

生物凝固天然橡胶的性能及其在子午线轮胎中的应用

张桂梅¹, 邹建云^{1*}, 姜士宽¹, 刘 谦², 董凌波²

(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)的性能及其在子午线轮胎中的应用, 并与马来西亚 20[#] 天然橡胶(SMR20)进行对比。基本性能试验结果表明, 与 SMR20 相比, NR-B 的塑性初值和塑性保持率较高, 混炼胶的焦烧性能较好, 硫化速率较快, 硫化胶的定伸应力较小, 拉伸强度较大。小配合试验结果表明, 与 SMR20 相比, NR-B 配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和抽出力较大, 耐磨性能和耐热空气老化性能较好, 但门尼粘度较大, 加工性能略差。NR-B 可以替代 SMR20 应用于子午线轮胎生产, 但在生产过程中需对其工艺进行适当调整。

关键词: 天然橡胶; 生物凝固; 子午线轮胎

中图分类号: TQ331.2; TQ332.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)10-0609-05

目前子午线轮胎已成为世界轮胎的主流产品, 根据我国《轮胎行业产业政策》等轮胎相关政策要求, 到 2015 年年末, 轮胎子午化率不低于 90%, 因此将带动子午线轮胎用天然橡胶(NR)原材料需求大增。目前我国子午线轮胎生产企业主要以进口的 10[#] 和 20[#] NR 为原材料, 这种 NR 是以胶园凝胶加工而成^[1], 而国产 NR 是以胶乳酸凝工艺生产, 门尼粘度低、强伸性能和一致性较差、硫化速度慢^[2], 不宜应用于子午线轮胎生产。

鲜胶乳的自然凝固过程较长, 不适合我国现有植胶区管理制度。据国外学者研究表明^[3-4], 采用生物凝固生产的 NR 性能与自然凝固 NR 相似。为了提高国产 NR 的性能, 国内学者在生物凝固工艺方面做了很多工作^[5-10], 目前性能研究方面主要着重于生物凝固 NR 与传统酸凝工艺产品的差异^[11-17], 至于制备的生物凝固 NR 能否替代进口 NR 实际应用于子午线轮胎生产, 目前还不得而知。本工作研究生物凝固 NR 的性能及其在轮胎中的应用, 并与马来西亚 20[#] NR(SMR20)

进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

无氨新鲜混合天然胶乳, 云南省西双版纳勐捧农场产品; 菌种, 中国热带农业科学院农产品加工研究所提供; 乳清, 鲜胶乳生物凝固所得, 自制; NR, 牌号 SMR20, 三角轮胎股份有限公司提供。

1.2 试验配方

NR(变品种) 100, 氧化锌 6, 硬脂酸 0.5, 硫黄 3.5, 促进剂 M 0.5。

1.3 设备和仪器

JTC-752 型开炼机, 广东省湛江机械厂产品; QLB-25D/Q 型硫化机, 江苏无锡市中凯橡塑机械有限公司产品; M200E 型门尼粘度仪和 C2000E 型无转子硫化仪, 北京友深电子仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 生物凝固 NR

菌种、清水和糖蜜按照一定比例混合均匀, 静置培养 2 d。新鲜无氨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。鲜胶乳凝固后按照标准胶生产工艺进行加工, 制得生物凝固 NR 试样, 以

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方面的研究。

* 通信联系人

NR-B 表示。

1.4.2 混炼胶

NR 在开炼机上按照 GB/T 6038—2006《橡胶试验胶料的配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行混炼。

1.5 性能测试

1.5.1 理化性能

塑性初值和塑性保持率分别按照 GB/T 3510—2006《未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法》和 GB/T 3517—2002《天然生胶 塑性保持率 (PRI) 的测定》进行测试;氮、灰分、杂质和挥发分质量分数分别按照 GB/T 8088—2008《天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定》、GB/T 4498—1997《橡胶 灰分的测定》、GB/T 8086—2008《天然生胶 杂质含量的测定》和 GB/T 6737—1997《生橡胶 挥发分含量的测定》进行测试。

1.5.2 门尼粘度

NR 在开炼机上进行塑炼(辊距为 1.1~1.3 mm,温度为 75 ℃),分别过辊 10,20 和 30 次,然后采用门尼粘度仪按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分:门尼粘度的测定》测试胶料的门尼粘度。

1.5.3 焦烧试验

焦烧性能采用门尼粘度仪按照 GB/T 1233—2008《未硫化橡胶初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测定》进行测试,测试温度为 120 ℃。

1.5.4 硫化特性

硫化特性采用硫化仪按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为 140 ℃。转矩增大速率(V_M)和硫化速率指数(V_{c1} 和 V_{c2})按式(1)~(3)计算。

$$V_M = \frac{M_H - M_L}{t_{90} - t_{s1}} \tag{1}$$

$$V_{c1} = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \tag{2}$$

$$V_{c2} = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \tag{3}$$

1.5.5 物理性能

拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

NR-B 与 SMR20 生胶的理化分析结果如表 1 所示。

表 1 NR-B 与 SMR20 生胶的理化分析结果

项 目	NR-B	SMR20	标准值 ¹⁾
氮质量分数×10 ²	0.4	0.3	≤0.6
挥发分质量分数×10 ²	0.5	0.4	≤0.8
杂质质量分数×10 ²	0.02	0.02	≤0.05
灰分质量分数×10 ²	0.3	0.5	≤0.6
丙酮可溶物质量分数×10 ²	2.0	1.6	2.0~3.5
塑性初值	42	37	≥36
塑性保持率/%	76	65	≥60

注:1)NY/T 459—2001《天然生胶 子午线轮胎橡胶》。

从表 1 可以看出,与 SMR20 相比,NR-B 生胶的氮质量分数、挥发分质量分数和杂质质量分数相差不大,灰分质量分数较小,丙酮可溶物质量分数较大。NR-B 的塑性保持率大于 SMR20,这表明 NR-B 的抗氧化性能较好;NR-B 的塑性初值大于 SMR20,表明 NR-B 的强度较大,这可能是因为 NR-B 的凝胶含量较高所致^[10]。NR-B 与 SMR20 生胶的理化性能均符合 NY/T 459—2001 要求。

2.2 门尼粘度

NR-B 与 SMR20 生胶的门尼粘度如表 2 所示。

表 2 NR-B 与 SMR20 生胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]

过辊次数	NR-B	SMR20
0	96.2	97.0
10	72.5	66.4
20	50.6	45.0
30	35.6	32.1

从表 2 可以看出,未塑炼的 NR 生胶门尼粘度相差不大,塑炼后的 NR 门尼粘度降低,且过辊次数越多,门尼粘度降幅越大。这是由于塑炼过程中,在机械剪切力和空气的氧化作用下,生胶相对分子质量减小,分子链变短。与 SMR20 相比,NR-B 在塑炼过程中的门尼粘度降速较慢,从而说明其相对分子质量减速较慢。因此,采用 NR-B 替代 SMR20 用于子午线轮胎加工时,需要适当延长塑炼时间。

2.3 焦烧性能

NR-B 与 SMR20 混炼胶的初期焦烧性能如表 3 所示。

表 3 NR-B 与 SMR20 混炼胶的初期焦烧性能

项 目	NR-B	SMR20
t_5/min	9.87	7.48
t_{35}/min	13.18	9.97
$\Delta t_{30}/\text{min}$	3.31	2.49
最小门尼粘度	18.1	17.5

从表 3 可以看出,与 SMR20 相比,NR-B 混炼胶的 t_5 、 t_{35} 和 Δt_{30} 稍大,说明 NR-B 的加工安全性相对较好。NR-B 的最小门尼粘度较大,这与过辊后其门尼粘度较高相对应。

2.4 硫化特性

NR-B 与 SMR20 混炼胶的硫化曲线和硫化特性参数分别如图 1 和表 4 所示。

从图 1 可以看出,在硫化诱导期,与 SMR20 相比,NR-B 混炼胶的转矩较大,并最迟达到转矩

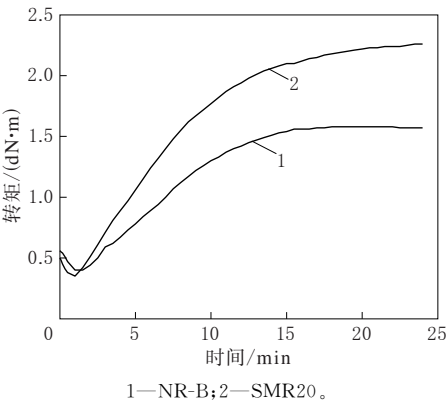


图 1 NR-B 与 SMR20 混炼胶的硫化曲线

表 4 NR-B 与 SMR20 混炼胶的硫化特性参数

项 目	NR-B	SMR20
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.39	0.35
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.58	2.26
$M_H - M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.19	1.91
t_{s1}/min	2.40	1.68
t_{s2}/min	3.18	2.18
t_{10}/min	2.53	2.13
t_{50}/min	6.75	6.40
t_{90}/min	12.70	14.20
$V_M/(\text{dN} \cdot \text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	0.12	0.15
V_{c1}/min^{-1}	9.70	7.98
V_{c2}/min^{-1}	10.50	8.32

最低点, M_L 较大,这表明 NR-B 混炼胶的流动性和加工性能稍差。在热硫化阶段和平坦硫化阶段,与 SMR20 相比,NR-B 混炼胶的转矩较小,达到平衡后的 M_H 较小。在热硫化阶段,SMR20 混炼胶的硫化曲线明显高于 NR-B 混炼胶, V_M 较大。

从表 4 可以看出,与 SMR20 相比,NR-B 混炼胶 M_L 稍大, M_H 较小, t_{s1} 、 t_{s2} 、 t_{10} 和 t_{50} 较长, t_{90} 较短,硫化速率较快, V_M 较小。NR-B 混炼胶的 t_{10} 稍长表明胶料不容易焦烧, t_{90} 较短表明生产效率较高。从胶料的硫化过程考虑,NR-B 的加工性能较好。

2.5 物理性能

NR-B 与 SMR20 硫化胶的物理性能如表 5 所示。

表 5 NR-B 与 SMR20 硫化胶的物理性能

项 目	NR-B	SMR20	酸凝 NR
硫化条件为 140℃×30 min			
300%定伸应力/MPa	1.7	2.0	1.3
500%定伸应力/MPa	4.1	6.3	2.7
拉伸强度/MPa	24.0	22.4	20.0
拉断伸长率/%	780	670	853
硫化条件为 140℃×40 min			
300%定伸应力/MPa	1.7	2.0	1.3
500%定伸应力/MPa	4.2	5.9	2.7
拉伸强度/MPa	22.7	22.0	21.8
拉断伸长率/%	770	680	862
硫化条件为 140℃×60 min			
300%定伸应力/MPa	1.7	1.8	1.3
500%定伸应力/MPa	3.9	4.2	2.4
拉伸强度/MPa	21.4	21.6	20.4
拉断伸长率/%	770	730	874

从表 5 可以看出;NR-B 和 SMR20 硫化胶的拉伸性能优于酸凝 NR 硫化胶;与 SMR20 相比, NR-B 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率更大,这与其塑性初值较大相符,而 300%和 500%定伸应力相对较小。

2.6 小配合试验

委托三角轮胎股份有限公司进行子午线轮胎小配合试验,分别采用 NR-B 和 SMR20 按照胎面胶、胎肩垫胶和粘合胶(A,B)配方进行胶料性能对比。小配合试验结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出:与 SMR20 相比, NR-B 配

表 6 小配合试验结果

项 目	胎面胶		胎肩垫胶		粘合胶 A		粘合胶 B	
	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20	NR-B	SMR20
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	72.0	57.4	71.4	43.1	85.0	76.9	113.0	88.6
硫化胶性能(150℃×30 min)								
邵尔 A 型硬度/度	69	70	59	61	74	77	77	79
100%定伸应力/MPa	3.1	3.3	2.4	2.8	4.8	6.3	6.1	7.5
300%定伸应力/MPa	14.1	14.4	11.2	12.3	18.0	19.8	20.2	21.0
拉伸强度/MPa	26.0	25.0	25.4	24.8	28.5	24.2	22.9	21.4
拉断伸长率/%	505	509	530	513	459	375	347	299
拉断永久变形/%	20	20	16	20	28	28	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	94	83	51	49	70	67	62	46
回弹值/%	40	39	71	70	51	47	46	46
阿克隆磨耗量/cm ³	0.14	0.19						
抽出力/N					1 226	1 205	1 210	1 257
回弹值(100℃)/%			79	76				
100℃×48 h 热空气老化后								
300%定伸应力/MPa	16.2	15.9						
拉伸强度/MPa	26.6	24.7	25.8	24.9	26.5	23.3	22.7	20.4
拉断伸长率/%	478	461	470	442	387	326	296	266
空气老化抽出力 ¹⁾ /N					1 133	1 036	1 136	1 050
蒸汽老化抽出力 ²⁾ /N					928	558	863	556
盐水老化抽出力 ³⁾ /N					1 108	1 195	1 241	1 260

注:1)试验条件为 100℃×7 d;2)试验条件为 140℃×3 d;3)试验条件为盐水(质量分数为 0.1)×7 d。

方胶料的门尼粘度、拉伸强度和撕裂强度较大,定伸应力较小,与表 5 试验结果相符合;邵尔 A 型硬度较小,但两者差别不大。在胎肩垫胶和粘合胶(A,B)配方中,与 SMR20 相比,NR-B 配方胶料的拉断伸长率较大;在粘合胶 A 配方中,NR-B 配方胶料的弹性较大。从表 6 还可以看出,与 SMR20 相比,NR-B 配方胶料的耐磨性能较好;热空气老化后,NR-B 配方胶料的 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率较大,耐老化性能较好,这与其塑性保持率较高相对应。

在粘合胶配方中,与 SMR20 相比,NR-B 配方胶料的抽出性能相当;热空气老化后,空气老化抽出力和盐水老化抽出力相差不大,蒸汽老化抽出力较大。试验过程中还发现:在胎面胶、胎肩垫胶和粘合胶(A,B)配方中,NR-B 混炼胶普遍存在 M_L 偏大的现象,表明其加工性能稍差,这与其门尼粘度较高相对应。

3 结论

(1)NR-B 和 SMR20 生胶的理化性能均符合 NY/T 459—2001 要求。与 SMR20 相比,NR-B 过辊后的门尼粘度降速较慢。采用 NR-B 替代

SMR20 用于子午线轮胎生产加工时,需适当延长塑炼时间。

(2)与 SMR20 相比,NR-B 混炼胶的 t_5 、 t_{35} 和 Δt_{30} 稍长,加工安全性相对较好; M_L 稍大、 M_H 稍小、硫化速率较快、 V_M 较小;硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率较大,定伸应力较小。

(3)小配合试验结果表明,与 SMR20 相比,NR-B 配方胶料的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和抽出力较大,耐磨性能和耐老化性能较好。

(4)NR-B 性能较好,可以替代进口 SMR20 应用于子午线轮胎生产,但在生产过程中需要对其工艺进行适当的调整。

参考文献:

[1] 丁丽,陈美,刘培铭,等.天然胶乳凝固工艺的研究进展[J]. 热带农业科学,2007,27(2):67-71.
[2] 符永胜,杨全运.辅助生物凝固剂在天然橡胶生产中的应用[J]. 热带农业工程,2002(3):12-14.
[3] 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.
[4] 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.
- [5] 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.
- [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] 廖小雪, 张绍芬. 生物凝固胶的制备及其性能研究[J]. 华南热带农业大学学报, 2001, 7(3): 31-34.
- [8] 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.
- [9] 王忠民, 喻孟君. 胶乳微生物凝固研究[J]. 热带农产品加工, 1998(2): 1-5.
- [10] 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.
- [11] 钟杰平, 李鹏程, 余晓东, 等. 微生物凝固天然橡胶与酸凝固天然橡胶的性能差异[J]. 弹性体, 2008, 18(4): 1-4.
- [12] 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.
- [13] 陈静, 杨磊, 黄银燕, 等. 微生物凝固天然橡胶的硫化动力学研究[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(5): 26-29.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 廖双泉, 侯婷婷, 李程鹏, 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.
- [17] 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, 2008, 29(3): 270-274.

收稿日期: 2013-04-28

Properties of NR Prepared by Biological Coagulation and Its Application in Radial Tires

ZHANG Gui-mei¹, ZOU Jian-yun¹, JIANG Shi-kuan¹, LIU Qian², DONG Ling-bo²

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

Abstract: The properties of NR prepared by biological coagulation NR (NR-B) and its application in radial tires were investigated, and compared with standard Malaysia rubber grade 20 (SMR20). The basic performance test results showed that, compared with SMR20, the NR-B possessed higher initial plasticity and plasticity retention, the scorch safety of mix was better and the curing rate was faster, the modulus of vulcanizate was smaller and the tensile strength was higher. The small combined experiment on radial tires showed that, compared with SMR20, the NR-B possessed better physical properties, wear resistance and hot air aging resistance. However, the Mooney viscosity of NR-B was higher, so the processing property was slightly worse. The NR-B could be used in radial tires instead of SMR20 with appropriate adjustments in processing.

Key words: NR; biological coagulation; radial tire

高抗硫密封橡胶开发成功

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由中国石油大学(北京)完成的高温高压硫化氢/二氧化碳环境用石油装备密封橡胶的开发项目通过验收。专家表示, 该项目结束了我国高抗硫密封产品依赖进口的历史, 提升了国产装备在世界油气装备市场的竞争力。

该项目属于 2012 年度科技创新基地培育与发展专项——阶梯计划项目, 由中国石油大学(北京)组建的油气装备材料失效与腐蚀防护北京市重点实验室承担。

油气资源开采环境正在向高温、高压、高酸性、高含硫方向发展, 对油气装备中的核心部件——橡胶密封件提出了更高要求。但相关产品及技术却被国外大公司垄断, 产品价格昂贵, 供货周期长, 成为制约我国油气资源安全、正常开采的关键因素。为此, 该实验室积极开展产学研合作, 取得的高温高压硫化氢/二氧化碳环境用石油装备密封橡胶相关研究成果被中油管道机械制造有限责任公司等多家单位应用, 产生了良好的经济效益, 项目成果还曾获中国石化科技进步二等奖。

(摘自《中国化工报》, 2013-08-23)