

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C08L 9/00  
C08L 7/00 C08J 3/24  
B29D 30/08

[21] 申请号 96123373.7

[43]公开日 1998年10月14日

[11] 公开号 CN 1195672A

[22]申请日 96.11.21

[30]优先权

[32]95.11.22[33]US[31]007448

[32]96.10.3 [33]US[31]724888

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 G·G·史密斯

R·J·N·贝尼埃

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从粒状弹性体混合物制备可硫化弹性胶料的方法以及由此制备的弹性制品

[57]摘要

本发明提供一种方法包括将至少两种颗粒弹性体结合成粒状 purblind，其中每种弹性体是由平均直径约 5mm 或更小的颗粒组成的，选择性地添加一种或多种添加剂例如填料、油、加工助剂、抗降解剂等；当使用至少一种硫化剂时素炼该 purblind 和选择的添加剂以制备出一种可硫化的弹性胶料，该胶料发现特别适用于轮胎胎侧和充气轮胎。

## 权 利 要 求 书

1 一种方法包括 (a) 结合两种或更多种颗粒弹性体, 其中每种弹性体是由平均直径约5 mm 或更小的颗粒组成的; (b) 选择性地加入添加剂; (c) 加入至少一种硫化剂; 及 (d) 素炼得到一种可硫化的弹性胶料; 且其中的 (a) 步骤的结合是通过预混合或共进料上述弹性体实现的。

2 根据权利要求1 所述的方法, 其中每种弹性体选自由下列物质组成的一组物质

聚异戊二烯;

聚丁二烯;

丁二烯与苯乙烯共聚的聚合物;

丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的聚合物;

丁二烯与丙烯腈共聚的聚合物;

异丁烯与异戊二烯共聚的聚合物;

乙烯与丙烯共聚的聚合物;

乙烯与丙烯和二烯共聚的聚合物;

聚氯丁二烯;

聚二甲基硅氧烷;

乙烯与具有3 至12 个碳原子的 $\alpha$ 烯烃的共聚物;

乙烯与具有3 至12 个碳原子的 $\alpha$ 烯烃及二烯的三元共聚物;

乙烯与乙烯基三甲氧基硅烷的共聚物; 乙烯与丙烯腈、马来酸酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯和异丁烯酸酯等其中的一个或多个的共聚物;

丁二烯和异戊二烯的共聚物;

苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的三元共聚物;

氯丁基橡胶 (异丁烯与异戊二烯的氯化共聚物);

溴丁基橡胶 (异丁烯与异戊二烯的溴化共聚物); 以及

异丁烯和对苯乙烯的溴化共聚物; 且

其中硫化剂选自由含硫化合物、过氧化物、金属氧化物、二亚硝基化合物及其混合物组成的一组物质。

3 根据权利要求2所述的方法，其中弹性体是在气相中，惰性颗粒料存在条件下进行聚合的，惰性颗粒料选自碳黑、硅石、粘土、滑石，及其混合物组成的一组物质。

4 根据权利要求3所述的方法，其中弹性体选自乙烯-丙烯-二烯、乙烯-C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>- $\alpha$ 烯烃-二烯、聚丁二烯，聚(苯乙烯-丁二烯)，和聚异戊二烯所组成的一组物质。

5 根据权利要求1所述的方法，其中可以选择性添加的添加剂选自填料、增塑剂，抗氧化剂和抗臭氧剂、活化剂、促进剂、增粘剂、均化剂、塑解剂、着色剂、阻燃剂和杀菌剂所组成的一组物质；其中

填料选自碳黑；铝、镁、钙、钠、钾的硅酸盐及其混合物，钙、镁的碳酸盐及其混合物；硅、钙、锌、铁、钛和铝的氧化物；钙、钡和铅的硫酸盐；氧化铝三水合物；氢氧化镁；酚醛树脂、聚苯乙烯、和聚( $\alpha$ -甲基)苯乙烯树脂，天然纤维、合成纤维，及其混合物组成的物质；

增塑剂选自石油润滑油；多烷基苯油；有机酸单酯；有机酸二酯；乙二醇二酯；偏苯三酸三烷基酯；磷酸三烷基酯；磷酸三烷氧基烷基酯，磷酸烷基二芳基酯和磷酸三芳基酯；氯化石蜡油；苯并呋喃-茛树脂；松焦油；植物油和酯和其环氧化衍生物；及其混合物所组成的一组物质；

抗氧化剂和抗臭氧剂选自受阻酚、双酚、和硫代双酚；取代的氢醌；三(烷基苯基)亚磷酸酯；二烷基硫代二丙酸酯；苯基萘基胺；取代的二苯基胺；二烷基、烷基芳基和二芳基取代的对-亚苯基二胺；单体的和聚合的二氢醌；2-(4-羟基-3,5-叔丁基苯胺)-4,6-双(辛基硫代)-1,3,5-三嗪；六氢化-1,3,5-三- $\beta$ -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰-S-三嗪；2,4,6-三(正-1,4-二甲基苯基-对亚苯基二氨基)-1,3,5-三嗪；三-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯；二丁基二硫代氨基甲酸镍，2-巯基甲苯基咪唑和它的锌盐；石油蜡；及其混合物，所组成的物质；

活化剂选自金属氧化物；脂肪酸和其金属盐，二，三和聚乙二醇；和三乙醇胺；及其混合物所组成的物质；

促进剂选自亚磺酰胺、噻唑、二硫代氨基甲酸酯、二硫代磷酸酯、秋兰姆、胍、黄原酸酯、硫脲和及其混合物所组成的物质；且



增粘剂选自松香和松香酸、烃类树脂、芳族萘树脂、酚醛亚甲基供体树脂、酚醛热固树脂、间苯二酚甲醛树脂、和烷基苯酚甲醛树脂、和其混合物组成的物质。

6 一种弹性制品，是通过对根据权利要求1的方法制得的弹性胶料进行成形、硫化制备的。

7 一种轮胎胎侧是通过对根据权利要求1的方法制得的弹性胶料进行成形、硫化制备的。

8 一种成形弹性体在相互接触中的界面共硫化方法，其中包括 (i) 将根据权利要求1制备的可硫化弹性胶料制成成形弹性体；(i i) 组合所述成形弹性体，使之与另一个含高不饱和橡胶的成形弹性体接触以制备一种组合体；以及 (i i i) 在一定条件下硫化该组合体，以便于经成形弹性体之间界面实现显著的交联。

9 根据权利要求8所述的方法，其中的高不饱和橡胶选自天然橡胶、聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚(丁二烯-苯乙烯)橡胶、聚(异戊二烯-苯乙烯)橡胶、聚戊烯橡胶、氯丁橡胶、聚(异戊二烯-丙烯腈)橡胶、聚(丁二烯-丙烯腈)橡胶、聚(丁二烯-异戊二烯)橡胶、聚(丁二烯-异戊二烯-苯乙烯)橡胶、和其混合物所组成的物质。

10 一种根据权利要求8的方法制备的轮胎。

## 说 明 书

### 从粒状弹性体混合物制备可硫化弹性胶料的方法以及由此制备的弹性制品

本专利申请要求保护的是于1995年11月22日提出的美国临时专利申请60/007,448的利益。

本发明涉及一种从弹性体混合物制备可硫化弹性胶料的方法。本发明还涉及由该方法得到的弹性胶料制备的弹性制品。

在用于充气轮胎的不同部件(例如,胎体、皮带、轮胎面、内衬、轮胎胎侧、胎圈)的弹性胶料的配方中,经常使用两种或更多种弹性体混合物而不是单独一种弹性体。使用弹性体混合物的主要原因是对于局部轮胎部件能达到最佳性能。一个众所周知的例子是在轻轮胎胎面内使用了丁苯橡胶(SBR)/聚丁二烯橡胶(BR)的混合物。它给轮胎面提供了来自SBR优异的耐湿滑和来自BR的优异的抗磨损这两种混合起来的性能,单独使用其中任意一个弹性体都不能获得这种效果。另一个例子是在轮胎的胎侧使用了天然橡胶(NR)与乙丙二烯橡胶(EPDM)的混合物。EPDM使轮胎胎侧能抵御来自大气中臭氧的腐蚀,而NR能耐磨损和抗挠性破裂,还与使用于其它轮胎部件(例如,胎体)的弹性体相容。

无论什么对于在轮胎部件中使用弹性体混合物的原因,一般可以发现使用中的部件的性能随着弹性体内分散度的增长而增长。内分散度是指混合物的弹性体之间的总界面面积与弹性体总体积的比率。

遗憾地是,如果可能,当从普通弹性体混合物制备素炼胶料时实现高内分散度是困难的,这是因为普通弹性体是以固体包的形式提供的。这些进入素炼工序的胶包,具有低的表面/体积比率,即低的内分散度。因此,要创造混合物中弹性体之间大的总界面面积,要做非常大量的素炼工作。在一般素炼周期相对短的持续时间内对弹性体完成如此数量的工作,而没有由于应力或加热使弹性体降解是非常困难的,由此使得高内分散度的益处消除。

因此,能够从两种或更多种弹性体制备素炼可硫化弹性胶料的方法就成为一种长期的需要,它能使弹性体经混合后在短时间内达到高的内分散度,且没

有显著降解。

本发明提供一种由两种或更多种弹性体混合物制备可硫化弹性胶料的方法，使得弹性体一经混合在短时间内达到高的内分散度而没有显著的降解。该方法包括 (a) 将两种或更多种粒状弹性体结合成粒状 *particulate*，其中每种弹性体是由平均直径约 5 mm 或更小的颗粒组成的；(b) 选择性地加入添加剂；(c) 加入至少一种硫化剂；及 (d) 素炼得到一种可硫化弹性胶料。

本发明还提供由上述方法得到的可硫化弹性胶料制备的硫化弹性制品。

另外，提供了一种成形弹性体在相互接触中的界面共硫化方法，它包括 (i) 将上述制得的可硫化弹性化合物制成成型弹性体；(ii) 组合所述成型弹性体，使之与另一个高不饱和橡胶占大多数比例的成形弹性体接触以制成一种组合体；以及 (iii) 在一定条件下硫化该组合体，以便于经成形弹性体之间界面实现显著的交联。用于该界面共硫化方法的优选的高不饱和橡胶选自天然橡胶，聚丁二烯橡胶，聚异戊二烯橡胶，聚(丁二烯-苯乙烯)橡胶，聚(异戊二烯-苯乙烯)橡胶，聚戊烯橡胶，氯丁橡胶，聚(异戊二烯-丙烯腈)橡胶，聚(丁二烯-丙烯腈)橡胶，聚(丁二烯-异戊二烯)橡胶，聚(丁二烯-异戊二烯-苯乙烯)橡胶，和其混合物。

最近的专利例如美国专利 US 4,994,534; US 5,304,588, US 5,317,036 和 US 5,453,471 介绍了在流化床反应器中制造在气相中的弹性聚合物的方法。通过这些方法制备的弹性体是平均直径是约 5 mm 或更小的颗粒，优选每种弹性体是由平均直径约 2 mm 或更小的颗粒构成的，最优选是 1 mm 或更小。一般地，这些弹性聚合物是在聚合物的胶粘或软化温度或高于该温度条件下进行聚合的。根据本发明可以进行混合的可以用气相法制备的颗粒状弹性体的例子，如下所示：

I R (聚异戊二烯)

B R (聚丁二烯)

S B R (丁二烯与苯乙烯共聚的聚合物) A B S (丙烯腈，丁二烯和苯乙烯的聚合物)

腈 (Nitrile) (丁二烯与丙烯腈共聚的聚合物)

丁基 (Butyl) (异丁烯与异戊二烯共聚的聚合物)

E P R (乙烯与丙烯共聚的聚合物)

E P D M (乙烯与丙烯和例如己二烯, 二聚环戊二烯或亚乙基降冰片烯之类的二烯共聚的聚合物)

乙烯与具有3 至1 2 个碳原子的 $\alpha$ 烯烃的共聚物

乙烯与具有3 至1 2 个碳原子的 $\alpha$ 烯烃, 及二烯 (优选非共轭的) 的三元共聚物

氯丁二烯橡胶 (聚氯丁二烯)

硅氧烷 (聚二甲基硅氧烷)

乙烯与乙烯基三甲氧基硅烷的共聚物

乙烯与丙烯腈, 马来酸酯, 乙酸乙烯, 丙烯酸酯和异丁烯酸酯等其中的一个或多个的共聚物

丁二烯和异戊二烯的共聚物

苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的三元共聚物

氯丁基橡胶 (异丁烯与异戊二烯的氯化共聚物)

溴丁基橡胶 (异丁烯与异戊二烯的溴化共聚物)

异丁烯和对甲基苯乙烯的溴化共聚物。

其中聚异戊二烯, 聚丁二烯, 聚(苯乙烯-丁二烯)橡胶, 乙烯-丙烯橡胶(E P R), 和乙烯-丙烯-二烯橡胶是优选的。弹性体混合物的混合结果导致没有一种单独的弹性体的重量达到弹性体总重的9 9 %。更优选, 没有一种单独的弹性体超过弹性体总重的9 5 %。

还需要指出的是根据本发明方法被混合的弹性体不必须有化学上的差别, 只要它们在分子结构的一些方面有明显不同。例如, 它们可以是同一聚合物却有二种明显不同的分子量级或含有显著不同数量的各自的含有弹性体的共聚用单体。

在实施例的优选方法中, 粒状弹性体首先结合成粒状p u r b l i n d。这种粒状p u r b l i n d 可以选择性地含有除弹性体以外的, 任何的或所有的其它配合剂或添加剂。物理混合颗粒固体的任何的常规方法, 诸如, 例如冷冻鼓除边或搅拌, 可以用来制备该p u r b l i n d。该p u r b l i n d 接着与任何剩余配合剂一起素炼以制备可硫化弹性胶料。素炼可以使用诸如B a n b u r y 密炼机、开炼机等常用设备用一种间歇法完成。或者素炼可以使用例如双螺杆挤压机用一种连续法完成。

实施本发明的不太优选的方法，但仍在其范畴内的方法是在显著的素炼发生之前，在素炼设备中实现充分的颗粒预混合。例如在Banbury混合周期的前期，在分别将颗粒弹性体装入混合室之后，但在降低柱塞之前，转子的作用是对弹性体和任何其它配合剂的颗粒进行充分的预混合。接着，降低柱塞开始素炼。

应该说明本发明希望素炼工序在一个连续的步骤中完成。使用除弹性体以外的任何配合剂加入任何步骤中。一个普通的例子是两步素炼法，其中除硫化剂和促进剂以外的所有配料在第一步中素炼，冷却第一步胶料，加入硫化剂和促进剂，上述胶料接着完成第二步素炼。这么做是为了避免由于有硫化剂和促进剂存在的高温素炼导致的过早硫化。

本发明中用作添加剂的填料包括碳黑，铝、镁、钙、钠、钾的硅酸盐及其混合物；钙，镁的碳酸盐及其混合物；硅、钙、锌、铁、钛和铝的氧化物；钙、钡和铅的硫酸盐；氧化铝三水合物；氢氧化镁；酚醛树脂，聚苯乙烯树脂，和聚( $\alpha$ -甲基)苯乙烯树脂，天然纤维，合成纤维等。

本发明用作添加剂的增塑剂包括石油润滑油例如ASTM D2226的芳香油、环烷油和石蜡油、多烷基苯油；有机酸单酯例如油酸和硬脂酸的烷基酯和油酸和硬脂酸的烷氧基烷基酯；有机酸二酯例如邻苯二甲酸，对苯二甲酸，癸二酸，己二酸和戊二酸的二烷基酯、二烷氧基烷基酯、及烷基芳基酯；乙二醇二酯例如三、四和聚乙烯乙二醇二链烷酸酯；偏苯三酸三烷基酯；磷酸三烷基酯，磷酸三烷氧基烷基酯，磷酸烷基二芳基酯，和磷酸三芳基酯，氯化石蜡油；苯并呋喃-茛树脂；松焦油；植物油例如蓖麻油，妥尔油、菜籽油、和豆油和酯和其环氧化衍生物等。

用于本发明的抗氧化剂和抗臭氧剂包括受阻酚，双酚，和硫代双酚；取代的氢醌；三(烷基苯基)亚磷酸酯；二烷基硫代二丙酸酯；苯基萘基胺；取代的二苯基胺；二烷基，烷基芳基和二芳基取代的邻亚苯基二胺；单体的和聚合的二氢醌；2-(4-羟基-3,5-叔丁基苯胺)-4,6-双(辛基硫代)-1,3,5-三嗪，六氢化-1,3,5-三- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酰-S-三嗪，2,4,6-三(正-1,4-二甲基苯基-对亚苯基二氨基)-1,3,5-三嗪，三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯，二丁基二硫代氨基甲酸镍，2-巯基甲苯基咪唑和它的

锌盐，石油蜡等。

用于本发明的其它可选添加剂包括活化剂（金属氧化物例如锌，钙，镁，镉，和铅的氧化物；脂肪酸例如硬脂酸，月桂酸，油酸，山萘酸和棕榈酸以及其锌、铜、镉、和铅的盐；二、三和聚乙二醇；和三乙醇胺）；促进剂（亚磺酰胺例如苯并噻唑，包括二苯并噻唑，和硫代氨基甲酸亚磺酰胺，噻唑、二硫代氨基甲酸酯、二硫代磷酸酯，秋兰姆，胍，黄原酸酯，硫脲和其混合物）；增粘剂（松香和松香酸，烃类树脂，芳族茛树脂，酚醛亚甲基供体树脂，酚醛热固树脂，间苯二酚甲醛树脂，和烷基苯酚甲醛树脂例如辛基苯酚甲醛树脂）；均化剂，塑解剂，色素，阻燃剂，杀菌剂等。以组合物中100重量份弹性体为基准，可任选的配料总量范围从约40至800重量份。

用于本发明的硫化剂包括含硫化合物，例如元素硫，4，4'-二硫代二吗啉，二硫化四烷基秋兰姆和多硫化四烷基秋兰姆二硫化烷基苯酚和2-吗啉代-二硫代苯并噻唑；过氧化物例如二-叔丁基过氧化物，叔丁基枯基过氧化物，二枯基过氧化物，2，5-二甲基-2，5-二-（叔丁基过氧）己烷，二-（叔丁基过氧异丙基）苯，叔丁基过氧苯甲酸酯和1，1-二-（叔丁基过氧）-3，3，5-三甲基环己烷；金属氧化物例如锌，镁，和铝的氧化物；二亚硝基化合物例如对-醌二肟和P，P'-二苯甲酰醌-二肟；和含羟甲基或卤甲基官能团的酚醛树脂。用于本发明的任何一种这些硫化剂的适合性主要由选择的弹性体决定，这对于胶料领域的技术人员来说是显而易见的。对于本发明优选的弹性体，含硫化合物和过氧化物是优选的硫化剂，且含硫化合物最优选。应该说明这些硫化剂的混合物也可以使用，尽管这一般不是优选的。以组合物中100重量份的弹性体为基准，硫化剂的量从约1至10重量份。

采用的硫化温度和时间是常用的。使用的温度范围从约250°F至约400°F，而时间从约1分钟至约60分钟。

本发明的包括EPDM与一种或多种高不饱和二烯弹性体（例如BR，SBR和IR）的混合物，特别适用于制造轮胎胎侧。在本发明方法中颗粒预混合弹性体的优点超过常规的成包的弹性体是因为颗粒预混合弹性体进入高能素炼工艺已具有相当高的内分散度。因此，比如果弹性体以常规胶包形式进入素炼工艺只需要很少的素炼实现所需的达到最佳性能的高内分散度。因此，气相的，颗粒状，预混合弹性体可在短时间内混合成具有高内分散度的弹性体，

且比常规的成包的弹性体具有较小的聚合物的降解。颗粒预混合弹性体的优点可允许轮胎胶料的混合可以在间歇法的一个单独步骤中进行，甚至还可以在连续法中进行。用常用的包结构弹性体混合的轮胎胶料必须在两个步骤中进行混合，两步之间要进行冷却，这是由于分散弹性体和填料期间要产生热量的缘故。

根据本发明方法按具体配方制造的可硫化弹性化合物可以通过模具的挤压制成弹性制品例如用于轮胎胎面，胎侧的胶条胶料，充气轮胎的填充胶条成分，或用于制成保持气体的内衬的胶片胶料。根据本发明其它按其它配方制造的弹性胶料可以在织物或钢丝帘布上压延以制备出轮胎的胎体和圆周带部件的加强帘布的胶片料。

“生的”或“未硫化的轮胎的制造是通过将不同部件（除圆周带和胎面外）装配于圆柱形鼓的表面，快速膨胀且轴向压缩该组合件，得到环形体，然后将上述带和胎面构件环绕该环形圆周方向放置。最后，通过用高压蒸汽对一个封闭的，加热的铝模具内表面充气，对生轮胎进行硫化。在硫化工序的早期，当不同的弹性胶料还是柔软和可流动时，轮胎对模具内表面的压力产生最终精确的外形，轮胎胎面的花纹，轮胎胎侧的文字和装饰条纹。之后，在硫化工序中，在不同的弹性胶料之间发生热激活交联反应，使得当模具最终打开时，该化合物已进行了交联至所希望的基本的最佳程度。

通过该方法制备的可硫化弹性胶料可以成形且经硫化成为弹性制品或弹性体。该弹性体可以容易被共硫化。因此，本发明包括一种成形弹性体在相互接触中的界面共硫化方法。该方法包括（i）将可硫化弹性胶料制成成形弹性体；（i i）组合该成形弹性体使之与另一个高不饱和橡胶占大多数比例的成形弹性体接触，制成组合体；以及（i i i）在一定条件下硫化该组合体，以便于经成形弹性体之间界面实现显著的交联。

使用的高不饱和橡胶选自天然橡胶，聚丁二烯橡胶，聚异戊二烯橡胶，聚（丁二烯-苯乙烯）橡胶，聚（异戊二烯-苯乙烯）橡胶，聚戊烯橡胶，氯丁橡胶，聚（异戊二烯-丙烯腈）橡胶，聚（丁二烯-丙烯腈）橡胶，聚（丁二烯-异戊二烯）橡胶，聚（丁二烯-异戊二烯苯乙烯）橡胶，和其混合物。

下述实施例将对本发明提供进一步地说明，不应理解为对本发明的限制。



### 实施例

组合物A-E (表I) 在带有Banbury型转子的75cm<sup>3</sup> 电动加热的密闭式混合机中被混合, 使用70%填充系数。混合分两步进行。第一步, 除硫和TBBS外的所有配料在100°C下装入混合机, 且在50RPM条件下混合5分钟。从混合机中排料并冷却。第二步, 冷却的胶料在70°C重新装入混合机并与硫和TBBS在50RPM下搅拌2分钟。第二步后, 上述组合物通过最后在90°C条件下经过轧制机进行进一步均化处理。

表 1

组合物:	A	B	C	D	E
NR	50 phr	-	-	-	-
惯用BR	50	-	-	-	60
惯用EPDM	-	-	-	-	40
粒状BR	-	60 (a)	60 (b)	40 (a)	-
N650 碳黑	50	50	50	50	50
环烷油	10	-	-	-	40
石蜡油	-	10	10	40	-
6PPD	3	-	-	-	-
聚合TMQ	1	1	1	1	1
氧化锌	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2
TBBS	1	1	1	1	1

(a) 颗粒预混合弹性体

(b) 各自预结块弹性体

组合物A (参照物) 代表基于天然橡胶 (NR) 和BR的混合物的常用轮胎侧组合物。组合物B、C和D是基于粒状BR和粒状EPDM混合物的实验性轮胎侧组合物。粒状BR和EPDM是用气相法制备的。BR的门尼粘度约40 (ML 1 +4  $\alpha$  100 °C), 且顺式1, 4含量约为97%。它也含有63 phr N650的碳黑作为抗附聚剂。EPDM具有的门尼粘度约80 (ML 1 +4 C&1 25 °C), 乙烯含量约为70 wt %, 且ENB含量为6 wt %。它也含14 phr N650的碳黑作为抗附聚剂。(注解:与粒状弹性体一起提供的碳黑作为一种抗附聚剂,只是配方中50 phr总碳黑的一部分)。组合物B和C唯一不同点是组合物B采用粒状预混合弹性体,而组合物C采用各自结块的同样的弹性体(仿造常规的胶包形式)。组合物D除了加装了油以外同组合物B一样。组合物E (参照物)表示组合物D的“常规”配对物,在该组合物E中具有与组合物D基本上相同的配方,只是采用常用的市售的成包的弹性体代替粒状弹性体。组合物E中的常用BR(亦在组合物A中)具有与粒状BR差不多相同的门尼粘度和顺式1.4含量。但组合物E中的常用EPDM比粒状EPDM具有更高的门尼粘度(大约300)和ENB含量(9.5 wt %)。该常用的EPDM作为100 phr的油充产品而被提供使用;因此组合物E配方中的所有40 phr油来自于增量油。

上述五种混合组合物在160 °C条件下,平板硫化成0.8 mm厚的胶片。平板硫化操作周期时间是在160 °C MDR硫化条件下达到峰值模量的时间,加上模滞后时间。该硫化的胶片在60 °C条件下对撕裂强度和龟裂增长进行评价。

撕裂强度测试是ASTM Die C撕裂测试的一个改良测试方法。使用标准的ASTM Die C样品,但初始夹具的脱离位置降低到6.3 mm,该夹具的位移速率减低至0.5 mm/sec。这些改变是为了适应测试设备。龟裂增长测试是一个特殊设计的测试。从硫化胶片上切下两块14 mm × 9 mm矩形样品。接着用1 mm切割刀对每个样品的长边进行切割(总共切成四块)。该切割样品并排固定于带有温控室的动力机械测试设备的拉伸夹扣上,切割刀切割垂直于拉伸方向。温度平衡于60 °C时,夹具脱离位置提高到恰好足以抵消由于样品夹紧和热膨胀产生的力。这个夹具在零作用力下的脱离位置由初始测量长度确定。它一般在5.8和6.1 mm之间。

龟裂增长测试包括施加于样品上5%静止拉伸张力和在静止张力之上进一步叠加15%的间歇脉冲张力。该脉冲张力具有半正弦波的形状，半宽为20 msec，周期为100 msec。在施加了总共 $9.8 \times 10^4$ 脉冲张力后，从测试设备上取出样品，且对四个切割块的每一个用带有测量平台的显微镜进行测量，得到龟裂增长的长度。

表I I 显示出结果。注意到由粒状弹性体p u r b l i n d 制备的组合物B比组合物C（同样的配方但聚合物进行预结块处理）具有较高的撕裂强度和较低（即，较好的）龟裂增长。组合物B比组合物C具有更优越的性能，这是由于从粒状弹性体p u r b l i n d 制得组合物中弹性体的内分散性更紧密。通过颗粒预混合方法所赋予的优点是很有意义的，足以得到几乎与常规的NR / BR 轮胎胎侧胶料（组合物A）在撕裂强度和龟裂增长方面一样好的组合物B（BR / EPDM颗粒p u r b l i n d）。

表I I

组合物:	A	B	C	D	E
Mooney ML $\alpha$ 100 °C	4.7	5.7	5.7	2.9	6.4
撕裂强度 (kN/m)	8.6	7.4	5.7	4.3	5.6
龟裂增长 (mm)	0.7	0.6	0.9	0.2	0.40

向组合物中加入油一般改善了龟裂增长但降低了撕裂强度。组合物D（40 phr 油）与组合物B（10 phr）油相比较就用实例证明了这一点。注意到颗粒预混合BR / EPDM胶料大致具有组合物B和D之间中间值的油含量（即约25 phr 的油）。与由常规的成包弹性体（组合物E）制备的BR / EPDM组合物具有大约相同的撕裂强度和龟裂增长。但是与常规组合

物相比，这种颗粒预混合组合物具有更低的门尼粘度（较好的加工性能）和油含量（与其它轮胎部件相比具有更少的油位移）。这进一步证明了颗粒弹性体预混合在制备轮胎部件的好处。