

生物凝固天然橡胶在子午线轮胎中的应用

张桂梅¹,董凌波²,姜士宽¹,刘 谦²,邹建云^{1*}

(1. 云南省热带作物科学研究所,云南 景洪 666100;2. 三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究生物凝固天然橡胶(NR-B)在子午线轮胎中的应用,并与马来西亚 20[#] 标准胶(SMR20)进行对比。结果表明:与 SMR20 相比,NR-B 的塑性初值和塑性保持率较高,纯胶配方硫化胶拉伸强度较大,定伸应力较小;采用 NR-B 的胎面胶、基部胶、胎肩垫胶和粘合胶拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度等关键性能均与采用 SMR20 的硫化胶相当,但采用 NR-B 的胶料普遍存在 M_L 偏高的现象。成品轮胎性能测试结果表明,采用 NR-B 的轮胎高速性能和耐久性能与采用 SMR20 的轮胎相当,耐磨性能差别不大。

关键词:天然橡胶;生物凝固;子午线轮胎

中图分类号:TQ332;TQ336.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2014)01-0030-05

中国目前已是全球轮胎最大消耗国,同时也是最大生产国和出口国,2015 年轮胎总需求量预计为 60 681 万~78 489 万条,其中子午线轮胎 51 716 万~67 982 万条,对天然橡胶(NR)需求量约为 490 万~600 万 t^[1]。我国子午线轮胎生产企业主要以进口 10[#] 和 20[#] 标准胶为原材料,这种 NR 以胶园凝胶加工而成,产品质量稳定,而国产 NR 主要采用加氨保存-加酸凝固的生产工艺,使有利于 NR 产品性能的非胶成分大大减少,产品强伸性能和门尼粘度低、一致性较差、硫化速度慢,不宜应用于对原材料要求较高的子午线轮胎的生产。

国外相关研究表明^[2-3],采用生物凝固与自然凝固生产的 NR 性能相似。为了提高国产 NR 的性能,国内学者在天然胶乳的生物凝固方面做了很多工作,主要集中在生物凝固的工艺研究^[4-7]及生物凝固 NR 与传统酸凝固 NR 的差异比较方面^[8-12]。本工作采用前期研究确定的工艺^[13]制备了总量 6 t 的生物凝固 NR,将其用于子午线轮胎的制备,并与马来西亚进口 20[#] 标准胶(SMR20)进行对比,以期为国产生物凝固 NR 在轮胎生产中的应用打下基础。

基金项目:云南省科技创新强省计划项目(2009AB001);国家科技支撑计划项目(2011BAD30B01)

作者简介:张桂梅(1981—),女,山东菏泽人,云南省热带作物科学研究所助理研究员,硕士,主要从事天然橡胶加工研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

无氨新鲜混合天然胶乳,云南省农垦总局景红分局勐捧国营农场产品;菌种,中国热带农业科学院农产品加工研究所提供;乳清,自制,鲜胶乳生物凝固所得;NR,三角轮胎股份有限公司提供。

1.2 试验配方

(1)胎面胶配方:NR 100,炭黑 N115 50,氧化锌 4,硬脂酸 2,硫黄/促进剂 2.5,其他 6。

(2)基部胶配方:NR 100,炭黑 N330/N660 45,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 4,硫黄/促进剂 3.8,其他 4。

(3)粘合胶 A 配方:NR 100,炭黑 N326 55,氧化锌/硬脂酸 8,粘合剂 4,硫黄/促进剂 6,其他 4。

粘合胶 B 配方:NR 100,炭黑 N326 60,氧化锌/硬脂酸 8,粘合剂 6,硫黄/促进剂 6.5,其他 5。

(4)胎肩垫胶配方:NR 100,炭黑 N330/N660 40,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 4,硫黄/促进剂 3.5,其他 3。

1.3 试样制备

将菌种、清水和糖蜜按一定比例混合均匀,静置培养 2 d。将无氨新鲜胶乳稀释至干胶质量分数

为 0.25 左右,加入质量分数为 0.1 的生物凝固液,搅拌均匀,静置凝固。鲜胶乳凝固后按标准胶生产工艺进行加工,制得生物凝固 NR(NR-B)试样。

1.4 性能测试

生胶理化性质、胶料硫化特性、硫化胶物理性能等均按照相应国家标准进行测试。

分别采用 NR-B 和 SMR20 试制规格为11.00 R20 16PR 和 12R22.5 16PR 的试验轮胎,委托三角轮胎股份有限公司按照相应国家或企业标准进行成品轮胎高速性能和耐久性机床试验,委托“湖北地区全国轮胎里程试验组”进行成品轮胎里程试验。

2 结果与讨论

2.1 NR-B 与 SMR20 性能对比

NR-B 和 SMR20 生胶理化性质及相应硫化胶物理性能分别如表 1 和 2 所示。

表 1 NR-B 和 SMR20 生胶理化性质		
项 目	NR-B	SMR20
杂质质量分数×10 ²	0.02	0.02
灰分质量分数×10 ²	0.3	0.5
氮质量分数×10 ²	0.4	0.3
挥发物质量分数×10 ²	0.5	0.4
塑性初值(<i>P</i> ₀)	42	37
塑性保持率(PRI)	76	65
丙酮溶物质量分数×10 ²	2.00	1.55

表 2 NR-B 和 SMR20 硫化胶物理性能						
项 目	NR-B			SMR20		
硫化时间(140℃)/min	30	40	60	30	40	60
300%定伸应力/MPa	1.7	1.7	1.7	2.0	2.0	1.8
500%定伸应力/MPa	4.1	4.2	3.9	6.3	5.9	4.2
拉伸强度/MPa	24.0	22.7	21.4	22.4	22.0	21.6
拉断伸长率/%	780	770	770	670	680	730

注:采用 ACS I 配方:NR 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂 M 0.5。

从表 1 可以看出,与 SMR20 相比,NR-B 的杂质、氮和挥发物含量均差别不大,灰分含量较低,丙酮溶物含量较高,PRI 高出 11 个单位值,表明 NR-B 抗氧化性能优于 SMR20。此外,NR-B 的 *P*₀ 显著高于 SMR20,表明前者强度较高,原因可能是凝胶含量较高^[10]。

从表 2 可以看出,NR-B 硫化胶的拉伸强度

和拉断伸长率比 SMR20 硫化胶大,300% 和 500%定伸应力则相对较低。

2.2 在子午线轮胎中的应用

2.2.1 胎面胶

采用 NR-B 和 SMR20 的胎面胶硫化特性和物理性能如表 3 所示。

表 3 胎面胶硫化特性和物理性能						
项 目		NR-B			SMR20	
硫化仪数据(150 ℃)						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		16.1			15.4	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		55.5			54.2	
t_{10}/min		5.6			6.5	
t_{50}/min		8.7			9.5	
t_{90}/min		13.8			14.6	
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	64	65	65	64	64	64
100%定伸应力/MPa	2.1	2.4	2.2	2.0	2.3	2.3
300%定伸应力/MPa	10.6	12.1	11.8	9.6	11.4	11.3
拉伸强度/MPa	24.8	25.0	23.7	24.5	24.7	23.8
拉断伸长率/%	549	537	531	583	548	539
拉断永久变形/%	20	16	18	20	18	18
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	96			94		
23 ℃ 回弹值/%	44			45		
阿克隆磨耗量/cm ³	0.176			0.159		
DIN 磨耗指数	159			151		
100 ℃×48 h 老化后						
100%定伸应力/MPa	3.9			3.5		
300%定伸应力/MPa	16.4			15.1		
拉伸强度/MPa	20.0			21.3		
拉断伸长率/%	364			414		

从表 3 可以看出,与采用 SMR20 的胎面胶相比,采用 NR-B 的胎面胶 *M*_L 较高,*t*₁₀ 和 *t*₉₀ 较短,这与 NR-B 的特性基本一致。采用 NR-B 的胎面硫化胶拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度与采用 SMR20 的胎面硫化胶相当,但老化后性能稍差,DIN 磨耗性能较优。

2.2.2 基部胶

采用 NR-B 和 SMR20 的基部胶硫化特性和物理性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出,采用 NR-B 的基部胶的 *M*_L,*t*₁₀ 和 *t*₉₀ 与采用 SMR20 的基部胶基本相当,后者 *M*_H 较大。采用 NR-B 的硫化基部胶的 300%定伸应力和拉断永久变形较小,其余物理性能及老化性能与采用 SMR20 的硫化基部胶基本相当。

表 4 基部胶硫化特性和物理性能

项	目	NR-B			SMR20		
硫化仪数据(150 ℃)							
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		8.8			8.3		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		51.7			53.5		
t_{10}/min		4.1			4.1		
t_{50}/min		5.5			5.3		
t_{90}/min		7.2			7.5		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	
邵尔 A 型硬度/度	59	59	57	59	59	58	
100%定伸应力/MPa	3.0	2.8	2.9	3.4	3.7	2.8	
300%定伸应力/MPa	16.5	15.6	16.2	18.1	19.1	15.4	
拉伸强度/MPa	23.1	24.2	21.3	25.5	22.5	22.6	
拉断伸长率/%	407	432	367	409	346	393	
拉断永久变形/%	16	12	8	20	12	12	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		44			47		
回弹值/%							
23 ℃		70			72		
100 ℃		82			80		
100 ℃×48 h 老化后							
100%定伸应力/MPa		3.9			4.1		
300%定伸应力/MPa		19.1			19.2		
拉伸强度/MPa		20.5			20.7		
拉断伸长率/%		312			317		

2.2.3 胎肩垫胶

采用 NR-B 和 SMR20 的胎肩垫胶硫化特性和物理性能如表 5 所示。

从表 5 可以看出,与采用 SMR20 的胎肩垫胶相比,采用 NR-B 的胎肩垫胶 M_L 较高,表明其加工性能稍差; t_{10} 和 t_{90} 以及硫化胶拉伸强度、拉

表 5 胎肩垫胶硫化特性和物理性能

项	目	NR-B			SMR20		
硫化仪数据(150 ℃)							
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		10.6			8.9		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		46.6			46.2		
t_{10}/min		4.7			4.7		
t_{50}/min		6.7			6.4		
t_{90}/min		9.5			9.1		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	
邵尔 A 型硬度/度	53	53	51	53	53	50	
100%定伸应力/MPa	2.0	2.1	1.8	1.9	1.8	1.8	
300%定伸应力/MPa	11.2	11.5	9.8	10.5	10.0	10.1	
拉伸强度/MPa	26.6	26.2	23.3	23.8	25.4	23.4	
拉断伸长率/%	494	514	512	501	530	501	
拉断永久变形/%	22	22	18	22	22	18	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		44			50		
回弹值/%							
23 ℃		71			72		
100 ℃		80			80		
100 ℃×48 h 老化后							
300%定伸应力/MPa		14.3			13.9		
拉伸强度/MPa		21.2			19.1		
拉断伸长率/%		412			388		

断伸长率、撕裂强度和回弹值等基本相当;老化性能稍好。

2.2.4 粘合胶

采用 NR-B 和 SMR20 的粘合胶 A 和 B 的硫化特性和物理性能如表 6 所示。

从表 6 可以看出,与采用 SMR20 的粘合胶

表 6 粘合胶硫化特性和物理性能

项 目	粘 合 胶 A						粘 合 胶 B					
	NR-B			SMR20			NR-B			SMR20		
硫化仪数据(150 ℃)												
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.3			13.5			19.2			16.8		
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	68.2			71.5			75.6			74.2		
t_{10}/min	4.3			4.1			4.5			3.9		
t_{50}/min	6.9			6.9			8.2			6.8		
t_{90}/min	13.6			12.7			13.4			11.6		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	70	71	71	72	72	72	72	73	73	74	74	74
100%定伸应力/MPa	4.4	4.6	4.5	5.4	6.1	5.3	6.2	6.3	6.5	7.1	7.4	6.3
300%定伸应力/MPa	17.2	17.5	17.2	18.2	19.2	18.3	20.1	20.4	20.2	20.4	21.0	20.3
拉伸强度/MPa	26.4	26.2	23.5	24.0	23.8	23.7	23.2	22.5	19.8	20.8	22.2	19.4
拉断伸长率/%	453	428	402	402	385	378	348	327	298	335	319	295
拉断永久变形/%	28	26	24	28	26	22	16	16	14	16	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	69			67			61			49		
23 ℃回弹值/%	50			48			47			48		

续表 6

项 目	粘合胶 A		粘合胶 B	
	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20
100 ℃×48 h 老化后				
拉伸强度/MPa	23.5	22.3	20.2	18.4
拉断伸长率/%	357	336	296	286
H 抽出力/N				
老化前	1 206	1 215	1 202	1 235
100 ℃×7 d 空气老化后	1 113	1 012	1 106	1 020
140 ℃×3 d 蒸汽老化后	835	628	785	652
盐水 ¹⁾ 老化后	938	992	1 043	1 065

注:1)盐质量分数为 0.1,老化时间为 7 d。

相比,采用 NR-B 的粘合胶 M_L 较高, t_{10} 和 t_{90} 较长;硫化胶拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度稍高,邵尔 A 型硬度和定伸应力稍低。100 ℃×48 h 老化后,采用 NR-B 的粘合胶拉伸强度和拉断伸长率较高,其蒸汽老化后 H 抽出力也较高,表明 NR-B 的耐热空气老化性能较优,这与其塑性保持率较高相对应。

2.3 成品轮胎性能

2.3.1 高速和耐久性能

采用 NR-B 和 SMR20 分别试制规格为11.00 R20 16PR 和 12R22.5 16PR 的成品轮胎进行高速性能和耐久性能测试,试验条件和结果分别如表 7 和 8 所示。

从表8可以看出,采用NR-B的成品轮胎高

表 7 高速性能和耐久性试验条件

项 目	试验阶段								续试阶段
	1	2	3	4	5	6	7	8	
高速性能试验									
试验速度/(km·h ⁻¹)	60	70	80	90	100	110	120	130	每 1 h 速度增大 10 km·h ⁻¹ 至轮胎损坏为止
试验时间/h	5	2	2	2	1	1	1	1	
耐久性试验 ¹⁾									
负荷率/%	66	85	101	110	120	130	140	150	每 10 h 增加 10%的负荷 至轮胎损坏为止
试验时间/h	7	16	24	10	10	10	10	10	

注:试验气压 830 kPa,最大负荷 3 350 kg。1)试验速度 65 $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

表 8 高速性能和耐久性能

项 目	11.00R20 16PR		12R22.5 16PR	
	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20
高速性能				
试验结束时行驶速度/ ($\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)	130	130	140	130
试验结束时轮胎状况	胎冠 脱层	下模胎 肩裂口	胎冠 爆破	胎冠 爆破
耐久性性能				
累计行驶时间/h	87.5	94.6	84.7	96.0
试验结束时轮胎状况	胎肩 裂口	胎冠 爆破	胎肩 裂口	胎冠 爆破

速性能和耐久性能与采用 SMR20 的成品轮胎相当。

2.3.2 里程磨耗试验

成品轮胎里程磨耗试验一期和二期结果分别

如表 9 和 10 所示。

从表 9 和 10 可以看出,对于 11.00R20 16PR 轮胎,所有轮胎平均磨耗表明,采用 NR-B 的耐磨性能稍差;从拖车轮位平均磨耗数据上看,采用 NR-B 的耐磨性能较好。对于 12R22.5 16PR 轮胎,采用 NR-B 和 SMR20 的耐磨性能相当。

表 9 成品轮胎里程磨耗试验一期结果

项 目	11.00R20 16PR		12R22.5 16PR	
	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20
轮胎数量/个	14	14	20	20
里程磨耗量/ ($\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$)				
所有轮胎总和	209 225	220 184	186 052	190 716
所有轮胎平均	14 944.64	15 727.43	9 302.6	9 535.8
拖车轮位平均	15 399.75	13 335.13		

表 10 成品轮胎里程磨损试验二期结果

项 目	11.00R20 16PR		12R22.5 16PR	
	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20
轮胎数量/个	14	14	20	20
里程磨损量/ (km·mm ⁻¹)				
所有轮胎总和	199 342	204 888	204 827	200 346
所有轮胎平均	14 238.71	14 634.86	10 241.35	10 017.30
拖车轮位平均	14 352.25	13 836.13		
导向轮			10 030	9 750
驱动轮			10 331.86	10 322.17

3 结论

(1)与 SMR20 相比,NR-B 的 P_0 、PRI 和丙酮溶物含量较高,灰分含量较低,杂质、氮和挥发物含量相差不大;NR-B 纯胶配方硫化胶拉伸强度和拉断伸长率较大,定伸应力较小。

(2)将 NR-B 用于胎面胶、基部胶、胎肩垫胶和粘合胶配方,所得硫化胶拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度等关键性能与采用 SMR20 的硫化胶相当,但 M_L 偏高。

(3)采用 NR-B 的成品轮胎高速性能和耐久性能与采用 SMR20 的成品轮胎相当。

(4)对于 11.00R20 16PR 轮胎,所有轮胎平均磨损表明,采用 NR-B 的耐磨性能稍差;对于 12R22.5 16PR 轮胎,采用 NR-B 与采用 SMR20 的耐磨性能相当。

参考文献:

[1] 陈志宏.我国轮胎产业发展前景及其对橡胶需求的分析[J].轮胎工业,2011,31(1):3-9.

[2] John C K. Biological Coagulation of Hevea Latex Using Waste Carbohydrate Substrates[J]. Journal of the Rubber Research Institute of Malaya,1966,19(5):286-289.

[3] Jayachandran K,Chandrasekaran M. Biological Coagulation of Skim Latex Using Acinetobacter sp. Isolated from Natural Rubber Latex Centrifugation Effluent[J]. Biotechnology Letters,1998,20(2):161-164.

[4] 刘培铭,陆衡湘,邓维用,等.一种真菌培养液凝固天然橡胶鲜胶乳的方法[P].中国:CN 1919878A,2007-02-28.

[5] 张北龙,刘培铭,陆衡湘,等.工艺因素对鲜胶乳快速生物凝固速度的影响[J].热带作物学报,2007,28(1):93-96.

[6] 杨全运,林垂荣,符永胜.原胶乳辅助生物凝固生产方法[P].中国:CN 1554673A,2004-12-15.

[7] 陈泽能.生物凝固生产标准胶技术及其效益分析[J].热带农业工程,1999(1):10-12,28.

[8] 张北龙,陆衡湘,邓维用,等.生物凝固和醋酸凝固工艺制备的 NR 性能差异[J].橡胶工业,2007,54(3):158-162.

[9] 高天明,王平粤,吕明哲,等.微生物凝固天然橡胶加工性能的研究[J].特种橡胶制品,2010,31(1):29-31.

[10] 钟杰平,杨磊,邓维用,等.自然微生物凝固熟化对 SCR 硫化特性的影响[J].橡胶工业,2004,51(5):284-285.

[11] 廖双泉,侯婷婷,李鹏程,等.酸凝固天然橡胶和微生物凝固天然橡胶硫化特性研究[J].弹性体,2009,19(3):1-4.

[12] 曾宗强,陈美,黄茂芳.自然凝固和乙酸凝固的天然橡胶动态力学性能的比较[J].热带作物学报,2001,29(3):270-274.

[13] 张桂梅,邹建云,姜士宽,等.生物凝固天然橡胶的性能及在子午线轮胎中的应用[J].橡胶工业,2013,60(10):609-613.

收稿日期:2013-08-09

Application of Natural Rubber Prepared by
Biological Coagulation in Radial Tire

ZHANG Gui-mei¹, Dong Ling-bo², JIANG Shi-kuan¹, Liu Qian², ZOU Jian-yun¹

(1. Yunnan Institute of Tropical Crops, Jinghong 666100, China; 2. Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The application of natural rubber prepared by biological coagulation (NR-B) in radial tire was studied and compared with Malaysia natural rubber SMR20. The results showed that both P_0 and PRI of NR-B were higher than those of SMR20. After being vulcanized, the tensile strength of NR-B was larger than that of SMR20, while modulus was smaller. The tensile strength, elongation at break and tear strength of tread, tread base, shoulder pad and bonding compounds with NR-B were similar with those with SMR20, but the M_L was higher. The performance test results of the finished tire showed that the high speed performance, endurance performance and wear resistance of the tire by using NR-B were similar with that by using SMR20.

Key words: natural rubber; biological coagulation; radial tire