

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810083802.8

[51] Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101260204A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

[22] 申请日 2008.3.7

[21] 申请号 200810083802.8

[30] 优先权

[32] 2007. 3. 8 [33] US [31] 11/715694

[71] 申请人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州阿克伦东市场街 1144 号

[72] 发明人 P·H·桑斯特伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 范 赤

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

有包含乳状液苯乙烯/丁二烯橡胶、顺-1,4-聚异戊二烯橡胶和顺-1,4-聚丁二烯橡胶的胎侧的轮胎

[57] 摘要

本发明涉及一种有胎侧组合物的轮胎, 该组合物包含顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然顺-1,4-聚异二烯橡胶, 和高顺-1,4-聚丁二烯橡胶, 以及该顺-1,4-聚异戊二烯、尤其天然橡胶用专用乳液聚合苯乙烯/丁二烯橡胶(E-SBR)的部分置换, 该E-SBR的玻璃化温度(T_g)类似于天然顺-1,4-聚异戊二烯的T_g, 为-70~-60℃, 和在12~16%范围内有限结合苯乙烯含量。

1. 一种有橡胶胎侧的轮胎，其特征在于，所述胎侧橡胶组合物以每 100 重量份橡胶的重量份额（phr）为基准包含：

（A）10~40 phr 天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶（NR），其 Tg 在 -62℃ ~ -67℃ 范围内，和

（B）5~35 phr 一种专用乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶（专用 E-SBR），其 Tg 在 -60℃ ~ -70℃ 范围内，选自：

（1）一种 E-SBR，其结合苯乙烯含量在 12~16% 范围内，且 Mooney（ML 1+4）（100℃）粘度在 60~100 范围内，或

（2）一种 E-SBR，其结合苯乙烯含量在 13~15% 范围内，且 Mooney（ML 1+4）（100℃）粘度在 70~90 范围内；

（C）（任选地）0~20 phr 合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶；

（D）50~70 phr 顺-1,4-聚丁二烯橡胶；和

（E）30~80 phr 粒状补强填料，包含：

（1）30~80 phr 橡胶补强炭黑，和任选地

（2）0~30 phr 沉淀硅石。

2. 权利要求 1 的轮胎，其特征在于，所述粒状补强填料是橡胶补强炭黑。

3. 权利要求 1 的轮胎，其特征在于，所述胎侧橡胶组合物含有 40~75 phr 补强填料，包含：

（A）35~70 phr 橡胶补强炭黑，和

（B）5~20 phr 沉淀硅石。

4. 权利要求 1 的轮胎，其特征在于，所述胎侧橡胶组合物含有所述沉淀硅石，且不包括一种有一个能与所述沉淀硅石上所含的羟基反应的片断和另一个能与所述天然橡胶和专用 E-SBR 相互作用的片断的硅石偶合剂。

5. 权利要求 1 的轮胎，其特征在于，胎侧橡胶组合物含有所述沉淀硅石，且进一步含有一种有一个能与所述沉淀硅石上所含的羟基反应的片断和另一个能与所述天然橡胶和专用 E-SBR 相互作用的片断的硅石偶合剂。

6. 权利要求 5 的轮胎，其特征在于，所述硅石偶合剂是一种含有 2~8 个硫原子且其多硫桥中有平均 2.2~4 个硫原子的二（3-三烷氧基甲

硅烷基烷基)多硫化物。

7. 权利要求 5 的轮胎, 其特征在于, 所述硅石偶合剂是:

(A) 一种二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物, 在其多硫桥中有平均 2~4 个连接硫原子, 或

(B) 一种在其多硫桥中有平均 2~2.6 个连接硫原子的二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物和一种在其多硫桥中有平均 3.4~4 个连接硫原子的二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物, 其中其多硫桥中有平均 2~2.6 个连接硫原子的所述多硫化物(不包括其多硫桥中有平均 3~4 连接硫原子的此类多硫化物)是在硫磺和硫磺硫化促进剂不存在下与所述橡胶组合物共混的, 且其中其多硫桥中有平均 3.4~4 个连接硫原子的所述多硫化物是其后再在硫磺和至少一种硫磺硫化促进剂的存在下与所述橡胶组合物共混的, 或

(C) 一种有机巯基硅烷组合物, 和

(D) 一种用一种能在加热到高温时使有机烷氧基巯基硅烷解封端的片断封端的有机烷氧基巯基硅烷。

8. 权利要求 3 的轮胎, 其特征在于, 所述沉淀硅石的至少一部分是在添加到所述胎侧橡胶中之前用下列之一进行预处理的:

(A) 用一种烷基硅烷, 或

(B) 用其多硫桥中有平均 2~4 个连接硫原子的所述二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物, 或

(C) 用一种有机巯基硅烷, 或

(D) 用所述通式(I)的烷基硅烷和所述其多硫桥中有平均 2~4 个连接硫原子的二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物的组合, 或

(E) 用所述烷基硅烷和有机巯基硅烷的组合。

9. 权利要求 1 的轮胎, 其特征在于, 所述专用 E-SBR 是通过苯乙烯和 1,3-丁二烯单体在一种包含铁/氢过氧化物氧化还原催化剂体系的催化剂复合物的存在下的水性乳液共聚合制备的, 只要所得到的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶是所述专用 E-SBR 即可。

10. 权利要求 1 的轮胎, 其特征在于, 所述橡胶组合物是硫磺硫化的。

有包含乳状液苯乙烯/丁二烯橡胶、
顺-1,4-聚异戊二烯橡胶和顺-1,4-聚丁二烯橡胶的胎侧的轮胎

技术领域

本发明涉及有一种胎侧组合物的轮胎，该组合物包含顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、和与该顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然橡胶用专门乳液聚合苯乙烯/丁二烯橡胶（E-SBR）部分替代组合的高顺-1,4-聚丁二烯橡胶，该E-SBR的玻璃化温度（T_g）类似于天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶的T_g即约-70~约-60℃，且其有限的结合苯乙烯含量在约12~约16%范围内。

背景技术

目前提出的一种挑战是，在通常包含顺-1,4-聚异戊二烯橡胶（尤其天然橡胶）和顺-1,4-聚丁二烯橡胶的胎侧组合物中顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶的一部分用一种（除合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶外的）合成聚合物代替，以达到一种有类似物理性能的橡胶组合物。这样一种挑战的动机是希望一种呈（除合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶外的）合成橡胶形式的顺-1,4-聚异戊二烯橡胶部分替代物、尤其天然橡胶部分替代物，以抵消顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然橡胶的相对可得性和/或成本考虑。

本文中关于合成橡胶的提法系指除合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶外的合成橡胶，除非另有指出。

因此，已经有人承担了这样的挑战，以评估胎侧中顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然橡胶的一部分用一种（除合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶外的）合成橡胶代替的可行性。

本文中并不认为含有显著顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然橡胶含量的胎侧橡胶组合物中合成弹性体的简单替代是一种可行的替代，其中希望得到一种有类似物理性能的橡胶组合物。

要知道的是，顺-1,4-聚异戊二烯橡胶可以呈天然橡胶形式和合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶（合成天然橡胶）形式。要进一步知道的是，这样的天然橡胶可以是从诸如树和植物例如银叶橡胶菊植物衍生的，而

且这样的合成橡胶可以是诸如各种化学方法—无论工业方法、实验室方法还是其它方法—衍生的。

虽然这一表述主要聚焦于橡胶组合物中天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶的一部分的替代，但这里的意图是，这样的天然橡胶的至少一部分可以是合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶。

实际上，充气橡胶轮胎惯常地具有相对薄的橡胶胎侧，通常预期该胎侧在典型运作条件下能因遭遇到可观动态畸变和挠曲、路边伤引起的磨损、疲劳性龟裂、和诸如大气臭氧老化等候化而受到显著惩罚。

本文中认为天然橡胶/高顺-1,4-聚丁二烯橡胶系胎侧橡胶组合物的显著物理性能是回弹性的（在 100°C）和 $\tan\delta$ （在 100°C）的，这对该轮胎的滚动阻力有贡献，因而对相关车辆的燃料经济性有贡献，对于回弹性性能而言希望较高的数值，而对于 $\tan\delta$ 性能而言希望较低的数值。

本文中认为另外的所希望物理性能是与以上回弹性和 $\tan\delta$ 性能组合的较高低应变僵硬性性能，如 Shore A 硬度值和 100°C 10%应变值时的动态模量 G' 所指出的，以促进该轮胎的操作和耐胎侧磨损性能。

因此，容易看到的是，在这样的胎侧橡胶组合物中合成橡胶对天然橡胶的一部分的部分取代并不是一个简单的问题，而且需要不止常规的实验，其中希望的是实质上保留或改善天然橡胶/高顺-1,4-聚丁二烯胎侧橡胶组合物本身的代表性物理性能的适当平衡。

在本发明中用于胎侧橡胶组合物中天然橡胶的部分替代的、水性乳液聚合制备的专用苯乙烯/丁二烯橡胶（E-SBR）含有约 12~约 16%范围内的结合苯乙烯，和约 -60°C~约 -70°C范围内的 T_g 。该专用 E-SBR 的 Mooney（ML 1+4）（100°C）粘度在约 60~约 100 范围内。较好的专用 E-SBR 的结合苯乙烯在约 13~约 15%范围内，且其 Mooney（ML 1+4）（100°C）粘度在约 70~约 90 范围内。

在本发明的实施中，已经观察到该专用 E-SBR 橡胶能部分替代天然橡胶—高顺-1,4-聚丁二烯系胎侧组合物中的顺-1,4-聚异戊二烯橡胶、尤其天然橡胶。

对于本发明，弹性体或硫磺可硫化聚合物、尤其专用 E-SBR 聚合物的玻璃化温度或 T_g 的提法代表处于其未硫化状态的各弹性体或硫磺可硫化聚合物的起步玻璃化温度。该 T_g 可以用差示扫描量热法（DSC）按照业内技术人员众所周知的程序（ASTM 3418）以 10°C/min 的升温速

率适当测定。

本发明中使用的弹性体或硫磺可硫化聚合物、尤其专用 E-SBR 的 Mooney (ML 1+4) 粘度的提法代表处于其未硫化状态的各弹性体或硫磺可硫化聚合物的粘度。100°C Mooney (ML 1+4) 粘度涉及使用一分钟升温度时间和四分钟粘度测量期—业内技术人员众所周知的一种程序方法—在 100°C 的取得的其“Mooney Large”粘度。

在本发明的描述中，“混炼”橡胶组合物和“混炼胶”这些术语，当使用时，系指已经与下列适当配合剂一起混炼的各橡胶组合物：例如，炭黑，油，硬脂酸，氧化锌，硅石，蜡，抗降解剂，树脂，硫磺和促进剂，以及适当时硅石和硅石偶合剂。“橡胶”和“弹性体”这些术语可以互换使用。各材料的数量通常以每 100 重量份橡胶聚合物的材料份额 (phr) 表示。

发明内容与实施

按照本发明，提供一种有橡胶胎侧的轮胎，其中所述胎侧橡胶组合物以每 100 重量份橡胶的份额 (phr) 为基准包含：

(A) 约 10 ~ 约 40、替而代之约 15 ~ 约 35 phr 天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶 (NR)，其 Tg 在约 -60°C ~ 约 -70°C 范围内，和

(B) 约 5 ~ 约 35 phr、替而代之约 5 ~ 约 30 phr 专用乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶 (专用 E-SBR)，其 Tg 在约 -60°C ~ 约 -70°C 范围内 (类似于 NR 的 Tg)，选自

(1) 结合苯乙烯含量在约 12 ~ 约 16% 范围内且 Mooney (ML 1+4) (100°C) 粘度在约 60 ~ 约 100 范围内的 E-SBR，或 (更好)

(2) 结合苯乙烯含量在约 13 ~ 约 15% 范围内且 Mooney (ML 1+4) (100°C) 粘度在约 70 ~ 约 90 范围内的 E-SBR；

(C) (任选地) 0 ~ 约 20、替而代之约 5 ~ 约 15 phr 合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶；

(D) 约 50 ~ 约 70 phr 顺-1,4-聚丁二烯橡胶；和

(E) 约 30 ~ 约 80、替而代之约 35 ~ 约 70 phr 粒状补强填料，包含

(1) 约 30 ~ 约 80、替而代之约 35 ~ 约 70 phr 橡胶补强用炭黑，和任选地

(2) 0~约 30、替而代之约 5~约 20 phr 无定形合成硅石、较好沉淀硅石。

硅石(例如沉淀硅石)当使用时可以任选地且当希望时可以与硅石偶合剂配合使用,以使该硅石偶合到该弹性体上,从而提高其作为该弹性体组合物的补强剂的效果。硅石偶合剂用于此类目的用途是众所周知的,而且典型地有能与该硅石上的羟基(例如硅烷醇基)反应的片断和另一种能与该弹性体相互作用的片断,以产生硅石-橡胶偶合效果。

该 E-SBR(专用苯乙烯/丁二烯共聚物)可以,例如,制备如下:使用在一种水性介质中在一种铁/氢过氧化物氧化还原催化剂体系(例如铁和过氧化氢系)的存在下苯乙烯和 1,3-丁二烯单体的惯常水性乳液共聚,和受控苯乙烯/丁二烯单体进料,以达到 12~16%或更好 13~15%的所希望结合苯乙烯含量以及如上所述的 Tg(例如,只要所得到的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶是所述专用 E-SBR 即可),这不会需要业内技术人员过多的实验。

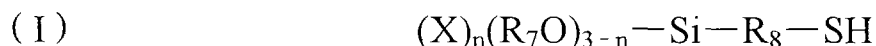
如本文中以上提到的,希望时,可以将一种偶合剂与该硅石一起利用,以有助于其对含有硅石的橡胶组合物的补强。这样的偶合剂惯常地含有一种能与该硅石(例如沉淀硅石)上的羟基反应的片断和另一种能与该双烯烃系弹性体相互作用的不同片断。

实际上,所述任选硅石补强用的所述偶合剂当使用时可以是,例如:

(A) 一种二(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)多硫化物例如二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,其多硫桥中有平均 2~约 4、更好平均 2~约 2.6 或约 3.4~约 4 个连接硫原子,或

(B) 一种二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,其多硫桥中有平均约 2~约 2.6 个连接硫原子,或一种二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,其多硫桥中有平均约 3.4~约 4 个连接硫原子,其中其多硫桥中有平均 2~约 2.6 个连接硫原子的所述多硫化物(不包括其多硫桥中有平均 3~4 个连接硫原子的此类多硫化物)是在硫磺和硫磺硫化促进剂不存在下与所述橡胶组合物共混的,且其中其多硫桥中有平均约 3.4~约 4 个连接硫原子的所述多硫化物是在此后在硫磺和至少一种硫磺硫化促进剂的存在下与所述橡胶组合物共混的,或

(C) 以下通式 (I) 的有机烷氧基巯基硅烷组合物:



式中 X 是一种基团，选自卤素即氯或溴、较好氯基团，和选自有 1~16、较好 1~4 碳原子的烷基，较好选自甲基、乙基、丙基（例如正丙基）和丁基（例如正丁基）；式中 R_7 是一种有 1~18、替而代之 1~4 碳原子的烷基、较好选自甲基和乙基，更好乙基；式中 R_8 是一种亚烷基，有 1~16、较好 1~4 碳原子，较好亚丙基；且 n 是一个 0~3、较好 0 的平均值，且其中在 n 是 0 或 1 这样的情况下，该组合物中每个 (R_7O) 片断的 R_7 可以相同或不同，和

(D) 用一种能在加热到高温时使有机烷氧基巯基硅烷解封端的片断封端的通式 (I) 的所述有机烷氧基巯基硅烷。

各种有机烷氧基巯基硅烷的代表性实例是，例如，三乙氧基巯基丙基硅烷、三甲氧基巯基丙基硅烷、甲基二甲氧基巯基丙基硅烷、甲基二甲氧基巯基丙基硅烷、二甲基甲氧基巯基丙基硅烷、三乙氧基巯基乙基硅烷、三丙氧基巯基丙基硅烷、乙氧基二甲氧基巯基丙基硅烷、乙氧基二异丙氧基巯基丙基硅烷、乙氧基二(十二烷氧基)巯基丙基硅烷和乙氧基二(十六烷氧基)巯基丙基硅烷。

这样的有机烷氧基巯基硅烷可以用如以上所讨论的各种片断封端。

可用于本发明的封端有机烷氧基巯基硅烷偶合剂的代表性实例是一种液体 3-辛酰巯基-1-丙基三乙氧基硅烷，如 G E Silicones Company 的 NXTTM Silane。

该偶合剂可以，例如，直接添加到该弹性体混合物中，也可以作为沉淀硅石和这样的偶合剂通过用其处理沉淀硅石或通过用其处理胶体状硅石和使所得到的复合物沉淀而生成的复合物添加。

例如，所述任选硅石（例如沉淀硅石），或所述任选硅石的至少一部分，可以在添加到所述弹性体中之前进行如下预处理：

(A) 用通式 (II) 的烷基硅烷，或

(B) 用其多硫桥中有平均约 2~约 4 个连接硫原子的所述二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物，或

(C) 用通式 (I) 的所述有机巯基硅烷，或

(D) 用通式 (I) 的所述烷基硅烷和所述其多硫桥中有平均约 2~约 4 个连接硫原子的二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物的组合，

或

(E) 用通式 (II) 的所述烷基硅烷和通式 (I) 的所述有机硫基硅烷的组合;

其中通式 (I) 的所述烷基硅烷表示为



式中 R_6 是一种烷基, 有 1~18 碳原子、较好 1~4 碳原子; n 是 1~3 的值; X 是一种选自下列组成的一组的基团: 卤素较好氯, 和烷氧基, 选自甲氧基和乙氧基较好乙氧基。

所述硅石的所述预处理的显著考虑是要减少或消除该硅石与所述弹性体混合期间该弹性体组合物内所含的偶合剂与该硅石表面上所含的羟基 (例如硅烷醇基) 的反应可能引起的该橡胶组合物内醇的原位释放。

所述胎侧橡胶组合物的另外合成双烯系弹性体的代表是, 例如, 合成顺-1,4-聚异戊二烯橡胶和苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶。

业内技术人员容易理解的是, 该橡胶组合物会用橡胶混炼业内普遍知道的方法例如使各种硫磺可硫化成分橡胶与下列各种常用添加剂材料混合来混炼: 例如, 硫化剂如硫磺、活化剂、防焦剂和促进剂, 加工添加剂如油、树脂包括增粘树脂, 上述任选硅石, 和增塑剂、填料、颜料、脂肪酸、氧化锌、微晶蜡、抗氧化剂和抗臭氧化剂、塑解剂和炭黑补强填料。如业内技术人员所知, 因该硫磺可硫化的和硫磺硫化的材料 (橡胶) 的意向用途而异, 以上提到的添加剂是像通常那样选择和以惯常数量使用的。

硫化是在硫磺硫化剂的存在下进行的。适用硫磺硫化剂的实例包括元素硫 (游离硫) 或能供给硫磺的硫化剂, 例如, 二硫化胺、聚合物多硫化物或硫磺-烯烃加合物。较好, 该硫磺硫化剂是元素硫。

促进剂用来控制硫化所需要的时间和/或温度。在一种实施方案中, 可以使用一种单一促进剂系统, 即初级促进剂。在另一种实施方案中, 为了激活和改善硫化胶的性能, 可以使用 2 种或更多种促进剂的组合, 其中一般以较大数量使用初级促进剂和一般以较小数量使用次级促进剂。已知这些促进剂的组合能对最终性能产生协同效用, 而且略优于其

中任意一种促进剂单独使用所产生的性能。此外，可以使用那些不受正常加工温度影响但在普通硫化温度能产生令人满意硫化的延迟作用促进剂。本发明中可以使用的促进剂的适用类型是胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、次磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐和黄原酸类。较好，该初级促进剂是一种次磺酰胺。如果使用第二种促进剂，则次级促进剂较好是一种胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

该轮胎可以用本行业内技术人员显而易见的各种方法建造、成形、模塑和硫化。

通过参照以下实施例可以更好地理解本发明，其中份额和百分率以重量计，除非另有指出。

实施例 I

进行实验，以评估一种包含天然橡胶和顺-1,4-聚丁二烯橡胶的橡胶组合物中顺-1,4-聚异戊二烯天然橡胶的一部分用一种结合苯乙烯含量为约14%、Mooney (ML 1+4) (100°C) 粘度为约80和T_g (起步玻璃化温度)为约-65°C的水性聚合制备的专用苯乙烯/丁二烯共聚物弹性体 (E-SBR) 代替的可行性。

该E-SBR是1,3-丁二烯以一种以上所述方式 (例如用铁/氢过氧化物氧化还原催化剂体系) 水性乳液聚合的一种产物。

制备了橡胶组合物样品A~H，样品A是一种不包括E-SBR (专用苯乙烯/丁二烯共聚物弹性体) 的对照样品。

该橡胶组合物样品制备如下：在一台密闭式炼胶机中，在一个第一非生产性混合阶段 (NP)，将弹性体连同补强填料及其它橡胶配合剂一起混合约4分钟，达到约160°C的温度。然后，所得到的混合物在一台密闭式炼胶机中在一个生产性混合阶段 (P) 中与硫化剂一起混合约2分钟，达到约115°C的温度。该橡胶组合物在该非生产性混合步骤与该生产性混合步骤之间冷却到40°C以下。

该橡胶样品的基本配方列于以下表1中，用相对于每100重量份橡胶而言的重量份表示，除非另有指出。

表 1

第一非生产性混合步骤 (混合到 160°C)	份 (phr)
天然顺-1,4-聚异戊二烯橡胶	0~40
顺-1,4-聚丁二烯橡胶 ¹	60
专用 E-SBR 弹性体 ²	0~40
炭黑 ³	51
油、蜡、加工助剂	18
脂肪酸 ⁴	1
抗氧化剂和抗臭氧剂 ⁵	5
氧化锌	3

生产性混合步骤 (混合到 115°C)

硫磺和促进剂⁶ 2.5

¹ 作为 BUD 1207TM 购自 Goodyear Tire & Rubber Company

² 专用乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯弹性体 E-SBR, 含有约 14% 结合苯乙烯, 起步 Tg 为约 -65°C (类似于 NR 的 Tg), Mooney (ML 1+4) (100°C) 粘度为约 80, 购自 Goodyear Tire & Rubber Company

³ N550, 一种橡胶补强炭黑, ASTM 名称

⁴ 一种掺合物, 包含硬脂酸、棕榈酸和油酸, 主要为硬脂酸 (例如至少 90 wt% 硬脂酸)

⁵ 胺型和喹啉型

⁶ 硫化剂, 作为硫磺和次磺酰胺型硫磺硫化促进剂

以下表 2 说明基于表 1 的基本配方和这里作为橡胶样品 A~H 报告的富天然橡胶橡胶组合物的固化行为和各种物理性能。

如以上所指出的, 样品 A 是一种无 (专用) E-SBR 的对照橡胶样品。

在考察硫化橡胶样品的应力-应变、回弹性、硬度和撕裂强度测量值等的情况下, 该橡胶样品在约 170°C 的温度硫化约 12 分钟。

表 2

	样品								
	对照	A	B	C	D	E	G	H	I
顺-1,4-聚丁二烯(phr)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
天然橡胶(phr)	40	35	30	25	20	15	10	0	0
专用 E-SBR, 14% 苯乙烯(phr)	0	5	10	15	20	25	30	40	40
<u>未硫化橡胶样品的表面粘着性 (成型粘着性), 23°C, 牛顿¹</u>									
原始粘着性	6.9	N/A	6.4	N/A	5.5	N/A	N/A	0.5	0.5
老化粘着性(空气, 5 天, 23°C)	10	N/A	8.5	N/A	6.5	N/A	N/A	0.9	0.9
<u>RPA 应变扫描, 100°C²</u>									
模量 G', 未硫化(KPa), 0.83									
Hz 15%应变	167	169	171	174	175	177	181	187	187
模量 G', 10 Hz, 10%应变(kPa)	835	845	889	905	909	905	929	882	882
Tanδ, 10%应变	0.106	0.109	0.106	0.112	0.114	0.114	0.117	0.131	0.131
<u>应力-应变, ATS²</u>									
拉伸强度(MPa)	13.7	13.1	12.5	13.1	11.9	11.6	11.3	10.4	10.4
断裂伸长率(%)	655	627	617	624	599	588	571	567	567
300%模量(MPa)	4.5	4.7	4.8	5	5	5.1	5.2	4.8	4.8
<u>Shore A 硬度, 100°C</u>									
回弹性, 100°C	59	59	59	59	58	58	57	55	55
撕裂强度 95°C, (牛顿) ³	123	123	137	145	139	153	150	143	143
龟裂生长阻力(1 小时后龟裂生长毫米数, mm) ⁴	21.1	22.7	22.9	22	23.6	25.4(B)	23.1	21	21
<u>静态臭氧抗性⁵</u>									
龟裂密度(龟裂数)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
龟裂严重性	0	0	0	0	0	0	0	0	0
排序	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<u>动态(循环)臭氧抗性⁶</u>									
龟裂密度(龟裂数)	5	3	3	3	2	2	2	2	2
龟裂严重性	5	3	3	3	2	2	2	2	2
排序	3	2	2	2	1	1	1	1	1
天数	21	21	21	21	21	21	21	21	21

¹ 按照未硫化橡胶样品的剥离试验的数据，用于原始未老化的和老化的橡胶样品的所观察表面粘着性（成型粘着性）。

² 按照作为 Alpha Technologies 公司（前 Flexsys 公司和前 Monsanto 公司）的 RPA 2000™ 仪器的橡胶工艺分析仪的数据

³ 按照 Instron 公司的自动测试系统仪器（一个系统中包含六种测试）的数据。这种的仪器可以测定扯断拉伸强度、扯断伸长率、各种模量等。表中报告的数据是通过运行环形试片拉伸强度试验站即一种 Instron 4201 负荷框架产生的。

⁴ 按照一种撕裂强度（剥离）试验得到的数据，以测定一种橡胶组合物的 2 个样品之间的界面粘合。具体地说，这样的粘合是通过将一种橡胶组合物以与该未撕边试样成直角从另一种橡胶组合物拉开，并使用一台 Instron 仪器在 95℃ 将该橡胶组合物的两端以 180° 角彼此拉开、作为牛顿力报告。这些橡胶样品之间的界面上的接触面积是通过在各样品放置一枚 Mylar™ 薄膜而便利化的，该薄膜上有一个切掉的窗口，使 2 个橡胶样品能彼此接触，此后将这些样品一起硫化，将所得到的该 2 种橡胶组合物的复合物用于该剥离强度试验。

⁵ 龟裂生长阻力是用一种冲孔槽屈挠试验测定的，该试验是在 93℃ 以 360 循环/min、使用一支直径 1/32" 的锥形穿刺针、用一枚 6"×1.5"×0.25" 样品、以 180° 屈挠进行，其中该屈挠区是一种以该样品的纹理为背景的 1/4" 直径模塑槽。结果是以 1 小时后龟裂生长的毫米数报告的。

⁶ 静态臭氧试验条件：48 小时，40℃，可变应变，50 ppm 臭氧（亿分之 50 臭氧浓度）。

⁷ 动态（循环）臭氧试验条件：最长 21 天或直至样品断裂，38℃，25% 应变，50 ppm 臭氧。

关于静态和动态臭氧试验：

(A) 龟裂密度涉及在各样品表面上观察到的龟裂数目，其中零值系指未观察到龟裂，1 值系指观察到少数龟裂（<3 个观察到的龟裂），且进展性更高数值代表进展性更大龟裂数目。

(B) 龟裂严重性涉及在各样品表面上所观察龟裂的平均长度，其中零值系指未观察到龟裂，1 值系指观察到短龟裂，且进展性更高数值系指观察到有进展性更长平均长度的龟裂。

(C) 排序涉及各样表中各个体样品按照观察到的龟裂密度和龟裂严重性的组合以及该样品在这 21 天期间是否断裂的目视排序, 其中 1 值涉及就龟裂密度和龟裂严重性而言有最佳目视外观的样品, 而有进展性较高数值的样品涉及就龟裂密度和龟裂严重性的组合而言有进展性较差目视外观的样品。

如同本文中以上所指出的, 用于胎侧应用的顺-1,4-聚异戊二烯天然橡胶/反-1,4-聚丁二烯系橡胶组合物的显著物理性能是 100°C 回弹性和 100°C $\text{Tan}\delta$, 这涉及胎侧的车辆燃料经流性, 较高的数值是 100°C 回弹性性能所希望的, 而较低的数值是 100°C $\text{Tan}\delta$ 性能所希望的。

如 Shore A 硬度值和 10% 应变时的动态模量 G' 所指出的, 低应变刚性性能的较高数值是促进轮胎操纵和耐胎侧磨损性能所希望的。

较高的撕裂强度值通常是促进轮胎使用期间耐胎侧损害性能所希望的。

龟裂生长阻力对于防止或阻滞轮胎使用期间胎侧表面上发生的割口或切口的进展性生长是重要的。

臭氧试验测定的良好臭氧暴露候化抗性对于阻滞大气臭氧存在下胎侧橡胶组合物的降解是重要的。

关于表面粘着性, 从表 2 可以看出, 用 (专用) E-SBR 置换 10 或 20 phr 天然橡胶, 即橡胶样品 B 和 D, 给出类似于对照橡胶样品 A 的粘着性。然而, 用 40 phr E-SBR 完全置换天然橡胶, 即橡胶样品 I, 给出非常不良的表面粘着性, 该粘着性被认为不足以进行硫化前的轮胎层压成型过程。

关于龟裂生长阻力, 可以看出, 天然橡胶用 5~40 phr (专用) E-SBR 置换, 如同对橡胶样品 B~I 观察到的, 对各橡胶样品的龟裂生长阻力产生微不足道的影响。

关于撕裂强度, 可以看出, 撕裂强度因 10~40 phr 天然橡胶用 E-SBR 置换而改善, 如样品 C~I 所指出的, 这将有助于促进轮胎使用期间的耐胎侧损害性能。

关于静态臭氧抗性, 可以看出, 就 5~40 phr 天然橡胶用 E-SBR 置换而言, 静态臭氧抗性依然类似于对照样品。然而, 关于动态臭氧抗性, 可以看出, 与对照样品 A 比较而言, 动态臭氧抗性显示出随 5~40 phr E-SBR 的进展性添加 (对天然橡胶的置换) 而改善, 如样品 B~I

所指出的。

关于滞后现象，可以看出，就5~30 phr天然橡胶用E-SBR置换而言，橡胶样品B~H的滞后现象大多不受影响，如同回弹性和Tan δ 值类似于对照橡胶样品A所证实的。然而，橡胶样品H的40 phr天然橡胶用E-SBR置换导致滞后现象变得颇为恶化，如橡胶样品I的较低回弹性值和显著较高的Tan δ 值所指出的。

因此，从本实施例得出的结论是，天然橡胶/顺-1,4-聚丁二烯橡胶组合中天然橡胶用（专用）E-SBR的进展性置换提供了改善的撕裂强度和动态臭氧抗性而保持良好龟裂生长阻力。然而，在40 phr置换水平上，对粘着性和滞后现象观察到显著不良的结果，因此，本文中认为，天然橡胶不能完全用（专用）E-SBR置换。

虽然为了说明本发明之目的已经显示了某些代表性实施方案和细节，但对于本行业内技术人员来说显而易见的是，只要不背离本发明的精神或范围，就可以对其做各种改变和修饰。