

# 赴马来西亚天然橡胶技术考察报告

杨俊平 马维德

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

介绍了马来西亚天然橡胶生产概况、标准橡胶分级体系、翻胎工业概况及以天然橡胶为基础的改性新品种。

## 1 马来西亚天然橡胶生产概况

马来西亚 1988 年天然橡胶产量为 160 万吨。近几年由于劳动力缺乏,价格疲软,产量逐年下降,但仍居世界前列;1990 年为 129 万吨,占当年世界总产量 521 万吨的 24.8%,居首位;1991 年 125.3 万吨,占当年世界总产量 535 万吨的 23.4%,在泰国和印度尼西亚之后,居第三。1991 年,马来西亚出口的天然橡胶约 109 万吨中,标准橡胶(SMR)占 67.5%,烟片胶(RSS)占 10.4%,胶乳占 17.4%,其它占 4.7%。

马来西亚政府近年来很重视橡胶制品工业,将其列为新兴产业,制订了一系列优惠政策,使橡胶工业成为当地发展最快的产业之一,年耗胶量从原来不足 3 万吨发展到 1992 年近 25 万吨。

## 2 马来西亚标准橡胶分级体系

SMR(马来西亚标准天然橡胶)是由 RRIM(马来西亚橡胶研究院)于 1965 年开始推出的。SMR 是将天然橡胶按外观质量分级的方法改为按理化性能指标分级,是天然橡胶发展史上的一大进步。20 多年来,SMR 有了长足的发展,年产量从 1965 年的 700 吨增加到 1990 年的 90 万吨,约占马来西亚橡胶总产量的 70%,出口到 60 多个国家。

SMR 自 1965 年推出以来,其规格标准于 1970 和 1979 年进行了两次修订,1991 年又进行了第三次修订,使之更适合消费者的需要与生产者的能力及工艺技术的发展。事实上,SMR 体系已经成为其它天然橡胶生产国发展 TSR(技术分级橡胶)的模式。

现将 1991 年修订的 SMR 体系的要点

介绍如下。

### 2.1 级别结构

修订的 SMR 体系中增加了两个新的级别,即 SMR 10CV 和 SMR 20CV,以适应消费者对田园级粘度稳定橡胶的要求。而 SMR CV70、SMR LV、SMR WF、SMR 50 等几个级别则因市场需求太少而被取消。新的级别结构如表 1 所示。

表 1 修订的 SMR 级别结构

| 材料  | 粘度稳定                 | 粘度非稳定                         |
|-----|----------------------|-------------------------------|
| 胶乳级 | SMR CV60<br>SMR CV50 | SMR L                         |
| 胶片级 | —                    | SMR 5<br>SMR 5RSS<br>SMR 5ADS |
| 混合级 | SMR GP               | —                             |
| 田园级 | SMR 10CV<br>SMR 20CV | SMR 10<br>SMR 20              |

### 2.2 材料组成

生产 SMR 的原料必须采自巴西三叶胶树,不包括胶清橡胶。SMR 各级别的原材料组成见表 2。

表 2 SMR 各级原材料组成

| 级别                              | 原材料制备                                            |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|
| SMR CV60、<br>SMR CV50、<br>SMR L | 在控制条件下积聚和酸凝固的全田间胶乳                               |
| SMR 5                           | 有待于进一步粉碎加工的生胶片(烟熏胶片 RSS、风干胶片 ADS、未烟熏胶片 USS 或混合物) |
| SMR 5RSS                        | RSS 直接打包                                         |
| SMR 5ADS                        | ADS 直接打包                                         |
| SMR GP                          | 60%胶乳/生胶片、40%杯凝胶                                 |
| SMR 10CV、<br>SMR 10             | 田园杂胶                                             |
| SMR 20CV、<br>SMR 20             |                                                  |

杯凝胶或田园凝胶是在胶杯或其它适宜

• 考察组成员还有程永新、郑友竹、姜志悌。

的容器中自然凝固的橡胶。田园杂胶由杯凝胶或田园凝胶或混合胶组成,该混合胶中主要是杯凝胶或田园胶,也可能含有少量鲜胶乳及生胶片。

### 2.3 规格标准

#### (1) 杂质

SMR 杂质指标指的是“自然存在”的杂质,用 44 $\mu$  筛 (ASTM325) 测定,如第 7 号 SMR 公报所述。修订的杂质指标如表 3 所示。

表 3 杂质指标的修订

| 级别                        | 指标限制(最大,重量%)   |
|---------------------------|----------------|
| SMR CV60, SMR CV50, SMR L | 由 0.03 改为 0.02 |
| SMR 5, SMR 5RSS, SMR 5ADS | 0.05(未变)       |
| SMR GP, SMR 10(SMR 10CV)  | 由 0.10 改为 0.08 |
| SMR20(SMR 20CV)           | 由 0.20 改为 0.16 |

杂质的粒子大小和含量对疲劳寿命和拉伸强度等某些性能有不利影响。然而,粒子大小的影响仅仅在杂质含量超过 0.5% 才能有效地观察到,而 SMR 杂质含量一般远低于 0.2%。

#### (2) 门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$

修订的门尼粘度指标如表 4 所示。

表 4 SMR 的门尼粘度指标

| 级别       | 限制指标       |
|----------|------------|
| SMR CV60 | 60 $\pm$ 5 |
| SMR CV50 | 50 $\pm$ 5 |
| SMR GP   | 65 $\pm$ 5 |

目前 SMR 10CV 和 SMR 20CV 的门尼粘度仅在生产单位控制,对 SMR 10CV 的限定值是 60 $\pm$ 5, SMR 20CV 是 65 $\pm$ 5。

#### (3) Lovibond 颜色

新规定对 SMR L 级别颜色的控制范围缩小在 2 个 Lovibond 单位之内,以改进生产批量内的颜色一致性。

#### (4) 硫化特性

SMR 的硫化特性修订如下。

① 检验频度增加。对任何给定级别,从一次试验/级·星期·制胶厂增加到一次试验/

批胶乳或一次试验/天生产。

② 除硫化特性曲线外还提供基本硫化数据。硫化试验的新格式和结果报告如下:

|                 |                                                                                                 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 级别              | SMR L, SMR CV60, SMR CV50<br>SMR GP, SMR 10CV, SMR 20CV                                         |
| 仪器              | R100 或 TM100 流变仪或同等仪器 <sup>a</sup>                                                              |
| 方法 <sup>b</sup> | RRIM 试验方法或 ISO3417                                                                              |
| 条件              | 160 $^{\circ}C$ , 3 度弧, 100rpm, 转矩 25in. lb                                                     |
| 配方 <sup>c</sup> | ACS 1                                                                                           |
| 试验报告(R)         | 硫化特性曲线<br>硫化参数:<br>转矩差值 $T_{max}-T_{min}$ , in. lb<br>焦烧时间 $t_x$ , min<br>最适硫化时间 $t_{90}$ , min |
| 检验频度            | 对任何给定级别,一次试验/批胶乳或一次试验/天生产,给予较高频度的检验或由 RRIM 确定                                                   |

a. 由 RRIM 推荐; b. 试验方法可从 RRIM 得到; c. 配方(重量份): SMR 100.00; 氧化锌(370) 6.00; 硫(371) 3.50; 硬脂酸(372) 0.50; 促进剂 MBT(383) 0.50。胶料配合剂应符合美国国家标准局标准或由 RRIM 确定的相等物。

#### (5) Wallace 塑性

SMR L 的 Wallace 塑性值从 30 修订为 35。

修订的 SMR 体系如表 5 所示。

### 3 马来西亚的翻胎工业

由于马来西亚人均拥有汽车量较多,加之天气炎热,轮胎使用周期短(3~6个月),因此旧轮胎的翻新显得十分重要。马来西亚橡胶研究院很重视翻新轮胎的研究工作,从配方到工艺都进行了研究,并将研究成果用以指导有关的翻胎厂,在其试验站,也有预硫化翻新的全套设备。

我们访问了 3 个翻胎厂,即日升机构有限公司、福利橡胶生产有限公司及 Autoways 有限公司。这 3 家翻胎厂采用两种翻新工艺:老式的热帽法及新式的预硫化法。据考察,在马来西亚采用新工艺翻新的轮胎,其行驶里程较老工艺法提高 30% 以上,接近新胎水平。翻新次数达 3 次以上。翻胎厂十分注重质量,有 10 家翻胎厂按照 ISO 9002 中

表 5 SMR 的分级(1991 年 10 月 1 日起强制执行)

| 项目                            | 胶 乳  |      |      | 胶片<br>SMR 5 <sup>a</sup> | 混合物<br>SMR GP                  | 田 园 杂 胶 |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|--------------------------|--------------------------------|---------|------|------|------|
|                               | SMR  | SMR  | SMR  |                          |                                | SMR     | SMR  | SMR  | SMR  |
|                               | CV60 | CV50 | L    |                          |                                | 10CV    | 10   | 20CV | 20   |
| 杂质(44μ 筛), %≤                 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05                     | 0.08                           | 0.08    | 0.08 | 0.16 | 0.16 |
| 灰分, %≤                        | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.60                     | 0.75                           | 0.75    | 0.75 | 1.00 | 1.00 |
| 氮含量(重量), %≤                   | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60                     | 0.60                           | 0.60    | 0.60 | 0.60 | 0.60 |
| 挥发物(重量), %≤                   | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80                     | 0.80                           | 0.80    | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| Wallace 快速塑性 $P_c \geq$       | —    | —    | 35   | 30                       | —                              | —       | 30   | —    | 30   |
| 塑性保持指数(PRI) <sup>b</sup> , %≥ | 60   | 60   | 60   | 60                       | 50                             | 50      | 50   | 40   | 40   |
| Lovibond 颜色                   |      |      |      |                          |                                |         |      |      |      |
| 个体值≤                          | —    | —    | 6.0  | —                        | —                              | —       | —    | —    | —    |
| 范围≤                           | —    | —    | 2.0  | —                        | —                              | —       | —    | —    | —    |
| 门尼粘度 <sup>c</sup> ML(1+4)100℃ | 60±5 | 50±5 | —    | —                        | 65 <sup>-7</sup> <sub>-5</sub> | C       | —    | C    | —    |
| 硫化 <sup>d</sup>               | R    | R    | R    | —                        | R                              | R       | —    | R    | —    |
| 颜色区别标志                        | 黑    | 黑    | 浅绿   | 浅绿                       | 蓝                              | 西洋红     | 褐    | 黄    | 红    |
| 塑料包装袋颜色                       | 透明   | 透明   | 透明   | 透明                       | 透明                             | 透明      | 透明   | 透明   | 透明   |
| 塑胶带颜色                         | 橙    | 橙    | 透明   | 白                        | 白                              | 白       | 白    | 白    | 白    |

- a. SMR 5 的两个子级是 SMR 5RSS 和 SMR 5ADS, 分别由烟胶片和风干胶片直接打包;  
b. 由 RRIM 提供附加保证所强加的特别生产者限制和相关控制;  
c. SMR 10CV 和 20CV 的门尼粘度在生产单位控制, 前者为 60±5, 后者为 65±5;  
d. 提供硫化特性曲线和硫化试验数据(转矩差、最适硫化时间和焦烧时间)。

规定的条款进行质量控制。预硫化胎面除自用外, 还远销国外。

由于在翻胎工业中全合成胶胎面材料愈来愈被接受, 因而对天然橡胶市场构成了严重的威胁。联合国开发组织(UNIDO)十分重视翻胎工业多用和用好天然橡胶, 于 1988 年 10 月开始列题, 由国际橡胶研究开发部(IRRDB)的 10 个成员国参加(其中马来西亚承担了主要的组织工作), 采用 4 种掺用和全用天然橡胶的胎面胶, 包括 SMR 20/SBR 1712 = 65/48. 1、SMR 20 = 100、SMR 20/OEBR = 65/48. 1 和 SMR 20/OEBR/HS = 65/48. 1/6(HS 代表硬脂酸的用量大——硬脂酸为 6 份), 与全合成胶胎面(SBR 1712/SBR 1500/BR = 55/25/35)一起进行实际里程对比试验。采用预硫化翻胎工艺, 共生产 2000 条翻新轮胎, 在 6 个国家进行了两轮试验。第二轮试验于 1992 年结束, 取得了较为满意的结果。归纳如下: ①在轮胎使用苛刻度较高的地区, 如印度、中国, 全天然橡胶的胎面耐磨性最接近全合成胶; ②在低苛刻度地区, 则以 NR 与合成胶并用的体系为优, 与全合成胶的耐磨性之差已达到 4% 以内; ③在

低苛刻度地区, 硬脂酸用量大的胶料体现出耐磨性较高的优点(如表 6 所示)。

表 6 翻新轮胎的相对磨耗指数  
(全合成胶为 100)

| 试验地        | NR/SBR | NR   | NR/BR/HS | NR/BR |
|------------|--------|------|----------|-------|
| 斜交胎        |        |      |          |       |
| 中国广州(高苛)   | 82.7   | 89.3 | 85.5     | —     |
| 中国韶关(高苛)   | 87.2   | 96.5 | 85       | —     |
| 中国阳春(高苛)   | 84.2   | 87.9 | 82       | —     |
| 印度(高苛)     | 88.7   | 94   | 92.7     | —     |
| 印尼公共汽车(低苛) | 97.5   | 86   | 85.9     | —     |
| 印尼载重车(中苛)  | 95.3   | 74.6 | 65.7     | —     |
| 马来西亚(中苛)   | 90.6   | 90.1 | 88.4     | —     |
| 子午胎        |        |      |          |       |
| 英国(低苛)     | 96.8   | —    | 89.4     | 85.4  |
| 科特迪瓦(低苛)   | 93.5   | —    | 96.3     | 92.4  |

由于采用了预硫化翻胎工艺, 高温硫化时间缩短, 使 NR 的返原程度降低, 保持了较好的性能, 因此在 6 个试验国家中, 除马来西亚外, 至少有一种含 NR 胶料的磨耗指数与全合成胶胶料之差在 5% 以内。IRRDB 将推广并进一步验证这些试验结果。

4 以天然橡胶为基础的改性新品种

环氧化天然橡胶(ENR)是由天然橡胶

进行化学改性(过氧化物氧化)所得的一种新型橡胶。1983 年进入中试阶段,1989 年进行了技术转让。现在主要的品种是 ENR-25、ENR-50,也有 ENR-70。

ENR 与 NR 相比具有以下优点:耐油性(接近于丁腈橡胶)、耐气透性(ENR-70 可达到了基橡胶的水平)、湿牵引力高。随着环氧化的增高,这些性能在一定范围内随之改善变化。

近年来,针对 ENR 在应用过程中存在的问题,进一步开展了以下两方面的研究工作。

(1)ENR 的热氧化行为

天然橡胶环氧化后,由于气透性、不饱和度减小,因此更不容易受氧的攻击。但是,在环氧化期间,天然胶本身的抗氧化剂也受到了损失,致使 ENR 的耐热氧化能力受到影响。同时,ENR 对介质 pH 值的变化很敏感,酸性介质将使环氧部分发生断裂,醚键使弹性体产生交联,致使凝胶含量增加。ENR 硫化时,由于环氧单元与硫反应,使介质酸性增大,会加速其老化。因此,ENR 的热氧老化与所用的硫化体系紧密相关。

用天然橡胶、合成聚异戊二烯(IR)与 ENR-25、ENR-50 进行了对比试验。经溶剂抽提、净化的试样在烘箱中经热氧老化后,用红外光谱测定试样中老化产物  $\text{C}=\text{O}$  基的含量,从老化时间与羰基量的动力学曲线可推算出热氧老化的诱导时间,如表 8 所示。

表 8 热氧老化动力学数据

| 橡胶     | 诱导期, min |      |      | 100℃时速度<br>常数, min <sup>-1</sup> | 活化能<br>kJ · mol <sup>-1</sup> |
|--------|----------|------|------|----------------------------------|-------------------------------|
|        | 80℃      | 100℃ | 120℃ |                                  |                               |
| NR     | 900      | 340  | 90   | $2 \times 10^{-4}$               | 84                            |
| IR     | 700      | 120  | 70   | $3 \times 10^{-4}$               | 75                            |
| ENR-25 | 580      | 90   | 10   | $1.8 \times 10^{-2}$             | 34                            |
| ENR-50 | 320      | 60   | 15   | $2.4 \times 10^{-2}$             | 38                            |

从表 8 可看出,ENR 与 NR 相比,抗降解性能降低很大。

同时,还用实验室 Brabender Plasto-graph 小型密炼机测试了各胶样在炼制过程中的破坏情况(以凝胶生成量表示),如表 9 所示。

表 9 橡胶热氧破坏后的凝胶含量, %

| 破坏温度,℃ | NR | IR | ENR-25 | ENR-50 |
|--------|----|----|--------|--------|
| 起始     | 2  | 5  | 20     | 28     |
| 80     | 3  | 12 | 40     | 45     |
| 100    | 1  | 8  | 71     | 67     |
| 120    | 1  | 10 | 83     | 90     |

表 9 与表 8 的结果一致,凝胶含量增加,说明在热氧过程及机械破坏过程中环氧基团断裂而增加了交联反应。

鉴于 ENR 的抗热氧老化性能低于 NR,在使用时需注意对防老体系及硫化体系进行调整。

(2)硫化体系

为了用好 ENR,选择恰当的硫化体系十分重要。一般来说,为了获得较好的耐老化性能,硫化体系中硫黄含量不能超过 1.5 份,即一般需选择半有效或有效硫化体系。I. R. Gettling 等较详细地进行了这方面的工作,选择了 10 余种促进剂、硫黄给予体,用 ENR-50 进行了 29 个配方试验。对各配方胶料的硫化特性、物理机械性能、老化性能均进行了对比评价。总结出 10 余种适用于不同性能要求的硫化体系,其中包括适宜于高温(180℃)注射成型(硫化时间为 0.75~4min)胶料的硫化体系。同时还建议在胶料中加入少量(0.1~0.5 份)的碱性物(如小苏打)。

鉴于前面介绍的 ENR 所具有的特殊性能,它可以替代丁腈橡胶、丁基橡胶使用,如制作网鞋底、网球、轮胎内胎、无内胎轮胎气密层等。

考察期间还了解了有关热塑性天然橡胶和脱蛋白天然橡胶方面的技术内容,因与轮胎无关,在此不作介绍。