

原材料·配方

子午线轮胎用 NR 的研制

云南省农垦总局子午线轮胎胶课题组*

(云南省农垦总局 650041)

摘要 推荐 MCB1005/5012 中试方案,并试制 207t 中试大样,以考察生胶一致性、耐储存性和 9.00R20 钢丝子午线轮胎。指出用该方案研制的子午线轮胎用 NR,除初始塑性值尚需调整外,其基本性能及子午线轮胎实用配方性能和试胎实际里程试验结果均与 SMR 无甚差异,全部符合美国费尔斯通公司技术要求。

关键词 NR,生物凝固,钢丝子午线轮胎

由于子午线轮胎生产技术要求高,不仅需耗用较多的 NR,而且对 NR 的技术要求也更加严格,这非一般通用 NR 所能胜任。从我国目前引进的国外几家大公司对原料胶的技术要求来看,其共同点是:各大公司均制定自己的技术标准,按其技术要求由指定厂生产,实行定点供应。对子午线轮胎用胶的技术要求主要是:采用微生物凝固,长时间熟化,含氮量较低;凝固胶大规模集中加工,反复掺合混匀,一致性能好;控制初始塑性值(P_0),使生胶具有优良的加工性能和硫化特性^[1,2]。根据这些特点,同时兼顾其经济性,各大公司选用最多的是 20 号标准橡胶(TSR20),特别是马来西亚的 SMR20 最为抢手。TSR20 已成为世界公认的轮胎级 NR^[3]。

我国 NR 资源虽然比较丰富,但目前在产品的品种结构和质量方面仍不能满足子午线轮胎的要求,因此每年还需从国外大量进口。为改变这一状况,合理利用我国 NR 资源,保证我国子午线轮胎工业健康发展,实现子午线轮胎用 NR 国产化是符合我国基本国情的。

综合国外各大公司对子午线轮胎用胶的技术要求,结合我省 NR 加工技术特点,我们决定利用现有标准橡胶生产线,采用工厂集

中生物凝固工艺路线,使子午线轮胎用 NR 的主要性能达到或接近国外技术要求。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 胶乳品系

根据试验结果和综合因素,最终选定 M 品系胶乳为试验材料。

1.1.2 试剂

试验所用凝固剂、生物凝固剂、辅助生物凝固剂、增塑剂均系工业级。

1.1.3 工艺和设备

采用工厂集中胶乳生物凝固法,以及半连续标准橡胶生产线工艺和设备。

1.2 子午线轮胎试制

由华南橡胶轮胎有限公司按费尔斯通技术标准检验,并按自己的生产配方、工艺条件试制。

1.3 里程试验试胎装车及运行方式

由昆明地区全国轮胎试验组将云南胶试胎和马来西亚胶试胎各 18 条装 6 辆大客车进行里程试验。每辆车两方案试胎各装一侧,保养时两侧互换位,即左前左后胎与右前右后胎互调换位。在固定路线上按循环方式运行,尽可能做到试验条件相同,提高可比性。

* 本文由林文光、黄伟英、邓中梧执笔。

2 结果与讨论

对于子午线轮胎用 NR 的研制,经采用 6 种生物凝固剂和辅助生物凝固剂通过 35 个配合重复筛选试验、胶乳品系试验、最优工艺条件试验后,确定 MCB1005/5012 为中试方案,对小样胶、大样胶进行了生胶性能、轮胎实用配方性能和轮胎里程试验。

2.1 生胶基本性能及 P_0 调控

根据 MCB1005/5012 方案,按不同的凝

块熟化时间生产 M_{12} (熟化 12h), M_{20} (熟化 20h)小样两个及 M_{20} 大样(5t)一个送华南橡胶轮胎有限公司检测,生胶基本性能见表 1。

由表 1 可以看出,胶样的生胶性能符合费尔斯通标准,硫化特性和强伸性能较好(具有硫化速度快、硫化模量高、抗张力大等特点),与 SMR 差异不大。但其 P_0 值和 M_L 高于 SMR,显现出粘度大、流动性较差、塑混炼较难的缺点,需对 P_0 值加以控制。

表 1 子午线轮胎用 NR 基本性能

性 质	小样胶		大样胶	SMR10	SMR20
	M ₁₂	M ₂₀	M ₂₀		
杂质组分,%					
灰分	0.32	0.35	0.42	0.32	0.27
铜	0.0005	0.0006	—	0.00007	0.0003
锰	0.0008	0.0002	—	0.00035	0.00045
其它化学杂质	0.07	0.16	0.04	0.05	0.06
挥发物	0.48	0.59	0.49	0.32	0.33
氮	0.47	0.34	0.13	0.28	0.21
水抽提物	0.09	0.057	0.46	0.29	0.20
流变仪数据(160℃)					
M _L ,dN·m	10.47	10.07	11.86	8.89	9.02
M _H ,dN·m	68.99	68.67	69.07	69.33	68.60
t ₁₀ ,min	3.19	3.04	3.31	3.08	3.27
t ₅₀ ,min	4.35	4.19	4.56	4.15	4.42
t ₉₀ ,min	6.59	6.47	6.84	6.27	6.53
塑性值					
P ₀	39.7	43.2	47.9	41.4	42.9
P ₃₀	33.7	39.5	43	32.8	31.3
塑性保持指数(PRI)	84.9	91.4	90	79	73
物理性能*					
300%定伸应力,MPa	9.07	9.03	9.33	8.97	8.84
拉伸强度,MPa	25.98	24.87	25.87	25.80	25.09
扯断伸长率,%	640	618	565	563	659
扯断永久变形,%	26	25.5	29.9	24.9	25.1

注: * 硫化条件: 165℃×10min×7MPa。

为考察研制的子午线轮胎用 NR 的一致性能,曾从 3 个不同工厂在全年 8 个月的生产季节分别取样(每月各取 3 次)监测,分析同一厂及厂间的样品性能变异情况。统计结果表明,同一厂全年样品性能波动较小的有两个厂,另一厂在物理性能指标上波动较大;厂间样品性能有两个厂差异不显著,另一厂则在硫化特性上有极显著的差异。由以上分析可看出,本研制选用的工艺是稳定的,NR 生产厂只要严格控制工艺,就可将产品性能的波动控制在较小范围内,如能进一步采取定厂定点供应,又可有效控制地区间农业因素、厂间技术措施差异对一致性能的影响。

NR 由于其分子存在活性基团和大量的非橡胶组分,在储存期间会逐渐发生交联硬化^[4],从而引起一系列性状变化。为考察子午线轮胎用 NR 在储存期硬化和硫化特性的变化情况,取轮胎试制大样胶作全年(12 个月)储存监测。结果表明, P_0 值全年升高 6 个单位,而增值主要出现在下半年(增加 4—5 个单位);PRI 值随储存时间的延长而下降,上半年下降较小,下半年下降速度加快;硫化特

性中 t_{10} 和 t_{90} 全年表现稳定,变化极小,而 M_L 和 M_H 上半年约下降 4 个单位,下半年较为稳定。

生胶 P_0 值除反映橡胶品系特性外,也直接指示出橡胶分子受氧化作用的降解程度。许多研究报告指出, P_0 与橡胶分子量呈正相关性,有人甚至认为, P_0 值低于 35 时,生胶[除恒粘橡胶(CV 橡胶)外]质量就可疑^[3],可见使 P_0 保持在一定数值,对保证橡胶质量至关重要,但是, P_0 太高,加工性差,费力费时,不受欢迎。为兼顾使用质量和可加工性,课题目标定 P_0 为 42 ± 3 ,交货验收时不超过 48。本方案中试大样 P_0 值偏高,一般变幅在 45—48 之间。考虑到还有储存硬化因素,显然对 P_0 应予调控。

试验选取 3 种工业常用增塑剂和交联抑制剂,它们能有效地降低 P_0 和改善加工性能。表 2 为 P_0 调控试验结果。从中看出,5H15 和 3H15 已经达到调控指标,并为生产试验所验证。 P_0 降幅重复性好,性能稳定。其它方案调控 P_0 虽不理想,但对改善加工性能还是有用的。

表 2 P_0 调控试验结果

试验数	方案代号						
	5H15	3H15	100C15	70C15	100R15	70R15	CB15(对照)
重复 1	41	44	46	47	47	45	46
重复 2	40	43	47	47	47	46	47
重复 3	39	43	44	44	45	46	45
方案平均	40	43	46	46	46	45	46
P_0 降幅	6	3	0	0	0	1	—

2.2 子午线轮胎应用试验

2.2.1 实际使用配方性能

表 3—5 示出 3 个子午线轮胎部件实用配方的综合性能。从中看出,它们的综合性能与 SMR 十分接近,而耐老化基本特性在胎侧胶料中仍较为突出。在带束层胶料中,硫化 35min 钢丝抽出力也属上乘。生胶 P_0 值较高

在胎面胶料的门尼粘度上也有所反映。

2.2.2 工艺性能

用 5t 大样胶试制 9.00R20 全钢子午线轮胎,共使用 12 种配方,按该厂正常生产工艺生产。工艺性能主要表现在生胶 P_0 值、门尼粘度较高,使混炼较难,在压延、挤出半成品过程中,胎侧、胎面等部件容易烂边,较马

表 3 胎侧胶物理性能

性能	老化前		老化后*	
	子午胶	SMR	子午胶	SMR
ML(1+4)100℃	32.7	33.5		
门尼焦烧(135℃),min				
t_{18}	13.42	11.61		
流变仪数据				
M_L ,dN·m	3.82	3.92		
M_H ,dN·m	27.48	27.42		
t_{10} ,min	3.18	2.82		
t_{50} ,min	4.32	3.93		
t_{90} ,min	6.78	6.40		
物理性能**				
回弹值,%	35	36	—	—
100%定伸应力,MPa	1.14	1.10	1.27	1.27
200%定伸应力,MPa	1.97	1.94	2.31	2.34
300%定伸应力,MPa	—	—	4.14	4.16
拉伸强度,MPa	14.38	15.58	15.90	14.24
扯断伸长率,%	652	748	669	666
扯断永久变形,%	15.2	12.7	12.3	9.7
邵尔 A 型硬度,度	55	55	—	—
撕裂强度,kN·m ⁻¹	88.20	83.62	37.92	38.22

注：* 老化条件：70℃×72h；** 硫化条件：150℃×35min×7MPa。

来西亚胶难于挤出,而其它工艺性能尚满意。

对新原料的使用都有一个从认识到用好的过程,为此在从试制的 207t 大样胶中再提取 120t 做扩大应用试验。该厂针对云南胶的特点在炼胶和配方方面作了适当调整,普遍反映胶料混炼性能改善,混炼后胶表面光滑,配合剂分散均匀;压延、挤出后口型膨胀符合标准,挤出后表面光滑,杂质较少,挤出性能较好,已达到或接近马来西亚胶水平。

2.2.3 耐久性试验

用 1 条 9.00R20 试胎做室内耐久性试验,试验胎花纹代号 S-3070,质量 47.50kg。

试验条件:温度(38±3)℃,轮辋型号 7.0—20,标准负荷 2500kg,标准气压

表 4 胎面胶物理性能

性能	老化前		老化后*	
	子午胶	SMR	子午胶	SMR
ML(1+4)100℃	54.0	48.9		
门尼焦烧(135℃),min				
t_{18}	11.78	12.8		
流变仪数据				
M_L ,dN·m	5.82	5.60		
M_H ,dN·m	33.73	33.65		
t_{10} ,min	2.48	2.60		
t_{50} ,min	3.47	3.57		
t_{90} ,min	4.93	5.03		
物理性能**				
磨耗量(1.61km),cm ³	0.164	0.162	—	—
回弹值,%	32.0	31.5	—	—
100%定伸应力,MPa	2.27	2.24	2.69	2.62
200%定伸应力,MPa	6.09	6.30	6.72	7.39
300%定伸应力,MPa	10.74	12.15	11.99	13.49
拉伸强度,MPa	26.95	26.37	27.48	27.40
扯断伸长率,%	681	587	569	620
扯断永久变形,%	20.0	20.0	18.8	16.6
邵尔 A 型硬度,度	67	65	—	—
撕裂强度,kN·m ⁻¹	243.4	228.23	—	—

注同表 3。

725kPa。

试验方法:655-W。

结果:累计运行时间 184.35h,累计运行里程 7439km,因肩空 70mm×60mm 而损坏。停机 30min 测损坏处温度,胎冠表面 81℃,花纹沟 92℃。

鉴定:合格,符合费尔斯通公司要求。

2.2.4 实际里程试验

表 6 和 7 为实际里程试验结果。由表可以看出,两种胶试验胎无论同公里磨耗还是同期花纹磨损 2mm 里程和平均累计磨耗都十分接近,说明磨耗性能基本相同。其实际里程和计算里程也同样相差甚微,均可望达到 10 万 km 总里程,在昆明地区属上乘水平。

表 5 带束层胶物理性能

性能	老化前		老化后*		性能	老化前		老化后*	
	子午胶	SMR	子午胶	SMR		子午胶	SMR	子午胶	SMR
ML(1+4)100℃	59.5	59.6			80min	503.3	529.3	—	—
门尼焦烧(135℃),min					105min	506.9	577.3	—	—
t ₁₈	11.10	11.28			回弹值,%	26	32	—	—
流变仪数据					覆胶率,%	100	100	—	—
M _L ,dN·m	5.53	5.05			100%定伸应力,MPa	5.85	6.22	7.23	7.11
M _H ,dN·m	55.10	54.95			200%定伸应力,MPa	12.59	13.23	14.73	14.68
t ₁₀ ,min	2.42	2.33			300%定伸应力,MPa	18.20	18.89	—	—
t ₅₀ ,min	3.30	3.18			拉伸强度,MPa	20.22	20.98	18.01	19.52
t ₉₀ ,min	5.3	5.1			扯断伸长率,%	343	344	257	285
物理性能**					扯断永久变形,%	22.5	21.9	13.1	15.7
钢丝抽出力,N					邵尔 A 型硬度,度	79	78	—	—
硫化时间为:					撕裂强度,kN·m ⁻¹	120.56	124.06	50.64	46.69
35min	518.3	446.9	—	—					

注同表 3。

表 6 轮胎实际里程试验结果

车号	试验胎 方案	平均行驶里程 km	花纹沟深度,mm		累计磨损 km·mm ⁻¹	计算里程 km
			新胎	尚余		
1046	云南	69730	13.6	5.2	8301	96293
	SMR	69730	13.6	5.7	8826	102340
1061	云南	88428	13.7	5.6	10924	127301
	SMR	84277	14.1	5.6	10023	120712
1062	云南	58223	14.0	7.8	9366	112681
	SMR	58223	14.1	8.8	9716	117565
1058	云南	78882	13.9	4.4	8303	98809
	SMR	78882	14.0	4.4	8396	100335
1053	云南	75019	14.0	5.4	8704	104426
	SMR	75479	13.9	5.3	8822	104958
1051	云南	55305	13.8	6.2	7780	91787
	SMR	55910	13.8	6.6	7810	92153
	云南平均	70931	13.8	5.8	8896	105216
	SMR 平均	70417	13.9	6.0	8932	106344

3 结语

只要对混合、干燥和包装等工序稍加改

造, 现行标准橡胶生产线即可适应 MCB1005/5012 中试方案子午线轮胎用 NR 的生产需要。该方案原料充足, 试剂源广价

表 7 试胎同公里磨耗和同期花纹磨损 2mm 里程对比

试胎方案	同公里磨耗		同期花纹磨损 2mm 里程	
	里程,万 km	磨耗, $\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$	花纹余高,mm	2mm 里程,km
云南	1—2	5381	11.3	63793
SMR	1—2	5532	11.5	66304
云南	3—4	6443	9.0	75975
SMR	3—4	6424	9.0	75943
云南	4—6	7000	7.3	82444
SMR	4—6	7102	7.5	84506
云南	7—8	8896	5.8	105216
SMR	7—8	8932	6.0	106344

廉,省动力,投产快,适宜大规模生产。

MCB1005/5012 中试生产工艺性能稳定,生胶一致性和耐储存性较好。经过 P_0 调控后,各项基本性能与 SMR 无甚差异,全部达到美国费尔斯通公司技术要求。

9.00R20 钢丝子午线轮胎应用试验结果表明,MCB1005/5012 中试方案子午线轮胎用 NR 无论在实用配方还是在成品耐久性试验和实际里程试验方面均符合费尔斯通公司技术要求。试胎实际里程达到 70931km(花纹尚余 5.8mm),累计磨耗 $8896\text{km} \cdot \text{mm}^{-1}$,预计磨平里程(花纹余 2mm)可达 105216km。通过实际里程考核各项指标达到或接近 SMR 轮胎。

为适应现代子午线轮胎高科技工艺技术要求,提高子午线轮胎用 NR 硫化特性的一致性至关重要。因此,除建议今后实行定点供应外,对 NR 制备工艺,原材料和用水管理等都应予以严格控制,以进一步降低各项理化性能变动值。

尽管工厂集中生物凝固工艺路线具备诸多优越性,但与 SMR10 和 SMR20 所采用的

胶园凝胶大规模集中加工工艺路线相比,显得熟化时间短,生胶基本未受到机械降解,从而使橡胶粘度大,流动性差,弹性模量高,松弛时间长,加工性能不如 SMR。CV 橡胶的研制和使用结果表明^[5],NR 的挤出膨胀问题,并非通过调控 P_0 能够完全消除。

参考文献

- 1 Jokhn C K. Biological coagulation of hevea latex using waste carbohydrate substrats. Journal of RRIM,1966;19 (5):286—289
- 2 Tan A G. Polybag rubber. RRIM Planter's Bulletin, 1991;206(1):3—27
- 3 Sekhar B C. A case for drastic changes in consumer/producer attitudes in production and purchase of market NR grade. International Rubber Digest,1992;45(5):7—10
- 4 Sekhar B C. Inhibition of hardening in natural rubber. In: Proceedings Natural Rubber Research Conference, Kuala Lumpur,1961:512—516
- 5 Lim G L. Ong E L. Relationship between Mooney measurements and die swell of natural rubber. Journal Natural Rubber Research,1990;5(1):9—19

收稿日期 1995-11-08