

# 天然橡胶的相对分子质量对全钢载重子午线轮胎胎体胶性能的影响及其快速表征方法评价

丛明辉,徐艺,李超,崔晓,周鹏程,董凌波\*

(三角轮胎股份有限公司,山东威海 264200)

**摘要:**研究天然橡胶(NR)的相对分子质量对全钢载重子午线轮胎胎体胶性能的影响,并使用不同方法对NR的相对分子质量进行表征。结果表明:NR的相对分子质量与胶料的门尼粘度呈正相关性,与胶料的门尼焦烧时间和自粘性呈负相关性;RSS3硫化胶的综合物理性能最优,10<sup>#</sup>标准胶硫化胶的综合物理性能最差;在一定区间内的NR相对分子质量与硫化胶的H抽出力呈强相关性;NR的塑性初值和门尼粘度只能粗略地表征NR的相对分子质量,复数粘度可以有效地表征NR的相对分子质量。

**关键词:**天然橡胶;相对分子质量;全钢载重子午线轮胎;胎体胶;自粘性;动力学性能

**中图分类号:**TQ336.1;TQ332

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-8171(2024)04-0214-06

**DOI:**10.12135/j.issn.1006-8171.2024.04.0214



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

全钢载重子午线轮胎胎体的径向形变大、承受负荷高,因此要求胎体胶具有较高的模量,胶料与钢丝帘线之间要有良好的粘合性能;另外在成型过程中,胎体胶应保持较好的自粘性和互粘性<sup>[1-2]</sup>,否则轮胎在实际使用过程中易出现胎体脱层,导致轮胎发生爆胎、鼓包等早期质量问题,影响轮胎的使用安全性。通常全钢载重子午线轮胎胎体胶采用全天然橡胶(NR),而受产地气候、橡胶树树龄及其品系、割胶制度、胶园加工工艺等因素的影响,NR之间的微观结构及性能存在较大差异<sup>[3-4]</sup>。

本工作选取不同产地、不同牌号的NR,研究NR的相对分子质量对全钢载重子午线轮胎胎体胶性能的影响,并使用不同方法对NR的相对分子质量进行表征,为解决轮胎胎体质量问题及快速准确表征NR的相对分子质量提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,STR20,RSS3烟胶片 and 混合胶1,泰国产

**作者简介:**丛明辉(1986-),男,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方的研发工作。

\*通信联系人(donglingbo@triangle.com.cn)

品;SMR20和混合胶2,马来西亚产品;10<sup>#</sup>标准胶,科特迪瓦产品;混合胶3,越南产品。炭黑N326,山西安仑化工有限公司产品。粘合树脂SL-3020,华奇(中国)化工有限公司产品。

### 1.2 配方

胎体胶配方(用量/份)为:NR(变品种) 100,炭黑N326 59,氧化锌 8,防老剂4020 2.2,粘合树脂SL-3020 1.5,钴盐 0.75,硫黄和促进剂DZ 5.3,其他 4。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;1.5 L实验室用密炼机,德国克虏伯公司产品;XLB-Q型电热平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GPC-50型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国安捷伦公司产品;RZN-II型橡胶粘性测定仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品;Q800型动态热机械分析(DMA)仪,美国热分析仪器公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料采用2段混炼工艺。一段混炼在密炼机

中进行,混炼工艺为:加入NR、氧化锌和防老剂等→压压砣(25 s)→提压砣并加入炭黑→压压砣至160 °C时排胶。一段混炼胶停放4 h后进行二段混炼。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶(包辊)→混炼2 min→加入促进剂和硫磺→混炼3 min→打卷薄通5次→下片。

混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为150 °C×30 min。

### 1.5 性能测试

(1)NR的相对分子质量及其分布。将一定质量的NR溶于四氢呋喃溶剂中,静置24 h后滤膜过滤备用。采用GPC仪进行测试,流动相四氢呋喃的流速为1.0 mL·min<sup>-1</sup>,设备工作温度为30 °C。

(2)自粘性。采用橡胶粘性测定仪进行测试。将未硫化胶在开炼机上下片后停放4 h开始制样。试样分为2份,1份裁成190 mm×40 mm的长方形试样,置于测试平台上;另一份裁成175 mm×11 mm的长条状试样并贴合在试样测试轮凹

槽内;制样结束后点击开始按钮,设备按照设定测试条件自动将试样进行压合、分离、读取数据。测试条件为:压力 3.0 N,压合时间 7 s,压合及扯离速度 25 cm·min<sup>-1</sup>。

(3)动态力学性能。采用DMA仪进行测试,测试条件为:频率 10 Hz,静态应变 10%,动态应变 5%,升温速率 3 °C·min<sup>-1</sup>,温度范围 30~80 °C。

(4)RPA分析。采用RPA仪进行频率扫描,测试条件为:应变 7%,温度 120 °C,频率范围 0.1~20 Hz。

(5)其他性能均按照相应的国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NR的理化性能

NR的理化性能如表1所示。 $P_0$ 为塑性初值, PRI为塑性保持率, $\bar{M}_n$ 为数均相对分子质量, $\bar{M}_w$ 为重均相对分子质量,PD为相对分子质量分布指数。

表1 NR的理化性能

项 目	STR20	SMR20	RSS3	10号标准胶	混合胶1	混合胶2	混合胶3
$P_0$	35	36	51	40	40	32	34
PRI	73	51	69	59	77	50	47
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	76	79	94	79	88	74	78
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	39.41	27.77	71.07	32.74	34.49	25.88	37.45
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	152.41	118.04	213.11	146.44	134.84	103.27	134.43
PD	3.87	4.25	3.00	4.47	3.91	3.99	3.59

从表1可以看出, NR的 $P_0$ 和门尼粘度与其相对分子质量存在一定的正相关性,即NR的相对分子质量越大,其 $P_0$ 和门尼粘度也越大。

### 2.2 NR的相对分子质量对混炼胶性能的影响

#### 2.2.1 门尼粘度

NR的相对分子质量对胶料门尼粘度的影响如图1所示, $R^2$ 为相关因数。

从图1可以看出, NR的 $\bar{M}_w$ 与胶料门尼粘度的 $R^2$ 为0.933 7,呈强正相关性,说明NR的相对分子质量对胶料门尼粘度的影响显著。

#### 2.2.2 门尼焦烧时间

NR的相对分子质量对胶料门尼焦烧时间 $t_5$ (127 °C)的影响如图2所示。图中(a)为7种NR胶料数据的拟合分析结果,(b)为除去相对分子质量最大的RSS3后其余6种NR胶料数据的拟合分析

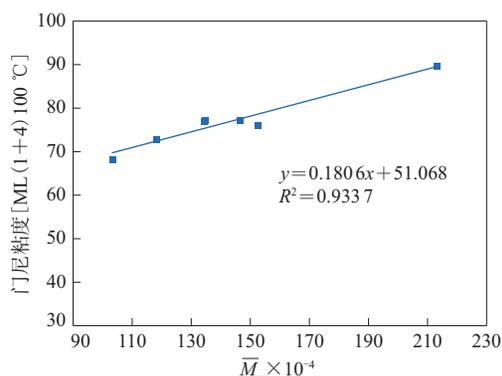


图1 NR的相对分子质量对胶料门尼粘度的影响结果(下同)。

门尼焦烧时间是表征胶料加工安全性的重要指标之一,其值越短,胎体胶在压延过程中越容易粘胶,造成压延帘布报废,轮胎生产成本增大。从图2(b)可以看出, NR的 $\bar{M}_w$ 与胶料 $t_5$ 的 $R^2$ 为0.760 7,

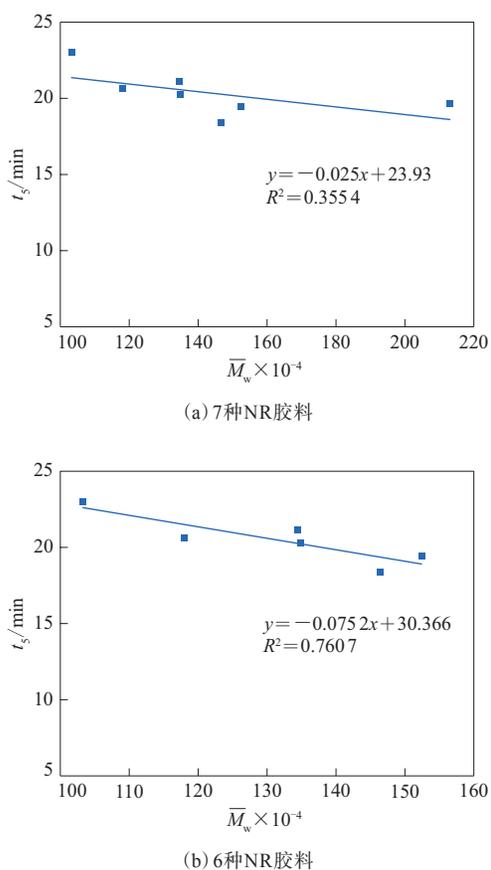


图2 NR的相对分子质量对胶料 $t_5$ 的影响

即在一定范围内,NR的 $\bar{M}_w$ 越大,胶料的 $t_5$ 越短,呈强负相关性。分析认为,胶料混炼时橡胶长分子链更易与炭黑等填料发生纠缠,产生大量结合胶,参与硫化交联反应的橡胶相对减少,导致胶料的 $t_5$ 缩短。RSS3虽然相对分子质量最大,但胶料的 $t_5$ 并未明显缩短,这是因为RSS3在加工过程中采用烟熏干燥工艺,熏烟中含有有机酸和酚类等物质,可以延长胶料的 $t_5$ ,对提高胶料的加工安全性有一定

的作用。

### 2.2.3 自粘性

NR的相对分子质量对胶料自粘性的影响如图3所示。

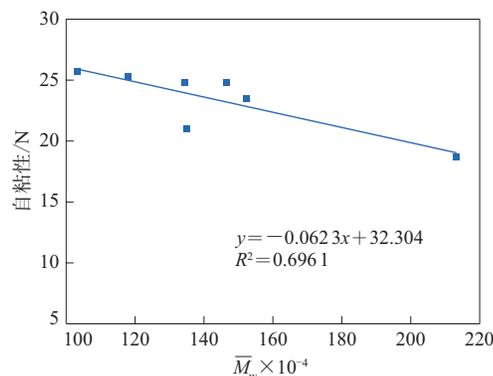


图3 NR的相对分子质量对胶料自粘性的影响

从图3可以看出,NR的 $\bar{M}_w$ 与胶料自粘性的 $R^2$ 为0.6961,说明二者之间有一定的相关性,NR的 $\bar{M}_w$ 越大,胶料的自粘性越差。根据影响粘性的分子吸附-扩散理论,高分子接触后发生渗透、扩散和分子链纠缠,NR的 $\bar{M}_w$ 越小,橡胶分子链更易于渗透、扩散但分子链纠缠差;NR的 $\bar{M}_w$ 越大,即分子链长度增大使其更易于产生分子链纠缠,但分子链渗透、扩散性不佳。RSS3的相对分子质量大,导致其分子链渗透、扩散性差,胶料的自粘性明显下降。标准胶和混合胶的相对分子质量差异较小,对分子链渗透、扩散和分子链纠缠的影响不明显,因此胶料的自粘性差异不大。

## 2.3 NR的相对分子质量对硫化胶性能的影响

### 2.3.1 物理性能

NR硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 NR硫化胶的物理性能

项 目	STR20	SMR20	RSS3	10号标准胶	混合胶1	混合胶2	混合胶3
邵尔A型硬度/度	75	75	74	74	75	74	74
100%定伸应力/MPa	4.6	4.4	4.4	4.2	4.7	4.5	4.4
300%定伸应力/MPa	18.1	17.3	18.1	16.9	17.8	17.5	17.5
拉伸强度/MPa	23.5	24.5	25.2	22.8	24.9	23.9	24.1
拉断伸长率/%	397	433	419	406	430	418	419
拉断永久变形/%	27	30	28	28	32	33	28
100℃×48h老化后							
邵尔A型硬度/度	84	83	84	83	84	84	83
100%定伸应力/MPa	10.6	9.9	10.3	9.3	10.6	10.5	10.0
拉伸强度/MPa	13.0	15.4	15.8	14.0	12.9	13.6	12.4
拉断伸长率/%	124	151	149	148	121	129	125

从表2可以看出:RSS3硫化胶的综合物理性能最优,10#标准胶硫化胶的综合物理性能最差;混合胶硫化胶老化后的拉伸强度和拉断伸长率明显下降。

### 2.3.2 H抽出力

NR的相对分子质量对硫化胶H抽出力的影响如图5所示。

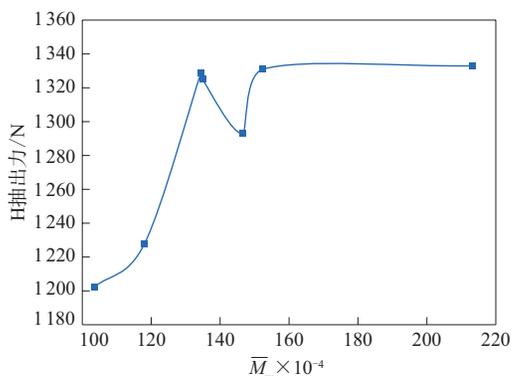


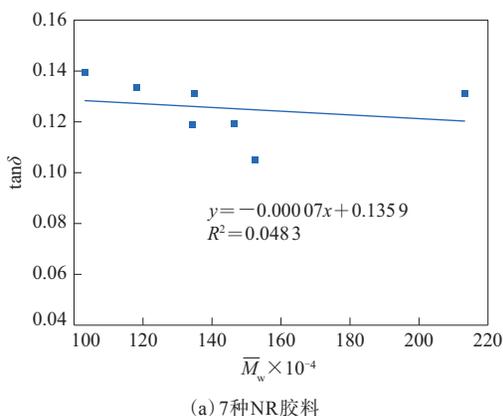
图5 NR的相对分子质量对硫化胶H抽出力的影响

从图5可见:当NR的 $\bar{M}_w$ 为 $103 \times 10^4 \sim 134 \times 10^4$ 时,硫化胶的H抽出力随NR的 $\bar{M}_w$ 增大而增大,二者呈强相关性;当NR的 $\bar{M}_w$ 大于 $160 \times 10^4$ 时,硫化胶的H抽出力随NR的 $\bar{M}_w$ 增大而变化不明显。分析认为,H抽出力测试后,从硫化胶中被抽出的钢丝帘线表面通常存在一定厚度且呈螺旋状的覆胶,表明抽出破坏点不在钢丝帘线与胶料之间的粘合层,而是发生在橡胶基体内部。通常橡胶基体内部存在微孔、杂质、橡胶网络缺陷等能引发裂口的缺陷,橡胶承受应力应变时,在缺陷尖端的局部应力集中,当超过临界值时,裂口形成并在应力作用下不断扩展,导致橡胶材料最终破坏。在此过程中,裂口尖端由于变形大,NR分子链发生应变诱导结晶,自补强性提高,延缓了裂口增长,硫化胶的H抽出力提高。NR的相对分子质量越大,分子间的作用越强,更易发生应变诱导结晶。但当应力大于橡胶基体强度时,硫化胶的H抽出力趋于稳定。

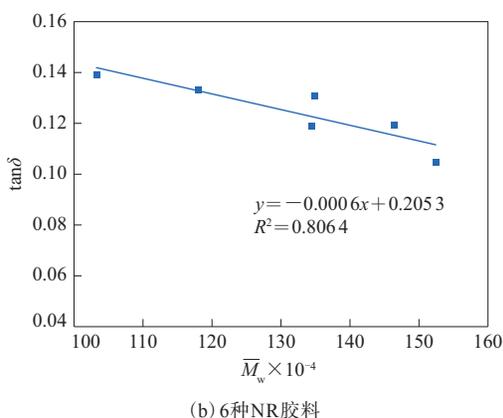
### 2.3.3 动态力学性能

NR的相对分子质量对硫化胶60℃时的损耗因子( $\tan\delta$ )的影响如图5所示。

胶料的滞后损失越大,轮胎的生热越高,轮胎的使用寿命缩短、安全性大幅降低。轮胎行业通常以60℃时的 $\tan\delta$ 表征胶料的滞后损失,其值越



(a) 7种NR胶料



(b) 6种NR胶料

图5 NR的相对分子质量对硫化胶60℃时的 $\tan\delta$ 的影响小,胶料的滞后损失越小。从图5可以看出,随着NR的 $\bar{M}_w$ 增大,标准胶和混合胶胶料60℃时的 $\tan\delta$ 减小。分析认为,NR的相对分子质量越大,分子链可自由活动的末端端点相对减少且分子链之间的作用力增大,从而降低分子链的运动性能,减少内摩擦生热。RSS3的相对分子质量最大,但60℃时的 $\tan\delta$ 并未明显减小,这可能是因为NR的相对分子质量过大,影响了填料分散性,从而导致胶料滞后损失增大。

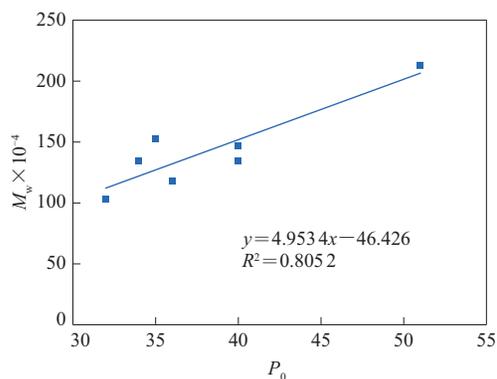
### 2.4 NR的相对分子质量表征方法评价

目前通常采用GPC法测定NR的相对分子质量及其分布。本工作采用门尼粘度仪、RPA仪等对NR的相对分子质量进行表征,为企业快速、简便且准确的橡胶质量检验手段。

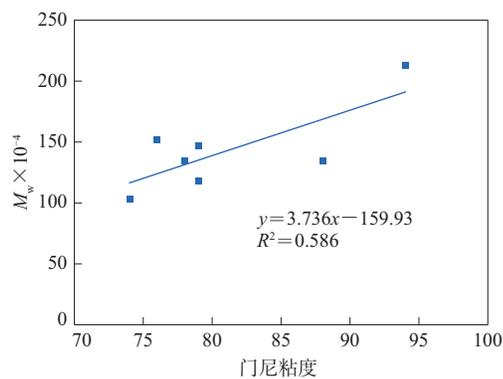
#### 2.4.1 $P_0$

NR的 $P_0$ 与其相对分子质量的相关性如图6所示。

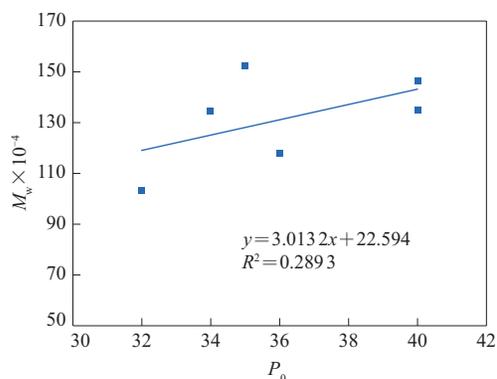
从图6可以看出,NR的 $P_0$ 与其相对分子质量有一定的相关性,NR的相对分子质量越大, $P_0$ 越



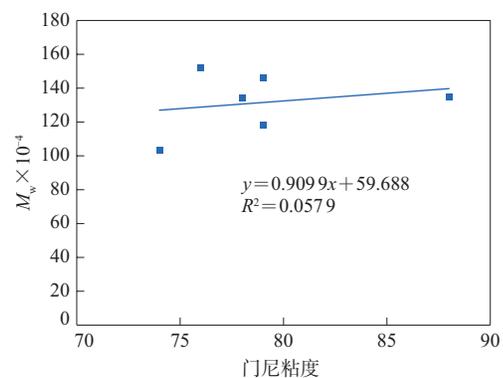
(a) 7种NR胶料



(a) 7种NR胶料



(b) 6种NR胶料



(b) 6种NR胶料

图6 NR的 $P_0$ 与其相对分子质量的相关性

大。只有当NR的相对分子质量差别过大时,其对 $P_0$ 的影响才显著,标准胶和混合胶的相对分子质量差异不大,用 $P_0$ 无法有效表征其相对分子质量。

#### 2.4.2 门尼粘度

NR的门尼粘度与其相对分子质量的相关性如图7所示。

从图7可以看出,NR的门尼粘度与其相对分子质量有一定的相关性,NR的相对分子质量越大,门尼粘度越大。只有当NR的相对分子量差别过大时,其对门尼粘度的影响才显著,标准胶和混合胶的相对分子质量差异不大,用门尼粘度无法有效表征其相对分子质量。

#### 2.4.3 复数粘度

NR的复数粘度( $\eta^*$ )与其相对分子质量的相关性如图8所示。

从图8可以看出,NR的相对分子质量与 $\eta^*$ 呈强相关性, $\eta^*$ 越大,NR的相对分子质量越大。采用RPA仪对NR进行频率扫描,低频率下 $\eta^*$ 可以有效表征NR的相对分子质量。

图7 NR的门尼粘度与其相对分子质量的相关性

### 3 结论

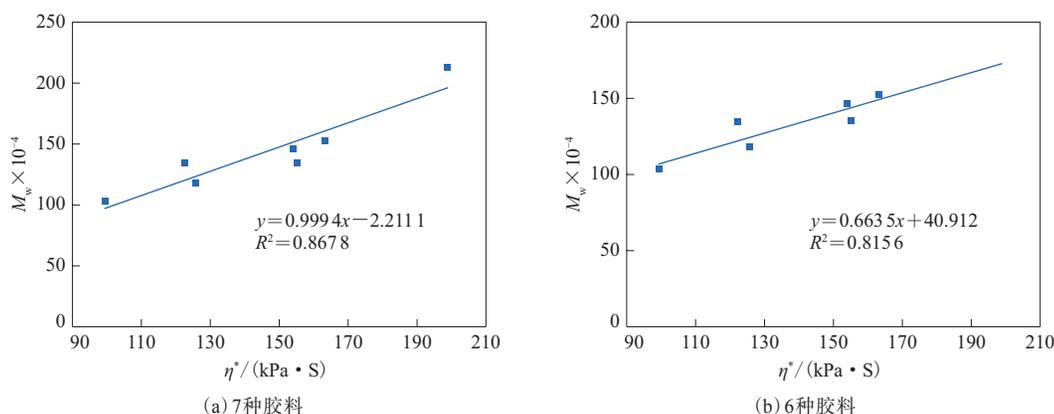
(1)NR的相对分子质量对胶料门尼粘度的影响显著;标准胶和混合胶的相对分子质量与胶料的 $t_5$ 呈负相关性,RSS3因加工工艺不同,尽管其相对分子质量最大,但胶料的 $t_5$ 并未明显缩短。

(2)NR的相对分子质量与胶料的自粘性有一定的相关性,NR的相对分子质量越大,胶料的自粘性越差。

(3)RSS3硫化胶的综合物理性能最优, $10^\#$ 标准胶硫化胶的综合物理性能最差。在一定区间内的NR相对分子质量与胶料的H抽出力呈强相关性。

(4)随着NR相对分子质量的增大,标准胶和混合胶胶料 $60^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 减小。RSS3的相对分子质量最大,但 $60^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 并未明显减小。

(5)NR的 $P_0$ 和门尼粘度与GPC仪测试的NR相对分子质量的一致性较差,只能粗略表征NR的相对分子质量;采用RPA仪进行频率扫描,复数粘度



频率为0.1 Hz。

图8 NR的复数粘度与其相对分子质量的相关性

与GPC仪测试的NR相对分子质量呈强相关性,可有效表征NR的相对分子质量。

(6) RSS3较适用于胎体胶的生产,但需注意胶料的自粘性。

参考文献:

[1] 魏宝玉. 全钢载重子午胎结构与胶料性能的关系[J]. 橡塑资源利用, 2007(2): 32-34.

[2] 朱之锋, 刘瑞强, 张明艳. 粘合补强剂RF-90A在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2022, 42(5): 287-290.  
 [3] 文晓君. 不同季节产天然橡胶的结构与性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2012.  
 [4] 向万坤, 孙崇志, 孙泉, 等. 天然橡胶/杜仲胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(12): 899-909.  
 [5] 隋刚, 杨小平, 梁吉, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 72-77.

收稿日期: 2024-02-17

## Effect of Relative Molecular Weight of NR on Properties of Carcass Compound of Truck and Bus Radial Tire and Its Rapid Characterization Method Evaluation

CONG Minghui, XU Yi, LI Chao, CUI Xiao, ZHOU Pengcheng, DONG Lingbo  
 (Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

**Abstract:** The effect of relative molecular weight of natural rubber (NR) on the properties of the carcass compound of truck and bus radial tires was studied, and different methods were used to characterize the relative molecular weight of NR. The results showed that the relative molecular weight of NR was positively correlated with the Mooney viscosity of the compound, and negatively correlated with the Mooney scorch time and tackiness of the compound. The comprehensive physical properties of RSS3 vulcanizate were the best, while the comprehensive physical properties of 10# standard vulcanizate were the worst. There was a strong correlation between the relative molecular weight of NR within a certain range and the H extraction force of the vulcanizate. The initial plasticity value and Mooney viscosity of NR could only roughly represent the relative molecular weight of NR, while complex viscosity could effectively represent the relative molecular weight of NR.

**Key words:** NR; relative molecular weight; truck and bus radial tire; carcass compound; tackiness; dynamic mechanical property