

轮胎工业用橡胶材料现状与发展(二)

于清溪

(续上期)

2.3 轮胎用橡胶种类及特性

2.3.1 NR

2.3.1.1 一般NR

NR以其极高的有规立构结构性、极均匀的相对分子质量分布以及橡胶成分与非橡胶物质的合理搭配,多年来一直为轮胎最理想的橡胶材料。它具有优异的物理性能,集良好的抗撕裂、耐屈挠、耐磨耗、低生热于一身,用于制造各种大小轮胎,尤其是其拉伸性能、压缩永久变形以及硬度等的均衡性,至今在大型轮胎中,如飞机轮胎、工程机械轮胎、载重轮胎方面仍处于无可取代的地位。

NR的最大问题是由于属于生物自然合成的高分子材料,性能的差异性大,造成轮胎质量不稳定,主要表现在视橡胶树种类、产地、气候、树龄以及采胶次数多少和加工方法的不同,其中的非橡胶物成分、不纯物,塑性和含氧指数都明显不同,硫化胶的不均一性也很大。同一原料的性能重复性差异有时上下波动可达5%~10%;不同原料和不同制法时,更可高达10%~20%。

目前, NR的品种牌号已达40~50种之多。宜于轮胎使用的NR,从性价比的平衡来看,主要为烟片胶(RSS)3号和4号,标准胶(TSR)的10号和20号,两者性能的异同见表3。

RSS 3号胶过去一直是轮胎的主导胶种,近些年来,由于其性能差异性大和价格等因素,现已大部分改用拉伸强度和定伸应力略低,但工艺加工性能占优势的TSR10号胶。为适应大型轮胎企业集团的专门要求,有的TSR生产国甚至生产轮胎专用的橡胶,通常是混入10%的填充油制成门尼粘度60的恒粘塑性胶,不需塑炼,可以直接混炼使用。

表3 轮胎用RSS与TSR性能比较

性能	RSS		TSR	
	纯胶	炭黑胶	纯胶	炭黑胶
相对分子质量 $\times 10^{-4}$	134		120	
门尼焦烧时间(120℃)/min	11		15	
生胶门尼粘度 ML(1+5)100℃	80		66	
95%交联硫化时间(140℃)/min	17		20	
拉伸强度/M Pa	32	35	31	35
500%定伸应力/MPa	5.3	12.4	4.8	11.6
拉断伸长率/%	770	600	780	610
疲劳生热/℃		36		36
永久变形/%		13		15

NR的高定伸应力是轮胎选中的最重要指标之一。尤其是对全钢子午线轮胎来说,也是轮胎从SR又转回NR的魅力所在。因为全钢子午线轮胎较纤维斜交轮胎,一是在成型时更加需要施加较大变形力,即抗拉伸和压缩变形力大;二是在未硫化状态下要求较高的弹性模量,亦即生胶强度要大;三是当胎坯膨胀时帘线间的局部变形要非常小,即均匀伸张膨胀。而NR则对此表现出突出的优越性,因而成为钢丝帘线覆胶的最佳材料。

另外, NR的耐磨耗、耐切割、耐疲劳、耐生热性和易加工性等方面也都具有优越性,在综合性能的协同效应方面尚无其他SR与之相比。在当今子午线轮胎时代, NR事实上已成为可用于轮胎各个部位的全能橡胶材料。

2.3.1.2 改性NR

随着冬季轮胎的普及和全天候轮胎的发展,在充油SBR出现之后又开发出充油NR。充进25质量份芳香油的NR称为OE-NR,用于轮胎胎面可以大幅度降低轮胎滚动阻力,并且能使在水面上的抓着力提高。因此,现已大量用在冬季抗干湿滑和冰雪路面上使用的载重和轻型载重轮胎中,在轿车轮胎中也已有25%~50%取代了OE-SBR。

NR在乳胶阶段经甲酸处理凝固而化学改性

的环氧化 NR, 不仅保持着同 NR 一样的高模量和高拉伸强度, 而且还提高了湿路面的抓着力, 并进一步降低了滚动阻力, 且赋予了橡胶耐油和阻尼特性。其同白炭黑、炭黑填料并用的胶料, 还可获得最佳的耐磨效果。商品生产的有 ENR-25 和 ENR-50 两种型号, 是一种颇有前途的环保节能型轮胎胎面用橡胶。

另外, NR 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行接枝聚合的接枝 NR MG23 和 MG49, 硬度小、拉断伸长率大, 有很好的抗冲击、耐屈挠龟裂、耐动态疲劳、易粘合和高填充等性能。不仅可以用作轮胎内衬层, 而且同 SBR 并用更是良好的胎圈隔离胶和三角胶材料, 能够有效地增加胶料挺性和保持尺寸稳定。

2.3.1.3 其他 NR

除了上述原产于巴西、现今已广泛种植于东南亚、南亚、中国和中非洲的三叶橡胶乳液加工制取的 NR 之外, 还有生长在墨西哥北部和美国南部的银色橡胶菊也含有橡胶成分。美国以其根叶制取的橡胶称之为银菊胶, 为 NR 的又一个品种, 也可作轮胎橡胶使用。但由于成本价格、抽提复杂等原因, 迄今未能产业化。

NR(顺式 1, 4-异戊二烯)的同位异构体(反式 1, 4-异戊二烯)称为 TNR, 有古塔波胶、巴拉塔胶等。它们的发现甚至要早于 NR, 但由于常温易

结晶, 软化点低, 更具塑料性能, 因而长期一直处于野生状态, 没有得到发展, 其全球产量也不足几万吨, 不到 NR 产量的 1/100。近年, 利用其易结晶性掺用于 SBR 中可代替 NR 用作钢丝帘线覆胶的材料, 并取得了良好的效果, 现已引起多方重视, 有待发展。另外, 我国四川、湖南、贵州一带生长的杜仲树也属于同一类型。用其提取制成的杜仲胶已成功地用于轮胎, 同普通 NR 材料的性能相近。如能扩大种植加工形成产业链, 也是 NR 的一个很好代用材料, 可弥补普通 NR 的不足。

2.3.2 SBR

2.3.2.1 E-SBR

E-SBR 是 SR 中应用最为广泛的品种, 其工艺加工性能和物理性能均接近 NR。除生热较大和耐屈挠性略低之外, 其耐磨、耐候性等甚至还高出一筹。轿车和轻型载重一类小型轮胎可绝大部分甚至完全用 E-SBR 制造, 目前使用量已占到 NR 的一半以上。E-SBR 为乳液聚合的 SBR, 分为标准和充油两大类型, 以冷聚与热聚、污染与非污染、门尼粘度和苯乙烯含量不同非充油与充油以及含炭黑和炭黑充油与否, 已细分为 200 多个产品系列牌号。

轮胎用 E-SBR 主要是含 23.5% 结合苯乙烯的橡胶, 门尼粘度为 45~55, 以松香皂、松香皂/脂肪酸皂为乳化剂的冷聚型及其充油型为最佳(见表 4)。

表 4 轮胎用 E-SBR 品种及性能

项 目	标准型		充油型	
	1500(污染型)	1551(非污染型)	1712(污染型)	1778(非污染型)
门尼粘度 ML(1+4)100℃]	52±6	52±6	50±6	50±6
拉伸强度/MPa	24.0	24.0	20.0	20.0
300%定伸应力/MPa	11.5~16.0	10.0~15.0	7.4~10.4	10.6~13.5
拉断伸长率/%	470	450	570	410

标准型 E-SBR 的松香皂类 1500(污染型)和 1551(非污染型)橡胶, 可以用在轿车和轻型载重轮胎的任何部位。不过, 为提高轮胎耐磨性能和减少生热现象, 在胎面和胎体方面常掺用少量 BR 或 NR。载重轮胎及部分工程机械轮胎中, 也作为少量并用胶。在 100 质量份的高门尼粘度(120 以上)SBR 中加入 37.5 份高芳烃油和环烷油而制成的充油型 OE-ESBR, 也有松香皂/脂肪酸皂类的 1712(污染型)和 1778(非污染型)两种, 普遍用于高性能轿车轮胎的胎面。

通过高填充技术即加入常规炭黑量的 130%~150%, 使之提高抗湿滑性和耐磨性, 降低生热、滞后损失和延长屈挠疲劳寿命, 同时又能大幅度降低生产成本。

E-SBR 的门尼粘度在 50 上下, 远比 NR(80 以上)低, 适于工艺加工, 一般不需塑炼, 可以直接混炼, 省时节能。OE-ESBR 更优于 E-SBR, 但其抗撕裂性、拉伸强度和定伸应力则有所下降, 同时充入的油也影响到橡胶加工成型时的粘合性, 制成轮胎长期使用后也容易迁移扩散而析出, 对粘

合性产生不良影响。故除轿车轮胎胎面外,大多以少量并用形式用之。

2.3.2.2 S-SBR

S-SBR为溶液聚合型SBR,系可调整相对分子质量的高聚物,属于SBR中的特种橡胶。它改进了传统E-SBR生热高和收缩大的缺点,并且进一步改善了工艺加工性,综合性能介于SBR、BR和NR之间,使其在轮胎中的使用范围更为广泛,自上世纪60年代问世以来,经过不断改进,现已开发出第三代产品。

第一代的S-SBR是以有机锂为催化剂,同BR大体在同一时期开发成功,并且可用同一装置交替生产。初期产品由于价格较高,性能缺乏突出特点,同E-SBR、BR和NR竞争乏力,未能如预期打开市场。

1980年开发出端部以四氯化锡偶联的第二代S-SBR。Sn-SSBR在轮胎中的使用性能得到很大改善,滚动阻力减少20%~30%,抗湿滑性能提高3%,耐磨性能提高10%,油耗减少3.6%~6.2%。从而一举解决了多年来高性能轮胎在滚动阻力、抗湿滑与耐磨耗之间出现的二律背反现象,使轮胎配合技术产生了新的突破。Sn-SSBR现已成为环保节能、绿色轮胎的主要橡胶,用量不断扩大,达到E-SBR的20%~30%。其中欧盟已达到30%以上,美日各为20%,并且开始取代部分E-SBR成为SR中同NR竞争的主要对手。Sn-SSBR除了大量用在轿车和轻型载重轮胎之外,也开始少量用于载重轮胎。

进入90年代,利用可调相对分子质量现代技术,又进入到第三代的S-SBR。使SBR呈现实际上以S-SBR为中心开展技术研发的新阶段,通过分子

设计和分子链结构的优化组合,最大限度地提高了SBR的综合性能。现今已经问世的有如下几种。

1. 加有第三种单体形成异戊二烯链段的S-SBR。即苯乙烯-异戊二烯-丁二烯溶液聚合的三聚物(SIBR),又称集成橡胶。它集良好的低温性能、低滚动阻力和高抓着性于一身,成为综合性能更加全面的橡胶。

2. 部分氢化的S-SBR。它通过对丁二烯1,2链节加氢生成部分1-丁烯而形成苯乙烯-丁二烯-丁烯的多聚物(SBBR),可使滚动阻力降低20%~50%,成为新一代节省燃料油的轮胎用橡胶。

3. 含有渐变式序列结构的嵌段型S-SBR。它同时兼顾物理性能和工艺加工性能好,并且使抗湿滑性能与滚动阻力协调一致,由相互矛盾转为互相平衡,成为综合性能好的橡胶。

4. 无规星形S-SBR。为集抗湿滑性能强、滚动阻力小、耐磨性好三位于一体的高性能和功能化橡胶。

5. 端基官能化的以硅烷改性的S-SBR。提高了橡胶的高耐磨、抗湿滑、低滚动阻力和低滞后的环保节能效果。对于难混的白炭黑增加了与橡胶的亲合力,使混炼更加均匀一致,特别适合于从90年代以来兴起的炭黑与白炭黑并用补强的胎面配方。

6. 以胺类化合物偶联改性的S-SBR,回弹性能好、抗湿滑性能强,低温抗湿滑能力优,适于冬季和全天候轮胎用的橡胶。

S-SBR的特点是相对分子质量大、分布宽,因而极为有利于充油使用。目前市场上出售的各种S-SBR牌号中大约有1/3都是充油品种,产量更占到了一半以上,以此降低成本价格并与SBR和NR竞争对抗。充油的S-SBR和E-SBR与非充油橡胶的性能比较见表5。

表5 轮胎用充油S-SBR和E-SBR与非充油橡胶比较

性能	S-SBR 751 (充油)	E-SBR 1712 (充油)	S-SBR 1205	E-SBR 1500	NR RSS 3号
门尼粘度 ML(1+4)100℃	68	54	59	53	55
邵尔A型硬度/度	59	60	65	60	64
拉伸强度/MPa	21	20	23	25	27
200%定伸应力/MPa	4.4	4.0			
300%定伸应力/MPa			8.7	9.8	12.7
拉断伸长率/%	520	570	590	540	560
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)			49	53	98
拉断永久变形/%			4	6	2
压缩永久变形/%			27	22	26
相对磨耗量/%			87	100	97
回弹值/%			59	53	60

2.3.3 BR

2.3.3.1 高顺式 BR(HCBR)

HCBR 是仅次于 SBR 的第二大轮胎用 SR。虽然它的综合性能远不如 SBR, 尚无法完全用其制造轮胎, 但由于具有突出的耐磨、低生热和耐寒等优越特性, 目前产销量在全球已达 300 万 t, 达到 E-SBR 的 3/4, 其中 70% 以上是用在轮胎上面。HCBR 主要用轮胎胎面, 包括胎冠和胎侧, 还有部分用在胎体之中。重点是同 NR, SBR 并用, 并用比例一般为 20%~50%。

HCBR 是化学结构中顺式 1, 4-丁二烯含量达到 90%~98% 的丁二烯类橡胶。耐磨性以及抗生热性、蠕变性、龟裂性均优于 SBR; 弹性、耐磨性和耐屈挠性甚至比 NR 还好, 最大缺点是定伸应力低, 撕裂强度低, 抗滑性低, 工艺加工性能也较差, 易冷流, 粘合性差。几十年来, 经过多次改进, 性能在不断完善提高。到目前为止, 已发展成镍系、钴系、钛系和钽系四大类型, 近 200 个商品牌号。产业化大批量生产的轮胎用 HCBR 详见表 6。

表 6 轮胎用 HCBR 性能比较

性能	Nd-BR	Co-BR	Ni-BR	Ti-BR
顺式 1, 4-结构含量/%	98	97	96	90
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	43	42	45	46
邵尔 A 型硬度/度	60	60	60	60
拉伸强度/MPa	18	18	18	16
300%定伸应力/MPa	8.5	9.3	8.9	8.8
拉断伸长率/%	530	480	510	470
回弹值/%	68	68	68	68
生热/°C	25	25	25	25

从表 6 看出, 近年新开发生产的稀土类钽系(Nd)催化剂制得的 Nd-BR 支化度最小, 顺式 1, 4-结构含量最高, 达到 98%, 已接近 NR 水平; 其次, 传统的钴系(Co)和镍系(Ni)为 97%和 96%; 最低的钛系(Ti)为 90%。从相对分子质量来看, 除了 Ti-BR 之外大体都在同一范围之内。重均相对分子质量 Nd-BR, Ni-BR, Co-BR 为 40 万~50 万, Ti-BR 为 35 万~45 万, 数均相对分子质量 Nd-BR 为 18 万, Co-BR 和 Ni-BR 为 14 万, Ni-BR 为 18 万以上。相对分子质量分布 Ti-BR 最宽, Nd-BR 和 Co-BR 中宽, Ti-BR 最窄。尽管微观结构有上述的差异, 但物理性能除 Ti-BR 强度略低一

点之外, 其他并没有什么不同, 完全可以互相通用。

充油 BR 显示同充油 NR 和 SBR 相同的特性, 可明显提高抗湿滑性和降低滚动阻力, 而强度几乎下降有限, 能充入 25~50 份高芳烃油, 以 37.5 份居多。多年来, 由于冷流动性大、抗撕裂性差, 对其使用多持谨慎态度。近年, 通过配方改进, 充油 BR 应用已得到肯定和发展, 用量在不断扩大。

2.3.3.2 乙烯基 BR

除了上述 HCBR 之外, 带有乙烯基的低顺式 BR(LCBR)作为轮胎用胶也得到快速发展。一是以锂系(Li)催化剂溶液聚合的顺式含量为 35%~40% 的 Li-BR, 虽然强度较低, 但耐低温性和耐屈挠性好, 弹性高, 变形小, 耐老化性能也优于 NR。通过加入偶联剂等可制取乙烯基含量达 30%~60% 的中乙烯基丁二烯橡胶(MVBR), 其抗湿滑、滚动阻力和耐磨的协同性已达到类似 S-SBR 的水平, 是很有希望的轮胎用胶。

另外, Li-BR 加入结构调节剂还可制得乙烯基含量达到 70% 的高乙烯基丁二烯橡胶(HVBR)。同样, 以钴系(Co)、钼系(Mo)、铁系(Fe)各自组成的配位催化剂, 也可制取 Co-BR, Mo-BR, Fe-BR 的 HVBR。这类 HVBR 的抗湿滑指数比 MVBR 还高 40%, 而且拉伸强度最高可达 26 MPa, 拉断伸长率可达 540% 以上, 现已成为高性能轮胎最优选的橡胶。

2.3.4 IR

2.3.4.1 标准 IR

标准 IR 是化学结构与 NR 几乎完全相同的合成聚合物, 以 Nd 为触媒聚合的 Nd-IR 顺式 1, 4-结构含量可达 98%, Ni-IR 为 97%, Li-IR 为 92%, 故又称之为合成“天然橡胶”。IR 从 60 年代问世且工业化生产以来已有半个世纪的历史, 在 NR 量缺价高时期曾以之代替 NR 使用, 全球年生产能力一度达到 140 万 t, 达到 NR 的 1/4 和 SBR 的 1/3 以上。由于其所用单体异戊二烯从 C₅ 成分中以 DMF, AN, NMP 抽提法获得的数量有限, 因而采取异戊烷、异戊烯脱氢、异丁烯/甲醛、乙炔/丙酮和丙烯二聚等多种合成方法扩大原料来源。然而, IR 终因合成路线较长, 工艺复杂, 生产成本居高不下, 以及实际加工性能不如 NR, 尤其是降解速度快、生胶强度低、抗压缩变形差等一系列

原因,导致无法同NR在市场上抗衡而逐渐失宠。

目前IR实际生产能力,俄罗斯由100万t降至38万t,美国只保留19万t生产装置,日本和荷兰仅有几万吨小量生产,现在世界总计能力不过60万t上下。近几年来,随着全球NR价格暴涨、居高不下和供应日趋紧张;加之石油化工的大发展、乙烯裂解能力扩大和C₅资源增多;同时IR较NR凝胶少、非橡胶成分少、纯度高、质量均一,色泽明亮,无需塑炼和易于加工等,对IR的发展又重新引起人们的兴趣。特别是在NR长期可能出现短缺的中国,对用IR代替NR更寄希望,发展IR的呼声又不断高涨起来。

IR在轮胎中主要用于代替NR,可使用在各个部位,俄罗斯已成功生产出全IR制成的轮胎。不过在其他国家IR大多仅限于少量并用,用量一般不超过10%~30%,在子午线轮胎特别是全钢子午线轮胎中用量更少。各种IR及其与NR的性能对比见表7。

表7 轮胎用IR与NR性能对比

性能	Nd-IR	Ni-IR	Li-IR	NR
相对分子质量×10 ⁻⁴	130~250	70~130	60~120	100~1000
顺式1,4-结构含量/%	98	97	92	98
门尼粘度[ML(1+4)100]°C	60~100	80~85	55~65	90~100
邵尔A型硬度/度	63	64	60	63
300%定伸应力/MPa	12	11	9	14
拉伸强度/MPa	30	28	26	30
拉断伸长率/%	480	480	500	500
永久变形/%	26	27	30	30

三种类型IR中,近年新开发的Nd-IR最接近NR,顺式1,4-结构含量达到98%,为IR中佼佼者,Ti-IR也达到97%,其物理性能同Nd-IR一样已接近和赶上NR。它的主要特点是质量均一,颜色亮丽,没有臭味,不需塑炼。Li-IR的顺式1,4-结构含量为92%,相对分子质量为60万~120万,性能略低于前两种IR,但也远高于BR。它们都可以成为NR的代替品。但由于微观结构和相对分子质量看似极为微小的差异,却导致IR与NR之间在物理性能和工艺加工性能方面的很大变化。

实际上,NR除分子链末端部的数个异戊二烯链段顺式1,4-结构含量为98%之外,其他均为100%;而IR除顺式1,4-结构含量外,还含有

2%~8%的3,4-结构含量型,由此NR具有极好的有规立构性,较高的结晶度和优异的抗拉伸结晶性,非橡胶成分形成的高门尼粘度、高硫化速度和较高的耐老化性。正因如此,IR较NR出现了下列的性能差异:

1. IR定伸应力普遍较低,一般仅为NR的70%~80%;
2. 生胶强度差距更大,不及NR的一半;
3. 耐磨和耐屈挠疲劳性与NR比较相形见绌;
4. 撕裂强度和抗裂口扩大能力大大低于NR;
5. 降解速度快于NR;
6. 硫化时间也多长于NR。

综上所述,以等量IR代替NR时,在轮胎制造过程中的混炼、压延和压出、成型和硫化工艺都会出现不同的变化,有些可以通过调整橡胶配方加以解决,但大多是难以改变弥补。部分代替没有任何问题,完全取代尚有几步之遥。不过IR的充油性能十分突出,以高芳烃油37.5份制成的充油IR要胜过充油NR,拉伸强度可达22MPa,拉断伸长率可达530%、300%定伸应力可达9.5MPa的高水平,撕裂强度和回弹性甚至高于TSR,不仅可以代替充油NR,而且与其他合成橡胶的并用性也非常好。

2.3.4.2 其他IR

与标准IR的顺式1,4-结构排列完全相反,以钒系(V)触媒聚合的V-IR是呈现全反式1,4-结构型的结晶性橡胶,它的反式1,4-结构含量可达97%,3,4-结构含量可达3%,结晶度30,拉伸强度35MPa,拉断伸长率500%,300%定伸应力高达17MPa,邵尔A型硬度为74度。利用这种高的机械强伸性,V-IR掺入IR中可以弥补其某些性能的不足。市场已经销售的牌号有TPI等,同NR的古塔波胶、巴拉塔胶等属于同一属性产品。现已认定其滚动阻力小、生热低、耐疲劳和耐磨性好,与SBR和BR并用可改善轮胎节油的效果。

同乙烯基BR一样,锂系催化剂也可制取乙烯基IR,其3,4-结构含量为40%~50%,拉伸强度15MPa,拉断伸长率500%,300%定伸应力8MPa,邵尔A型硬度61度。它颇具抗湿滑和低滚阻力的特点,优于一般的IR,SBR和NR,由于耐磨和生热没有多大改善,可少量(5~10份)掺

用。乙烯基 IR 的另一特点是,回弹值小并耐油,耐电,抗气透和抗水透性也好,已接近 IIR 水平,也是用于轮胎内衬层的有希望的材料。

近年来,异戊二烯与丁二烯以锂系(Li)催化剂共聚而得的异戊二烯-丁二烯橡胶(IBR),可在一定程度上弥补 IR 和 BR 各自性能的不足,正在引起轮胎业界关注。其中,顺式异戊二烯/丁二烯(30/70)橡胶(顺式结构含量 88%,CBIR),具有良好的耐低温、耐磨耗和低滚动阻力,并且抗撕裂强度大、生热低,特别适用于含有白炭黑的轮胎胎面。CBIR 作为新一代轮胎的高性能橡胶,现在美国固特异和俄罗斯均已开始有产品问世。

2.3.5 IIR

2.3.5.1 IIR 与 XIIR

IIR 的气密性非常好,为轮胎内衬层(气密层)和内胎的专用橡胶,现在市售 IIR 的 80% 是用在轮胎上面。近些年来,随着无内胎轮胎的普及,IIR 在轮胎内衬层中使用的比例不断增大,需要同 NR, BR, SBR 有共混性和共硫化性的 IIR 的卤化物——XIIR 得到了快速发展,目前已占到 IIR 总需求量的 75% 以上。由于 IIR 的透气性只有 NR 的 1/10,现已成为轮胎不可缺少的气密橡胶材料。

IIR 系由异丁烯与极少量异戊二烯(0.6%~3.0%)以三氯化铝为触媒在超低温(-98℃)条件下聚合的溶液型线状聚合物。聚集结构类似 NR,相对分子质量为 30 万~50 万,拉伸形成结晶并具有自补作用。IIR 除具有极佳的气密性之外,还有很好的减震性、耐老化性、耐天候性、耐低温性、耐臭氧性和耐化学药品性等特性。缺点是由于不饱和度低,硫化速度非常慢,不能同高不饱和的 NR, BR, SBR, IR 共混相溶和共硫化,同时回弹值也特别低,因而应用范围受到很大限制。

以溴、氯改性的 XIIR 可以克服上述 IIR 的缺点,赋予相溶性和共硫化性,可与其他一般不饱和橡胶以任何比例并用,但气密性与强伸性略有下降。含有溴 0.2% 的溴化丁基橡胶(BIIR),活性大,有更快的硫化速度,能有效的提高交联密度,共混和粘着性也提高。含有氯 1.2% 的氯化丁基橡胶(CIIR)性能平稳,硫化加快而安全,耐热性也好。两者互有长短,可以并用或通用,通常用于

轮胎的内衬层,作为 IIR 与胎体胶相互粘合的中介胶使用。表 8 为 IIR 及其改性的 XIIR 性能比较。

表 8 轮胎用 IIR 与 XIIR 性能比较

性能	IIR	XIIR	
		CIIR	BIIR
不饱和度/%	1.6	1.6	1.6
门尼粘度[ML(1+8)125℃]	52	52	46
邵尔 A 型硬度/度	65	56	52
拉伸强度/MPa	18	15	13
300%定伸应力/MPa	6.8	5.5	6.8
拉断伸长率/%	640	540	460
永久变形/%	42	30	30

XIIR 除了用于内衬层之外,有时也可用于胎面,以 5%~15% 与 NR 和 BR 并用以降低滚动阻力和提高抗湿滑性能,但耐磨耗性要受到影响,少量并用于胎侧,也能提高耐老化性能,防止龟裂,抵抗化学药品及脂肪油类的侵蚀。特别是与 EPDM 并用效果更为突出,已在特种性能要求的轮胎上得到成功应用。另外,与氯丁橡胶(CR)、氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)并用也可达到同样的效果。

2.3.5.2 改性 IIR

在 IIR 和 XIIR 中加入聚合支化剂可以得到星形支化 IIR,称之为 SB-IIR, SB-CIIR, SB-BIIR。由于系由高相对分子质量支化结构和低相对分子质量线形结构组成的双峰聚合物,扭转了工艺加工困难和生胶强度低、抗蠕变性差等缺点,极大地改进了混炼、压延、压出工艺以及生胶强度/应力松弛的关系。这种星形支化 IIR 实际上是以 SBS(苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物)由线型长链转为星形支链的改性橡胶,具有宽广的相对分子质量分布和协调的物理性能,因而发展很快。目前,正逐步成为 IIR 的主流产品,有望取代传统的 IIR。

异丁烯与对甲基苯乙烯(5%~10%)的共聚体(IMS)及其溴化物(BIMS)现正成为又一类新型 IIR。它在保留原来 IIR 气密性、耐寒性、阻尼性和耐老化性等的同时,又解决了相溶性和粘合性差的缺点,其耐热性、耐疲劳性、耐臭氧龟裂性以及耐气候稳定性等不仅超过 IIR,甚至优于 EPDM。特别适用于高性能轮胎的内衬层、黑白胎侧以及特殊胎面等方面。此外,IIR 和 XIIR 中加入甲基苯乙烯树脂进行改性,也能得到相同的改性效果,改性胶既可作为内衬层又能用于胎面和胎侧。

(未完待续)