020/微晶蜡以 2.75/2.0 并用的效果相当。

微晶蜡的作用是提高胶料的抗臭氧性能,因此胎侧胶用蜡作静态抗臭氧剂,用对苯二胺类防老剂作动态抗臭氧剂,二者相结合起到综合抗化学侵袭作用,从而保护胎体免受侵袭。

2 抗臭氧老化聚合物

保持轮胎使用期间胎侧光亮的方法除了使用非污染型的防老剂外,还可以用本身具有抗臭氧性能的主链饱和的聚合物,如 EPDM、卤化丁基橡胶 (HIIR) 或溴化异戊二烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMS) 等与 NR/BR 并用,这样可不再使用防老剂。

2.1 EPDM

EPDM 的化学结构式如图 3 所示。EPDM 中虽然含有少量的不饱和双键,但它们并不在聚合物的主链上,其主链是完全饱和的,因此它具有优异的耐热、耐臭氧和耐天候老化性能,好的低温屈挠性和可以接受的硫化性能。

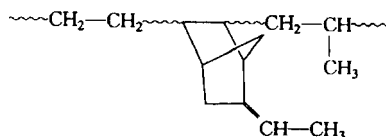


图 3 EPDM 的化学结构式

以下是一些将 EPDM 用于胎侧胶时得到较好结果的研究报道。

(1) Ogawa 等^[3,4]报道了各种 EPDM 与 NR 共混的黑胎侧胶料配方。实验室试验表明, EPDM 改善了胶料的裂口增长性能和热老化性能, 胎侧的外观得到了明显的改善; 试验还表明, EPDM, 尤其是充油 EPDM 的物理性能较好。其 T_g 为 -60 , 乙烯质量分数为 $0.77 \sim 0.78$, 平均相对分子质量为 25 万 $\sim$ 26 万, 相对分子质量分布为 $3.5 \sim 4.0$, 碘值为 15。

(2) Hellens 等^[5]报道了使用相对分子质量较高的 EPDM 和 NR/BR 并用, 这种 EPDM 的乙烯与丙烯质量分数之比为 74/26, 第三单体 ENB 的质量分数为 0.095, 充 100 份环烷油 (牌号 EPDM5875), 这种并用胶与常用 NR/BR 并用胶相比, 在保持优异的热粘性的同时, 还具有较好的耐疲劳老化性能、动态抗臭氧性能和弹性; 还研究了含 EPDM 的胎侧胶和炭黑 N550 填充的 NR 胎体胶的粘性, 不管是相对分子质量高的还是第三单体质量分数高的 EPDM 单独使用都不能得到满意的粘性, 但是 EPDM 和 NR/BR 并用 (EPDM 的最高用量为 50 份, 抗氧化剂及促进剂 DM 等促进剂会明显降低它与胎体的粘合性能), 能得到较好的粘性, 甚至比 NR 与 BR 以 50/50 配合的常用配方的粘性还要好。至于 EPDM5875 较差的混炼性能、油迁移及较差的屈挠和耐磨性能可与不充油、相对分子质量中等、第三单体质量分数中等的 EPDM585 (EPDM-HMW/NO) 并用来解决, 这样做同时也增进了胎侧与胎体的粘合和胎侧胶料的耐磨及疲劳性能, 而且聚合物的相容性也得到了改善。混炼后的胶料用电子显微镜观察发现, EPDM 的粒子较小。

(3) Hong 和 Cornell 等^[6]用 60 份 NR 和 40 份 EPDM 并用, 得到了抗臭氧性能较好的黑胎侧胶料, 用相对分子质量较高的 EPDM

可以获得较好的屈挠疲劳性及与胎面胶和胎体胶良好的粘合性能。此外, 还研究了用防老剂 TAPDT 来进一步改善胶料的抗臭氧性能和屈挠疲劳性能。

(4) Evans 等^[7]研究了在 NR/BR/EPDM 黑胎侧胶料中使用沉淀法白炭黑的效果。由于用过氧化物和混合硫化体系硫化所得到的胶料的抗裂口增长性能很差, 因此使用硫黄进行硫化。与在 NR/BR 中加入白炭黑相比, 在 EPDM 中加入白炭黑能改善胶料的物理性能 (包括抗裂口增长性能和抗臭氧性能), 在 NR/BR 中加入白炭黑后, 胶料表面易产生一定程度的龟裂, 而在并用 EPDM 的胶料中加入白炭黑, 则表面没有发现龟裂, 而且外观保持光亮。

(5) Hong 等^[8]研究了在 NR/BR/EPDM 黑胎侧胶料中加入均匀剂 (将它与聚合物先进行预混) 后的情况。这样做虽然改善了抗动态臭氧老化性能, 但却牺牲了抗裂口增长性能。要改善抗裂口增长性能必须先将炭黑预混到 NR 中, 而要同时改善抗裂口增长性能和抗动态臭氧老化性能, 则必须使用促进剂/硫黄/过氧化物并用的硫化体系。

2.2 HIIR

HIIR 包括 CIIR 和 BIIR, 由于它们的主链上有一些不饱和键, 因此它们与不饱和的二烯类橡胶的相容性较好, 能够共硫化。

以下是一些 CIIR 和 BIIR 应用于胎侧胶的研究报道。

(1) Yong 等^[9]用 NR/EPDM/HIIR 三元共混来改善胶料的静态和动态抗臭氧老化性能以及耐屈挠性能。当 CIIR/EPDM/NR 的并用比为 25 (或以上)/20/55 (或以下) 时, 效果很明显。

(2) Flowers 等^[10]用 CIIR/EPDM/NR/BR 并用胶 (不再用化学防老剂) 制黑胎侧达到了聚合物防护效果。其中 CIIR 起耐热和耐屈挠作用, EPDM 起抗臭氧作用, 与 NR/BR 黑胎侧相比, 它的静态和动态抗臭氧老

化性能都很好,抗屈挠龟裂性能也未下降。CIIR/EPDM/NR并用胶常用于轮胎的白胎侧。

2.3 BIMS

BIMS的化学结构式如图4所示。它集HIIR和EPDM的优点于一身,既具有HIIR优异的气密性和动态性能,又具有EPDM的耐臭氧、耐老化和耐热性。除此之外,它能改善胶料的耐屈挠和抗龟裂增长性能。

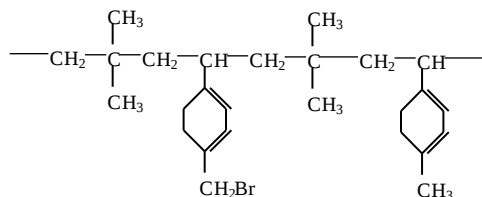


图4 BIMS的化学结构式

以下是一些关于BIMS应用于胎侧胶的研究报道。

(1) Flowers等^[11]研究了用BIMS替代HIIR和EPDM应用于轿车轮胎胎侧胶。用BIMS可改善黑胎侧的静态和动态抗臭氧老化及抗疲劳龟裂性能,并已经确定可用40份BIMS来保护NR免受臭氧的侵袭。BIMS中溴和对甲基苯乙烯的质量分数是抗臭氧性能的重要指标。

(2) Tracey等^[12]研究了用BIMS和NR/BR并用来获得较好的硫化粘合性能和撕裂性能。在工厂和实验室混炼的胶料的性能基本一致,含BIMS的胎侧胶的性能比常用胎侧胶要好,DOT测试可行,高速测试也通过,但滚动阻力增大了。快速试验显示,在整个试验期间,胎侧始终保持黑色,而用化学防护剂的黑胎侧变成了棕红色。

(3) Tisler等^[13]研究了BIMS/NR/BR胎侧胶在大型本伯里密炼机中进行混炼的情况。应用电子显微镜研究其微观聚合物相态和物理性能的关系,证明了BIMS必须高度分散才能降低龟裂增长。以三段混炼工艺比较合适。应用溴质量分数较低的BIMS可以改善胶料的抗龟裂增长性能,但降低了抗臭

氧老化性能和粘性。应用溴质量分数低、对甲基苯乙烯质量分数高的BIMS可以改善综合性能。

3 结语

NR/BR并用制造轮胎的黑胎侧可以得到较理想的物理性能,但是需要进行臭氧老化防护,以便在轮胎使用期间保持理想的性能。防老剂4020是最有效的和最广泛使用的抗臭氧剂,但恰是它的使用导致了轮胎在臭氧中易变为棕色,而使其用量受到限制。因此,人们一直在积极地探索胎侧外观保持黑色的方法——开发非污染型抗臭氧剂代替对苯二胺类防老剂和开发抗臭氧聚合物。尽管现已开发出了效果比较好的非污染型抗臭氧剂,如防老剂TBTT和TAPDT,但它们在黑胎侧中的防老化效果还是不及防老剂4020。使用具有内在抗臭氧性能的聚合物EPDM,HIIR,BIMS(与NR,BR并用)来保护黑胎侧,已经是一项成功的技术,胶料的老化疲劳寿命及抗臭氧老化性能都很好。

参考文献

- 1 Rollick K L, Gillick J G, Bush J L, et al. Triazinethiones: a new class of nonstaining nondiscoloring antiozonants. In: Papers presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society. Cincinnati, Ohio: 1988-10-18. No. 52
- 2 Hong S W. The use of 2,4,6-tris-(N-1,4-dimethyl pentyl-p-phenylene diamino)-1,3,5-triazine with octylated diphenyl amine in a conventional black sidewall for improved appearance. In: Papers presented at a meeting of Rubber Division, American Chemical Society. Cleveland, Ohio: 1997-10-21. No. 64
- 3 Ogawa M, Shiomura Y, Takizawa T. Rubber compositions and Pneumatic tires using the same. USA, US 4 801 641. 1989-01-31
- 4 Ogawa M, Shiomura Y, Takizawa T. Rubber compositions and Pneumatic tires using the same. USA, US 4 886 850. 1989-12-12
- 5 Hellens W V, Mohammed S A H, Hallman R. EPDM elastomeric compositions. USA, US 4 645 793. 1987-02-12

- 6 Corell R J, Wheeler E L, Mazzeo R A, *et al.* The sidewall. USA, US 4 946 881. 1990-08-07
- 7 Evans L R, Hope J C, Waddell W H. Use of reinforcing silica in model sidewall compounds: effects of carbon black type, polymer type and filler level. *Rubber World*, 1995, 212(3): 21
- 8 Ferrandino M P, Hong S W. EPDM/ high diene rubber blends for improved tire sidewall appearance: understanding the characteristics of each component. In: Papers presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society. Anaheim, California: 1997-05-06. No. 7
- 9 Ladocsi L T, Yong D G. Ternary rubber blend. USA, US 3 630 974. 1971-12-28
- 10 Flowers D D, Fusco J V, Gursky L J, *et al.* New tire black sidewall composition. *Rubber World*. 1991, 204 (5): 26
- 11 Gursky L J, Fusco J V, Flowers D D, *et al.* The sidewall composition. USA, US 5 532 312, 1994
- 12 Flowers D D, Fusco J V, Tracey D S, *et al.* Advancements in new tire sidewalls with a new isobutylene based copolymer. *Rubber World*, 1994, 209(6): 32
- 13 Moeirath K O, Tisler A L. Improved elastomer blend for tire sidewalls. In: Papers presents at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society. Anaheim, California: 1997-05-06. No. 6

收稿日期 1998-05-13

Progress in Research on Black Sidewall of Tire

Liu Qilin and Dong Changzheng

[Shanghai T. R. T. R. (N. A.) Inc., Akron, U. S. A.]

Abstract The progress in research on glossy black sidewall of tire in advanced countries was introduced. There were two main measures to improve the appearance of tire sidewall: 1) the non-pollutional antioxidants, such as TBTT and TAPDT were used instead of p-phenylene diamine antioxidants; and 2) some antiozonantive polymers, such as EPDM, HIIR and BIMS were used.

Keywords sidewall, non-pollutional antioxidant, antiozonantive polymer

阿旺公司推出新型高性能轮胎 ZZ1

英国《轮胎与配件》1998 年 4 期 112 页报道:

库珀-阿旺公司宣布推出新的高性能轮胎 ZZ1 以代替原有的 CR228 系列。ZZ1 是 Z 速度级轮胎, 适用速度为 $270 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

这种轮胎是用新设备和高性能轮胎专用技术制造的, 利用了阿旺公司多年从事赛车轮胎生产和研究的经验。ZZ1 具有大角度的有向花纹, 从而提高了耐湿滑性能, 而且有助于接地部位的排水。它有一条凸起的中央花纹条, 加快了驾驶操纵响应。该轮胎的纵向花纹沟可有效地防止水滑。使用阿旺独特的优化防噪声软件设计的花纹, 通过调节花纹块频率使得轮胎行驶噪声极低。

ZZ1 采用了六角形胎圈, 可均衡胎圈与轮辋间的压力, 保证配合均匀。该轮胎还具有轮辋轮缘保护条, 以防轮缘被路边石擦伤。

该轮胎有一无接头的冠带层 (J. C. P.), 可提高轮胎均匀性和高速行驶稳定性。胎面胶经优化具有良好的湿牵引力。该轮胎的另一特点是具有双半径胎面弧。单半径胎面弧对于尺寸较小的标准轮胎是适用的, 但用于较宽的高性能轮胎就会在胎面中心产生过度磨损。阿旺在胎面上采用了不同的弧度半径, 这项技术称作双半径胎面弧 (D. R. T. A.), 它均衡了接地印痕上的压力分布, 从而使胎面磨损均匀, 保持长久的抓着力。

(涂学忠摘译)