

3种天然橡胶在轮胎带束层、胎冠配方中的应用比较

曾 争^{1,2},徐 杉^{1,2},杨树磊^{1,2},徐 荣^{1,2},刘恩冉³,张桂梅^{1,2*}

(1. 云南省天然橡胶可持续利用研究重点实验室, 云南景洪 666100;

2. 云南省热带作物科学研究所, 云南景洪 666100; 3. 三角轮胎股份有限公司, 山东威海 264200)

[摘要]以低蛋白天然橡胶(LP NR)、低蛋白恒黏天然橡胶(LPC VNR)与泰国联谊20号胶(STR20)生胶产品为原料, 用于轮胎带束层、胎冠配方并进行性能比较。结果显示: LP NR、LPC VNR的氮含量明显低于STR20, 气味和杂质含量稍低; LP NR的P₀和门尼黏度最大, LPC VNR的PRI最大; LP NR、LPC VNR硫化胶的机械性能与STR20相近。在带束层配方中, 从扯断伸长率和拉伸强度来看, LP NR和STR20的机械性能基本相当, 老化后的性能优于STR20, 综合考虑可以使用LP NR来代替STR20。在胎冠配方中, 硫化和老化后的LPC VNR与LP NR均保持较好的机械性能, 且优于STR20; 磨耗性能基本相当, 但正硫化时间上LPC VNR的相对较长, LP NR与STR20较为接近。在胎冠配方中可以选择LP NR代替STR20。

[关键词]天然橡胶; 轮胎; 性能; 低蛋白天然橡胶

中图分类号: TQ332; TQ336.1 文献标识码: A 文章编号: 1672-450X(2025)04-0086-06

Application Comparison of Three Natural Rubbers in Belt Layer and Tread Formulations

ZENG Zheng^{1,2}, XU Shan^{1,2}, YANG Shulei^{1,2}, XU Rong^{1,2}, LIU Enran³, ZHANG Guimei^{1,2*}

1. Yunnan Key Laboratory of Sustainable Utilization Research on Rubber Tree, Jinghong 666100, China;

2. Yunnan Institute of Tropical Crops, Jinghong 666100, China;

3. Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China

Abstract: Low Protein Natural Rubber (LP NR), Low Protein Constant Viscosity Natural Rubber (LPC VNR), and Thai STR20 natural rubber were used as raw materials for belt layer and tread formulations with performance comparisons. LP NR and LPC VNR exhibited significantly lower nitrogen content than STR20, along with slightly reduced odor and impurity levels. LP NR showed the highest P₀ value and Mooney viscosity, while LPC VNR demonstrated the highest Plasticity Retention Index (PRI). The mechanical properties of LP NR and LPC VNR vulcanizates were comparable to STR20. In belt layer formulations, LP NR displayed similar mechanical performance to STR20 in terms of elongation at break and tensile strength, with superior aged properties, making it a viable substitute for STR20. For tread formulations, both LPC VNR and LP NR maintained better mechanical properties than STR20 after vulcanization and aging, while showing comparable abrasion resistance. Although LPC VNR required longer optimum curing time, LP NR's curing characteristics aligned closely with STR20. Therefore, LP NR is recommended as a substitute for STR20 in tread formulations.

Key words: natural rubber; tire; performance; low protein NR

轮胎由带束层、胎面、胎体、胎冠等多部分组成, 其中带束层和胎冠是轮胎的关键组成部分, 各自承担着不同的功能, 并且在胶料选用上有所区别。带束层作为轮胎重要的骨架材料部件, 位

于胎体与胎面胶之间, 具有充气后保持轮胎形状、增加胎冠强度的作用, 是胎冠部位的主要受力部件^[1]。胎冠部是轮胎最大组成部分, 其中轮胎的滚动阻力主要由轮胎胎冠部胎面橡胶的滞

收稿日期: 2025-04-25

基金项目: 云南省现代农业橡胶产业技术体系建设专项(2022KJTX008); 云南省热带作物科技创新体系建设项目(RF2022)

作者简介: 曾争(1995—), 女, 研究实习员, 硕士, 研究方向为天然橡胶加工。E-mail: 1934490436@qq.com

*通信作者: 张桂梅(1981—), 女, 副研究员, 硕士, 研究方向为天然橡胶加工。E-mail: zgm1027@163.com

后生热产生,占比约49%^[2]。胎冠直接承受路面的冲击和磨损,作为轮胎的关键组成部分之一,需具有抗湿滑性、低滚阻、高耐磨性等性能^[3-6]。

天然橡胶(NR)具有良好的力学性能,在轮胎材料中应用较为广泛。低蛋白天然橡胶中氮和灰分的质量分数极低,具有蠕变和应力松弛低、耐疲劳性能和动态性能良好等特点,可作为特种橡胶用于某些特殊的工程领域,如密封圈、绝缘垫、建筑抗震垫、高铁橡胶减震垫及海底橡胶制品、绿色轮胎等^[7-8]。试验研究发现,与越南恒黏橡胶CV60相比,低蛋白天然橡胶生胶非橡胶烃含量较低,纯净度高,支化分子链数目少,相对分子质量低;门尼黏度较高,挺性好,焦烧安全性高;硫化胶拉断伸长率较高,抗压缩永久变形和回弹性均较好,压缩生热和滞后损失均较低,屈挠性能相对较好;在球铰配方胶料中,低蛋白天然橡胶耐形变和动态疲劳性能优势明显^[9]。实际生产中,常使用泰国联谊20号胶制造轮胎带束层、胎冠,目前关于低蛋白天然橡胶、低蛋白恒黏天然橡胶在轮胎中的应用鲜有记载。本试验将低蛋白天然橡胶、低蛋白恒黏天然橡胶用于轮胎带束层、胎冠配方,并与泰国联谊20号胶进行性能对比,为轮胎制备寻找可替代的国产天然橡胶原材料。

1 材料和方法

1.1 原材料

新鲜混合天然胶乳:景阳公司橄榄坝第四制胶厂。木瓜蛋白酶:南宁东恒华道生物科技有限责任公司。盐酸羟胺:AR,西陇化工股份有限公司。泰国联谊20号胶(对照,简称STR20):由三角轮胎股份有限公司提供。

1.2 生胶样品的制备

低蛋白天然橡胶(LPNR)制备:鲜胶乳混合均匀,离心过滤除杂后加水稀释,再加入木瓜蛋白酶(用量为0.1%,以干胶质量计)混合均匀,待胶乳凝固熟化约20 h后采用乳胶生产线进行加工,制得低蛋白天然橡胶样品。

低蛋白恒黏天然橡胶(LPCVNR)制备:鲜胶乳混合均匀,离心过滤除杂后加水稀释,再加入木

瓜蛋白酶(用量为0.1%,以干胶质量计)和新型恒黏剂(用量为0.2%,以干胶质量计)混合均匀,待胶乳凝固熟化约20 h后采用乳胶生产线进行加工,制得低蛋白恒黏天然橡胶样品。

2022年7月在云南天然橡胶产业集团有限公司景阳公司橄榄坝制胶厂进行了低蛋白恒黏天然橡胶、低蛋白天然橡胶产品中试生产试验,委托三角轮胎公司进行应用性能研究。

1.3 混炼胶的制备

2022年8—9月在三角轮胎公司进行制备。采用ACS I配方, NR 100份, 氧化锌6份, 硫磺3.5份, 硬脂酸0.5份, 促进剂M 0.5份。

1.4 性能测试

(1) 生胶性能测试

灰分含量,按照GB/T 4498.1—2013测试;氮含量,按照GB/T 8088—2008测试;生胶塑性初值(P_0)与塑性保持率(PRI):按照GB/T 3517—2022测试;生胶门尼黏度值:按照GB/T 1232.1—2016测试。

(2) 混炼胶硫化特性:按GB/T 16584—1996测试,实验温度140 °C。

(3) 硫化胶性能:按照GB/T 528—2009测试。

1.5 LPNR、LPCVNR和STR20用作轮胎带束层和胎冠胶料的性能试验

委托三角轮胎股份有限公司开展胎冠、胎体胶料对比试验,分别用LPNR、LPCVNR和STR20作带束层、胎冠配方原材料,进行硫化特性、物理机械性能、老化性能等性能的对比。

2 结果与分析

2.1 LPNR、LPCVNR、STR20的性能对比

2.1.1 生胶的理化性能对比

3种NR的生胶性能测定结果见表1。从中可以看出,与STR20相比,LPNR和LPCVNR的杂质含量稍低,氮含量则明显低于STR20;LPNR、LPCVNR的灰分含量分别为0.38%、0.44%,与STR20相差不大,且满足标准要求($\leq 0.6\%$);3种NR的丙酮抽出物含量基本相同, P_0 均达36以上,PRI均高于69,达到轮胎胶料的标准。另外,LPNR和

LPCVNR 的 PRI 均明显高于 STR20, 说明抗氧化性更好。门尼黏度低表示天然橡胶的流动性较好、加工性能好, 但是过低不适合制备轮胎, 门尼黏度高则天然橡胶不易于加工。根据 GB/T 1232.1—2016 环保恒黏胶标准为 45~72, 轮胎专用胶为 70~90。从表 1 中可以看出, 与泰国联谊 STR20 相比, LPNR 的门尼黏度较高, 而 LPCVNR 相对较低。根据相关标准, 3 种橡胶均符合制胶要求。

表 1 3 种生胶理化性能比较

样品	杂质含量/%	氮含量/%	丙酮抽出物含量/%	灰分含量/%	P ₀	PRI	门尼黏度
LPNR	0.02	0.25	3.00	0.38	49.50	77.00	88.40
LPCVNR	0.02	0.20	3.10	0.44	36.50	84.00	67.70
STR20	0.04	0.46	3.10	0.43	37.50	69.00	75.90

2.1.2 硫化胶的机械性能对比

从表 2 中可知, 对于拉伸比 100%、300% 下硫化胶的定伸应力, LPNR、LPCVNR 与 STR20 无较大差别; 拉伸比 500%、700% 下的定伸应力, LPNR、LPCVNR 略低于 STR20。与 STR20 相比, LPNR 与 LPCVNR 的扯断伸长率稍高, 扯断伸长率的提高能够有效地改善橡胶的延展性, 使材料在受力时表现出更好的延伸能力, 因此 LPNR、LPCVNR 具有更好的延展性。

表 2 3 种硫化胶机械性能

样品	拉伸强度/ MPa	伸长率/ %	定伸应力/ MPa			
			100%	300%	500%	700%
LPNR	24.60	790.20	0.80	1.73	3.57	14.98
LPCVNR	24.33	784.00	0.78	1.72	3.58	15.30
STR20	25.23	776.00	0.79	1.85	4.49	16.88

2.1.3 混炼胶的硫化性能对比

3 种原材料硫变数据如表 3 所示, M_l 为最低扭矩, 可表示胶料黏度大小, 其值越低则表示黏度越小, 说明胶料的流动性越好, 利于加工。3 种 NR 胶料的最低扭矩 M_l 相差不大, 均适合后续加工。最大扭矩 M_H 差别不大, 说明 3 种胶料硫化交联之后的机械强度相近。与 STR20 相比, LPNR 和 LPCVNR 的焦烧时间 T₅₁ 和正硫化时间 T₉₀ 均较短, 说明硫化速率较快, 加工安全性稍低。

表 3 3 种混炼胶硫化性能数据

样品	M _l / dNm	M _H / dNm	T ₅₁ / min	T ₁₀ / min	T ₂₅ / min	T ₅₀ / min	T ₉₀ / min
LPNR	1.11	6.20	0.77	1.13	0.61	0.86	1.41
LPCVNR	1.01	6.20	0.81	1.16	0.67	0.90	1.46
STR20	1.10	6.29	0.94	1.34	0.77	1.05	1.66

2.2 LPNR、LPCVNR、STR20 用作带束层胶料的性能对比

2.2.1 带束层的胶料理化性能对比

表 4 为轮胎带束层胶料的理化性质测定结果。气味方面, LPNR 和 LPCVNR 胶料的刺激性略低于对照样 STR20, 有利于改善车间环境的空气质量, 也可以相对减少橡胶制品的气味残留。胶料密度由材料搭配中的材料比重决定, 试验数据表明 3 种 NR 的带束层胶料的密度差别不大。从门尼黏度来看, LPNR 的门尼黏度高于 STR20, 而 LPCVNR 与 STR20 相差不大。因此, 在实际生产过程中, 若选择 LPCVNR 代替 STR20, 塑炼时间相差不大。若选择 LPNR 替代 STR20, 因 LPNR 的门尼黏度较高, 在实际生产过程中为使混炼均匀, 应该适当延长混炼时间, 降低挤出加工的难度。

表 4 3 种带束层胶料的理化性能

样品	气味 (混炼胶)	气味 (硫化胶)	密度/ (g·cm ⁻³)	门尼黏度
LPNR	6.00	4.50	1.17	74.40
LPCVNR	6.00	4.00	1.17	66.20
STR20	5.00	4.00	1.18	64.50

2.2.2 带束层胶料的机械性能对比

带束层胶料机械性能对比见表 5, 比较拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力等指标, LPNR 胶料的机械性能与 STR20 基本相当, LPCVNR 胶料则稍微偏低。老化后 LPNR、LPCVNR 胶料的机械性能均保持在较好水平, 优于 STR20。对于胶料硬度, 老化前 3 种胶料硬度均为 77, 老化后硬度也均上升至 80。老化后 STR20 胶料的拉伸强度下降较大, 为 1 MPa, LPCVNR 胶料则稍有上升; 3 种胶料的扯断伸长率在老化后均下降, LPNR、LPCVNR、STR20 分别下降了 14.54%、8.69%、15.14%。老化时, NR 硫化橡胶内部分子链发生断裂, 导致交联

网络均匀性变差,同时老化会使自由基交联,材料刚性增强,表现为硬度上升,此外老化温度加快了氧化降解,会导致主链断裂从而降低拉伸强度和扯断伸长率。LPCVNR相对于LPNR和STR20

而言,下降率较低,说明该胶料硫化橡胶内部分子链更稳定。从永久形变来看,老化前后LPNR、LPCVNR、STR20的永久变形率分别下降了28.57%、20.00%、32.00%,LPCVNR下降率相对较低。

表5 3种带束层胶料机械性能

样品	老化前性能						老化后性能					
	硬度 强度/MPa	拉伸 强度/MPa	伸长率/ %	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	永久变形/ %	硬度 强度/MPa	拉伸 强度/MPa	伸长率/ %	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	永久变形/ %
LPNR	77.0	23.6	392.0	5.1	18.5	28.0	80.0	23.2	335.0	6.6	21.3	20.0
LPCVNR	77.0	22.2	368.0	5.0	18.2	25.0	80.0	22.8	336.0	6.1	20.4	20.0
STR20	77.0	23.2	350.0	5.8	20.3	25.0	80.0	22.2	297.0	6.8	19.0	17.0

3种带束层胶料的硫化特性数据见表6。与对照胶样STR20相比,LPCVNR的最大扭矩和最小扭矩与STR20相当,而 T_{90} 稍小,说明硫化速度稍快。在三者中,LPNR胶料 M_h 最小,焦烧时间 T_{s1} 最大,正硫化时间 T_{90} 最大,说明加工安全性最高,硫化时间稍慢。总体比较,3种胶料的硫化特性相差不大。

表6 3种带束层胶料流变性能数据

样品	$M_L/$ dNm	$M_h/$ dNm	$T_{s1}/$ min	$T_{s2}/$ min	$T_{10}/$ min	$T_{25}/$ min	$T_{50}/$ min	$T_{90}/$ min
LPNR	2.64	26.93	2.47	3.40	3.67	5.18	7.60	17.10
LPCVNR	2.38	27.52	2.38	3.20	3.47	4.85	7.12	15.82
STR20	2.26	27.84	2.33	3.14	3.44	4.96	7.36	16.03

2.3 LPNR、LPCVNR、STR20用于胎冠胶料的性能对比

2.3.1 胎冠胶料的理化性能对比

从表7中可以看出,胎冠胶料中,LPNR、LPCVNR和STR20胶料气味指标相差不大。测试3种橡胶的密度,发现LPNR、LPCVNR和STR20的密度也相近。

表7 3种胎冠胶料的理化性能

样品	气味 (混炼胶)	气味 (硫化胶)	密度/(g·cm ⁻³)
LPNR	6.0	6.0	1.13
LPCVNR	6.0	5.5	1.13
STR20	5.5	6.0	1.14

2.3.2 胎冠胶料的机械性能对比

表8为胎冠的机械性能,硫化条件为150 °C ×

30 min,老化条件为70 °C × 72 h。老化前3种胶料的硬度差别不大,其中老化后LPNR硬度没有变化,LPCVNR和STR20胶料的硬度略微增加。老化前,LPNR、LPCVNR胶料的拉伸强度高于STR20,老化后LPNR、LPCVNR、STR20拉伸强度变化率分别为-0.36%、-6.44%、2.34%,从伸长率的变化来看,3种胶料变化率分别为-0.98%、-1.44%、-1.18%,LPNR和LPCVNR的变化率与对照样STR20相比相差不大,均可用于胎冠配方。由于胎冠直接承受路面的冲击和磨损,因此设计配方时通常会考虑到耐磨性、抗冲击性和牵引力等因素。在胎冠胶料中,3种胶料老化前后永久变形的变化率分别为-6.67%、-12.90%、-12.90%;撕裂强度变化率分别为9.92%、-26.35%、31.00%。从永久变形和撕裂强度来看,低蛋白NR与泰国STR20数值较为接近。在轮胎行业中,DIN磨耗体积可表征耐磨性,磨损体积越小,说明轮胎的耐磨性越好。在胎冠胶料中,老化前DIN磨损体积大小为LPCVNR < STR20 < LPNR,老化后DIN磨损体积大小STR20 < LPCVNR < LPNR,但相互之间差别较小,尤其是老化前三者基本相当。

2.3.3 胎冠胶料的硫化特性对比

从表9中可看出,LPNR、STR20的 M_L 相当,LPCVNR稍低;STR20的 M_h 最大,LPCVNR最小。LPCVNR的正硫化时间 T_{90} 稍低于另外两种NR,说明其硫化速度稍快。LPNR和STR20胶料的 T_{90} 相差不大,因此用LPNR代替STR20对生产工艺的影响较小。

表 8 3 种胎冠胶料的机械性能

项目	样品	硬度	拉伸强度/ MPa	伸长率/%	100%定伸应力/ MPa	300%定伸应力/ MPa	永久变形/%	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	DIN 磨耗体积/ mm ³
老化前性能	LPNR	67.0	27.4	612.0	2.2	10.3	30.0	118.7	0.225
	LPCVNR	67.0	29.5	626.0	2.3	10.9	31.0	126.5	0.219
	STR20	68.0	25.6	592.0	2.4	10.9	31.0	98.1	0.221
老化后性能	LPNR	67.0	27.3	606.0	2.4	11.2	28.0	130.4	0.546
	LPCVNR	68.0	27.6	617.0	2.2	10.8	27.0	93.1	0.536
	STR20	70.0	26.2	585.0	2.6	12.0	27.0	128.5	0.490

表 9 3 种胎冠胶料的硫化特性数据

项目	M _L / dNm	M _H / dNm	T _{S1} / min	T _{S2} / min	T ₁₀ / min	T ₂₅ / min	T ₅₀ / min	T ₉₀ / min
LPNR	2.41	13.78	5.68	6.96	5.95	7.55	9.16	14.93
LPCVNR	2.21	13.55	4.97	6.03	5.18	6.52	7.97	13.50
STR20	2.37	14.02	5.29	6.47	5.58	7.07	8.73	14.79

2.3.4 制成胎冠的动态力学性能对比

在轮胎工业中,通常以0 °C和60 °C的损耗因子($\tan\delta$)数值分别预测轮胎橡胶材料的抗湿滑性和滚动阻力^[10]。0 °C下的 $\tan\delta$ 值越大,表示橡胶

材料的抗湿滑性越好;60 °C下的 $\tan\delta$ 越小,表示橡胶材料的滚动阻力越低^[11]。从表10中可以看出,60 °C时LPNR的损耗因子最小,LPCVNR次之,STR20相对较大。说明LPNR增加了填料在基体中的分散性,降低了填料的网络结构化程度,提高了填料和橡胶分子之间的相互作用力,从而降低了胶料的滞后损失。3种橡胶的0 °C损耗因子值为LPNR < LPCVNR < STR20,表明STR20具有较好的抗湿滑性能,LPCVNR和LPNR则稍差。

表 10 3 种胶料制成胎冠的动态力学性能

样品	-40 °C $\tan\delta$	-40 °C E'/MPa	0 °C $\tan\delta$	0 °C E'/MPa	25 °C $\tan\delta$	60 °C $\tan\delta$	60 °C E'/MPa
LPNR	0.4705	93.55	0.1503	3.99	0.1154	0.1062	11.99
LPCVNR	0.4627	102.18	0.1578	4.61	0.1240	0.1143	13.19
STR20	0.4891	130.47	0.1677	5.77	0.1317	0.1222	14.27

3 结论

(1)生胶性能方面,LPNR、LPCVNR的氮含量明显低于STR20,气味和杂质含量稍低;LPNR的P₀和门尼黏度最大,LPCVNR和STR20的P₀较小且两者大小相近,LPCVNR的门尼黏度最小;LPCVNR的PRI最大,LPNR次之,STR20最小。硫化胶性能方面,3种胶料基本相差不大,STR20的拉伸强度和定伸应力稍高。

(2)在带束层配方中,LPNR和LPCVNR胶料的气味低于STR20,LPNR胶料的门尼黏度较高,从拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力等指标来看,LPNR胶料的机械性能与STR20基本相当,LPCVNR胶料则稍微偏低,老化后LPNR胶料、LPCVNR胶料的机械性能均保持在较好水平,优于STR20。

(3)在胎冠配方中,3种胶料的气味指数和密度都相近;硫化后,LPNR、LPCVNR胶料的拉伸强度高于STR20,经过70 °C × 72 h老化后都保持了较好的机械性能;与STR20相比,LPNR、LPCVNR胶料的磨耗性能基本相当;LPCVNR的正硫化时间T₉₀较低,LPNR和STR20胶料的T₉₀接近。

综上,从生胶性能、配方试验的胶料性能考虑,用LPNR代替STR20较为合适。

参考文献:

- [1] 孙绪利,张凯凯,王龙庆,等.带束层钢丝帘线对半钢子午线轮胎性能的影响[J].橡胶科技,2024,22(1):24-29.
- [2] JEUSETTE JP, EBBOTT TG, KERCHMAN V, et al. Tire temperature and rolling resistance prediction with finite element analysis[J]. Tire Science and Technology,

- 1999, 27(1):2-21.
- [3] AYUTTHAYA WDN, POOMPRADUB S. Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid)/natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly (methyl methacrylate) as co-compatibilizers [J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(7):686-692.
- [4] JUNG J, SODANO HA. Aramid nanofiber reinforced rubber compounds for the application of tire tread with high abrasion resistance and fuel saving efficiency [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11):4874-4884.
- [5] SATTAYANURAK S, SAHAKARO K, KAEWSAKUL W, et al. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds [J]. *Polymer Testing*, 2019, 81:106173.
- [6] WANG L, ZHAO S, LI A, et al. Study on the structure and properties of SSBR with large-volume functional groups at the end of chains [J]. *Polymer*, 2010, 51(9): 2084-2090.
- [7] 曾英,王东,季本仁,等. 脱蛋白天然橡胶的性能和应用 [J]. *橡胶工业*, 1999(1):26-28.
- [8] 化工部赴马来西亚橡胶科技考察组. 马来西亚的橡胶工业——赴马来西亚考察技术报告 [J]. *橡胶工业*, 1996(6):364-369.
- [9] 肖同亮,穆洪帅,宋大龙,等. 国产脱蛋白天然橡胶在轨道交通减振产品中的应用 [J]. *特种橡胶制品*, 2022, 43(5):14-18.
- [10] MARUYAMA T, ISHIKAWA K, KIRINO Y. Rubber composition having improved wet skid resistance and rolling resistance; US6720378 [P]. 2002-04-18.
- [11] 张桂梅,岩利,姜士宽,等. 低蛋白天然橡胶的制备及性能 [J]. *弹性体*, 2022, 32(1):10-15.