

# 天然橡胶的研究与发展

Tinker A J

(马来西亚英国研究院, 赫特福德)

**摘要:** 论述了关于天然橡胶的研究与发展中的一些重要方面。介绍了一种具有良好耐油性和优越耐热性的从天然橡胶衍生出的新型高性能材料——热塑性环氧化天然橡胶 (TPENR), 简要介绍了环氧化天然橡胶 (ENR) 和热塑性天然橡胶 (TPNR) 的发展概况以及另外一种可能有用的天然橡胶新品种——液体天然橡胶 (LNR), 阐述在 NR/NBR 和 NR/EPDM 并用体系中, 控制交联分布的新技术对橡胶性能所产生的影响, 列举这些并用体系在商业中的使用。这些技术对公认重要的 NR/BR 并用体系的研究给予了新的理解, 并得到新的发展。同时指出 NR 的发展是为了在胎面胶中保持竞争力及在市政工程部门应用中保持持续增长势头, 最后对未来发展进行了预测。

中图分类号: T Q332

文献标识码: A

文章编号: 1000-890X(2000)03-0175-07

对“NR 在近年的研究与发展”这样一个广泛的题目进行介绍很难做到全面, 却可以反映作者的知识更新水平。这篇报告虽不够充分, 但是一篇有关动向的综述。期望这篇综述能适时地给当前工作者提供一些有用的观点。本文是对最近 5 年公布的研究成果进行总结, 并预测今后 15 年的发展方向。

因题目涉及范围很广, 本文对题目给予相关的范围限定是必要的, 这里选择的分支包括两种由 NR 和 NR 并用胶衍生的新材料的发展以及在轮胎和工程方面的主要应用。尽管 SR 也应用于某些特殊领域, 但本文着重通过使用 NR 解决应用难题和需要。

在限于某些领域研究的同时, 错过了介绍其它方面的发展。例如, 在研究 NR 胶乳发展方面, 应当关注使用硫化体系适当降低或消除胶乳产品中的亚硝胺等物质的影响, 可通过采用新化学产品开发的方法, 或采用更有效的过氧化物或辐射预硫化的硫化体系来达到目的。蛋白质变态反应作用的发展同样值得关注。例如权威马来西亚手套计划, 通过类似涂胶的生产过程对低蛋白质含量的胶乳进行研究和分析。

对 20 世纪最后的橡胶会议来说, 本综述似乎是及时的, 并尝试对 21 世纪早期的研究工作及出现的挑战进行展望。

## 1 NR 新材料

在 20 世纪 80 年代后期, NR 衍生的两种材料具有商业价值。环氧化天然橡胶 (ENR) 是通过 NR 胶乳与过酸 (甲酸与过氧化氢反应制得) 反应制备得到, 使用适宜的条件可减少副反应。产品为包括异戊二烯重复单元和部分重复单元双键被环氧化取代的无规共聚物。尽管原则上可以制得不同质量分数的环氧化替代产品, 但实际在商业上只有质量分数为 0.25 和 0.50 两种规格的产品。环氧化引起橡胶性能的改变, 例如随着环氧化程度的增加, 玻璃化转变温度  $T_g$  升高, 橡胶极性、耐油性、缓冲性、气密性提高, 与极性聚合物的相容性也增大, 可与 PVC 及其它氯化聚合物共混, 并且 ENR 可与极性填充剂 (例如白炭黑) 强烈结合。NR 不受环氧化影响的一个重要性能是承受应变诱导结晶, 故 ENR 是固有的强弹性体, 不需要使用强的相互作用填充物 (如炭黑或白炭黑) 来提高强度。在无填充剂时, ENR 硫化胶仍具有高模量和拉伸强度 (见表 1)。

耐油性或阻尼性要求需要 ENR-50 来满足。在轮胎胎面胶中应用时, 在没有偶联剂的情况下, ENR 与白炭黑的强相互作用是滚动阻力和湿抓着力的重要组合的重要因素, 并且 ENR-25 与白炭黑/炭黑填充剂混合可获得最佳的耐磨性。然而, 目前价格因素限制了 ENR

表1 ENR和NR的物理性能

项目	NR	ENR-25	ENR-50
100%定伸应力/MPa	0.74	0.69	0.78
拉伸强度/MPa	25.8	24.1	30.9
扯断伸长率/%	760	790	760

注: 胶料配方为: NR 100(CENR 100); 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 防老剂 2; 硫黄 2.5; 促进剂 MBS 0.6.

在轮胎中的使用。

热塑性弹性体(TPEs)具有许多类似硫化橡胶的性能和普通塑料的加工特性,且价格低,其市场发展速度远远快于普通弹性体,年增长率为5%,年消耗量为150万t,占轮胎以外弹性体使用量的25%。目前,由于市场快速发展的需要, NR已被TPEs少量取代。

NR衍生物TPE的首次商业应用是热塑性天然橡胶(TPNR),属于TPEs中的热塑性硫化橡胶(TPV)。这些材料是通过动态交联方法制得的,在混合过程中橡胶和热塑性弹性体的混合物发生了交联。用TPVs制得特殊的材料目前使用PP,TPNR是NR和PP塑化、动态交联的并用体。与PP并用的好处之一是TPNR可获得比NR更优良的耐候性,并且具有优异的耐臭氧性和良好的耐热性。与TPVs相比,TPNR可提供更高的强度和表面耐氯化能力,且表面耐氯化能力在降低摩擦和与常规粘合剂粘合方面特别有用。

TPNR的耐油性略优于NR硫化胶,TPNR不能作为耐油材料,因此要通过使用ENR来达到耐油目的。热塑性环氧化天然橡胶(TPENR),在基本结构上与TPNR相似,但在具体组成上有许多区别。TPENR具有典型的TPV物理性能,其与基于EPDM的许多众所周知的TPV材料的性能对比如表2所示。然而,与其它TPEs相比,TPENR具有良好的耐油性(见表3)、极优异的耐热性(见表4)。与TPNR一样,并用体系中的PP相抗臭氧老化。在使用过程中,像所有其它TPEs(也包括TPNR)一样,TPENR显示了优异的性能稳定性(见表5),这是必要条件。与其它弹性体材料相比,在耐候性方面也有优越之处。TPENR是一种高性能材料,使人很难相信它是从NR制备得来的。

表2 TPENR的典型物理性能

项目	TPENR			EPDM
	TPV	TPV	TPV	TPV
邵尔A型硬度/度	65	75	85	64
100%定伸应力/MPa	3.7	5.0	6.2	4.6
拉伸强度/MPa	6.5	8.8	9.6	7.0
扯断伸长率/%	240	260	255	310
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	23	31	36	22
压缩永久变形/%				
23℃×1d	24	29	33	—
23℃×3d	—	—	—	22
100℃×1d	36	39	45	32
100℃×7d	44	49	49	42
120℃×3d	49	55	55	—

表3 胶料在ASTM 3#油中经125℃×3d后的

项目	溶胀性能和物理性能保持率 %	
	TPENR	NBR
溶胀指数	14	11
100%定伸应力	94	117
拉伸强度	80	109
扯断伸长率	80	88

表4 TPENR热老化物性保持率 %

项目	老化温度/℃				
	100	125	135	150	150
老化时间/d	84	168	336	7	7
100%定伸应力	112	115	130	109	130
拉伸强度	109	102	110	104	132
扯断伸长率	96	86	76	102	117

表5 TPENR在重复周期中的拉伸性能保持率 %

项目	周期数				
	1	2	3	4	5
注压					
100%定伸应力	91	90	86	87	83
拉伸强度	99	97	93	96	92
扯断伸长率	105	104	107	113	113
扯断永久变形	100	95	100	105	105
挤出					
100%定伸应力	97	92	87	86	90
拉伸强度	102	103	96	96	91
扯断伸长率	103	109	102	108	98
扯断永久变形	91	91	91	91	91

由于目前对环境的高度重视, TPEs在汽车工业中得到了进一步使用。耐油性和耐热性的完美结合使TPENR处于重要的地位, TPENR的商品化也已证明了这一点。一家生

产数吨该产品的企业认为, TPENR 在 2000 年将得到广泛的应用。

液体天然橡胶(LNR)是 NR 在最近发展阶段的另一新品种。在胶乳降低相对分子质量的加工过程中, 由于低价格、高清洁化工的发展要求, 使得 LNR 材料得以发展。虽然在原则上 LNR 相对分子质量的降低可达到任意水平, 但在实际研究中发现, 有两种相对分子质量是特别有用的: 相对分子质量为 30 000 左右的 LNR 可作为在常规硫化过程中橡胶完全硫化的加工助剂, 提高胶料的硬度和弹性(见表 6); 相对分子质量为 10 000 左右的 LNR 与芳烃油相比, 是更有效的加工助剂, 但是它不能完全进入橡胶的交联网络中, LNR 链大量地单点与网络连接并悬挂在网络上, 这些悬挂的链对滞后性和缓冲性的提高有一定作用(见表 6)。目前 LNR 在马来西亚橡胶研究院正处于中试阶段。

表 6 含 LNR 胶料的性能

项 目	芳烃油	LNR 相对分子质量	
		10 000	30 000
门尼粘度	75	77	89
IRHD 硬度/度	52	52	54
100%定伸应力/M Pa	0.98	1.05	1.30
300%定伸应力/M Pa	5.1	4.8	6.0
拉伸强度/M Pa	21.8	19.9	23.3
扯断伸长率/%	720	695	680
登录普回弹值 (23℃)/%	48.1	45.0	53.4
tan δ(30℃, 1Hz, 0.2%应变)	0.148	0.175	0.134

注: 胶料配方为: SM R10 100; 炭黑 N220 60; 加工油或 LNR 20; 氧化锌 3.5; 硬脂酸 2; 防老剂 6PPD 2; 促进剂 CBS 0.75。

## 2 橡胶并用

自合成橡胶问世以来, 天然橡胶就开始与合成橡胶进行并用, 目的是结合这些弹性体的最佳性能并降低成本。一些弹性体的并用工作进展顺利, 得到了有用的性能, 并且生产工艺简单, 例如常规橡胶 NR, SBR 和 BR 的并用。但迄今为止, 尚未完全挖掘出这些并用胶的应用潜力。

实际上, 橡胶并用的结果常常是令人失望

的, 特别是传统上的常规橡胶与 NBR 或 EPDM 等特种弹性体并用时, 并用胶的性能太差。橡胶并用新技术已发展数十年, 已经积累了丰富的经验并且开发了复杂的并用体系。大部分并用胶是不相容的, 两种橡胶组分不能以分子水平混合, 各自呈独立相, 这时试图得到并用胶的优越性能是非常困难的。例如相的尺寸能足够小吗? 两相能形成充分的网络吗? 在界面两相会进行充分交联吗?

当注重类型和相的尺寸的相形态学已完善时, 溶胀橡胶核磁共振(NMR)光谱可以相当准确地探测到并用胶各独立相的交联密度, 被研究的第一个并用体系是 NR/NBR, 证明并用胶两种组分交联的不同是非常普遍的, 这很显然是性能差的原因。

NMR 光谱是基于两种观测资料。首先, NMR 分光计用来提供硫化橡胶的光谱, 硫化橡胶在合适的溶剂中溶胀, 其中特殊部分可以得到充分鉴定。另外, 信号的强弱依赖于交联密度。在核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)上两种弹性体必然地出现信号叠加现象, 这表明通过测量峰宽并与单个聚合物硫化橡胶谱图比较, 可对交联密度给予恰当的估计。通过使用连续波分光计和更常用的傅立叶变换—核磁共振光谱(FT NMR), 可共同分析 NMR 光谱。这些研究技术在最近的综述中多次提及。这项技术可应用于弹性体并用和炭黑填充的混合物等诸多方面。

在描述这些复杂橡胶并用体系的研究发展结果之前, 理解和应用“网络可视”显微镜是有益的。硫化橡胶在苯乙烯中溶胀, 然后聚合并制备成超薄的试样, 这被称为半贯通网络(semi-IPN)。试样采用适当的着色剂处理以便透过电镜(TEM)观察, 其中着色剂四氧化锇适用于像 NR 这样的不饱和弹性体。TEM 观察显示出一网状结构, 在苯乙烯聚合过程中通过强制相分离, 出现被认为是网络链群的暗线。亮的背景是未被着色的聚苯乙烯。通过测量网状结构单元的平均尺寸, 发现平均尺寸与  $M_c$ (交联链段平均相对分子质量)呈线性关系。这些观察结果及其与其它弹性体不同的线性关系

符合 IPNs 的半经验关系。这项技术也已经在橡胶并用以外的其它方面应用。例如可以观察橡胶在薄片粒子内部或之间的交联情况,以及应用于 TPVs 的表征。

近年发表的文章阐述了 3 种并用体系的工作进展情况。分离溶胀是长期使用的应用方法。过去曾尝试 NR 与 NBR 进行并用以提高 NR 的耐油性或 NBR 的强伸性能。但物理性能一般很差,耐溶胀性也比预期的差。

从相的形态学看,试图将不溶性参数相差甚远的两种橡胶并用是非常困难的,确定一硫化体系使这些橡胶的并用体系获得充分的交联也是非常困难的。橡胶的极性不同或溶解度参数不同可引起硫化剂迁移。硫黄总是向高极性的 NBR 方向移动,许多促进剂也显示了类似的情况。有关硫化行为的流变学研究认为 NR 硫化速度比 NBR 快,但在并用胶中硫化速度互相影响,情况就不是这样。硫化剂迁移效应的影响将比独立两相的硫化速度对并用胶交联的影响更大。应该注意到, NR 的硫化速度被自然存在的活性剂和促进剂加速,这样得到两个结果:首先,在 NR 中这些材料的存在给出一个错误的印象,即在硫化化学上 NBR 的丁二烯重复单元可能比 NR 的异戊二烯重复单元更有活性;另外,当两种橡胶并用时,这些材料将向 NBR 方向迁移。

实际上,在不同橡胶中,硫化体系有可能给予不同的交联密度,通常 NBR 交联密度远远高于 NR。此外,使用少量不适当促进剂对并用胶的交联分布及特性可产生不良影响。但使用 NMR 光谱可以鉴定两种橡胶中的交联硫化体系,尽管出现大量纯硫化胶相,拉伸强度也很高,但表明在橡胶界面上仍有充分的交联。

“网络可视”显微镜不仅提供证据支持 NMR 光谱的有关交联密度数据,而且能给出界面的相关强度。如果硫化胶有缺陷,可通过苯乙烯的聚合及在相分离时用苯乙烯填补。例如,在较小放大倍数的显微照片上,纯聚苯乙烯区域在黑粒子(氧化锌粒子)的周围,氧化锌粒子与 NR 之间没有粘合,导致充分的相分离,在氧化锌粒子周围聚苯乙烯聚集成球状。并用体

系中的 NR 相和 NBR 相交联程度明显不同,一种组分交联很差,在两种橡胶之间交联不充分,在相分离过程中出现缺陷,聚苯乙烯以带状聚集在界面周围。然而,当两种橡胶的交联密度足够时,通过“网络可视”显微镜未发现界面有大的断裂,界面可以维持它的完整性,界面的图像是清晰的,具有明确的分界线,一边是 NR,另一边是 NBR。

通过使用适合的相容剂使相尺寸变小, NR 的聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物或 CR 都是有效的相容剂。选择恰当的硫化体系,可达到理想应用的效果,但应注意的是,某一硫化体系常常只适用于 NR 与某一特殊品种的 NBR 并用,若改变 NBR 中的丙烯腈质量分数,硫化体系可能也会改变。目前,分离溶胀应用于 NR/NBR 并用胶中, NR 组分提供足够的强伸性能和非常好的抽吸作用。由于 NBR 良好的耐油性, NR/NBR 并用胶已应用于制造印刷胶辊。

为实现不加入常规抗臭氧剂而获得耐臭氧性,将 EPDM 与 NR 并用已发展了 30 多年。在毫不费力地获得预期耐臭氧性的同时也发现并用胶没有较好的物理性能。两种橡胶的主要差别是不饱和度及对硫黄硫化体系的反应性。硫化剂向 NR 方向迁移,在 EPDM 中难以获得足够的交联。NMR 光谱研究表明,在与 EPDM 的并用体系中 NR 几乎交联了全部硫化体系。通过对不饱和度的测量表明, NR 的交联密度比预期高, EPDM 交联密度很低或者几乎不交联。

使用硫载体等橡胶助剂与 EPDM 活性混合,通过预先占据橡胶中的交联点,上述缺陷已被克服。溶胀橡胶核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR)证明这些调整提高了并用体系中 EPDM 的交联度。另外, EPDM 质量分数较小时,交联密度不会很高,但已改善了耐臭氧性并大大提高了强伸性能(见表 7)。

实际应用是至关重要的,在炭黑与 EPDM 制备母胶的过程中进行活性混合具有一定的优势。这一过程已在工厂成功实施,一次可制备 200 kg 母胶。尽管 NR/EPDM 并用胶最初预期应用于胎侧,但将在汽车工业上得到更广泛

表 7 EPDM 活性混合改性对 NR/EPDM(并用比 60/40)硫化胶交联密度和拉伸强度的影响

项 目	空白	BAPD <sup>1)</sup>	DTDC <sup>2)</sup>	DTDM <sup>3)</sup>
EPDM 交联密度	12.5	20.0	20.5	19.0
拉伸强度/MPa	16.9	23.2	21.7	21.8

注: 1) 二硫化二烷基苯酚; 2) 二硫化二己内酰胺; 3) 二硫化二吗啡啉。

的应用。

为了更好地理解并用体系硫化, 了解并用体系是必要的。这些并用体系在轮胎工业中应用广泛, 目前问题是并用体系中的交联分布及通过控制分布能得到什么结果。

此外, 对 NR/BR 并用胶的硫化行为进行简单的流变学陈述是无益的。NMR 光谱首先指出, 在对使用典型的温度和硫化体系的载重轮胎进行硫化时, BR 交联程度远远高于 NR。更详细的研究表明, 次磺酰胺促进剂是控制交联分布的因素, 不平衡的交联密度在硫化早期达到最大。“网络可视”显微镜提供了该结论清楚的证据。这项工作早期文献综述中已有总结。近年来的研究表明, 这种现象依赖于硫化温度, 当硫化温度高于 140 °C, 至少达到 175 °C 时, 交联首先在 BR 相出现; 然而, 硫化温度为 130 °C 时, 交联首先在 NR 相出现, 在最佳硫化时 NR 有很高的交联密度。但对此现象并不能做出令人满意的解释。

有数据表明, 在工厂的正常生产中, NR/BR 并用体系中的 NR 交联密度低于 BR, 这对胶料物理性能不利, 尤其是对耐磨性没有好处。可合理假定在没有改变抓着力和滚动阻力等轮胎重要性能的情况下, NR 的高交联密度有益于耐磨性。一项通过在硫化体系中使用硫载体改变交联键分布的早期研究只是表明交联密度的差异变大, 但有趣的是, 在室内磨损试验中出现了相反的结果(见表 8)。这些问题需要进一步研究。

### 3 轮胎

近年来轿车轮胎和载重车轮胎得到了发展, 今后的市场对 NR 来说非常重要。新载重轮胎胎面几乎全部采用 NR, 翻新轮胎也是如

表 8 NR/BR(并用比 70/30)炭黑硫化胶耐磨性及交联键分布

项 目	交联键分布 (NR:BR)	阿克隆磨耗指数
硫黄/促进剂 MBS (并用比 1.2/1.2)	1:1.2	139
硫化剂 Vultac 3/促进剂 MBS(并用比 4/1.3)	1:1.7	66

此。然而, 预硫化翻新工艺的出现与发展冲击着 NR 市场。传统方法是通过粘贴翻胎胎面胶, 使已打磨轮胎在 150 °C 及适当压力下硫化翻新, 在任意阶段与应用于新轮胎上是相同的道理。NR 是热贴型新胎面胶应该选择的弹性体, 它具有与打磨轮胎良好的自粘性和胎面肩部的低生热。这一过程有些缺陷, 特别是一系列轮胎需翻新时, 需要各种不同的硫化设备。现在预硫化翻新工艺没有这些限制, 胎面是已单独硫化的胶条, 并通过一薄的 NR 缓冲胶片与打磨轮胎粘合, 只是后来需要在硫化罐温度较低的条件经过第二次硫化。硫化罐可硫化不同尺寸的轮胎, 并且低温硫化有益于提高外胎的寿命。另外, 预硫化翻新胎面厚度小, 不再需要 NR 的自粘性和低生热的特点。

以上这些使得采用全合成橡胶胎面成为可能, 例如 SBR/BR 并用胶具有优异的磨耗性能, 特别是在不苛刻的条件下(如美国)非常流行。NR 的主要缺点是在不苛刻的条件下耐磨性差, 在苛刻的条件下耐磨性较好。解决方法是在使用中提高 NR 的抗硫化返原性。在硫化体系中使用高于普通用量(6 份)的硬脂酸, NR 的抗硫化返原性有显著提高(见表 9)。轮胎采用典型的 SBR/BR 并用胶或正常的 NR/BR(并用比 80/20)并用胶及高比例硬脂酸进行翻新, 在不苛刻的条件下进行里程试验证明耐磨性提高(见表 10 中的第 1 次试验)。在 NR/BR(并用比 65/35)胎面胶中使用大量炭黑、油及硬脂酸, 在不苛刻条件下耐磨性优于苛刻条件(见表 10 中的第 2 次试验)。

这些试验表明, 在广泛的使用条件下, NR 胎面胶耐磨性不比合成橡胶胎面胶差。另外, NR 胎面有更低的滚动阻力, 尽管只降低 5%, 但轮胎长期使用会有显著的节油效果。经庞大

的国际资助(联合国工业发展组织)课题评价,基于翻新的苛刻条件,在世界各国和各种路面条件下应采用 NR 作为翻新轮胎胎面。抗硫化返原性的课题已得到橡胶化学界的明显关注。近年来,出现了 3 种只是为了提高 NR 抗硫化返原性的材料,一种是锌皂类产品(Aktivator 73, Schill & Seilacher 公司),但溶解性差,易喷霜,常需使用大量硬脂酸;另外两种是依赖于不同的机制,通过改变交联类型(Duralink HTS, 惠利实公司)或在返原过程始终用 C—C 交联替代硫交联(Perkalink 900, 惠利实公司)。最近,在轮胎胎面上尝试寻找特级 NR 的优越性,早期以 NR 的恒粘性为标准,SMR10CV 和 SMR20CV 涉及动态性能方面,可能降低滚动阻力。这导致了使用 NR 翻新轮胎时只考虑到橡胶的粘度稳定。里程试验得到了不期望的结果,SMR10CV 或 SMR20CV 在耐磨性方面明显不同。滚动阻力的推断结果在一些试验中被证明是正确的,当使用 SMR10CV 或 SMR20CV 时,滚动阻力有轻微降低。然而,由于低粘度橡胶的低价格和高耐磨性,使用 SMR10CV 或 SMR20CV 的优势并不显著。

近年来, NR 在轿车轮胎中有明显的发展,在美国逐渐使用全天候轮胎替代以前夏季使用普通轮胎、冬季使用专用轮胎的做法。鉴于 30 年前充油 NR(OENR)在冬季轮胎中的成功使用,现就 OENR 的极佳的抓着力是否适用于全天候轮胎进行研究。研究结果表明,在典型的 SBR/BR(并用比 80/20)配方中用 OENR 逐步替代 OESBR 可得到预期效果。在瑞典北部试验显示,随着 OENR 用量的逐渐增大,冰面牵引力也逐渐提高,在现代冬季轮胎中,当 OENR 可以替代 50%的 OESBR 时,其滚动阻力降低 9%。重要的是在碎石或沥青路面都不损失湿抓着力,只是耐磨性有所损失。由于耐磨性的环境依赖性,耐磨性的评价是复杂的,在轮胎表面温度低于 35 °C或在轮胎室温为 15 °C左右时, NR 的胎面耐磨性较好。英国使用超过 1 年的轮胎的耐磨性试验结果表明,当 OENR 替代 OESBR 达到 50%时,耐磨性仅损失 5%。这表明, OENR 的使用带来了明显的益处,典型的

表 9 高硬脂酸对胎面胶硫化的影响

项 目	普通硬脂酸	高硬脂酸
用量/份		
SM R20	80	80
BR	20	20
炭黑 N375	55	55
芳烃油	8	8
氧化锌	4	4
硬脂酸	2	6
防老剂 6PPD	2	2
促进剂 MBS	1.2	1.2
硫黄	1.2	1.2
门尼粘度	53	46
孟山都硫化仪数据(ODR, 150 °C)		
$t_{s1}/\text{min}$	5	6
$t_{90}/\text{min}$	13	18
$t_{\text{max}}/\text{min}$	20	39
硫化至 95%返原的时间/min	65	138

表 10 重型载重汽车轮胎翻新胎面的耐磨性

项 目	胎面寿命/km	
	不苛刻使用条件	苛刻的使用条件
第 1 次试验		
SBR/BR	113 000	46 000
NR/BR(并用比 80/20), 常规硬脂酸	72 000	64 000
NR/BR(并用比 80/20), 高硬脂酸	103 000	53 000
第 2 次试验		
SBR/BR	111 000	59 500
NR/BR(并用比 65/35), 高硬脂酸, 常规填充		
炭黑/油	101 500	66 000
NR/BR(并用比 80/20), 高硬脂酸, 高填充		
炭黑/油	118 000	63 000

全天候轮胎胎面包括 SBR, NR 和 BR, 并且 NR 组分的调整可使轮胎获得最佳性能。

#### 4 未来展望

尽管处于世纪之交,但预测未来的发展是一惯例,也并不困难。最确切的发展方向是在已经着手并显然要有所突破的领域。在 NR 的新衍生物范围内, TPENR 具有显著的耐热老化性,但其应用被热塑性组分 PP 限制,因 PP 在 165 °C 熔化,软化点更低。由于性能的优越性及最有潜力市场——汽车市场需要的保证,

基于 ENR 的更多 TPEs 和更高熔点的热塑性弹性体将有长足的发展。

完全开发出 NR 并用体系的所有潜能还需进行很长时间的研究。有数据表明, NR/BR 并用胶的交联密度的增加将提高轮胎胎面的耐磨性, 而其它重要性能无损失。使用 Schallmach 拖车的加速磨损试验表明, 在苛刻条件下, 耐磨

性提高 5%~7.5%。具有更佳性能的 NR 轮胎胎面将继续出现, 并在市场上处于优势地位。

展望未来, 为了面对市场变化, 对 NR 仍需不断地进行研究和开发。作为可再生资源, 与其它非再生资源相比, 在 21 世纪 NR 将会得到更广泛的应用。

收稿日期: 1999-10-12

## L 型机头宽幅胶片复合挤出机开发成功

中图分类号: TQ330.4<sup>+</sup>4 文献标识码: D

国人橡胶研究院院长程源教授研究开发的 L 型机头宽幅胶片复合挤出机, 不但实现了两种不同配方的橡胶板片复合挤出和一层橡胶与一层塑料共挤出, 还实现了两胶(或一胶一塑)中间夹布和一面胶一面布或两面布中间胶挤出贴合, 即实现了“以挤出代压延”。此外, 还可配合鼓式硫化机, 实现同步热运转。“挤出代压延”的最大特点就是胶片致密无气孔, 表面无气泡, 硫化后既无海绵又无明疤。

此前, 程源教授在北京化工大学成功地开发了 L 型机头“宽幅胶片挤出装置”和“挤出并连续硫化生产线”, 并已在全国应用推广。此次宽幅胶片复合挤出机开发成功, 将对各种复合型防水卷材、耐腐蚀衬里、工业胶板、橡胶水坝、橡皮船及轻型输送带等提供各种材料性能的复合应用。

该机主要技术参数为: 复合挤出最大宽度 1400 mm; 单胶挤出厚度 0.8~5 mm; 复合挤出速度 1~4 m·min<sup>-1</sup>; 挤出机螺杆直径 120 mm; 电机功率 75 kW; 螺杆转速 20~60 r·min<sup>-1</sup>。

复合挤出机后附有立式两辊压延机和皮带牵引输送装置。若不采用连续硫化, 可配有冷却及卷取装置。

若选用鼓式硫化, 国人橡胶研究院还配合开发了 Φ1500×2400 鼓式硫化机及 Φ1600×1600 简易鼓式硫化机, 同时还开发了新型多鼓式硫化机(10 鼓或 8 鼓)。当然, 也可选配现有

的热风连续硫化罐。

(国人橡胶研究院 王丽娜供稿)

## 抗硫化返原剂 DL-268 投产

中图分类号: TQ330.38<sup>+</sup>5 文献标识码: D

山西省化工研究所研究开发的多功能抗硫化返原剂 DL-168 系酰亚胺类橡胶助剂, 具有抗硫化返原、提高耐热性、降低动态生热和改善橡胶与纤维帘线粘合性等特点, 应用于轮胎中可解决轮胎“肩空”的质量问题。DL-268 也适用于二烯烃橡胶的高温快速硫化工艺和特种橡胶的硫化。DL-268 中试产品投入市场一年来, 深受轮胎行业和杂品行业的欢迎。为满足市场需求, 100 t·a<sup>-1</sup>的生产线现已投产。

(山西省化工研究所 樊云峰供稿)

## 台湾中橡购并金星炭黑厂

中图分类号: TQ330.38<sup>+</sup>1 文献标识码: D

台湾中国合成橡胶股份有限公司收购马鞍山金星化工(集团)有限公司炭黑厂合同签字仪式于 1999 年 12 月 15 日在马鞍山举行。这是金星公司为了寻求炭黑工业的更大发展, 尤其是为了促成国家重点项目——年产 3.5 万 t 新工艺炭黑工程的尽快上马, 由马鞍山市政府方面通过与全球四大炭黑分司之一的台湾中橡公司广泛接触和谈判促成的。中橡公司表示, 购并后将在金星炭黑厂的原有规模上引入中橡公司的管理经验和先进工艺, 陆续投入资金建造年产 3.5 万 t 的新生产线。

(摘自《中国化工报》, 1999-12-22)