

不同产地天然橡胶性能的研究

刘华龙, 张玉芬, 李超, 孙庆江, 崔晓

(三角轮胎股份有限公司 威海华茂橡胶科学技术分公司, 山东 威海 264200)

摘要:以马来西亚和泰国产的20[#]标准天然橡胶(分别记为1[#]和2[#]NR)为例,对其理化性能与加工性能之间的关系进行研究。结果表明:1[#]和2[#]NR生胶的挥发分含量和灰分含量基本一致;1[#]NR混炼胶的门尼粘度明显低于2[#]NR混炼胶,而1[#]NR生胶的门尼粘度高于2[#]NR生胶,表明NR的门尼粘度不能准确反映NR在混炼过程中的加工性能,还必须结合塑性保持率分析;1[#]和2[#]NR的混炼胶的佩恩效应相差不大,表明填料在2种NR中分散性一致,且添加塑解剂有利于填料在橡胶基体中的分散;在胎面胶门尼粘度相近的情况下,1[#]NR混炼胶的包辊性能明显优于2[#]NR混炼胶,但1[#]NR混炼胶的挤出后收缩性略差;两种胎面胶挤出质量均较好。

关键词:天然橡胶;理化性能;物理性能;加工性能

中图分类号:TQ332.6;TQ330.7⁺3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)02-0083-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.02.0083



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)是用于轮胎生产的主要原材料,NR的综合性能优于合成橡胶,轮胎用NR主要是从巴西橡胶树上采集的天然胶乳经不同工艺凝固、干燥后制成的弹性固状物,其主要成分为顺式-1,4聚异戊二烯,其主要生产国为中国、泰国、印度尼西亚、马来西亚、越南和科特迪瓦等国家,不同国家土壤、气候、生产工艺等差异导致各国生产的NR性能各不相同,而目前国产NR无论产量还是质量均无法满足轮胎企业生产需求,国内轮胎企业主要靠进口主产区国家生产的NR,不同产地NR的性能差异会造成混炼胶的质量和生产工艺波动,甚至影响成品轮胎的质量^[1-2]。因此,如何通过检测数据预判NR的加工性能是轮胎生产领域的重要课题。

目前轮胎企业对于NR的评价方法主要参考GB/T 8081—2018和NY/T 1403—2007^[3-4],主要从NR的理化性能、硫化特性和物理性能对NR进行分级评价,但这些性能仍无法准确反映NR在实际生产过程中的加工性能。

本工作以2种不同产地的NR为例,对其理化性能与加工性能之间的关系进行讨论,以期优化轮胎生产中的混炼工艺提供一定的指导作用。

作者简介:刘华龙(1989—),男,山东威海人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事全钢轮胎密炼技术管理工作。

E-mail:lhlwhqd@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

NR,20[#]标准胶,马来西亚进口产品和泰国进口产品(分别记作1[#]和2[#]);炭黑N234,山西安仑化工有限公司产品;沉淀水合二氧化硅(白炭黑),山东联科科技股份有限公司产品;有机硅混合物,威海和谐硅业有限公司产品。

1.2 配方

小配合配方XP:NR(变品种) 100,氧化锌 6,硬脂酸 0.5,硫黄 3.5,促进剂MBT 0.5。其中,XP-1和XP-2分别采用1[#]和2[#]NR。

大配合配方DP采用公司全钢载重子午线轮胎胎面胶配方,配方组成如下:NR(变品种) 100,炭黑234 40,白炭黑 10,氧化锌 3,硬脂酸 2,有机硅混合物 3,防老剂4020 2.5,防老剂RD 2,防护蜡 1,硫黄S-80 2,促进剂TBBS-80 1.5,防焦剂CTP-80 0.2,塑解剂 变量。其中,DP-1和DP-2采用1[#]NR,塑解剂用量分别为0和0.3份;DP-3和DP-4采用2[#]NR,塑解剂用量分别为0和0.3份。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机和XLB-500型电热平板硫化机,青岛先锐机电有限公司产品;BB270型密炼机,日本神户钢铁公司产品;MV2000型门尼粘度

计、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪(PRA),美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;401B型老化试验箱,江都轩宇试验机械厂产品。

1.4 混炼和挤出工艺

小配合混炼工艺参考NY/T 1403—2007,具体混炼工艺为:在辊距0.2 mm下,将NR在不包辊下薄通两次,将辊距调至1.4 mm,将NR包辊压炼至表面光滑,再将辊距调至1.8 mm,加氧化锌、硬脂酸、硫黄、促进剂MBT,3/4割刀、薄通3次,辊距调至0.8 mm,薄通6次,下片。

大配合混炼在密炼机中进行,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺如下:加NR、炭黑和白炭黑→压压砣40 s→提压砣→压压砣40 s→提压砣→压压砣升温至155 ℃→排胶至开炼机→捣胶→加硫黄和促进剂MBT→捣胶→排胶。

胎面挤出工艺:在挤出车间内同一胎面的挤出线在相同挤出参数下连续生产,胎面胶料经过3个开炼机(粗炼、精炼、供胶)混炼,供给螺杆挤出机进行胎面挤出。

1.5 性能测试

(1)生胶的挥发分按照GB/T 24131—2017测定;氮含量按照GB/T 8088—2008测定;塑性初值(P_0)按照GB/T 3510—2006测定;塑性保持率(PRI)按照GB/T 3517—2014测定;灰分含量按照GB/T 4498.1—2013测定;杂质含量按照GB/T 8086—2019测定;丙酮抽出物按照GB/T 3516—2006测定。

(2)用RPA对混炼胶进行应变扫描,条件如下:温度 100 ℃,应变 0.7%~100%,频率 1.67 Hz。

(3)胶料的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]按照GB/T 1232.1—2016测定;硫化特性按照GB/T 9869—2014测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009测试。

2 结果与讨论

2.1 NR理化性能

不同产地1[#]和2[#]NR的理化性能见表1。

从表1可以看出:1[#]和2[#]NR的挥发分含量和灰

表1 NR的理化性能

项 目	实测值		GB/T 8081—2008
	1 [#] NR	2 [#] NR	
杂质含量/%	0.09	0.05	≤0.20
氮含量/%	0.40	0.33	≤1.0
丙酮抽出物含量/%	3.3	2.6	
挥发分含量/%	0.3	0.2	≤0.8
灰分含量/%	0.3	0.4	≤1.0
P_0	34	38	≥30
PRI	41	80	≥40
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	77	75	

分含量基本一致;1[#]NR杂质含量、氮含量和丙酮抽出物含量略大于2[#]NR,含氮物质及丙酮抽出物均可促进硫化,加快混炼胶硫化速度;2[#]NR的 P_0 明显高于1[#]NR,表明2[#]NR的可塑性差于1[#]NR;2[#]NR的PRI明显大于1[#]NR,且远大于标准要求,有研究表明^[5]这是因为2[#]NR在生产过程中掺入部分生烟胶片,以提高其PRI,这表明2[#]NR分子链抗氧化断裂能力显著强于1[#]NR^[6],据此分析2[#]NR在生产过程中需调整塑解剂和混炼工艺,提高混炼程度,改善混炼胶的加工性能^[7]。1[#]NR生胶门尼粘度略大于2[#]NR,表明2[#]NR的相对分子质量大于1[#]NR,其加工性能略优于2[#]NR,这与1[#]和2[#]NR的 P_0 和PRI分析结果相互矛盾。

2.2 小配合试验

小配合试验结果如表2所示。

从表2可以看出,与XP-2胶料相比,XP-1胶料的 $F_{\max}-F_L$ 较大, t_{s2} , t_{10} , t_{50} 和 t_{90} 较小,这表明XP-1胶料在硫化过程中交联密度和硫化速度均大于XP-2胶料;在142 ℃×20/30 min硫化条件下,XP-1硫化胶的高定伸应力和拉伸强度基本大于XP-2硫化胶;在142 ℃×40/60 min硫化条件下,XP-1硫化胶的定伸应力和拉伸强度基本低于XP-2硫化胶,表明在正常硫化下,XP-1硫化胶的物理性能优于XP-2硫化胶,在过硫情况下,则反之。

2.3 大配合试验

大配合试验结果如表3所示。

从表3可以看出,DP-1和DP-2胶料的门尼粘度明显小于DP-3和DP-4胶料,而1[#]NR门尼粘度大于2[#]NR。这说明在混炼过程中,1[#]NR的门尼粘度降幅大于2[#]NR,这与NR性能中PRI数值相对应,2[#]NR的塑形保持能力几乎是1[#]NR的2倍,在加工过程中2[#]NR分子链抗氧化断裂能力强,这表明NR生胶的

表2 小配合试验结果

项 目	配方编号	
	XP-1	XP-2
硫化仪数据(160 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	7.58	6.59
$F_{max}/(dN \cdot m)$	27.26	25.55
t_{s2}/min	0.93	1.29
t_{10}/min	0.92	1.28
t_{50}/min	1.94	2.27
t_{90}/min	4.8	5.2
硫化胶性能(142 ℃×20 min)		
100%定伸应力/MPa	0.7	0.7
300%定伸应力/MPa	1.6	1.7
500%定伸应力/MPa	3.7	4.0
700%定伸应力/MPa	15.9	15.5
拉伸强度/MPa	23.3	20.1
拉断伸长率/%	767	747
硫化胶性能(142 ℃×30 min)		
100%定伸应力/MPa	0.7	0.7
300%定伸应力/MPa	1.6	1.7
500%定伸应力/MPa	3.8	3.8
700%定伸应力/MPa	16.1	14.4
拉伸强度/MPa	21.0	18.5
拉断伸长率/%	740	739
硫化胶性能(142 ℃×40 min)		
100%定伸应力/MPa	0.7	0.8
300%定伸应力/MPa	1.7	1.8
500%定伸应力/MPa	3.9	4.2
700%定伸应力/MPa	16.5	16.5
拉伸强度/MPa	21.3	21.6
拉断伸长率/%	748	743
硫化胶性能(142 ℃×60 min)		
100%定伸应力/MPa	0.7	0.7
300%定伸应力/MPa	1.6	1.7
500%定伸应力/MPa	3.7	3.9
700%定伸应力/MPa	14.7	14.3
拉伸强度/MPa	19.1	19.3
拉断伸长率/%	747	752

门尼粘度不能准确地反映出NR在密炼过程中的加工性能,还必须结合PRI进行分析。

从表3还可以看出:DP-1和DP-2胶料的 t_5 略短于DP-3和DP-4胶料,这与小配合胶料的硫化速度基本一致;老化前DP-1,DP-2硫化胶的物理性能略好于DP-3,DP-4硫化胶,老化后DP-3,DP-4硫化胶物理性能略优于DP-1,DP-2硫化胶,这表明抗氧化断裂能力强的2[#]NR硫化胶耐老化性能优于1[#]NR硫化胶。

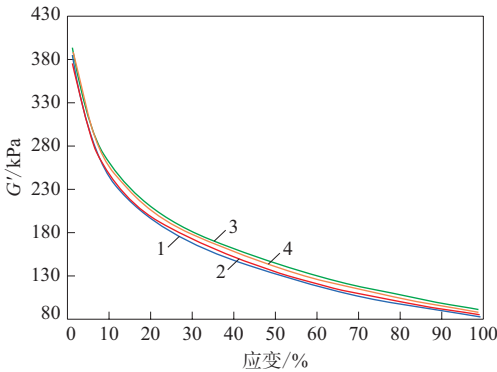
DP-1—DP-4混炼胶的储能模量(G')—应变曲线如图1所示。

从图1可以看出,DP-1—DP-4混炼胶的 $\Delta G'$ 分

表3 大配合试验结果

项 目	配方编号			
	DP-1	DP-2	DP-3	DP-4
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	69	66	74	70
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	25.87	23.90	27.63	25.88
硫化胶性能 ¹⁾				
邵尔A型硬度/度	64	65	65	65
100%定伸应力/MPa	2.3	2.3	2.3	2.2
300%定伸应力/MPa	11.0	10.8	10.6	10.6
拉伸强度/MPa	27.2	27.1	27.1	26.9
拉断伸长率/%	592	583	595	597
DIN磨耗指数	87	85	92	89
100 ℃×48 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	69	68	68	69
100%定伸应力/MPa	3.0	3.1	3.1	3.2
300%定伸应力/MPa	12.9	13.2	13.5	13.5
拉伸强度/MPa	22.0	22.1	22.4	22.1
拉断伸长率/%	489	486	491	490

注:1) 硫化条件为150 ℃×30 min。



1—DP-1; 2—DP-2; 3—DP-3; 4—DP-4。

图1 混炼胶的 G' —应变曲线

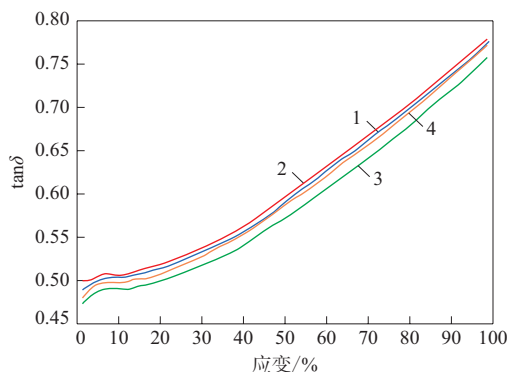
别为301.90, 290.13, 301.97和299.85 kPa, 这表明填料在1[#]和2[#]NR中的分散性几乎一致,DP-1, DP-3混炼胶的 $\Delta G'$ 略大于DP-2,DP-4混炼胶,这表明NR中添加塑解剂有利于填料在橡胶基体中的分散^[8]。

DP-1—DP-4混炼胶的损耗因子($\tan\delta$)—应变曲线如图2所示。

从图2可以看出,混炼胶的 $\tan\delta$ 由大到小依次为DP-2,DP-1,DP-4,DP-3,这与混炼胶的门尼粘度大小变化趋势一致,表明在挤出工序混炼胶的门尼粘度低,则其可塑性好^[9]。

2.4 挤出加工性能

使用门尼粘度相近的DP-1和DP-4胶料,在相同的设备参数下连续挤出12R22.5规格全钢载重



注同图1。

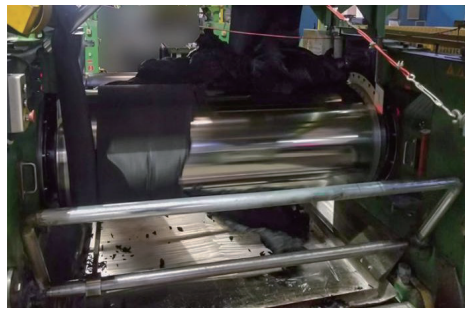
图2 混炼胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

子午线轮胎胎面,挤出辅线线速度和供胶速度一致,在粗开炼机上胶料的混炼情况如图3所示。待胎面尺寸稳定后取断面样品进行分析,胎面截面尺寸的具体数据见表4。

从图3可以看出,DP-1胶料的包辊性能明显优



(a) DP-1胶料



(b) DP-4胶料

图3 在粗开炼机上胶料的混炼情况

表4 胎面截面尺寸

配方编号	胎面质量/ kg	胎肩宽度/ mm	胎面中部 厚度/mm	胎肩厚度/ mm
DP-1	17.21	196.9	18.5	22.5
DP-4	17.23	195.3	18.6	22.2

于DP-4胶料。在实际生产过程中包辊性较好的胶料,易于粘附于开炼机辊筒上,可以实现粗炼、连续供胶,使得整个混炼过程稳定,有利于胎面尺寸的稳定,这可能是1[#]和2[#]NR的相对分子质量分布不同造成的,弹性与高相对分子质量组分有关,粘性与低相对分子质量组分有关^[10]。

从表4可以看出,与DP-1胶料相比,DP-4胶料挤出后胎肩厚度、宽度略小,单条胎面质量略大,这表明DP-4胶料挤出后收缩性略大于DP-1胶料,但两种胎面挤出过程中胎面均光滑,无撕边情况出现。

3 结论

(1) 1[#]和2[#]NR生胶的挥发分含量和灰分含量基本一致;1[#]NR生胶的杂质含量、氮含量和丙酮抽出物含量略大于2[#]NR生胶,这导致1[#]NR混炼胶的硫化速度加快。

(2) 1[#]NR混炼胶的门尼粘度明显低于2[#]NR混炼胶,而1[#]NR生胶的门尼粘度高于2[#]NR生胶,表明NR的门尼粘度数据不能准确反映NR在混炼过程中的加工性能,还必须结合PRI进行分析。

(3) 1[#]和2[#]NR的混炼胶的 $\Delta G'$ 相差不大,这表明填料在2种NR中分散性一致,且在NR中添加塑解剂,有利于填料在橡胶基体中的分散。

(4) 在胎面胶门尼粘度相近的情况下,1[#]NR混炼胶的包辊性能明显优于2[#]NR混炼胶,1[#]NR混炼胶的挤出后收缩性略差,但两种胎面挤出过程中胎面均光滑、无撕边情况出现。

参考文献:

- [1] DYKMAN A S. 天然橡胶及其替代品(聚异戊二烯橡胶)的生产前景[J]. 文丽,译. 轮胎工业,2013,33(3):140-145.
- [2] 史甲,张福全,邓东华,等. 5种典型加工工艺天然橡胶的结构与性能[J]. 热带作物学报,2021,42(9):2674-2681.
- [3] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会. 天然生胶 技术分级橡胶(TSR) 规格导则:GB/T 8081—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- [4] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会. 天然橡胶中水溶物含量:NY/T 1403—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [5] 惠炳国,孙国杰,权艳,等. 几种不同产地标准胶的应用及性能分析[C]. “中国化工风神杯”第16届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会,全国橡胶工业信息中心,2010:316-320.

- [6] 戴拓. 高性能NR加工工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- [7] 陈德, 刘元. 使用橡胶加工分析仪表征天然橡胶 M_n 的变化趋势[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 81-83.
- [8] 战艳虎, 孟艳艳, 夏和生. 不同维数填料对橡胶Payne效应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 92-96.
- [9] 王宝金, 常双凯, 张琳, 等. 胎面胶动态能量损耗的测试方法及其与损耗因子相关性的研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(12): 937-941.
- [10] 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.

收稿日期: 2022-09-16

Study on Properties of Natural Rubber from Different Countries

LIU Hualong, ZHANG Yufen, LI Chao, SUN Qingjiang, CUI Xiao

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: In this study, the relationship between physicochemical properties and processing properties of the standard 20[#] natural rubber was studied. The No. 1 NR was produced in Malaysia and the No. 2 NR was from Thailand. The results showed that, the volatile content and ash content of No. 1 and No. 2 NR raw rubber were basically the same. The Mooney viscosity of the No. 1 NR compound was significantly lower than that of the No. 2 NR compound, while the Mooney viscosity of the No. 1 NR raw rubber was higher than that of the No. 2 NR raw rubber, indicating that the Mooney viscosity of NR could not accurately reflect the processing property of NR in the mixing process, which should be analyzed in conjunction with the plasticity retention rate. The Payne effect of the No. 1 and No. 2 NR compounds showed little difference, indicating that the fillers had the same dispersibility in the two NR, and the addition of peptizers to the NR was beneficial to the dispersion of filler in the rubber matrix. When the Mooney viscosity of the tread compound was similar, the roll-wrapping performance of the No. 1 NR compound was obviously better than that of the No. 2 NR compound, but the shrinkage of the No. 1 NR compound after extrusion was slightly worse, and the extrusion quality of both kinds of the tread compounds was good.

Key words: NR; physicochemical property; physical property; processability

一种轮胎失效检测系统

由天津久荣工业技术有限公司申请的专利(公布号 CN 115031999A, 公布日期 2022-09-09)“一种轮胎失效检测系统”, 公开的轮胎失效检测系统包括转鼓、轮胎、三轴加速度传感器、机械滤波器装置、振动信号采集模块和信号分析检测系统。其中转鼓安装在耐久试验机的传动轴上; 轮胎安装在耐久试验机的轮轴上, 且表面贴紧抵触在转鼓外表面; 三轴加速度传感器安装在耐久试验机的轮轴上; 机械滤波器装置置于三轴加速度传感器与轮轴之间, 安装在轮胎安装的轮轴表面。本发明可监测高速耐久性能室内试验中轮胎是否正常, 并能够在检测到轮胎出现失效后自动停机, 提高了轮胎失效检出的准确率。

(本刊编辑部 马 晓)

一种轮胎胎面花纹中镶钉自动排布的方法

由赛轮集团股份有限公司申请的专利(公布号 CN 114905895A, 公布日期 2022-08-16)“一种轮胎胎面花纹中镶钉自动排布的方法”, 公开了一种轮胎胎面花纹中镶钉自动排布的方法。本技术方案在于CATIA软件中的product环境下, 通过配置表的方式, 将镶钉图形放置在需要放置的点上, 并自动计算一定范围内镶钉的总数量。如出现需要调整镶钉位置的情况, 亦能快速通过配置表进行驱动生成图形, 重新自动计算一定范围内镶钉的总数量并输出。本发明的优点在于无须提前生成带有镶钉的单个模型再组合装配进行计算或调整, 实现了雪地轮胎镶钉排序的快速自动生成, 节省了设计时间和设计成本。

(本刊编辑部 马 晓)