

# 天然橡胶对子午线轮胎钢丝粘合胶压延粘辊的影响研究

朱连超<sup>1</sup>, 史文仓<sup>2</sup>, 陈先瑞<sup>2</sup>

(1. 上海诗董贸易有限公司, 上海 201103; 2. 西安安化化工有限公司, 山西 河津 043300)

**摘要:** 胶料粘辊是钢丝帘布压延过程中常见的问题, 天然橡胶(NR)对钢丝粘合胶的压延粘辊有较大影响。本工作研究表明, 生胶的常规指标(如塑性初值、塑性保持率和门尼粘度等)和终炼胶的主要硫化特性(如门尼粘度、 $F_L$ 和 $F_{max}$ 等)均不足以表征其压延粘辊性能。橡胶加工分析仪(RPA)的测试发现, 终炼胶的储能模量( $G'$ )与压延粘辊直接相关,  $G'$ 偏低是导致胶料压延粘辊的根本原因, 而NR的热氧稳定性对 $G'$ 有较大影响, 建议采用RPA在160 °C下评估生胶的热氧稳定性。

**关键词:** 天然橡胶; 钢丝粘合胶; 压延; 粘辊; 储能模量; 热氧稳定性

**中图分类号:** TQ332; U463.341<sup>+</sup>.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2022)01-0041-05

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.01.0041



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)的综合性能优异, 故广泛用于子午线轮胎的生产中。钢丝帘布压延是子午线轮胎生产的关键工序之一, 生产过程中偶尔会发生胶料压延粘辊的问题, 常规方案是降低压延机辊筒温度和压延线速度, 但粘辊特别严重时只能停机换料。

轮胎厂家的大量生产实践发现, NR对钢丝粘合胶压延粘辊有较大影响, 更换NR往往是解决压延粘辊的快捷方法。经过一段时间探索后, 厂家往往将不同品牌和产地的NR在轮胎不同部件中区别使用, 并将性能最好的NR(如烟胶片)用于钢丝粘合胶配方中。为保险起见, 个别厂家还会对每批NR做“首件”来验证压延是否粘辊。同时, 轮胎厂家也一直尝试寻找NR的主要指标[如塑性初值( $P_0$ )、塑性保持率(PRI)和门尼粘度等]、终炼胶的主要性能[如门尼粘度、 $F_L$ 和 $F_{max}$ 等]与压延粘辊之间的关系, 但均不理想, 有时甚至出现相互矛盾的结果。

在门尼应力松弛研究<sup>[1]</sup>的基础上, 本工作尝试寻找与NR压延粘辊相关的关键性能, 并将其与NR

主要性能指标进行关联, 从而为NR生产厂家和轮胎厂家控制NR的品质提供新思路。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, STR20, 上海诗董贸易有限公司产品, 根据现场钢丝压延情况, 分别标识为STR20-Not(正常/不粘辊), STR20-Occ(偶尔粘辊)和STR20-Yes(粘辊); 其他原材料均为工厂正常生产使用的工业品。

### 1.2 生产配方

全钢子午线轮胎钢丝粘合胶配方: NR 100, 炭黑N326 55, 氧化锌 8, 其他 8.45。

### 1.3 主要设备和仪器

乌氏粘度计, 毛细管直径为0.3~0.4 mm(纯溶剂甲苯的流出时间约为120 s), 杭州中旺科技有限公司产品; P1/4型华莱士快速塑性计, 高特威尔检测仪器有限公司产品; MVR2000型门尼粘度计和MDR2000型流变仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国TA仪器公司产品。

### 1.4 试样制备

NR生胶在不同托盘的胶块上取样0.5 kg, 测试前用开炼机过辊均化, 辊温为(70±5) °C, 辊距

**作者简介:** 朱连超(1976—), 男, 辽宁锦州人, 上海诗董贸易有限公司技术研究部经理, 博士, 主要从事天然橡胶和填料的相关研究工作。

**E-mail:** 13764899230@139.com

为 $(1.30 \pm 0.15)$  mm,薄通10次<sup>[2]</sup>。

采用三段混炼加一段终炼,炭黑分2次加入(一段混炼加40份,二段混炼加15份)。

按标准工艺生产上述3种NR (STR20-Not、STR20-Occ和STR20-Yes)的一段混炼胶、二段混炼胶和三段混炼胶各若干车以及终炼胶各10车,并分别在不同车上取样0.5 kg。

钢丝压延采用挤出机+两台开炼机热炼供胶,压延过程中辊筒温度和压延线速度保持不变。

终炼胶经挤出机和开炼机热炼后供给压延机,该胶料与是否粘辊直接相关,故在进入压延机前的供胶皮带上每2 min取样0.5 kg,简称“热炼胶”。

鉴于NR批次内和批次间的波动性<sup>[3]</sup>,每个测试项目至少取样3次,取测试结果的平均值。

## 1.5 性能测试

(1) 凝胶含量和粘均分子量。称取剪碎的NR样品0.03 g(质量精确至0.000 1 g),置于100 mL避光容量瓶中,加入甲苯并定容,避光溶解72 h。使用已恒定质量的80目(孔径180  $\mu\text{m}$ )黄铜过滤网过滤除去凝胶,再次恒定质量后用差值法计算凝胶含量。粘均分子量的测定根据文献[4]方法进行。

(2) 生胶和填充胶的粘弹性能。RPA频率扫描条件:频率 0.05~50 Hz,温度 100或160  $^{\circ}\text{C}$ ; RPA应变扫描条件:应变 0.07%~42%,频率 1 Hz,温度 100  $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 生胶的热氧老化性能。RPA老化30 min,温度分别为140,150,160和170  $^{\circ}\text{C}$ ,频率为0.1 Hz,应变为7%。

(4) 其他性能均按相关国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表1,  $\tan\delta$ 为损耗因子。

从表1可以看出,各胶料的硫化特性均在合格范围内。钢丝压延试验发现:STR20-Not胶料不粘辊;STR20-Yes胶料出现明显的粘辊现象,必须将线速度从 $25 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 降至 $18 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ;STR20-Occ胶料偶尔出现粘辊现象,热炼时间长则更加明显。从门尼粘度来看,STR20-Yes与STR20-Not间

表1 胶料的硫化特性

项 目	STR20-Not	STR20-Occ	STR20-Yes
门尼粘度[ML(1+4) 125 $^{\circ}\text{C}$ ]	69	74	70
门尼焦烧时间 $t_5$ (125 $^{\circ}\text{C}$ )/min	18.5	19.0	19.0
硫化仪数据(185 $^{\circ}\text{C}$ )			
$F_L$ /(dN·m)	2.7	2.7	2.7
$F_{\max}$ /(dN·m)	25.9	23.6	23.1
$F_L$ 时的 $\tan\delta$	0.641	0.663	0.664
$F_{\max}$ 时的 $\tan\delta$	0.040	0.040	0.045

无显著差异,说明门尼粘度不足以预判胶料是否粘辊。从 $F_{\max}$ 来看,似乎 $F_{\max}$ 高同时 $\tan\delta$ 低的胶料(STR20-Not)不容易发生粘辊。

### 2.2 粘弹性能

密炼和压延等加工过程与生胶或混炼胶的粘弹性能,特别是储能模量( $G'$ )和 $\tan\delta$ 密切相关<sup>[5]</sup>。NR各段胶的应变扫描曲线如图1所示, $\varepsilon$ 为应变。

从图1可以看出,随炼胶次数增多,胶料的 $G'$ 有所下降, $G'$ 从大到小的顺序为二段混炼胶,一段混炼胶,三段混炼胶,终炼胶,热炼胶(二段混炼胶中加入剩余的15份炭黑,故 $G'$ 比一段混炼胶更高)。

从图1还可以看出,对终炼胶和热炼胶而言,在线性粘弹区(小应变下 $G'$ 的平台区)范围内,STR20-Yes胶料的 $G'$ 明显偏低。线性粘弹区外的大应变区(如应变 $>10\%$ )对填充混炼胶产生2种作用:NR本身的剪切应变软化和填料网络结构破坏<sup>[6]</sup>,二者共同作用的结果导致胶料 $G'$ 迅速下降。因此在较大的应变范围内,STR20-Yes与STR20-Not间 $G'$ 的差异并不明显。此外,为避免停放过程中的炭黑聚集,胶料的应变扫描应尽快完成。

STR20-Occ胶料的变异系数(标准偏差/平均值)随加工过程的变化如图2所示。

从图2可以看出:同一段胶的变异系数基本随应变的增大而减小;相同应变下,随加工过程的进行,胶料的变异系数迅速减小,且终炼胶后基本不受应变影响。这是因为小应变( $<1\%$ )下是不同分子链的局部响应,故波动较大;而大应变下( $>10\%$ )则是胶料的整体响应,故波动较小。

### 2.3 NR生胶表征

#### 2.3.1 主要指标

为寻找压延粘辊与NR性能间的关系,对NR的

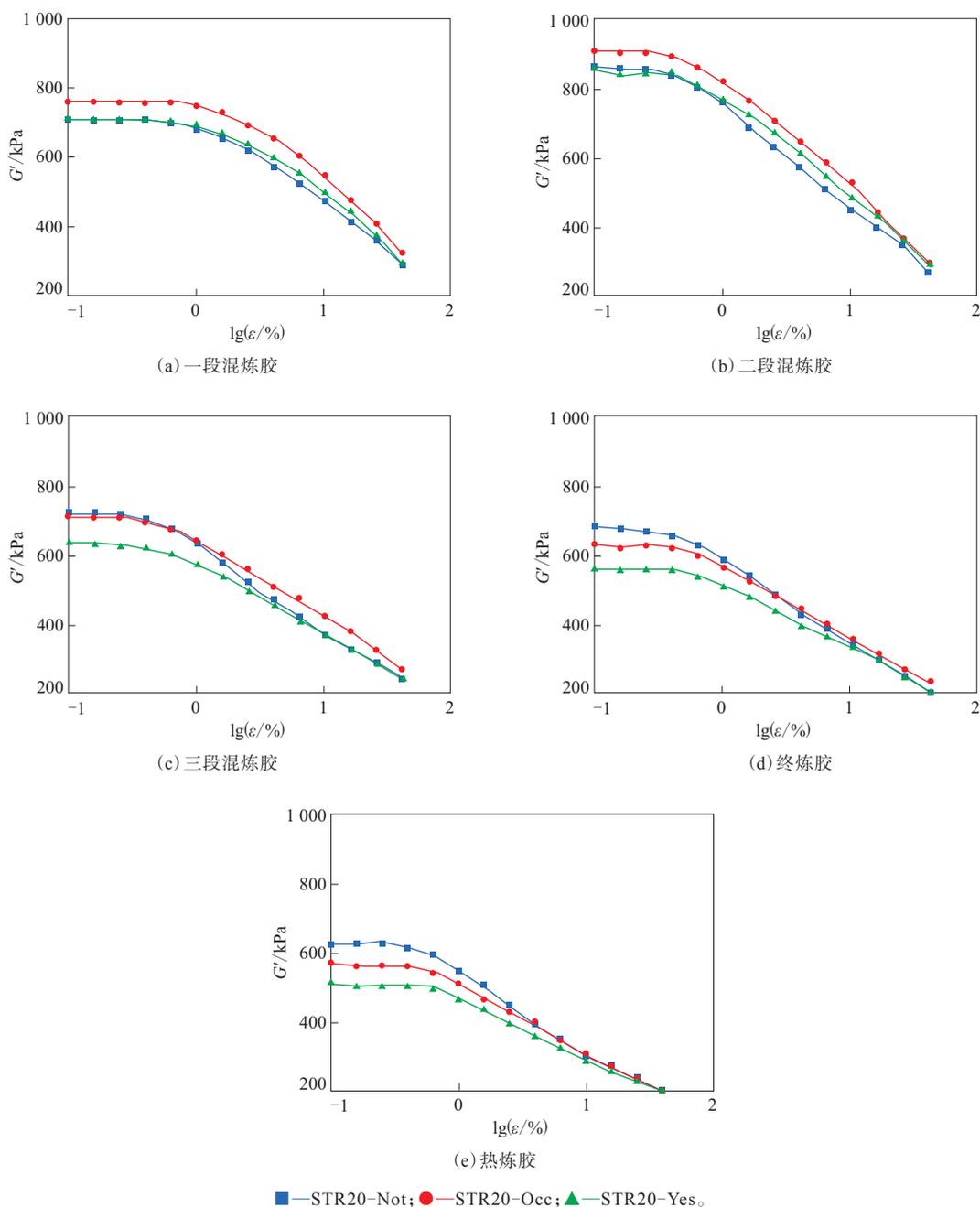


图1 各胶段的应变扫描曲线

主要性能进行测试,结果如表2所示。

从表2可以看出,3种NR的 $P_0$ 和门尼粘度基本一致,而STR20-Not胶料的PRI明显高于其他2种NR。

### 2.3.2 粘均分子量

凝胶渗透色谱(GPC)是测试相对分子质量的首选设备,但NR中6%~8%的非胶组分容易堵塞色

谱柱,常用的方法是脱蛋白再转酯化<sup>[7]</sup>。鉴于GPC测试的复杂性,本工作采用乌氏粘度法测定NR的粘均分子量和凝胶含量作为补充,结果见表3。

从表3可以看出,STR20-Not胶料的粘均分子量最低同时凝胶含量最小,但却不发生粘辊,虽然STR20-Yes的粘均分子量较高,却发生明显粘辊。这表明粘均分子量也不足以表征胶料粘辊性能。

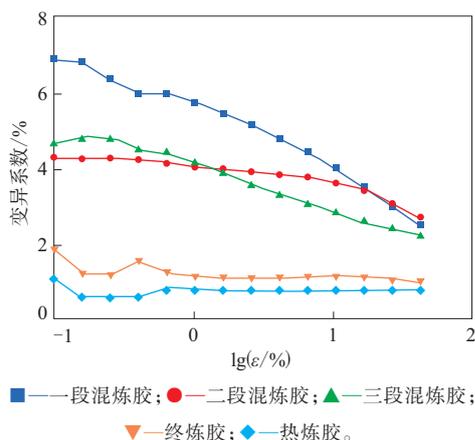


图2 STR20-Occ胶料的变异系数随加工过程的变化

表2 NR主要指标的测试结果

项 目	STR20-Not	STR20-Occ	STR20-Yes
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	83	85	84
$P_0$ /%	37	36	36
$P_{30}$ /%	31	23	24
PRI/%	74	63	66

表3 NR的粘均分子量和凝胶含量

项 目	STR20-Not	STR20-Occ	STR20-Yes
粘均分子量/( $g \cdot mol^{-1}$ )	779 768	962 165	814 241
凝胶含量/%	2.6	7.7	7.9

### 2.3.3 频率扫描

频率扫描是RPA表征生胶物理性能的主要手段之一,但扫描必须在线性粘弹区范围内进行<sup>[8]</sup>。生胶和终炼胶的频率扫描对比如图3所示。

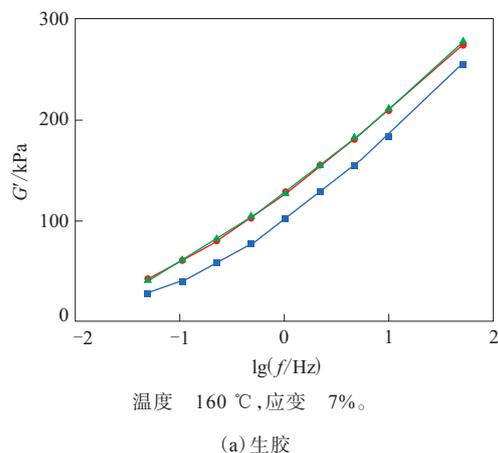
从图3可以看出,与应变扫描结果类似,胶料 $G'$ 的大小顺序在生胶和终炼胶出现反转。结合PRI数据,对NR的热氧稳定性进行进一步的研究。

### 2.3.4 热氧稳定性

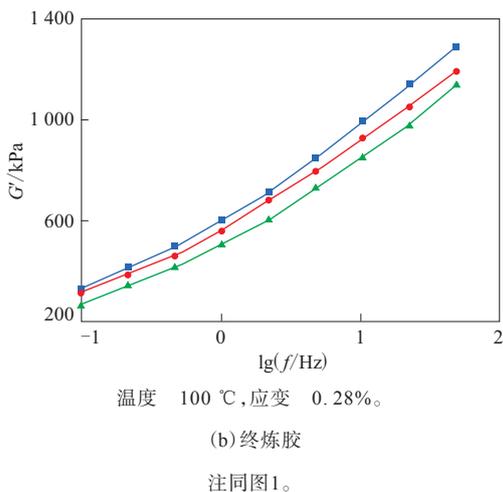
通常PRI数值越大,NR的耐热氧化性能越好。但PRI的测试过于简化,老化温度(140℃)低于实际炼胶温度且没有考虑剪切力的影响。用RPA的高温模腔模拟老化,应变设置在线性粘弹区(7%)内避免剪切应变软化,记录STR20-Not和STR20-Yes的 $G'$ 随温度的变化。

用2种NR的 $G'$ 下降百分比和下降速率来表征不同温度下的热氧稳定性,结果如表4所示。

从表4可以看出:老化温度越高, $G'$ 下降速率越大;STR20-Yes在老化过程中 $G'$ 迅速下降,降幅



(a) 生胶



(b) 终炼胶

注同图1。

图3 生胶和终炼胶的频率扫描曲线

表4 2种NR的热氧稳定性随RPA测试温度的变化

测试温度/℃	$G'$ 下降百分比/%		$G'$ 下降速率	
	STR20-Not	STR20-Yes	STR20-Not	STR20-Yes
140	-1.4	-4.0	-0.013	-0.127
150	-1.4	-10.0	-0.034	-0.228
160	-1.8	-15.0	-0.038	-0.302
170	-5.4	-18.0	-0.060	-0.289

注: $G'$ 下降速率为5~30 min内对 $G'$ 数据进行线性拟合的斜率。

是STR20-Not的3倍以上,表明热氧稳定性很差,这是导致 $G'$ 大小顺序随炼胶过程出现反转的主要原因。考虑到各段混炼胶的实际排胶温度,建议采用160℃老化条件进行对比。

在一段和二段混炼胶中,STR20-Yes胶料的 $G'$ 明显高于STR20-Not胶料,除热氧稳定性外,NR中的凝胶和长链支化对物理性能也会产生较大

影响<sup>[7,9-10]</sup>。

### 3 结论

(1) 对终炼胶而言,线性粘弹区域内的 $G'$ 与胶料是否粘辊直接相关, $G'$ 低者易发生粘辊。

(2) NR生胶的塑性初值、塑性保持率、门尼粘度和粘均分子量等均不能完全表征钢丝粘合胶的粘辊性能。

(3) 与正常NR相比,粘辊NR的热氧稳定性差,RPA老化测试中 $G'$ 迅速下降,降幅是正常NR的3倍以上,这是导致 $G'$ 大小顺序随炼胶过程出现反转的主要原因。鉴于PRI测试的局限性,建议采用RPA在160℃下评估生胶的热氧稳定性。

#### 参考文献:

- [1] 朱连超,吴来春,李世强. 门尼应力松弛测试在天然橡胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(5):308-312.
- [2] 李朋,贾雷,赵晓燕. 天然橡胶剪切模量影响因素研究[J]. 橡胶工业,2020,67(9):660-663.
- [3] STEVENS C A, DICK J S. Factory testing and control of raw natural rubber and mixed batches using the rubber process analyzer[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe,2001,54(1):29-35.
- [4] 林广义,孔令伟,王佳,等. 天然橡胶相对分子量表征及其与加工性能相关性研究[J]. 橡胶工业,2018,65(12):1331-1337.
- [5] DICK J S, HARMON C, VARE A. Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer[J]. Polymer Testing,1999,18(5):327-362.
- [6] ASTM International. Standard compounds—measurement of vulcanized dynamic strain softening (Payne Effect) using sealed cavity rotorless shear rheometers. ASTM D 8059—2019[S].
- [7] THONGSENUCH S, TAWEEPRED A W, SUCHIVA K. Rheological behavior characterization of natural rubber containing different gel[J]. Advanced Materials Research,2014,970:320-323.
- [8] SHAO H, WANG S, HE A. The influence of molecular weight on high shear rate macroscopic rheological properties of polybutene-1 melts through rubber-processing analyzer[J]. Polymer Bulletin,2016,73(11):3209-3220.
- [9] PATTAMAPROM C, SAENGKLIN N. The rheological properties of masticated natural rubbers and their linear viscoelastic predictions[J]. Rheologica Acta,2016,55(8):1-8.
- [10] NIMPAINOONA A, AMNUAYPORN S, SAKDAIPANICHAB J. Influence of gel content on the physical properties of unfilled and carbon black filled natural rubber vulcanizates[J]. Polymer Testing,2013,32:1135-1144.

收稿日期:2021-07-29

## Effect of NR on Calendaring Roll Sticking of Steel Wire Adhesive Compound for Radial Tire

ZHU Lianchao<sup>1</sup>, SHI Wencang<sup>2</sup>, CHEN Xianrui<sup>2</sup>

(1. SRI Trang Shanghai Rubber Co., Ltd, Shanghai 201103, China; 2. Shanxi An Lun Chemicals Co., Ltd, Hejin 043300, China)

**Abstract:** Compound sticking was a common and confusing issue during calendaring of steel cord ply, where natural rubber (NR) had a great effect on it. It was found that, the regular properties, including initial value of plasticity, plasticity retention index, Mooney viscosity of NR and Mooney viscosity,  $F_L$ ,  $F_{max}$  of the final master batch compound, were not sufficient to characterize the sticky issue. The test results of Rubber Processing Analyzer (RPA) showed that, the storage modulus ( $G'$ ) of the final master batch compound was highly related to sticky issue, and the low  $G'$  was the root cause of sticky issue. However, the thermal oxidation stability of NR would affect  $G'$  of the compound greatly, it was recommended to use RPA to evaluate the thermo-oxidative stability of raw NR rubber at 160℃.

**Key words:** NR; steel wire adhesive compound; calendaring; roll sticking; storage modulus; thermo-oxidative stability

**启事** 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系, 确认未被录用或已收到未录用通知的作品方可投向其他刊物, 切勿一稿多投, 谢谢合作!