

20 世纪 90 年代乳聚丁苯橡胶 应用技术专利新进展

贾刚治, 龚光碧, 李锦山, 武爱军

(中国石油兰州石化公司 化工研究院 合成橡胶技术开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 介绍了 1992~1998 年已在国内工业化生产的 4 种乳聚丁苯橡胶(ESBR)——SBR1500, SBR1502, SBR1712 和 SBR1778 在应用方面的各国专利技术。在这 7 年间, SBR1502 技术的进展最快, SBR1500 和 SBR1712 次之, SBR1778 最慢。这 4 种 ESBR 的应用技术开发主要围绕着轮胎工业展开, SBR1712 应用于轮胎工业的专利篇数占 SBR1712 应用技术专利总数的 83%, 而 SBR1500 占 68%, SBR1502 占 54%。ESBR 应用技术的显著特点是与 NR 等配合使用, 极少单独使用。

关键词: 乳聚丁苯橡胶; 应用技术; 专利

中图分类号: TQ333.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)10-0623-12

目前, 世界 SBR 工业以 2.1% 的年均增长率快速发展。预计在今后相当长一段时间内, SBR 仍将在整个 SR 中占据主导地位。SBR 的生产技术仍将以乳聚法为主, 因为乳聚丁苯橡胶(ESBR)在品种、质量及价格上较溶聚丁苯橡胶(SSBR)有更大优势。我国 SBR 需求将快速增长, 据预测, 到 2005 年, 我国 SBR 需求总量将达 55 万 t, 2010 年达到 77 万 t。目前, 我国 ESBR 总生产能力已经达到 $36 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$, 生产厂家有中国石化齐鲁石化公司($13 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$)、江苏南通申华化学工业有限公司($10 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$)、中国石油吉林化工公司($9 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$)和中国石油兰州石化公司($4 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$)。ESBR 的消耗结构为轮胎 67%; 胶管和胶带 10.5%; 制鞋业 12%; 其它 10.5%。为帮助生产和加工应用企业深入了解世界 ESBR 最新应用技术动态, 本文对 20 世纪 90 年代 SBR1500, SBR1502, SBR1712 和 SBR1778 在应用技术方面的专利进行系统介绍。

1 SBR1500

1.1 轮胎

1.1.1 粘合胶片

日本住友橡胶工业公司^[1]发明了一种具有

优异的热稳定性和粘合性的充气轮胎。该轮胎采用 IIR 或卤化丁基橡胶(HIIR)将胎体覆盖, 并采用由 100 份与二烯类橡胶有亲和力的橡胶、4.5~36 份液态橡胶和白炭黑组成的胶料将胎体和以二烯类橡胶为基料的轮胎部件粘合到一起。如采用 70 份 Exxpro 90-10 和 30 份 NR 组成的并用物作为胎体的覆盖胶, 70 份 NR、30 份 SBR1500、18 份端羟基液态聚丁二烯橡胶和 45 份白炭黑(Nip-sil VN 3)组成的胶料作为粘合胶片制成的轮胎, 其耐久性为 20 000 km 且不会脱层。

1.1.2 底层胶

日本爱知 Taiya 公司^[2]发明一种含有 100 份 SBR(苯乙烯质量分数为 0.20~0.50)/NR 并用胶(SBR/NR 并用比 20/80~70/30)、5~15 份酚醛树脂和六亚甲基四胺(HMT)的底层胶, 该底层胶适用于工业车辆轮胎。底层胶和胎面胶的 JIS A 型硬度分别为 >85 和 65~75 度, 且胎圈钢丝沿圆周缠绕并埋于底层胶中。典型配方为: NR 50; SBR1500 50; 酚醛树脂 5; 炭黑 80; 硬脂酸 2; 氧化锌 5; 抗氧化剂 2; 芳香烃油 15; 硫黄 2.5; 促进剂 0.8; HMT 0.5。该胶料可作为叉轮胎的底层胶。

1.1.3 抗静电胶条

日本普利司通公司^[3]发明一种具有稳定的抗静电能力的充气轮胎, 其胎面胶的体积电阻率

作者简介: 贾刚治(1954), 男, 陕西商州人, 中国石油兰州石化公司高级工程师, 学士, 主要从事合成橡胶技术开发工作。

$\geq 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 而胶条的体积电阻率 $\leq 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。其胎冠胶配方为: SBR1712 96; 高顺式聚丁二烯橡胶 30; 炭黑 20; 白炭黑 60。采用配方为 NR 40、SBR1500 60、炭黑 60 的无白炭黑硫化胶作为胶条, 胶条厚度为 $200 \mu\text{m}$, 制得轮胎的初始体积电阻率和行驶 40 000 km 后的体积电阻率均为 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.1.4 胎面胶

(1) 能耗小、耐磨性良好的胎面胶

日本普利司通公司^[4]发明一种含 100 份二烯类橡胶和 20~50 份炭黑[氮吸附比表面积为 $120 \sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值 $\geq 130 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$] 的胎面胶, 该胎面胶 60°C 时的损耗因子 ≤ 0.15 , 25°C 时的 JIS A 型硬度为 50~70 度, 耐磨性良好, 适合制备低能耗轮胎。如配方为 ESR (如 SBR1500) 80、NR 20、环烷油 3、氧化锌 2、硬脂酸 1、Santoflex 13 1、二苯胍 0.5、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 0.5、硫黄 1.8、炭黑[其氮吸附比表面积为 $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值为 $160 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$] 32 的胶料, 其 60°C 时的损耗因子为 0.15, JIS A 型硬度为 58 度, 作为胎面胶可用于制造滚动阻力小而且耐磨性好的轮胎。

(2) 抗湿滑性和耐磨性均良好的胎面胶

日本普利司通公司^[5]发明一种含有 100 份二烯类橡胶(其中 ESR 的用量应大于 50 份)和 15~50 份炭黑[其氮吸附比表面积为 $120 \sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值 $\geq 120 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$] 的胎面胶, 该胶料 60 和 0°C 时的损耗因子分别为 ≤ 0.15 和 ≥ 0.45 , 抗湿滑性和耐磨性均良好, 能耗降低。如配方为 ESR (如 SBR1500) 80、NR 20、环烷油 3、氧化锌 2、硬脂酸 1、Santoflex 13 1、二苯胍 0.5、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 0.5、硫黄 1.8、炭黑[其氮吸附比表面积为 $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值为 $125 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$] 的胶料, 其 60 和 0°C 时的损耗因子分别为 0.15 和 0.50, 作为胎面胶可制造滚动阻力小、耐磨性和抗湿滑性均良好的轮胎。

(3) 在冰路面上抓着性良好的胎面胶

日本住友橡胶工业公司^[6]发明一种含有 100 份二烯类橡胶(由 NR 和/或 BR 组成)、30~130

份白炭黑和 0~15 份软化剂的胶料, 该胶料在冰路面上抓着性良好, 损耗因子峰值温度 $\leq -45^\circ\text{C}$, 可作为胎面胶用于制造非镶钉轮胎。如配方为 NR 50、BR 30、SBR1500 20、白炭黑 (Nipsil VN3) 80、Si69 6、操作油 (Diana Process PS 32) 8、硬脂酸 2、氧化锌 4、硫黄 1、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 0.7、1,3-二苯胍 1.5 的胶料, 其损耗因子峰值温度为 -49°C , JIS A 型硬度为 64 度, 且在冰路面上的抓着性良好。

(4) 抗湿滑性得到改善的胎面胶

日本普利司通公司^[7]发明一种含有 100 份 NR 和/或二烯类 SR、5~30 份一种或多种颗粒尺寸 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的粉状无机化合物 ($\text{M}_x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) [其中 M 代表 Al、Mg、Ti 或 Ca 的(氢)氧化物, x 和 y 均为 0~10] 和 3~100 份炭黑的胶料, 该胶料具有良好的抗湿滑性和耐磨性, 且门尼粘度和生热较小。如配方为 NR 50、SBR1500 50、炭黑 N339[其氮吸附比表面积为 $93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, DBP 吸收值为 $119 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$] 60、芳烃油 15、硬脂酸 2、氧化锌 3、硫黄 1、促进剂 1.5、抗氧剂和氢氧化铝 (Higilite H 43) 1 的胎面胶, 其抗湿滑性好, 生热小。

(5) 低温抓着性得到改善的胎面胶

日本狮子公司^[8]发明一种含一个或多个二聚酸及其酯的软化剂。胎面胶由 100 份橡胶和 5~50 份二聚酸(酯)组成, 其中橡胶为 SBR、NR、IR、其它二烯类橡胶或它们的并用胶, 二聚酸(酯)为不饱和高级脂肪酸的聚合物。该胎面胶在低温下的抓着性得到改善。如在蒙脱石型活性陶土存在下, 用压热器于 230°C 对 1 kg 不饱和高级脂肪酸甲酯(由 75%油酸甲酯、15%亚油酸甲酯、9%硬脂酸甲酯和 1%其它化合物组成)进行处理, 过滤后, 先后在 $150 \sim 200$ 和 $250 \sim 280^\circ\text{C}$ 下薄膜蒸发, 制得二聚酸二甲酯。配方为 JSR 1500 100、二聚酸二甲酯 15、Asahi 70 50、氧化锌 3、硬脂酸 1、硫黄 1.75、Nocceler NS 1 的硫化胶, 其物理性能为: -20°C 时的 JIS A 型硬度 72 度; 拉伸强度 25.2 MPa; 扯断伸长率 600%; 300%定伸应力 10.2 MPa; -20°C 时的损耗因子 0.532; 加热减量 0.15%。

(6) 不沾土壤和水的胎面胶

日本住友橡胶工业公司^[9]发明一种含有二烯类橡胶、炭黑和有机硅氧烷 $[\text{YSi}(\text{OR})_3]$, 其中 Y 为苯基、甲基、氯代丙烷基、 $\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 、 NCC_3H_6 或 BrC_6H_4 , R 为甲基或乙基的胶料, 该胶料可以作为农业轮胎等的胎面胶。如先按配方 NR (RSS 3) 75、SBR1500 25、芳烃油 6、硬脂酸 3、氧化锌 4.5、Nocrac 6C 2、微晶蜡 2、硫黄 1.5、Nocceler N6 0.8 将各组分混合均匀, 然后与 50 份炭黑 N220 和 10 份苯基三甲氧基硅烷混合并硫化, 所获得的胎面胶具有磨耗量小、撕裂强度(JIS K 6301)高而且对土壤的排斥性良好的特点。

(7) 高抓着性胶料

日本普利司通公司^[10]发明一种由 100 份 NR 和/或 SR 和 0.1~100 份物质 A 组成的具有较高抓着力胶料, 其中物质 A 含有 R_1NHCOR_2 (R_1 和 R_2 为烷基、苄基或烯丙基)、脲基乙酸内酰胺和吡唑烷酮中的一种或多种。如配方为 SBR1500 100、中超耐磨炭黑 50、芳香油 40、硬脂酸 1、AcNHPh 10、氧化锌 3、二苯并噻唑 1、二苯胍 0.5、硫黄 1.5 的胶料, 其在温度为 50 °C、动态应变为 1% 时的损耗因子为 0.386。

1.1.5 滞后性能得到改善的轮胎胶料

德国拜耳公司^[12]发明一种含有一种或多种硫化剂、填料和 0.1~15 份补强剂[其通式为 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiZ}_1(\text{S}_x\text{Y})_m(\text{S}_x\text{Z}_2\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3)_n$, 其中 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 为 $\text{C}_{1 \sim 8}$ 烷基、 $\text{C}_{1 \sim 8}$ 烷氧基、苯基或苯氧基, 且其中至少应有 1 种为烷氧基或苯氧基; Z_1 和 Z_2 为 $\text{C}_{1 \sim 12}$ 亚烷基; Y 为取代或非取代、间断或非间断 2, 3 或 4 价饱和或不饱和 $\text{C}_{1 \sim 18}$ (环) 烷基和 $\text{C}_{6 \sim 12}$ (杂) 芳基, m 为 1~20, n 和 x 为 1~6] 的胶料。该胶料特别适于制造轮胎, 可改善轮胎的滞后性能。如配方为 Buna EM 1500 70、Buna EM 1778 41、Vulkasil S 50、氧化锌 3、硬脂酸 2、二甘醇 1.5、古马隆树脂 (B2/75) 5、Vulkanox OCD 1、补强剂 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_4\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ [由硫化氢、硫黄、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 和 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ 制得] 3.5、二硫化四甲基秋兰姆 0.1、硫黄 2、环己基硫代苯并噻唑次磺酰胺 1.5 的硫化胶, 其物理性能为: 300% 定

伸应力 7.4 MPa; 拉伸强度 17.4 MPa; 扯断伸长率 551%; 邵尔 A 型硬度 65 度; 70 °C 时的回弹值 60%; 耐磨指数 128。

1.1.6 耐磨性且生热小的轮胎胶料

日本普利司通公司^[13]发明一种将含 100 份 NR 和/或二烯类 SR、5~60 份炭黑、5~80 份白炭黑(表面经疏水有机硅化合物处理)和 2%~15% 硅烷偶联剂(以白炭黑为计量基准)的胶料, 该胶料适用于制造轮胎。如配方为 SBR1500 70、NR 30、炭黑 15、硅烷偶联剂 (KBM 803P) 0.9、Nipsil AQ (经 KF99 处理过的白炭黑) 30.9、氧化锌 3、硬脂酸 3、防老剂 1、促进剂 1.5、硫黄 1.5 的胶料, 具有良好的耐磨性且生热小。

1.2 含补强纤维/适合胶带、轮胎、垫带和汽车内饰件使用的胶料

日本可乐丽公司^[14]发明一种在橡胶中的分散性和对橡胶基料的粘合性均得到改善的补强纤维。经改性剂处理后, 纤维的 5% 拉伸应力不低于 0.05 MPa。这种补强纤维主要用于制造补强胶带、轮胎、胶管、垫带和汽车内饰件等。如聚乙烯醇(PVA, 皂化度为 0.999)和丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物的溶液(混合比为 60/40)喷至凝聚槽, 用甲醇萃取, 干燥并抽成纤维束, 纤维束的韧性为 $74.97 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$ 、模量为 $1587.6 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$, 1 000 根纤维的密度为 200 tex, 该纤维束的总拉伸比为 16。将该纤维束浸于含 PVA-117(皂化度为 0.998、5% 定伸应力为 95 MPa 的聚乙烯醇)的水溶液中, 干燥并切割, 可获得改性剂质量分数为 0.01 的补强纤维。将 64 g 补强纤维和 320 g RSS 3(NR)制成母炼胶, 然后使 120 g 母炼胶、100 g RSS 3、200 g JSR 1500 和助剂在 50~55 °C 下混炼 5 min, 150 °C 下平板硫化机硫化 30 min, 可获得纤维在橡胶中分散良好的硫化胶。

1.3 适合胶管、胶带或轮胎使用的高耐磨、低生热胶料

日本东海碳素公司^[15]发明一种含 NR 和/或 SR、氧化炭黑、硅烷偶联剂和白炭黑的胶料, 其中氧化炭黑 BET 比表面积为 $70 \sim 160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 24M 4DBP 吸收值为 $50 \sim 120 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 表面自由能 $(\tau) \geq 110 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; 白炭黑的 BET 比

表面积 $\geq 130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径 $\leq 200 \mu\text{m}$, 极性相互作用因子(以苯为极性基团) ≤ 1.45 。如配方为 SBR1500 100、氧化炭黑[其 BET 比表面积、24M4DBP 吸收值和 τ 值分别为 $142 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $96 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 和 $141.7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$]

40、Si69 1、白炭黑(粒径、BET 比表面积和极性相互作用因子分别为 $200 \mu\text{m}$, $170 \sim 220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.31) 1、硫黄 1.75 的硫化胶, 其皮克磨耗量为 0.027 3, 60°C 时的损耗因子为 0.132, 且拉伸强度较高。

1.4 轻质模制品

日本日东 Kako 公司^[16]发明一种含有 100 份 NR 和/或 SR、10~100 份沥青填料(直径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的粒子的质量分数和密度分别为 ≥ 0.40 和 $1.1 \sim 1.3 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)和 5~60 份粉状硫化橡胶(细度和真密度分别为 20~60 目和 $1.1 \sim 1.3 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)的胶料。如配方为 NR 80、SBR1500 20、炭黑

40、重质碳酸钙 150、Mineral Black 925A(沥青填料, 直径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的粒子的质量分数和密度分别为 0.53 和 $1.22 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 45、废轮胎胶粉(粒度和密度分别为 40~50 目和 $1.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

45、其它助剂 19 的胶料, 在 $160^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 下硫化, 其压缩永久变形($70^\circ\text{C} \times 22 \text{ h}$)为 23%, 且制品的表面光滑。

1.5 用改性高芳烃油作填充油

日本普利司通公司^[17]发明一种玻璃化温度(T_g)为 $-45 \sim -20^\circ\text{C}$ 、芳烃质量分数为 0.55~0.90、多环芳香系化合物质量分数 < 0.03 的高芳烃油, 采用这种高芳油(用量为 27.3 份)填充重均相对分子质量为 240 000 的 ESR(用量为 100 份), 制得的胶料易于干燥且加工性能良好。如采用配方为 SBR1500 100、高芳油(T_g 、芳烃质量分数和多环芳香系化合物质量分数分别为 -42.53°C 、0.557 0 和 0.023 6) 20 的硫化胶, 可制成损耗因子为 0.316 4、机械强度高且填充油不易渗出的橡胶制品。

1.6 光亮度和减震性能均良好的胶料

日本合成橡胶公司^[18]发明一种含有 100 份橡胶和 1~100 份高度交联的聚合物[其重均粒径(D_w)为 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$, $D_w/\text{数均粒径}(D_n) \leq 1.5$, 交联单体的质量分数 ≥ 0.03]的可硫化胶料。该胶

料的光亮度和减震性能良好。如配方为 JSR 1500 100、二乙烯基苯-甲基丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物(其 D_w 和 D_w/D_n 分别为 $0.72 \mu\text{m}$ 和 1.20) 25 的硫化胶, 其物理性能为: 密度 $1.1 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 拉伸强度 24 MPa; 扯断伸长率 630%; 损耗因子 0.21(25°C)和 0.25(80°C)。

1.7 海绵胶

日本三井石化工业公司^[19]发明一种硫化海绵胶的方法。将含硫化剂和发泡剂的胶料在低于发泡剂分解温度的温度下成型, 可制得泡孔均匀而细小的海绵胶, 其中硫化与发泡同时进行, 较理想的蒸汽压力为 $0.015 \sim 0.120 \text{ MPa}$ 。如采用 0.040 MPa 的蒸汽将含发泡剂和硫化剂的 RSS 1(NR)/SBR1500 并用胶(并用比为 30/70)在 140°C 下热处理 30 min, 可制得没有针孔、泡孔均匀且最大表面粗糙度为 $17 \mu\text{m}$ 的海绵胶; 在 180°C 下热空气硫化 10 min, 只能获得有数个针孔、泡孔不均匀且最大表面粗糙度为 $54 \mu\text{m}$ 的海绵胶。

2 SBR1502

2.1 轮胎

2.1.1 胎圈包布

美国固特异轮胎与橡胶公司^[20]发明一种有胎圈包布的充气轮胎, 这种轮胎至少在胎圈和轮辋之间部位有包布。胎圈包布所用的胶料中含有熔点为 $35 \sim 65^\circ\text{C}$ 的反式 1,4-聚丁二烯(TPBR)和高顺式 1,4-聚丁二烯橡胶(CPBDR)。该胶料具有良好的耐磨性、耐久性和强度。典型胎圈包布胶以 Budene 1207(CPBDR), NR, PLF 1502(ESBR)和 TPBR(其反式 1,4-结构、顺式 1,4-结构及乙烯基的质量分数分别为 0.85, 0.02 和 0.13)为复合基料。

2.1.2 胎面胶

日本横滨橡胶公司^[21]发明一种由石脑油 C_5 馏分和苯乙烯或乙烯基甲苯的共聚物组成的改性剂, 该改性剂在不损害轮胎滚动阻力的前提下, 可提高轮胎在湿路面上的抓着性。如配方为 SBR1502 100、 C_5 石脑油馏分/ α -甲基苯乙烯共聚物 15 的胶料。

日本瑞翁公司^[22]发明一种含有 100 份二烯

类橡胶、10~150 份白炭黑和 0.5~50 份(以 100 份白炭黑为计量基准)侧链或链端含有极性基团的硅烷化合物的胶料,该胶料具有优异的抗冲击性能、拉伸强度、耐磨性和加工工艺性,可作为轮胎的胎面胶,如配方为 Nipol 1502 70、NR(SM-RCV) 30、白炭黑(Ultrasil VN3G) 60、硅烷化合物(FZ 3704) 3、橡胶化学品 变量的硫化胶。

日本横滨橡胶公司^[23]发明一种含有 100 份二烯类橡胶、40~100 份炭黑、小于 10 份 $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_n\text{A}$ [其中 A 为含有烷基和羟基或卤(取)代多苯基的 C_{1-6} 线形或支链型脂肪系多价烃基、或含有 1,5-或 2,6-亚萘基的 C_{1-6} 线形或支链型脂肪系多价烃基, $n=2\sim6$] 和小于 3 份 Q_mB [Q 为 N-马来酰亚胺, B 为羟基、卤或苯基取代 C_{1-18} 线性或支链型脂肪系多价烃基, $m=2\sim6$] 的硫化胶,该硫化胶可改善胎面胶的耐磨性。如配方为 Nipol 1502 100、Seast KH 50、氧化锌 3、硬脂酸 2、Santoflex 13 2、芳香油 8、XU 292B 0.3、Nocceler NS 1.4、硫黄 1.8 的硫化胶(硫化条件为 $160\text{ }^\circ\text{C}\times 20\text{ min}$),其物理性能为: JIS K 6301 硬度 65 度; $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的回弹值 58%; 抗湿滑性 88; Lambourn 磨损指数 110。

日本横滨橡胶公司^[24]发明一种含有 100 份橡胶(NR、二烯类 SR 或它们的混合物)、20~200 份炭黑(其氮吸附比表面积 $\geq 60\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和 1~10 份 $\text{R}_1\text{CC}(\text{O})\text{N}:\text{NC}(\text{O})\text{OR}_2$ (R_1 和 R_2 为 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷基取代苯基)的胎面胶,该胎面胶具有抓着性能良好且滚动阻力小的特点。如配方为 SBR1502 100、炭黑 50、氧化锌 3、硬脂酸 1、抗氧剂 1、芳烃油 3、促进剂 1、硫黄 1.75、重氮化合物(HG3806) 3 的硫化胶,其 $-10, 0$ 和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的损耗因子分别为 0.476, 0.324 和 0.173, 且具有抓着性良好和滚动阻力小的特点。

日本横滨橡胶公司^[25]发明一种含有 100 份二烯类橡胶、0.1~10 份多官能巯基化合物[通式为 $(\text{HSR}_1\text{O})_m\text{R}_2(\text{OR}_3\text{SH})_n$, 其中 $\text{R}_1\sim\text{R}_3$ 为 C_{1-10} 亚烷基, R_1 和 R_3 中含有 CO 和/或 OH, R_2 中含有 O], 0.1~10 份硫黄和 0.05~5 份促进剂的硫化胶,该硫化胶可作为胎面胶改善其耐热老化性。如将含 2 份乙二醇双(硫代丙酸)酯和其它助剂

(如 50 份炭黑等)的 Nipol 1502 与 0.5 份 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、2 份硫黄混合均匀, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下混炼 4 min 并在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下平板硫化机硫化 20 min, 可制得拉伸强度为 23.14 MPa, $100\text{ }^\circ\text{C}\times 48\text{ h}$ 热老化后的拉伸强度为 21.08 MPa 的硫化胶。

2.1.3 胎体胶

日本横滨橡胶公司^[26]发明一种含有 5~30 份改性丁二烯聚合物和 95~70 份其它二烯类橡胶的胎体胶,其中改性丁二烯聚合物的制备方法为:用一种或多种活泼端基为 N-取代(硫代)胺基酮类或(硫代)胺基醛类的化合物或分子中含有 C($\cdot\text{M}$)N 基团(M 为氧或硫)的物质处理反式-1,4 结构质量分数为 0.70~0.95 的聚丁二烯橡胶。如配方为 NR 65、Nipol 1502 25、经 N-甲基- ϵ -己内酰胺处理的聚丁二烯橡胶(反式-1,4 结构质量分数为 0.776) 10、助剂(氧化锌、硬脂酸和硫黄等) 变量的混炼胶,该混炼胶的门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^\circ\text{C}]$ 为 61, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的损耗因子为 0.13。

日本横滨橡胶公司^[27]采用含二烯类橡胶和母炼胶的胶料制备稳定性和高速耐久性均优异的充气轮胎,其中母炼胶中含有 0.5~15 份聚酰胺短纤维(其平均直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、平均长度为 $100\sim 2\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$) 和 0.5~15 份聚烯烃。如配方为 RSS 4 55、Nipol 1502 25、Nipol 1220 15、硫黄 3.5、锦纶-6/PP/NR 母炼胶(相对用量比例为 1:1:1) 15 的胶料,可作为轮胎的胎体胶,制得轮胎的高速耐久性和拐弯能力比配方中 RSS 4 用量为 60 份、不含母炼胶且其它原材料品种和用量相同的胶料制得的轮胎提高 10% 和 11%。

日本郡是公司和横滨橡胶公司^[28]发明一种适合轮胎使用的不透气的多层膜-橡胶层合物。该层合物中采用(氢化)二烯类橡胶、单烯类橡胶、卤化橡胶和/或热塑性弹性体作为橡胶层比较理想;多层膜由交链状橡胶类粘合剂层和阻气层组成,粘合剂层为含有热交联剂的聚烯烃,阻气层由聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺合金和/或聚酯合金组成。多层膜的制法为:借助粘合剂将粘合剂片复合到阻气层的 1 或 2 个表面上。层合物的制法为:将橡胶层热粘合到多层膜的 1 或 2 个表面上。这种层合物具有优异的粘合性、耐热性、耐久

性和强度,可作为轻型充气轮胎的气密层使用。如先将锦纶-66膜夹于含3份过氧化二异丙苯的乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐三元共聚物膜中间,然后将制得的层合物放在配方为NR 80、SBR1502 20、炭黑 50、硬脂酸 2、氧化锌 3、硫黄 3、促进剂NS 1、芳烃油 2的胎体上,180℃下硫化10 min,可制得每月空气泄漏量为1.9%且耐久性良好的轮胎。

2.1.4 实心轮胎

日本横滨橡胶公司^[29]发明一种含有100份NR、IR或/和SBR及1~15份短纤维(其直径 $\leq 1\mu\text{m}$ 、长度为100~2000 μm)的高模量胶料,该胶料适于制造实心轮胎。如采用配方为NR(RSS5) 80、Nipol 1502 20、炭黑 85、芳烃油 10、氧化锌 3.5、硬脂酸 3、促进剂(Nocceler CZ-G) 1.2、硫黄 2.2、锦纶-6纤维(长度为120 μm)/NR/PE母炼胶(相对用量比例为1:1:1) 2的胶料,制得的实心轮胎胶料物理性能为:100%定伸应力 10.0 MPa;拉伸强度 19.8 MPa;硬度 77度;回弹值 55%;压缩永久变形 6.5%,且耐磨性良好。

2.1.5 其它

日本横滨橡胶公司^[30]发明一种由SBR和炭黑组成的可改善轮胎耐磨性的胶料。该胶料在40℃下的损耗因子 ≥ 0.35 ,且满足下式:

$$(V_{\text{CP}} + V_{\text{CB}})/T_{2\text{M}} \geq 2.9 \times 10^{-3}$$

最为理想,式中, V_{CP} 为与炭黑结合的聚合物的体积分数, V_{CB} 为炭黑的体积分数, $T_{2\text{M}}$ 为炭黑周围聚合物的种间粘附结构的松弛时间。如配方为Nipol 1502 100、高耐磨炭黑 60、芳烃油 20、氧化锌 3、硬脂酸 2、Antigene 6C 3、Sunnoc 1、硫黄 1.25、Nocceler CZ 2的硫化胶,其损耗因子为0.36, $(V_{\text{CP}} + V_{\text{CB}})/T_{2\text{M}}$ 为 2.92×10^{-3} ,且具有良好的耐磨性。

日本横滨橡胶公司^[31]发明一种含有一种或多种二烯类橡胶和增强炭黑[其氮吸附比表面积为25~250 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,DBP吸收值为70~180 $\text{mL} \cdot (100\text{g})^{-1}$,表面上含有0.1%~20%的白炭黑]的胶料,由该胶料可制得耐磨性良好、电阻率较小的轮胎。如在硫酸和氢氧化钠存在、pH值为5~10的条件下,经硅酸钠处理高耐磨炭黑N339

淤浆,可制得表面涂有白炭黑的改性炭黑;采用配方为Nipol 1502 100、Si69 2、氧化锌 3、硬脂酸 2、Santoflex 13 2、蜡 1、硫黄 1.8、Santocure NS 0.8、改性炭黑 40的混炼胶,于160℃下经平板硫化机硫化,可制得耐磨性良好、电阻率较小的轮胎胶料。

日本横滨橡胶公司^[32]发明一种由100份二烯类橡胶胶乳和10~250份(以固体物质计)增强炭黑淤浆(表面经非晶态白炭黑处理)组成的混合物,该混合物经共凝聚,制得的胶料可提高轮胎的性能。如将硅酸钠溶液加入到炭黑(Seast KH)中并在pH值为10和90℃条件下反应。将处理后的炭黑打成浆,与JSR 1502胶浆混合均匀,并用氢氧化钠溶液共凝聚。配方为JSR 1502 100、共凝聚混合物 50、Si69 3、氧化锌 3、硬脂酸 2、Santoflex 13 2、硫黄 2、Santocure NS 1的硫化胶(硫化温度为160℃),可作为轮胎的胎面胶。

2.2 粘合剂

2.2.1 PVC胶带用粘合剂

日本积水化学工业公司^[33]发明一种含有100份橡胶和5~30份吸油物质的粘合剂。用该粘合剂制得的胶粘带收卷后粘合剂不会从胶卷端部渗出。如将配方为NR 50、Nipol 1502 50、AP-125(聚合物增粘剂) 80、抗氧剂 2、炭黑 15的混合胶制得粘合剂,将其涂布到处理过的PVC薄膜上并收卷,可以制得防侧粘性能良好的胶带。

2.2.2 压敏粘合剂(PSA)

日本日绊公司^[34]发明一种由100份弹性体(由40~95份NR和5~60份SBR组成)、20~40份热活性酚醛树脂、5~100份含官能团的液态橡胶和可与液态橡胶中的官能团发生反应的交联剂组成的PSA,这种PSA在室温和高温下粘合性能均良好,适合涂布在日本纸背材上制成遮蔽带。如将由木浆、Vinylon及聚乙烯醇组成的厚度为55 μm 的纸质背材浸入甲基丙烯酸甲酯接枝NR/甲苯溶液中,先用丙烯腈/甲基丙烯酸-2-羟基乙基酯/丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物和非硅油隔离剂涂布背材的背部,然后将配方为NR 80、Nipol

1502 20、氧化锌 5、酚醛树脂(Tackirol 250-III) 25、Kuraprene LIR 410/聚丁烯(HV 300) 20、Arkon P 100 30、2-(2-羟基-4-*n*-辛基氧苯基)苯并三唑 10、Coronate L 0.5 的混合物的己烷-甲苯溶液涂布到背材的另一面,在 100 °C 下干燥,制得胶带的厚度为 35 μm , 40 °C 时持粘性为 4 d, 粘合强度为 0.179 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ (23 °C) 和 0.146 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ (80 °C)、在 80 °C 下加热 3 min 并冷却到 5 °C 后胶带的粘合强度为 0.271 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 滚球快粘力(以钢球号作为单位,数值越大,表示快粘力越大)为 15 (5 °C)。将胶带贴到涂过丙烯酸-三聚氰胺的钢板上, 80 °C 下加热 30 min 并冷却到 5 °C 后剥离, 粘合面内聚破坏。

日本日绊公司^[35]还发明一种由 100 份弹性体(由 40~95 份 NR 和 5~60 份 SBR 组成)、硫黄、5~100 份含官能团的液态橡胶和可与液态橡胶中的官能团发生反应的交联剂组成的 PSA, 这种 PSA 在室温和高温下粘接性能均良好, 适合涂布在日本纸背材上制成遮蔽带。如先将背材的背部涂布(方法同文献[34]), 然后将配方为 NR 80、Nipol 1502 20、氧化锌 10、Kuraprene LIR 410 20、聚丁烯(HV 300) 40、Arkon P 100 40、2-(2-羟基-4-*n*-辛基氧苯基)苯并三唑 2、丁基黄原酸锌 5、2-巯基苯并咪唑 2、二硫化四丁基秋兰姆 1、二甲基苄基胺 0.5 的混合物的己烷-甲苯溶液涂布到背材的另一面, 100 °C 下干燥, 制得胶带的厚度为 35 μm , 40 °C 时持粘性为 4 d, 粘合强度为 0.188 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ (23 °C) 和 0.133 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ (80 °C), 80 °C 下加热 3 min 并冷却到 5 °C 后胶带的粘合强度为 0.271 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 滚球快粘力为 15。将胶带贴到涂过丙烯酸-三聚氰胺的钢板上, 80 °C 下加热 30 min 并冷却到 5 °C 后剥离, 粘合面内聚破坏。

日东电气公司^[36]将由 20~80 份 NR 和/或 IR 及 20~80 份 SBR 组成的混合物与苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物掺合, 制得一种适用于胶带的 PSA。如配方为 SMR 50, Nipol 1502 50, Kraton 1107 10, Kraton C100 80 的混合物涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜, 制得的胶带对粗糙表面的粘合强度为 0.16 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, 且储存稳定性良好。

2.3 减震材料

日本板东化学工业公司^[37]发明一种由硫化橡胶(作为基底材料)和室温硫化硅橡胶防粘层组成、厚度为 20~100 μm 的减震材料。如将硅橡胶(SE5006)喷涂到厚度为 50 μm 的 SBR1502 片材表面并熟化, 制得的减震片在 (20 ± 5) °C 下不易粘连到金属表面上(防粘性大于 7 d)。

2.4 层合物

日本横滨橡胶公司^[38]发明一种由含氢化丁腈橡胶(HNBR)和有机过氧化物的胶料层、粘合剂层及可采用硫黄硫化的二烯类橡胶胶料层{含有共轭二烯烃-芳香系乙烯基化合物共聚物、NR、IR 和 BR 中的一种或多种橡胶、NBR、芳香系石油树脂[平均相对分子质量、软化点和碘值分别为 300~1500, 50~160 °C 和 $\geq 5\text{ g}\cdot(100\text{ g})^{-1}$] 和/或古马隆树脂}组成的层合物。该层合物具有拉伸强度和耐磨性良好的特点, 适合胶带和汽车零件使用。如按表 1 所示配方制成混炼胶, 然后层合并在 160 °C 下用平板硫化机硫化, 可制得层间粘合强度为 6.23 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 的层合物。

2.5 片材

日本电气化学工业公司^[39]发明一种含有导电热塑性树脂复合物皮层且表面比电阻为 $10^2\sim 10^{10}\Omega$ 、光泽度 $\leq 30\%$ 、适合电子元件包装使用的片材, 用这种片材可制得在集成电路检验过程中不易出错的容器。如将配方为 Noryl 731J(作支撑材料) 100、粒状乙炔黑 26、SBR1502 10、过氧化物 0.2 的混合物均匀挤出, 将挤出片材模塑制得表面比电阻为 $2.1\times 10^4\Omega$ 、光泽度为 4% 的盘子。

2.6 其它

2.6.1 配方中引入乙烯化不饱和羧酸金属盐的胶料

日本瑞翁公司^[40]发明一种含乙烯化不饱和羧酸金属盐的胶料。典型胶料配方为: 不饱和橡胶 100; 交联混合物(由 100 份乙烯化不饱和羧酸金属盐、0.01~10 份有机过氧化物和 70~300 份惰性流体的混合物经热处理制得) 5~100; 硫化剂(以硫黄或有机过氧化物为基础) 0.2~10。如在 Perbutyl P 存在下, 在偏苯三酸三辛酯中于 170 °C 下加热甲基丙烯酸锌制成混合物, 然后将

含 20 份甲基丙烯酸锌的这种混合物与 100 份 SBR 1502、0.5 份硫黄和促进剂混合并硫化制得硫化胶,其物理性能为:JIS A 型硬度 39 度;拉伸强度 14 MPa;扯断伸长率 390%;100%定伸应力 2 MPa。

表 1 各胶料层配方

份

组 分	A	B	C
HNBR(ZNC 2295)	100	0	0
NR(SMR 20)	0	70	0
ESBR(Nipol 1502)	0	30	75
NBR(Nipol DN 401)	0	0	25
氧化锌	5	3	5
硬脂酸	0.5	2	1
Perkadox 14/40	5	0	0
快压出炉黑(HTC 100)	0	50	0
高耐磨炉黑(Seast N)	0	0	50
Nocceler CZ-G	0	1	1
芳烃油	0	2	0
石油树脂(FR 120)	0	0	8
硫黄	0	3	2

注: A 为 HNBR 和有机过氧化物的胶料层; B 为可硫黄硫化的二烯类橡胶胶料层; C 为粘合胶片。

2.6.2 用表面处理过的炭黑作补强剂

日本横滨橡胶公司^[41]发明一种适合橡胶补强使用、高温下损耗因子小而低温下损耗因子大的改性炭黑。改性方法为:先用硅酸金属盐和酸处理分散于水中的炭黑,以使非晶态白炭黑粘附到炭黑表面上,然后使反应混合物在 pH 值 ≤ 7 的条件下陈化。采用该种改性炭黑作为补强剂,可制得耐磨性良好且电阻较小的胶料。如在 pH 值为 7 的条件下先将硫酸质量分数为 0.01 的水溶液和含 133.2 g 硅酸钠的水溶液滴加到含 88 g Seast KH 和甲醇(分散剂)的水性淤浆中,然后在 pH 值为 3 和温度为 90 °C 的条件下陈化 30 min,过滤,洗涤并干燥,可获得表面含有的白炭黑的质量分数为 0.49 的改性炭黑。将配方为 SBR1502 100、改性炭黑 50、氧化锌 3、硬脂酸 2、Santoflex 13 2、硫黄 2、Santocure NS 1 的混合物混合均匀并硫化,制得硫化胶的物理性能为:拉伸强度 24.4 MPa; Lambourn 磨耗指数(滑动比和负荷分别为 25%和 5 kg) 99%;损耗因子 0.299 (0 °C) 和 0.166 (60 °C);体积电阻率 92 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.6.3 降低苯乙烯系树脂的光泽度

日本瑞翁化成公司等^[42]发明一种由 100 份混合物[由 70~95 份丙烯腈-苯乙烯共聚物和 5~30 份橡胶(其中不饱和腈-共轭二烯烃共聚物质量分数为 0.10)组成]、3~40 份乙炔化不饱和羧酸金属盐(以混合物的橡胶组分为计量基准)和有机过氧化物组成的复合物,该复合物为哑光表面,且具有外观及机械强度良好的特点。如将配方为 Cevian NF012(丙烯腈-苯乙烯共聚物) 50、Dia-pet 3001 150、Nipol 1042 (NBR) 20、Nipol 1502 (ESBR) 30、二甲基丙烯酸锌 7.4、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯 0.5 的混合物挤出造粒,制得复合物中橡胶粒子的凝胶质量分数和平均直径分别为 0.97 和 2.0 μm 。该复合物注射成型后光泽度较小且不会出现熔合纹。

2.6.4 用部分疏水的沉淀硅酸作填料

日本氧化硅工业公司^[43]发明一种表面用有机硅化合物处理的沉淀硅酸,其 BET 比表面积为 100~200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、二正丁胺吸收值为 100~180 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。如采用硫酸处理硅酸钠水溶液并粉碎,然后与 3.5%的六甲基二硅氮烷混合 10 min,制得部分疏水沉淀硅酸,其 BET 比表面积为 189 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、二正丁胺吸收值为 161 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均粒径为 0.19 μm 。将该种沉淀硅酸与 SBR1502 压模,可制得拉伸强度为 2 820 Pa 的试样。

3 SBR1712

3.1 轮胎

3.1.1 胎面胶

3.1.1.1 耗油量低、抗湿滑性能良好且耐磨性能优异的胎面胶

日本普利司通公司^[44]发明一种含有 10~100 份表面涂有白炭黑的炭黑胶料,炭黑的处理方法为:先用溶胶工艺将白炭黑涂覆于炭黑表面,然后用低温等离子工艺处理制得。该胶料特别适用于胎面胶,适合耗油量低、抗湿滑性能良好且耐磨性优异的轮胎。如采用配方为白炭黑/炭黑复合物[采用四乙氧基硅烷制备的白炭黑涂覆炭黑(N234)] 60、JSR 1712(高芳烃油质量分数为 0.375) 96.25、Si69 3、硬脂酸 2、抗氧剂 1、

氧化锌 3、二苯胍 0.5、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 1.0、硫黄 1.5 的胶料制造的轮胎, 50 °C 时的损耗因子较小, 在湿水泥路面上抗湿滑性良好, 耐磨性优异。

3.1.1.2 安全耐磨胎面胶

日本东海碳素公司^[45]发明一种采用 50 ~ 180 份炭黑作为二烯类橡胶的填充剂且安全性和耐磨性良好的充气轮胎胎面胶。其所用炭黑的 CTAB 吸附比表面积为 140 ~ 180 m²·g⁻¹, 氮吸附比表面积与碘吸附比表面积之差为 -10 ~ 0 m²·g⁻¹, 24M 4 DBP 吸收值为 110 ~ 130 mL·(100 g)⁻¹, (DBP-24M4DBP) 吸收值为 20 ~ 40 mL·(100 g)⁻¹, ΔD_{st} (聚集体分布的半宽度) $\leq (0.5D_{st} + 23)$ (其中 D_{st} 为用盘式离心仪测得的 stokes 直径)。如含有 50 份炭黑的 JSR 1712 硫化胶的损耗因子和皮克磨耗指数分别为 0.318 和 126, 其所用炭黑的 CTAB 比表面积为 143 m²·g⁻¹, 碘吸附比表面积为 -8 m²·g⁻¹, 24M4DBP 吸收值为 127 mL·(100 g)⁻¹, (DBP-24M4DBP) 吸收值为 22 mL·(100 g)⁻¹, ΔD_{st} 为 55 nm, D_{st} 为 76 nm。

3.1.1.3 耐磨性和抓着性均良好的胎面胶

日本东海碳素公司^[46]发明一种由 100 份充油 SBR 和 40 ~ 150 份炭黑组成的胎面胶, 其所用炭黑的氮吸附比表面积 ≥ 150 m²·g⁻¹, DBP 吸收值 ≥ 110 mL·(100 g)⁻¹。如配方为 JSR 1712 137.5、炭黑(经氧化及热处理) 68.75、硬脂酸 1、氧化锌 3、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 1.38、硫黄 1.75 的混合物, 经 145 °C × 60 min 硫化的胶料物理性能为: JIS 硬度 65 度; 300% 定伸应力 9.8 MPa; 拉伸强度 25.1 MPa; 扯断伸长率 588%; 磨耗指数 114; 损耗因子 0.319; t_{90} 48 min, 其所用炭黑的氮吸收比表面积为 172 m²·g⁻¹, DBP 吸收值 ≥ 100 mL·g⁻¹。若配方中炭黑未经处理, 其胶料物理性能为: JIS 硬度 67 度; 300% 定伸应力 10.2 MPa; 拉伸强度 24.9 MPa; 扯断伸长率 502%; 耐磨指数 100; 损耗因子 0.285, t_{90} 22 min。

3.1.1.4 生热小、抗湿滑性和耐磨性均良好的胎面胶

日本普利司通公司^[47]发明一种由 100 份橡

胶和 10 ~ 120 份沉淀法白炭黑(经 180 ~ 1 000 °C 热处理)组成的胎面胶, 该胎面胶具有生热小、抗湿滑性和耐磨性良好的特点。典型配方为: SBR1712 70、NR 30、Nipsil AQ(经 300 °C 热处理) 80、硅烷偶联剂 8、氧化锌 3、硬脂酸 3、抗氧剂 1、硫化促进剂 1.5、硫黄 1.5。

3.1.1.5 耐磨性和回弹性优异的胎面胶

日本东海碳素公司^[48]发明一种含有 10 ~ 100 份炭黑(具有特定技术指标)的胎面胶, 该胎面胶耐磨性和回弹性优异。其所用炭黑的氮吸附比表面积为 75 ~ 100 m²·g⁻¹, DBP 吸收值为 105 ~ 120 mL·(100 g)⁻¹, $D_{st} \geq (0.62D_{ci} + 28.0)$ (其中 D_{ci} 为透过式电子显微镜测得的圆周转换平均直径)。如配方为 JSR 1712 137.5、炭黑[其氮吸附比表面积为 75 m²·g⁻¹, DBP 吸收值为 105 mL·(100 g)⁻¹, D_{st} 为 122 nm, D_{ci} 为 140 nm] 68.75、硬脂酸 1、氧化锌 3、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 1.38、硫黄 1.75 的硫化胶, 其物理性能为: 损耗因子 0.159; 硬度 67 度; 300% 定伸应力 13.8 MPa; 拉伸强度 25.7 MPa; 扯断伸长率 530%; 回弹值 46.8%, 且硫化胶的耐磨性良好。

3.1.2 其它

3.1.2.1 抗湿滑性良好的胎面胶

日本横滨橡胶公司^[49]发明一种由二烯类橡胶($T_g \leq -50$ °C)/二烯类橡胶(T_g 为 -35 ~ 0 °C)并用胶(并用比为 20 ~ 80/80 ~ 20)、芳烃油和炭黑组成的胶料, 由该胶料制得的轮胎在湿路面上的耐磨性和抗湿滑性良好。所用炭黑的氮吸附比表面积为 65 ~ 200 m²·g⁻¹, 24M4DBP 吸收值为 90 ~ 150 mL·(100 g)⁻¹。如配方为 Nipol 1712 (T_g 为 -51 °C) 50、NS 116 (T_g 为 -30 °C) 50、炭黑[牌号 Seast 6, 其氮吸附比表面积和 24M4DBP 吸收值分别为 110 m²·g⁻¹ 和 95 mL·(100 g)⁻¹] 60、芳烃填充油 37.5 的胶料, 硫化后可制得 0 °C 时的损耗因子为 0.590、Lambourn 磨耗指数为 118 的硫化胶。

3.1.2.2 耐磨抗湿滑轮胎胎面胶

日本普利司通公司^[50]发明一种由 100 份 NR 和/或二烯类 SR 和 30 ~ 100 份炭黑(其氮吸附比表面积为 120 ~ 170 m²·g⁻¹, DBP 吸收值为 60 ~ 100 cm³·g⁻¹ 和氮吸附比表面积与碘吸附比表面

积之比 ≥ 1.05)组成的适用于轮胎的炭黑填充胶料,该胶料具有良好的耐磨性和优异的抗湿滑性。如配方为 SBR 1712 137.5、炭黑(其氮吸附比表面积为 $157\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,碘吸附比表面积为 $131\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 DBP 吸收值为 $95\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 85、芳烃油 15、硬脂酸 1、N-苯基-N'-异丙基-对-亚苯基二胺 1、氧化锌 3、硫化促进剂 1、硫黄 1.5 的硫化胶,其耐磨性和抗湿滑性均良好。

3.1.2.3 低滚动阻力轮胎

德国拜耳公司^[51]发明一种硅烷,其通式为 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiZ}_1(\text{S}_x\text{Z}_2)_m(\text{S}_x\text{Z}_3\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3)_n$, 式中 $\text{R}_1\sim\text{R}_3$ 为烷基、烷氧基、芳基、芳氧基或烷基芳基, Z_1 和 Z_3 为(环)亚烷(烯)基, Z_2 为亚烷(烯)基, $m=1\sim 20$, $n=1\sim 6$, $x=1\sim 6$ 。该硅烷适用于要求具有良好滚动阻力的轮胎胶料。如先将 1.5 mol 硫化钠、4.5 mol 硫黄和 0.765 mol $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 在乙醇-甲苯混合溶剂中回流 1 h, 然后加入 1.142 mol $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$, 回流 1 h 并继续搅拌 10 h, 可获得 453 g $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{S}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (简称为物质 B, 以下相同)。由 100 份 SBR1712 和 6.5 份物质 B 组成的硫化胶, 其物理性能为: 300%定伸应力 7.5 MPa; 拉伸强度 18.1 MPa; 扯断伸长率 610%; 耐磨指数(DIN 53 516) 98; 60 °C 时的损耗因子 0.15。如果用 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3)_2\text{S}_4$ 代替物质 B, 则硫化胶的物理性能为: 300%定伸应力 4.9 MPa; 拉伸强度 14.4 MPa; 扯断伸长率 685%; 耐磨指数(DIN 53 516) 105; 60 °C 时的损耗因子 0.84。

3.1.2.4 低噪声轮胎

日本横滨橡胶公司^[52]发明一种低噪声充气轮胎。这种轮胎在胎冠的花纹中装配有厚度为 0.1~2 mm、泡孔所占的面积 $\geq 20\%$ 的隔音泡沫橡胶片。如采用配方为 Nipol 1712 100、Cellular D 7.5、Cellpaste K 5 7.0、硫黄 1.8 的胶料制备成孔隙面积占 51%的胶片, 放置在胎冠表面, 可制成噪声(ISO 362)低 1.1 dB(以不含 Nipol 1712 泡沫胶片的轮胎为基准)的轮胎。

3.2 复合片材(作结构材料使用)

日本阪东化学工业公司^[53]发明一种由(橡)胶片(含有遇水可膨胀的材料和 10~30 份短纤

维,且短纤维在片材的厚度方向上的取向比 $\geq 50\%$)和防水片材组成,适合结构材料使用的片状层合物,该层合物具有自修复和水屏蔽性能。层合物的制法是将防水片材层合到胶片的 1 个或 2 个表面上。如先按配方 JSR 1712 100、炭黑 36、Dixie 陶土 36、芳烃油 14.5、氧化锌 3.6、硬脂酸 0.7、KI Gel 36、硫化促进剂 0.9、硫黄 1.5 制成混合物,然后取 100 份该混合物与 20 份短纤维 Conex 混合均匀,模制成片材并硫化,用胶带将 EPDM 防水片材层合到此片材的两侧,可制得 Conex 的取向比为 64%且阻水性能良好的层合物。

3.3 提高 NR 的耐热分解性能

日本合成橡胶公司等^[54]通过先将防老剂加入到 NR 胶乳中,而后再与填充油和/或 SR 胶乳湿法混合,用酸凝聚并干燥,制得一种机械强度和耐热降解性能均良好的复合物。此外,将防老剂加入 NR 胶乳中,用酸凝聚并干燥,然后与一种或多种 SR、填充油和填料混合,同样也可制得机械强度和耐热降解性能均良好的复合物。如先将 30 份 NR 胶乳与配方为 SBR1712 50.9、辛基化二苯胺及其衍生物 3、芳烃油 25.1 的胶浆混合均匀,然后加入相对胶浆混合物的质量分数为 0.02 的甲酸,搅拌以使其凝聚,在 90 °C 下干燥 2 h,继而硫化,制得的硫化胶的抗热降解性能比采用干混方法制得的复合物更好。

4 SBR1778

美国 Flow 聚合物公司^[55]发明一种由淀粉和沥青等组成的复合物作为 ESBR 胶料的增粘剂。该增粘剂的粒子不会彼此粘连成团块,不污染模具,可使胶料获得良好的初始粘合性和长期粘合性。典型配方为:谷物淀粉 10;沥青 60;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 5;天然沥青 20;Escorrez 1102 5。该复合物粒子在 50 °C 和 1 723.69 Pa 条件下加热 5 d,不会自由流动。采用含 4 份复合物粒子和 100 份 NR(TSR 20)/SBR1778 的胶料作胎体胶,含 4 份复合物粒子和 100 份 NR(TSR 20)/Budene 1207 的胶料作胎侧胶,制得的胎坯的初始粘合力(以钢球号作为单位,数值越大,表示

粘合力越大。试验在室温、相对湿度为 65 % 的条件下进行) 为 11, 2 和 5 d 后粘合力分别为 17 和 13, 而用酚醛树脂类树脂 (SP1068) 作为增粘剂制得的胎体胶, 其胎坯的初始粘合力、2 和 5 d 后的粘合力分别为 8, 9 和 8。

5 结语

20 世纪 90 年代, SBR1502 技术进展最快, SBR1500 和 SBR1712 次之, SBR1778 最慢。这 4 个 ESRB 牌号的应用技术开发主要围绕着轮胎工业展开, SBR1712 应用于轮胎工业的专利篇数占 SBR1712 应用技术专利总数的 83 %, 而 SBR1500 占 68 %, SBR1502 占 54 %。ESBR 应用技术的—个显著特点是与 NR 等配合使用作为基料, 极少单独使用。相对而言, 我国橡胶加工应用技术开发滞后, 尤其是专利技术开发, 今后应加大这方面的开发力度。合成橡胶生产企业要与加工应用企业密切合作, 共同更多地发展我国橡胶工业的新技术。

参考文献:

- [1] Ikuta M, Ueda M. Pneumatic tires with excellent thermal stability and adhesion of carcasses to other tire parts [P]. JPN : JP 10 193 911, 1998-07-28.
- [2] Nosao G, Veno K. Pneumatic cushion tires for industrial vehicles and manufacture thereof [P]. JPN: JP 08 282 206, 1996.
- [3] Komatsu H. Pneumatic tires with steady antistatic ability [P]. JPN: JP 01 081 110, 1998.
- [4] Ajiro Y, Yamada T. Rubber compositions for tire tread with good resistance to biased abrasion loss [P]. JPN: JP 0 525 326, 1993-02-02.
- [5] Yamada T, Ajiro Y. Rubber compositions for tire treads with improved energy consumption [P]. JPN: JP 0 525 327, 1993-02-02.
- [6] Muraoka K, Nakada Y, Kikuchi N, *et al.* Rubber compositions for tire treads [P]. JPN: JP 06 240 052, 1994-08-30.
- [7] Kimura S, Yagawa K, Hashimoto T, *et al.* Tire tread rubber compositions with improved wet skid properties [P]. JPN : JP 07 149 950, 1995-06-13.
- [8] Kikawa H, Yamagishi H, Inagaka T, *et al.* Dimer acids and their esters as softeners and tire tread rubber compositions with improved grip property at low temperature [P]. JPN : JP 08 176 351, 1996-07-09.
- [9] Kono S. Soil-and water-repellent automobile tires [P]. JPN: JP 07 133 375, 1995-05-23.
- [10] Noguchi B, Hirata Y, Hatayama K. High-gripping rubber compositions [P]. JPN: JP 0 477 536, 1992-03-11.
- [11] Yamamoto K, Kawase M. Oil-resistant tires for pavement rollers [P]. JPN: JP 08 216 607, 1996-08-27.
- [12] Scholl T, Weidenhaupt H J, Eisele U. Rubber composition with reinforcing aditives which contain sulfur and silicon [P]. Germany: EP 670 347, 1995-09-06.
- [13] Oohashi M. Diene rubber compositions for tires. Japan [P]. JP 06 248 116, 1994.
- [14] Hanamori I, Nakahara H, Sakakawa E. Fibers for reinforcing rubber with improved dispersibility and adhesion to the matrix rubber [P]. JPN: JP 10 212 670, 1998-08-25.
- [15] Arai K. Rubber compositions with high abrasion resistance and low heat build-up [P]. JPN: JP 10 251 455, 1998-09-22.
- [16] Furuya G, Yamada H, Takita Y. Lightweight rubber compositions containing asphalt and micropowder vulcanized rubbers and lightweight rubber moldings [P]. JPN: JP 09 188 783, 1997-06-22.
- [17] Hashimoto T. Improved high-aromatic oils, their oil-extended rubbers and rubber compositions [P]. JPN: WO 35 462, 1997-10-02.
- [18] Kasai K, Hatsutori M. Vulcanizable rubber compositions with good lightness and vibration damping [P]. JPN : JP 03 177 444, 1991-08-01.
- [19] Okada K, Tojo T, Kikuchi Y. Vulcanization of rubber sponges [P]. JPN: JP 06 270 158, 1994-09-27.
- [20] Sandstrom P H, Maly N A. Tire with chafer composition [P]. USA: EP 863 027, 1998-09-09.
- [21] Amino N. Diene rubber compositions containing improvers derived from naphtha distillates and their use in tire treads [P]. JPN: JP 09 328 577, 1997-12-22.
- [22] Nakamura M, Takagishi Y. Diene rubber compositions especially useful for tire tread [P]. JPN: WO 29 364, 1996-09-26.
- [23] Awane T. Vulcanizable rubber compositions for tire treads with improved abrasion resistance [P]. JPN: JP 08 183 882, 1996-07-16.
- [24] Muraki T, Aibe S, Kawamo T. Rubber compositions for tire treads with good grip property and low rolling resistance [P]. JPN: JP 07 102 116, 1995-04-18.
- [25] Kawazoe M, Kawamo T. Vulcanizable diene rubber compositions containing multifunctional mercapto compounds for tire treads [P]. JPN: JP 09 111 042, 1997-04-28.
- [26] Ooo M, Ishida H, Kayama K, *et al.* Butadiene polymer rubber compositions for tire carcasses [P]. JPN: JP 06 279 619, 1994-10-04.
- [27] Aibe S, Nakakita K, Ochiai T. Pneumatic tires having control stability and high-speed durability [P]. JPN: JP 09 136 995, 1997-05-27.
- [28] Katsushiro S, Yamakawa K. Gas-impermeable multilayer film

- rubber laminates for tires[P]. JPN; JP 09 226 056, 1997-09-02
- [29] Kondo T, Ochiai T. Abrasion-and compressive set-reinforced rubber compositions for solid tires[P]. JPN; JP 093 244, 1997-01-07.
- [30] Mihashi K, Kaido H, Kawakami K. Rubber compositions with improved abrasion resistance for tires[P]. JPN; JP 0 940 808, 1997-02-10.
- [31] Kawamo T, Kawazoe M, Yatsuyanagi C, *et al* . Diene rubber compositions containing silica-coated carbon black for tires [P]. JPN; JP 09 118 780, 1997-05-06.
- [32] Kawamo T, Kawazoe M, Yatsuyanagi C, *et al* . Diene rubber compositions containing silica-coated carbon black for tires [P]. JPN; JP 09 118 781, 1997-05-06.
- [33] Hishida M. Adhesives for PVC adhesive tapes with side-stick prevention[P]. JPN; JP 04 178 481, 1992.
- [34] Kitazaki Y, Shirai H, Matsushita H. Pressure-sensitive adhesive compositions and their use in masking tapes[P]. JPN; JP 0 753 931, 1995-02-28.
- [35] Kitazaki Y, Shirai H, Matsushita H. Pressure-sensitive adhesive compositions and their use in masking tapes[P]. JPN; JP 0 753 932, 1995-02-28.
- [36] Shirai W, Takagi S. Pressure-sensitive adhesives and adhesive sheets[P]. JPN; JP 04 309 584, 1992-11-02.
- [37] Hara K, Yamaguchi K. Blocking-resistant vibration absorbers [P]. JPN; JP 08 312 721, 1996-11-26.
- [38] Kanenari D, Kawamo T. Laminates of hydrogenated nitrile rubbers and diene rubbers showing good breaking strength and wear resistance[P]. JPN; JP 09 143 306, 1997-06-03.
- [39] Miyagawa K, Shimizu M, Nabeta K. Composite thermoplastic resin sheets and containers therefrom for electronic device packaging[P]. JPN; JP 09 265 835, 1997-10-07.
- [40] Saito T, Nomura A. Crosslinked polymer compositions containing ethylenically unsaturated carboxylic acid metal salts and vulcanizable rubber compositions containing them [P]. JPN; JP 08 269 250, 1996.
- [41] Kawamo T, Kawazoe M, Yatsuyanagi C S. Manufacture of surface-treated carbon black for reinforcing rubbers with good wear resistance and low electric resistance [P]. JPN; JP 09 118 837, 1997-05-06.
- [42] Ogiwara M, Sakurai M, Fujino A. Thermoplastic resin compositions with matte surface and good appearance and mechanical strength[P]. JPN; JP 07 102 139, 1995-04-18.
- [43] Ishikawa N, Kurasumi T, Murakami T. Partially hydrophobic precipitated silici acid as fillers for rubbers [P]. JPN; JP 08 176 462, 1996-07-09.
- [44] Yagisawa K, Ihara T. Rubber compositions containing silica coated carbon black for tires[P]. JPN; JP 10 147 666, 1998-06-02.
- [45] Yoshii T. Rubber compositions for pneumatic tire treads with control stability and abrasion resistance [P]. JPN; JP 06 256 577, 1994-09-13.
- [46] Makino S. Tread rubber compositions for tires with abrasion resistance and grip[P]. JPN; JP 07 330 958, 1995-12-19.
- [47] Arai S, Yanagisawa K. Pneumatic tire treads [P]. JPN; JP 09 156 307, 1997-06-17.
- [48] Hamashima S. Rubber compositions for tire treads with excellent abrasion resistance and high resilience[P]. JPN; JP 08 169 983, 1996-07-02.
- [49] Amino N, Fujioaka S, Hashimoto T. Rubber compositions for tire treads for abrasion and wet-skid resistance [P]. JPN; JP 09 316 241, 1997-12-09.
- [50] Kusano T. Carbon black-filled rubber compositions for tires [P]. JPN; JP 08 231 765, 1996-09-10.
- [51] Scholl T. Rubber compositions containing oligomeric polysulfide-silanes[P]. Germany; EP 748 839, 1996-12-18.
- [52] Midorikawa S, Shinoda S, Kawakami K, Fujita S. Pneumatic tires with reduced noise[P]. JPN; JP 08 268 006, 1996-10-15.
- [53] Kishimoto, T. Self-repairable water-shielking laminated sheets [P]. JPN; JP 0 971 661, 1997-03-18.
- [54] Yamato H, Watanabe T, Fukumori N, *et al* . Manufacture of thermal degradation - resistant natural rubber compositions [P]. JPN; JP 0489 847, 1992-03-24.
- [55] Hoover J W, Fusco J V, Muck P S. Blocking-resistant nonphenolic tackifiers comprising starch and asphalt and vulcanizable rubber compounds containing them[P]. USA; WO 45 371, 1998-10-15.

收稿日期: 2002-04-27

热塑性弹性体车灯密封圈

中图分类号: TQ334 文献标识码: D

英国《欧洲橡胶杂志》2002 年 184 卷 1 期 5 页报道:

新款 Opel Astra 轿车车灯密封圈使用 AES 公司生产的热塑性弹性体 Santoprene 替代了传统

的 EPDM 硫化胶。AES 公司称, 所用 Santoprene 品种为 TPV M 100, 它具有良好的应力松弛和压缩永久变形性能, 在汽车预期寿命期间可保持良好的尺寸稳定性。该产品使用 TPV M 100 后材料费用降低, 而且模制公差极小, 无飞边。

(涂学忠摘译)