

国外子午线轮胎胎侧橡胶开发进展

赵旭升 贾德民

(华南理工大学, 广州 510641)

摘要 介绍了国外子午线轮胎胎侧橡胶由 NR/BR 并用向 NR/EPDM, CIIR/EPDM/NR(BR)及 Br-XP-50(EMDX90-10)/NR/BR 并用体系发展的趋势, 并指出 NR/HTSBR 及 NR/BEPDM 等其它并用体系在胎侧橡胶中应用的可能性。实践证明, EMDX90-10/NR/BR 并用胶(并用比为 40/10/50)的综合性能良好, 是目前所开发的最好的胎侧橡胶。

关键词 子午线轮胎, 胎侧橡胶

子午线轮胎是一种新型结构的轮胎产品, 具有高速、安全、节能、耐久、舒适等诸多优点。自 1946 年法国米其林公司申请第一个子午线轮胎专利以来, 子午线轮胎的发展至今已有 40 年的历史。目前, 世界轮胎子午化率已达 90%, 而工业发达国家早已实现了子午化。随着子午线轮胎的飞速发展, 轮胎的综合性能日益提高。提高轮胎综合性能包括改进轮胎结构和采用新型聚合物两个方面, 其中新型聚合物的开发主要集中在胎面、胎侧及气密层等部位。本文介绍胎侧橡胶的开发应用情况。

1 胎侧橡胶开发进展

由于子午线轮胎的特殊结构和扁平化(低断面化)的发展, 胎侧区的局部应变较大, 因此要求胶料的耐天候性、耐疲劳性和耐屈挠龟裂性比斜交轮胎胶料更高。目前, 胎侧橡胶的开发应用包括以下几个方面。

1.1 NR/BR 并用

NR/BR 并用是轮胎生产中广泛采用的生胶并用形式。胎侧胶中加入 NR, 可以改善轮胎成型时的粘性, 提高耐切割和耐割口增长性; 而加入 BR 可以减少龟裂的形成。

从 80 年代开始, NR 并用 40~50 份 BR 用作胎侧标准胶料在西欧得到了普遍认可, 并认为 NR/BR 并用比为 50/50 时耐屈挠龟裂效果最佳^[1]。

NR/BR 并用胶中所用的 BR 通常有 4 个品种, 按其聚合时催化体系的不同分别为锂、钛、钴和镍系 BR(分别简称为 Li-BR, Ti-BR, Co-BR 和 Ni-BR)。这些 BR 的宏观和微观结构各不相同, 因而加工性能和硫化胶性能也都有差别。其中, Ni-BR 具有最佳的加工性能和综合物理性能, 但其抗疲劳性又相对最差^[2]。因而它们中没有一种符合综合性能优异的要求。近 10 年来有关 BR 的一个明显进展是国外以含钕(Nd)有机复合物为催化剂合成了顺式-1,4 结构质量分数更高的钕系 BR(Nd-BR), 其顺式-1,4 结构质量分数高达 98.3%。这种新型的 Nd-BR 不仅具有良好的加工性能, 而且与其它通用橡胶并用时, 所表现出的耐疲劳、耐切割、耐磨及生热等综合性能都比其它系列的 BR 优异。Nd-BR 的开发成功, 为提高 NR/BR 胎侧胶性能提供了一条新途径。

但是, NR/BR 并用胶中必须加入抗降解剂(化学防护剂)。轮胎在使用过程中, 这些抗降解剂通常以石蜡作为载体移至胎侧表面, 从而保护胎侧部件免受损害。常用的抗降解剂是 PPD(N,N'-二苯基对苯二胺)类与

作者简介 赵旭升, 男, 31 岁。华南理工大学高分子材料科学与工程系博士研究生。主要从事高分子改性与复合材料的研发。

石蜡并用。其中 IPPD (4010NA) 会对胎侧产生蓝/灰色污染, 6PPD (4020) 则产生褐色污染^[3], 因而影响轮胎 (尤其是轿车轮胎) 的外观。同时, 耐久性高的现代轮胎要求胎侧橡胶具有内在的耐臭氧、耐屈挠龟裂性能。因此依靠使用化学防护剂来使胎侧长期保持必要的性能是很有限的, 也是不可能的, 必须开发新的聚合物并用体系。

1.2 NR/EPDM 并用

目前, 新的 NR/EPDM 胎侧技术解决了 NR/BR 胶料依赖化学防护剂的弱点, 并且具有良好的耐臭氧和耐屈挠性能, 可在胎侧表面无任何褪色的情况下实现外观完全无臭氧龟裂。但是, NR/EPDM 并用胶在 60 年代时仅限于用在斜交轮胎上, 试用于子午线轮胎时未能取得满意的效果。其主要原因是 EPDM 难以获得良好的粘合, 使得并用胶料的动态耐臭氧和耐屈挠性能不能满足子午线轮胎对胎侧的要求^[4]。这也是过去 NR/EPDM 并用技术发展缓慢的主要原因之一。最近研究^[3]表明, 使用 40 份高相对分子质量、高不饱和度 [10 份亚乙基降冰片烯 (ENB)] 及高乙烯质量分数的 EPDM (见表 1), 不仅可使胎侧在整个使用期内不发生臭氧龟裂, 而且可以通过特殊混炼方法 (四段混炼法) 使之与 NR 混炼良好 (使聚合物微区尺寸小于 1 μm), 改善与 NR 的粘合性能, 提高胶料的动态性能。总之, 新的 NR/EPDM 并用技术对于延长子午线轮胎寿命和改善外观具有重要意义。

1.3 CIIR/EPDM/NR(BR)并用

由于 NR/EPDM 并用胶最初应用于子午线轮胎胎侧未能取得满意的效果, 因而开发了 CIIR/EPDM/NR 三元并用胶。其中, EPDM 为非污染型胶料 (不含化学防护剂, 如抗氧剂和抗臭氧剂) 抗臭氧性所必需的, 而 CIIR 可提供耐热和耐屈挠性, 并在一定程度上作为 EPDM 和 NR 的相容剂^[4, 9]。值得指出的是, BIIR 一般不用于胎侧胶中, 因为它

表 1 宝兰山公司 EPDM 的性能指标^[3]

项 目	EPDM	EPDM	EPDM
	5875	585	XG003
门尼粘度			
ML(1+8)100 ℃	54	54	123
ML(1+8)150 ℃	30	32	67
M_w	809 000	322 000	550 000
M_w/M_n	3.05	3.40	3.05
乙烯质量分数/%	74	62	74
ENB 质量分数/%	9	10.5	10.5
油质量分数/%	10(环烷油)	0	0

在加工安全性以及更好地平衡硫化性能、耐臭氧和耐屈挠性能等方面都比 CIIR 差。如 CIIR/EPDM/NR 并用比为 45/10/45 和 60/20/20 的并用胶, 可分别制作胎侧覆盖胶和白胎侧胶^[4]。

除了以上三元并用胶外, 胎侧也可以采用四元并用胶。如 CIIR/EPDM/NR/BR 并用比为 35/10/20/35 的并用胶可用于制作非污染型黑胎侧胶, 并推荐采用以下实验室混炼周期^[4], 即聚合物 $\xrightarrow{0\text{ min}}$ 炭黑 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 操作油、树脂、硬脂酸 $\xrightarrow{1.7\text{ min}}$ 排胶 $\xrightarrow{140\text{ }^\circ\text{C}}$ 开炼机上加硫化剂。

1.4 NR/HTSBR 并用

80 年代末, Fabris 等^[6]报道, 反式-1, 4 质量分数在 75% 以上、苯乙烯质量分数为 15% 的高反式溶聚丁苯橡胶 (HTSBR) 具有极快的结晶速度和较高的自粘性及生胶强度, 与 NR 并用后硫化胶具有较高的定伸应力和拉伸强度及良好的疲劳寿命, 可用作胎侧橡胶 (见表 2)。但未见到实现商品化的报道。

1.5 NR/BEPDM 并用

NR/EPDM 共混物的共硫化特性和相容性差是造成胶料粘合性能差、拉伸强度低和滞后损失高的主要原因。为了改善这种状况, Yoon 等^[7]进行了研究, 结果表明, 将 EPDM 溴化 (溴的质量分数为 2.4%) 可改善共混物的综合性能。在此基础上, 该作者最近报道了溴化三元乙丙橡胶 (BEPDM)/NR

并用胶(并用比为 40/60)的硫化行为及硫化胶的性能,并与 NR/BR 并用胶进行了对比,认为该并用体系可以用作胎侧橡胶,如表 3 所示。目前该胶料正处于试验研究阶段,作为商品化应用的胎侧橡胶还有待进一步开发。

表 2 HTSBR NR/BR 和 NR/HTSBR 未硫化胶及硫化胶的物理性能比较^[6]

项 目	NR/BR (45/55)	NR/HTSBR (40/60)	HTSBR
未硫化胶			
自粘合强度 (30℃)/MPa	0.21	0.46	0.29
生胶强度/MPa	0.33	1.25	2.0
硫化胶			
硫化温度(<i>t</i> ₉₅)	142℃	142℃	160℃
100%定伸应力/ MPa	1.3	1.5	1.3
300%定伸应力/ MPa	5.0	6.3	5.0
拉伸强度/MPa	16.6	17.0	16.4
扯断伸长率/%	710	610	750
屈挠 10 万次 裂纹增长/%	30	32	42

表 3 胎侧胶物理性能^[7]

性 能	商品胎	试验胎
	NR/BR	NR/BEPDM
邵尔 A 型硬度/度	56	55
100%定伸应力/MPa	1.7	1.4
300%定伸应力/MPa	5.9	5.5
拉伸强度/MPa	15.3	17.1
扯断伸长率/%	550	660

注: 1) 试验胎配方为: NR 60, BEPDM 40, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 炭黑 N330 35, 填充油 10, 防老剂 3, 促进剂 0.8, 石蜡 1.5, 硫黄 2; 2) 硫化条件为: 150℃×20 min。

1.6 Br-XP-50(EMDX90-10)/NR/BR 并用
CIIR/EPDM/NR 并用胶虽然可以成功地用于子午线轮胎胎侧,并提供了一种不需化学防护剂的胶料自身固有的“聚合物防护体系”(polymeric protection system),但它还不能满足现代子午线轮胎对胎侧耐久性能日益苛刻的要求,胶料的耐疲劳龟裂增长、抗氧

化和耐磨性能尚需进一步改善。为了改进胎侧的这些性能,近年来又开发了一种新的异丁烯-对甲基苯乙烯(PMS)共聚物 XP-50,其溴化物 Br-XP-50/NR/BR 的共混物具有优良的耐臭氧和耐疲劳龟裂增长性能^[8],同时兼有 CIIR 和 EPDM 的综合性能。对几种型号 Br-XP-50 聚合物的优化研究表明,EMDX90-10[含 3.8%(量分数)或 7.5%(质量分数)的 PMS;含 1.2%(量分数)或 2.0%(质量分数)的溴]的聚合物用于胎侧效果最好^[9]。进一步研究表明,EMDX90-10/NR/BR 并用比为 40/10/50 的并用胶具有诸如生热、硫化粘合、撕裂强度及磨耗等重要性能的最佳平衡。另外,并用胶虽然不含化学防护剂,但耐臭氧和耐疲劳龟裂增长性能与通用橡胶配方大体相当,甚至更好,因而被认为是迄今为止所开发的最好的胎侧橡胶^[9]。

总之,新型聚合物 Br-XP-50(EMDX90-10)/NR/BR 并用体系兼具有卤化丁基橡胶(如 CIIR)和 EPDM 的优点,不加化学防护剂也不会使胎侧橡胶的性能受到影响,并且在轮胎的整个使用期间都不会产生污染和褪色现象,因而可以满足现代高性能子午线轮胎对胎侧橡胶的苛刻要求。可以预计,这种新型的、性能全面的胎侧并用胶料必将得到广泛应用。

2 结论

(1)EMDX90-10/NR/BR 并用胶(并用比为 40/10/50)具有如生热、硫化粘合、撕裂强度及磨耗等重要性能的最佳平衡,它虽不含化学防护剂,但其耐臭氧和耐疲劳龟裂增长性能与通用橡胶大体相当,甚至更好,是目前所开发的最好的胎侧橡胶。

(2)国内多数子午线轮胎生产企业对新型聚合物(用于胎侧、胎面、气密层等部位)的研究和开发相对不足。建议今后在注重轮胎结构设计的同时,加强胎侧等各部位用橡胶材料的开发工作。

参考文献

- 1 Marwede G W, Stollfub B, Sumner A J M. Current status of tyre elastomers in Europe *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1993, 46(5): 380~388
- 2 傅彦杰. 顺丁橡胶的应用现状与发展. *轮胎工业*, 1996, 16(1): 5~11
- 3 Sumner A J M, Fries H. Sidewalls of the future. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1992, 45(7): 558~561
- 4 Fusco J V, Young D G. 吴秀兰摘译. 异丁烯基本聚合物在轮胎中应用的现状和未来的趋势. *轮胎工业*, 1992, 12(9): 22~29
- 5 Fusco J V, Young D G. Isobutylene-based polymers in tires status and future trends *Rubber World*, 1992, 206(2): 34~39
- 6 Fabris H J, Hargis I G, Livigni R A, *et al.* Structure and properties of a new synthetic tire rubber: high-trans SBR *Rubber Chemistry and Technology*, 1987, 60(4): 721~741
- 7 Yoon J R, Hashim A S, Kawabata N, *et al.* Blends of brominated EPDM and NR *Rubber World*, 1996, 213(4): 20~24
- 8 Flowers D D, Fusco J V, Gursky L J, *et al.* New tire black sidewall composition. *Rubber World*, 1992, 204(5): 26~33
- 9 Flowers D D, Fusco J V, Tracey D S. Advancements in new tire sidewalls with a new isobutylene based copolymer. *Rubber World*, 1994, 209(6): 32~38

收稿日期 1997-05-12

国外简讯 10 则

△根据美国国家毒物学计划(CTP)研究报告透露, 实验室白鼠试验结果表明, 3 种常用橡胶助剂, 即氯丁二烯、乙苯和四氢呋喃为致癌物。

RPN, 1997-01-06, P7

△由于原材料、包装和日常开支等费用增长, 德国萨于 7 月 15 日起将其所有品级亲水性烟雾白炭黑的价格提高 5%。

RPN, 1997-06-16, P4

△美国圣·保罗联邦上诉法庭裁决道化学公司对其制造硅橡胶颌骨引起过敏性损伤不负责任, 但道化学公司目前仍是人造乳房案的被告。

RPN, 1997-06-16, P6

△贝尔斯托夫公司推出一种用水作发泡剂制造热塑性弹性体泡沫材料的新技术, 其优点是有益于环保, 可连续生产, 提高了产品质量, 提高了回收再用率。

RPN, 1997-06-16, P17

△德国萨继续与波兰谈判在波兰建一年产 2.5 万 t 炭黑的合资厂事宜。最近该公司正在评价在巴西建立炭黑和沉淀法白炭黑的地址和可能性。

RPN, 1997-06-23, P3

△Biltnite 与深圳中国石化公司签定了建立一个生产鞋底合资企业的协定, 该公司名为深圳 Biltnite-SPEC 鞋底制造公司, 将采用最先进的技术和机械设备生产优质鞋大底销往世界各地。

RPN, 1997-06-23, P8

△由于不断兼并, 美国农场规模越来越大, 农机越来越庞大, 促使农用输送带规格增大, 数量减少。

RPN, 1997-06-30, P13

△废输送带的处理和回收利用成为橡胶行业仅次于轮胎的令人头痛的问题, 特别是大型矿山用钢丝绳芯输送带的处理日益成为人们关注的课题。

RPN, 1997-06-30, P15

△德国萨公司计划投资 1 000 万美元将它在台湾 Ta Yuan 联合白炭黑公司的沉淀法白炭黑的生产能力提高 30%。扩建项目需耗时 18 个月, 并将加强德国萨在亚洲的地位。

RPN, 1997-07-14, P14

△据 IRSG 预测, 1998 年世界弹性体消耗量将上升 3%, 达到 1 690 万 t, 而 1997 年增长幅度预计为 3.6%。

RPN, 1997-03-31, P1