

溴化异丁烯与对甲基苯乙烯共聚物在轮胎中的应用

刘欣然, 朱 然

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:介绍溴化异丁烯与对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM 弹性体)在轮胎气密层、胎面和胎侧中的应用情况。与氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶相比,采用 BIMSM 弹性体的气密层气密性能更好,且耐热性能和耐屈挠性能显著改善;添加纳米填料的 BIMSM 纳米复合材料可以进一步提高气密层气密性能;采用 BIMSM 弹性体/尼龙动态硫化合金可以在气密层厚度减小 80% 的情况下大幅提高气密性能。胎面胶采用 BIMSM 弹性体可以提高轮胎的牵引性能和耐磨性能。非污染性黑胎侧胶采用 BIMSM 弹性体可以改善胶料的综合物理性能。

关键词:溴化异丁烯与对甲基苯乙烯共聚物;轮胎;气密层;胎面;胎侧;应用

中图分类号:TQ336.1;TQ334.9 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)04-0198-04

溴化异丁烯与对甲基苯乙烯(PSM)共聚物(BIMSM 弹性体)是美国埃克森美孚公司继卤化丁基橡胶(HIIR)之后推出的新一代异丁烯基弹性体,商品名为“Exxpro”。BIMSM 弹性体是由 PSM 与异丁烯在低温下使用路易斯酸催化进行阳离子共聚、然后溴化而成。在聚合后的自由基溴化过程中,部分 PSM 基团转化成可硫化和功能化的溴化对甲基苯乙烯(Br-PMS, 苜基溴)^[1-3]。BIMSM 弹性体是完全饱和的三元共聚物,主链是异丁烯,侧链是 PMS 和 Br-PMS。与 HIIR 相比,BIMSM 弹性体的气密性能、耐热性能、耐臭氧性能、动态性能、粘合性能、硫化特性以及与通用二烯烃橡胶的相容性更好。

本文简要介绍 BIMSM 弹性体在轮胎气密层、胎面和胎侧中的应用情况。

1 气密层

异丁烯基弹性体共同的特点是气密性能极好,且玻璃化温度很低,特别适用于无内胎轮胎气密层。由于丁基橡胶(IIR)的粘合性能差且难于硫化,采用 HIIR 较为合适。由于溴化丁基橡胶(BIIR)的粘合性能和综合物理性能优于氯化丁基橡胶(CIIR),因此目前 BIIR 比 CIIR 应用更多。

BIMSM 弹性体在轮胎中最重要的用途是用于气密层。与 CIIR 和 BIIR 相比,BIMSM 弹性体的气密性能更好,且耐热性能和耐屈挠性能显著改善(见图 1 和 2)^[4]。

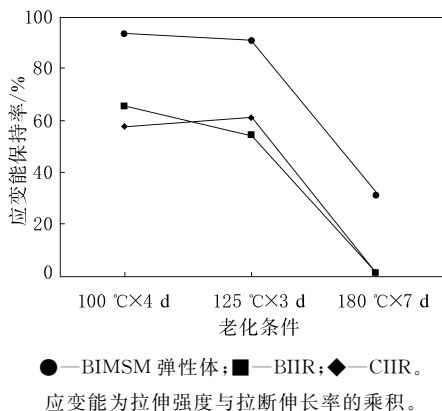


图 1 BIMSM 弹性体与 HIIR 胶料的耐热性能对比

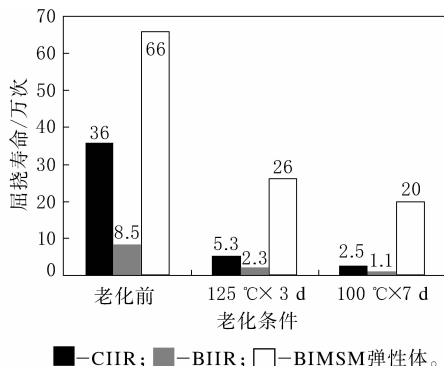


图 2 BIMSM 弹性体与 HIIR 胶料的耐屈挠性能对比

Rick D. Davis 等^[5-6]研究表明:在 BIMSME 弹性体中添加纳米填料(例如纳米陶土)以及 HPA (Hydrocarbon polymer additives, 烃聚合物添加剂, 由环状化合物聚合而成)等可以制得 BIMSME 纳米复合材料;采用 BIMSME 纳米复合材料的气密层透气系数小于 $90\text{ mm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 采用 BIMSME 弹性体的气密层透气系数为 $150\text{ mm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$;采用 BIIR 的气密层透气系数为 $200\sim 300\text{ mm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。由此可见,采用 BIMSME 弹性体和 BIMSME 纳米复合材料的气密层的气密性能远优于采用 BIIR 的气密层(见表 1^[5])。

表 1 3 种气密层胶料性能对比

项 目	BIMSME	BIMSME 纳米 复合材料	BIIR
配方组分 ¹⁾ /份			
BIMSME 弹性体 ²⁾	100	100	0
BIIR	0	0	100
环烷油	8	0	8
溴化烷基酚醛树脂	4	0	4
含钠正离子纳米陶土	0	6	0
HPA ³⁾	0	29	0
胶料性能			
门尼粘度			
ML(1+8)125℃	58	51	
ML(1+4)100℃			51
邵尔 A 型硬度/度	49	49	58
300%定伸应力/MPa	4.4	4.4	3.3
拉伸强度/MPa	8.6	11.2	9.6
拉断伸长率/%	726	792	837
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	53	54
透气系数 ⁴⁾ /			
[mm ³ ·(m ² ·d) ⁻¹]	150	72	200~220

注:1)配方其余组分和用量为炭黑 N660 60,均匀剂 40MS 7,硬脂酸 1,氧化锌 1,促进剂 DM 1.25,硫黄 0.5;2)牌号为 Exxpro MDX 03-1,苯基溴的摩尔质量分数为 0.008 ± 0.001 ,对甲基苯乙烯摩尔质量分数为 0.10 ± 0.005 ,门尼粘度 [ML(1+8)125℃]为 $27\sim 37$;3)含双环戊二烯和甲基取代双环戊二烯的聚合树脂(埃克森美孚公司产品);4)Mocon 透氧性试验,试验温度为 40℃,氧浓度为 20%。

埃克森美孚公司与日本横滨橡胶公司合作研究 BIMSME 弹性体与尼龙共混的热塑性动态硫化橡胶(TPV)^[7-8],在此基础上,2007 年埃克森美孚公司推出了新一代气密层材料——Exxpro Nylon DVA (Dynamic Vulcanized Alloy, 缩写为 DVA,动态硫化合金)。在 BIMSME 弹性体/尼龙

DVA 共混组分中包括具有反应性增容功能的增容剂^[9-10],以及为降低尼龙粘度使之与 BIMSME 弹性体粘度匹配而添加的增塑剂,如正丁基苯磺酰胺(BBSA)^[11]。DVA 与 BIIR 气密层的成型工艺截然不同。以 195/65R15 95V 轮胎气密层为例^[11],全 BIIR 胶料经压延机出片、成型机贴合成型,硫化后气密层厚度为 1.0 mm;DVA 则与粘合剂(改性热塑性树脂)通过共挤出、吹塑筒形薄膜,内层为 DVA,厚度为 0.17 mm,外层为粘合剂层,厚度为 0.03 mm,薄膜总厚度为 0.2 mm。该薄膜无需裁贴,可以在成型机上直接成型。

成品轮胎试验结果表明,与 BIIR 气密层相比,DVA 气密层具有以下优点^[11]。

- 透气性低。在气密层厚度减小 80%的情况下,气密性能是 BIIR 气密层的 8(硫化后残余增塑剂 BBSA 质量分数为 0.01)至 10 倍(硫化后无残余增塑剂 BBSA)。
- 轮胎充气压力保持性好。轮胎充气压力月损失率常温下相差不大,65℃高温下比 BIIR 气密层减少约 20%;胎体内压(胎侧中部帘线表面升压)比 BIIR 气密层低约 38%。
- 改善轮胎的高速性能、耐久性能和低充气压力性能。
- 低温性能好。在 $-10\sim -32\text{℃}$ (平均 -18℃)下进行实际轮胎试验,结果表明所有轮胎的 DVA 气密层无任何龟裂现象。
- 高负荷下轮胎的滚动阻力较低。
- 轮胎质量减小 5.5%以上。

2 胎面

W. H. Waddell 等^[12-14]研究表明,在通用的天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)胎面胶中以 BIMSME 弹性体代替 SSBR 和/或 NR,胶料的实验室动态力学性能较好,轮胎湿路面和冬季路面的牵引性能和耐磨性能得到改善,BIMSME 弹性体在冬季轮胎和全天候轮胎胎面胶方面有发展潜力。

表 2 示出了以 BIMSME 弹性体代替 SSBR 和/或 NR 的冬季轮胎胎面胶配方^[12],图 3 和 4 分别示出了不同配方冬季轮胎胎面胶的动态力学性能[损耗因子(tanδ)]和耐磨性能对比^[12]。

表 2 试验配方份

组 分	配方 1	配方 2	配方 3	对比胶料
BIMSM 弹性体	20	30	40	0
BR	40	40	40	40
NR	40	30	20	30
SSBR	0	0	0	30
硅烷偶联剂	10.2	9.4	8.6	12
硫黄	1	1	0.8	1
促进剂 NS	1.5	1.5	1.2	1.5
促进剂 DTPU	0	0	0.25	0

注：配方其余组分和用量为白炭黑 75，氧化锌 2，硬脂酸 1，防老剂 4020 1.5，防老剂 RD 1，操作油 30，促进剂 D 2。

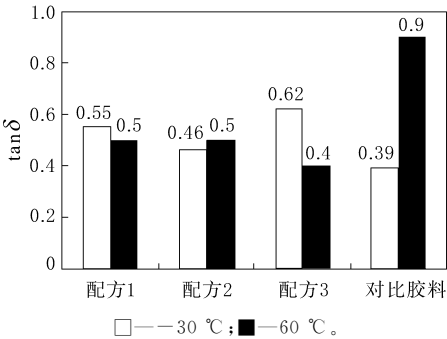


图 3 冬季轮胎胎面胶的 tanδ 对比

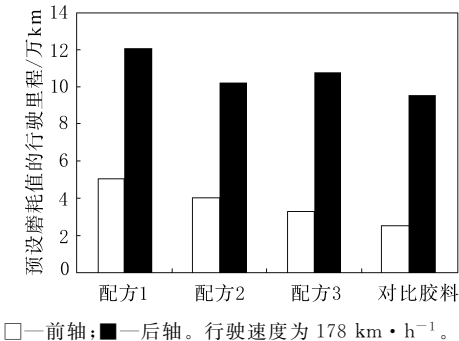


图 4 冬季轮胎胎面胶的耐磨性能对比

从图 3 可以看出：含 BIMSM 弹性体的胎面胶在-30 ℃下的 tanδ 对比比胶料高，说明其低温抗湿滑性能好；而在 60 ℃下的 tanδ 对比比胶料低，说明其滚动阻力小。

从图 4 可以看出，含 BIMSM 弹性体的胎面胶预设磨耗值的行驶里程远远大于对比胶料。

3 胎侧

黑胎侧胶一般采用 NR/BR 并用，但其耐候性能、耐臭氧性能和耐热性能差，易产生径向和纵向龟裂，为此需要添加大量防老剂，但易引起胎侧

污染、变色，导致胎侧外观质量问题。目前比较成功的解决措施是 NR 和 BR 与耐候性能和耐臭氧性能好的生胶并用，如 CIIR 和三元乙丙橡胶（EPDM）。研究表明，NR 和 BR 与 BIMSM 弹性体并用对解决黑胎侧污染问题也有很好的效果^[15-17]，但 BIMSM 弹性体的用量至少为 40 份，且并用溴含量较低的 BIMSM 弹性体效果更好。从参考文献[18]选出有代表性的非污染性黑胎侧胶配方进行胶料性能对比，结果见表 3。

表 3 3 种非污染性黑胎侧胶料性能对比

项 目	生胶组成		
	A ¹⁾	B ¹⁾	C ¹⁾
邵尔 A 型硬度/度	54	53	54
300%定伸应力/MPa	5.4	3.8	4.9
拉伸强度/MPa	13.8	11.6	11.6
拉断伸长率/%	620	710	580
撕裂强度(新月形,100 ℃)/(kN·m ⁻¹)	32	22	29
自粘性能(100 ℃)/(kN·m ⁻¹)	32.9	18.7	21.1
臭氧老化初裂时间 ²⁾ /h			
动态	94	>576	>576
静态	120	>576	>576
tanδ(60 ℃)	0.106	0.125	0.130
疲劳裂口增长(50 ℃) ³⁾ /nm			
15%应变	12.3	14.9	12.0
30%应变	460	780	310
撕裂能/(J·m ⁻²)			
15%应变	655		570
30%应变	1 700	2 150	2 000
皮克磨耗指数	100	90	108
胎侧污染、变色	有	无	无

注：A 为 NR/BR，B 为 NR/BR/CIIR/EPDM，C 为 NR/BR/BIMSM 弹性体；1) 配方组分和用量详见参考文献[18]；2) 臭氧质量分数 1×10⁻⁶，温度 40 ℃，动态拉伸 0~25%，静态拉伸 20%；3) 平均往复 1 次裂口增长的长度。

从表 3 可以看出，作为非污染性黑胎侧，NR/BR/BIMSM 弹性体并用胶料的综合物理性能优于 NR/BR 和 NR/BR/CIIR/EPDM 并用胶料。

4 结语

BIMSM 弹性体在大分子结构上有两大特点，即分子骨架完全饱和以及侧链上含有活性较高、可功能化的苄基溴，其除了具有 IIR 和 HIIR 优良的气密性能和动态阻尼性能外，还具有更好

的耐热性能、耐臭氧性能和耐候性能,将其应用于轮胎气密层、胎面和胎侧取得了良好效果。

参考文献:

- [1] Kenneth W P, Hsien-Chang Wang, Chung T C, et al. Para-alkylstyrene/isoolefin Copolymers and Functionalized Copolymers Thereof[P]. USA: USP 5162445, 1992-11-10.
- [2] Robert N W, Kenneth W P, Michael F McDonald, et al. Production of Polyisobutylene Copolymers [P]. USA: USP 6444768, 2002-09-03.
- [3] Hsien C W, Andy H T, Walter H W. Commercial Isobutylene-based Elastomers[A]. 2004 年国际橡胶会议论文集 (Vol. A)[C]. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会, 2004: 22.
- [4] Roges J E, Waddell W H. A Review of Isobutylene-based Elastomers Used in Automotive Applications[J]. Rubber World, 1999, 219(5): 24.
- [5] Davis Rick D, Dias Anthony J, Weng W Q. Elastomeric Compositions Comprising Hydrocarbon Polymer Additives Having Improved Impermeability[P]. EP 2156948, 2010-02-24.
- [6] Brendan R, Robert N W, Weng W Q. Advance in Tire Innerliner Technologies[J]. Rubber World, 2006, 234(3): 36.
- [7] Takeyama Hidekazu, Soeda Yoshihiro, Kawaguchi Gou, et al. Polymer Composition for Tire and Pneumatic Tire Using Same[P]. EP 0722850, 1996-07-24.
- [8] Tsou Andy Haishung, Soeda Yoshihiro, Hara Yuichi, et al. Low Permeability Thermoplastic Elastomer Composition [P]. WO 2007050076, 2007-03-05.
- [9] Andy H Tsou, Basil D, Yoichi Hara, et al. Reactive Compati-

bilization in Nylon & BIMS Blends[A]. Rubber Expo & International Rubber Conference 2007, USA Cleveland OH: 2007: 2.

- [10] Andy H Tsou, Basil D F, Yuichi H, et al. Reactive Compatibilization in Brominated Poly (isobutylene-co-p-methylstyrene) and Polyamide Blends[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210(5): 340.
- [11] Donald S Tracey, Andy H Tsou. Dynamically Vulcanized Alloy Innerliners[J]. Rubber World, 2007, 236(6): 17.
- [12] Waddell W H, Rouckhout D F, Steus M. Isobutylene Elastomer Compound Optimization for Winter Tire Tread Applications[J]. Kautschuck Gummi Kunststoffe, 2003, 56(10): 525.
- [13] Waddell W H, Poulter R R. Improved Traction with BIMS [J]. Rubber World, 2000, 222(6): 36.
- [14] Waddell W H, Kuhr J H, Poulter R R, et al. Road Wear Testing of BIMS Treads[J]. Rubber World, 2002, 226(6): 26.
- [15] McElrath K O, Tisler A L. Improved Elastomer Blend for Tire Sidewalls[A]. 151 Meeting of the Rubber Division, ACS. USA Anaheim CA: 1997: 6.
- [16] Mouri H. Improvement of Tire Sidewall Appearance Using Highly Saturated Polymers[A]. 152 Meeting of the Rubber Division, ACS. USA Cleveland OH: 1997: 65.
- [17] Tisler A L, McElrath K O, Tracey D S, et al. New Grades of BIMS Non-stain Tire Sidewalls[A]. 152 Meeting of the Rubber Division, ACS. USA Cleveland OH: 1997: 66.
- [18] 谢忠麟, 杨敏芳. 橡胶制品配方大全: 第 2 版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 100-150.

收稿日期: 2012-10-14

大陆公司计划在弗农山厂投资扩建

中图分类号: F27; TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www. moderntire-dealer.com) 2013 年 1 月 28 日报道:

大陆轮胎美洲有限公司计划在弗农山厂投资 1.29 亿美元用于轮胎生产设施建设。该项扩建将在未来 3 年内提供超过 100 个全职工作岗位。

该公司表示,此次投资源自 3 方面需求:大陆和通用品牌轮胎的需求增长;工厂中更复杂管理工作的需求;轮胎生产中的新技术。

“大陆轮胎在美国甚至整个美洲地区的业务量在持续增长,”公司 CEO Jochen Etzel 说,“这项投资将支持我们为客户提供一系列更优质的轿车、轻型载重和商用轮胎。”

在 1.29 亿美元投资中,其中 9 500 万美元专

门用于扩大商用轮胎生产,包括增加 1 台新的密炼机和引入新技术,例如宽基载重子午线轮胎生产技术。

该项扩建项目到 2015 年中期完成,届时弗农山厂载重轮胎年产能将超过 300 万条。

“这项投资将帮助我们继续生产一些市场需要的最先进的商用轮胎,也满足了我们在该地区的

增长需求,”公司执行副总裁 Paul Williams 说。
“美国弗农山厂载重轮胎技术中心的研究和开发工程师已经开发出一套完整的生命周期解决方案,并且运用到了新的轮胎产品中。与此同时,我们的客户对轮胎的需求也不断增加。”

其他的 3 400 万美元将用于扩建混炼车间和仓库,并将于 2014 年完成。

(孙斯文摘译 贺年茹校)