天然橡胶的门尼粘度和塑性保持率对全钢载重子午线轮胎胎体胶性能的影响

薛彬彬，陈建军
（山东华盛橡胶有限公司，山东 广饶 257300）

摘要：研究天然橡胶（NR）的门尼粘度和塑性保持率（PRI）对全钢载重子午线轮胎胎体胶性能的影响。结果表明：NR的门尼粘度和PRI越小，则生胶的重均相对分子质量越大，相对分子质量分布越宽；胶料的门尼粘度减小，门尼焦烧时间延长，硫化速度减慢；硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率减小，生热增大，耐热老化性能下降，炭黑分散性变化不大。

关键词：天然橡胶；门尼粘度；塑性保持率；全钢载重子午线轮胎；胎体胶；物理性能；生热
中图分类号：TQ332.1；U463.341^{+}.3/.6 **文章编号**：2095-5448(2023)03-0132-04
文献标志码：A **DOI**：10.12137/j.issn.2095-5448.2023.03.0132

OSID开放科学标识码
（扫码与作者交流）

天然橡胶（NR）是从巴西赫薇亚系的三叶橡胶树上采集的天然胶乳经过凝固、干燥等加工工艺而制成的一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物，其橡胶烃（聚异戊二烯）质量分数在90%以上，还含有少量的蛋白质、脂肪酸、糖分及灰分等[1-2]。NR为四大工业原材料之一，被广泛应用于生活、工业生产和国家战略物资上，可用作轮胎配方体系的主体材料，其性能直接影响胶料的加工性能和轮胎的综合性能[3-6]。

本工作选取相同生长状态的同一系列NR，研究NR的门尼粘度、塑性初值（P_0）和塑性保持率（PRI）对全钢载重子午线轮胎胎体胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR（STR20），NR-1，门尼粘度[ML（1＋4）100 ℃]为58，P_0为28，PRI为18%；NR-2，门尼粘度[ML（1＋4）100 ℃]为81，P_0为38，PRI为75%，泰国产品。

1.2 配方

NR 100，炭黑N326 58，间接法氧化锌8，防老剂 2，新癸酸钴（钴质量分数为20.5%）0.3，间苯二酚-甲醛树脂SL3022 1.5，其他11.5。

1.3 主要设备和仪器

XSM-160型开炼机和实验室智能1.25 L密炼机，青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品；GK400型和GK255型密炼机，中国化工装备有限公司产品；MV2000型门尼粘度仪、MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析（RPA）仪，美国阿尔法科技有限公司产品；室内电子智能拉力机和微型炭黑分散度检测仪，上海菲凯美检测仪器有限公司产品；轮胎耐久性试验机，高铁科技股份有限公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

胶料采用两段工艺混炼，一段混炼在1.25 L密炼机中进行，压砣压力为25 MPa，混炼工艺为：加入生胶，转子转速为70 r·min^{-1}，混炼80 s→加入

基金项目：山东省重点研发计划/重大科技创新工程项目（2020CXGC010312）

作者简介：薛彬彬（1986—），男，山东滨州人，山东华盛橡胶有限公司工程师，学士，主要从事新材料开发应用工作。
E-mail：544528985@qq.com

小料、炭黑，转子转速为70 r·min^{-1}，混炼100 s→提压砣，转子转速为70 r·min^{-1}，混炼95 s→清扫，转子转速为65 r·min^{-1}，混炼50 s→提压砣，排胶，在开炼机上薄通下片；二段混炼在开炼机上进行，加入一段混炼胶、促进剂、硫化剂等，过辊、薄通后均匀下片备用。

1.4.2　大配合试验

胶料采用4段工艺进行混炼。

为了降低NR的相对分子质量和粘度，以提高其可塑性，并获得适当的流动性，一段混炼在GK400型密炼机中进行，压砣压力为12 MPa，转子转速为55 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入生胶，混炼30 s→加入1/3炭黑，混炼30 s→提压砣，混炼30 s→排胶。

二段混炼在GK400型密炼机中进行，压砣压力为12 MPa，混炼工艺为：加入一段混炼胶、1/3炭黑、活性剂等小料，转子转速为55 r·min^{-1}，混炼40 s→提压砣，转子转速为50 r·min^{-1}，混炼30 s→排胶。

三段混炼在GK400型密炼机中进行，压砣压力为12 MPa，转子转速为50 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入二段混炼胶、剩余炭黑、新癸酸钴，混炼30 s→提压砣，混炼30 s→排胶。

四段混炼在GK255型密炼机中进行，压砣压力为10 MPa，转子转速为30 r·min^{-1}，混炼工艺为：加入三段混炼胶、促进剂、硫化剂、防焦剂，混炼30 s→提压砣，混炼45 s→排胶。

各段混炼胶均按相关规定进行停放。

1.5　性能测试

(1) RPA。混炼胶的应变扫描条件为：温度　50 ℃，频率　0.1 Hz，应变范围　40%～400%；硫化胶的应变扫描条件为：温度　55 ℃，频率　1 Hz，应变范围　3%～30%。

(2) 胶料其他性能均按照相应的国家或企业标准进行测试。

2　结果与讨论

2.1　NR的相对分子质量及其分布

NR的相对分子质量及其分布是表征NR加工性能和物理性能的重要指标，当NR相对分子质量大于2×10^5时对硫化胶的性能无明显影响，反之则性能下降[7-10]。

两种NR的相对分子质量及其分布如表1所示。$\overline{M}_n$为数均相对分子质量，$\overline{M}_w$为重均相对分子质量，$\overline{M}_z$为Z均相对分子质量，$\overline{M}_w/\overline{M}_n$为相对分子质量分布指数。

表1　两种NR的相对分子质量及其分布

项　目	NR-1	NR-2
$\overline{M}_n\times10^{-5}$	2.5	2.9
$\overline{M}_w\times10^{-5}$	10.8	9.0
$\overline{M}_z\times10^{-5}$	597.6	630.0
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	4.3	3.1

从表1可以看出，与NR-2相比，NR-1的$\overline{M}_w$和$\overline{M}_w/\overline{M}_n$增大，$\overline{M}_n$和$\overline{M}_z$减小，但两种NR的$\overline{M}_n$均大于$2\times10^5$。

2.2　小配合试验

2.2.1　硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2所示。

表2　小配合试验胶料的硫化特性

项　目	NR-1	NR-2
门尼粘度[ML(1+4) 125 ℃]	60	65
门尼焦烧时间t_5(125 ℃)/min	27.2	25.4
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L/(dN·m)	2.05	2.09
F_{max}/(dN·m)	29.67	28.65
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	27.62	26.56
t_{10}/min	3.67	3.37
t_{90}/min	19.45	17.73
$t_{90}-t_{10}$/min	15.78	14.36

从表2可以看出，与NR-2胶料相比，NR-1胶料的门尼粘度减小，t_5延长，硫化速度减慢，交联密度增大。表明在相同条件下，NR的门尼粘度和PRI对胶料的硫化特性有明显影响。

2.2.2　物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出，与NR-2硫化胶相比，NR-1硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率减小，压缩温升增大，耐热老化性能下降，其他性能变化不大。表明在相同条件下，NR的门尼粘度和PRI减小，硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率减小，压缩温升增大，耐热老化性能下降。

2.2.3　RPA应变扫描分析

两种NR混炼胶的弹性模量(G')-应变和损耗

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项　　目	NR-1	NR-2
炭黑分散等级	9.1	8.9
密度/(Mg·m^{-3})	1.165	1.167
邵尔A型硬度/度	82	81
100%定伸应力/MPa	6.0	6.0
300%定伸应力/MPa	19.5	19.6
拉伸强度/MPa	23.8	25.2
拉断伸长率/%	378	407
撕裂强度/(kN·m^{-1})	72	71
回弹值/%	49.3	47.3
压缩疲劳试验		
永久变形/%	12.3	10.3
温升/℃	40.1	36.9
粘合力/N	1 350.4	1 364.2
48 h动态臭氧老化裂口等级	3	3
100 ℃×48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	86	86
100%定伸应力/MPa	10.7	9.9
拉伸强度/MPa	11.6	15.8
拉断伸长率/%	108	157
撕裂强度/(kN·m^{-1})	46	50
粘合力/N	1 269.4	1 311.9

注：硫化条件为151 ℃×30 min。

因子(tanδ)-应变关系曲线分别如图1和2所示。

从图1可以看出，与NR-2混炼胶相比，NR-1混炼胶的G'较小，表明在相同条件下，NR的门尼粘度和PRI减小，NR混炼胶的口型膨胀率减小，尺寸稳定性提高。

从图2可以看出，与NR-2混炼胶相比，NR-1混炼胶的tanδ相当。表明在相同条件下，NR的门尼粘度和PRI对混炼胶的炭黑分散性无明显影响。

两种NR硫化胶的粘性模量(G'')-应变关系曲线如图3所示。

从图3可以看出，与NR-2硫化胶相比，NR-1硫化胶的G''较大，则生热大。表明在相同条件下，NR的门尼粘度和PRI减小，硫化胶的G''增大，则生热增大。

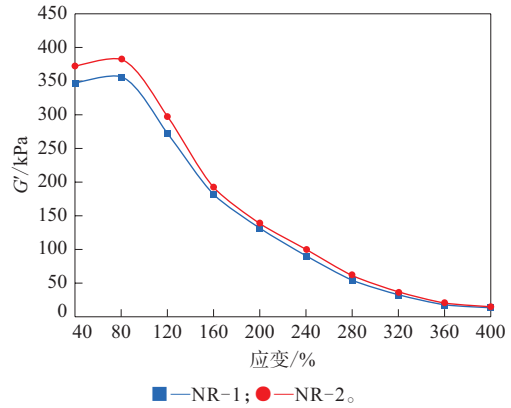
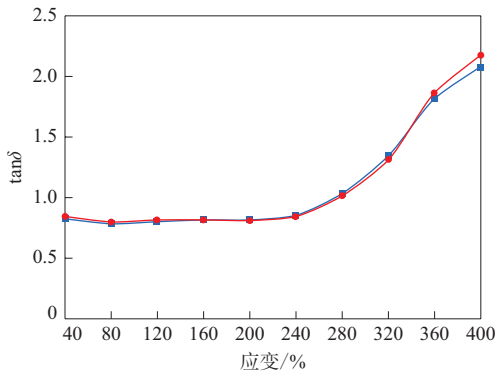
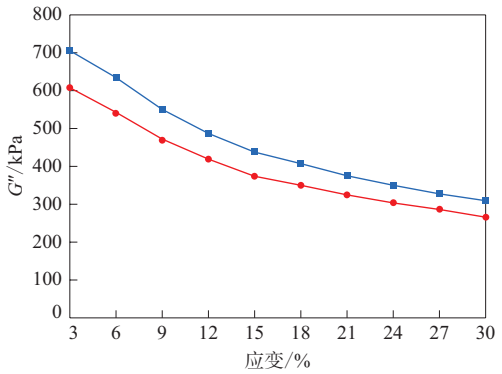


图1 两种NR混炼胶的G'-应变关系曲线



注同图1。

图2 两种NR混炼胶的tanδ-应变关系曲线



注同图1。

图3 两种NR硫化胶的G''-应变关系曲线

2.3 大配合试验

大配合试验胶料的硫化特性和物理性能分别如表4和5所示。

从表4和5可以看出，大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

表4 大配合试验胶料的硫化特性

项　　目	NR-1	NR-2
门尼粘度[ML(1+4)125 ℃]	53	61
门尼焦烧时间t_5(125 ℃)/min	27.2	26.4
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L/(dN·m)	2.10	2.67
F_{max}/(dN·m)	29.10	28.85
$F_{max}-F_L$/(dN·m)	27.00	26.18
t_{10}/min	4.10	4.34
t_{90}/min	20.58	20.07
$t_{90}-t_{10}$/min	16.48	15.73

表5　大配合试验硫化胶的物理性能

项　　目	NR-1	NR-2
炭黑分散等级	8.7	9.0
密度/(Mg·m^{-3})	1.168	1.169
邵尔A型硬度/度	79	77
100%定伸应力/MPa	5.5	5.5
300%定伸应力/MPa	18.0	18.0
拉伸强度/MPa	21.2	24.1
拉断伸长率/%	366	410
撕裂强度/(kN·m^{-1})	73	70
回弹值/%	49.4	50.1
压缩疲劳试验		
永久变形/%	10.9	9.1
温升/℃	33.5	30.7
粘合力/N	1 235.6	1 304.6
48 h动态臭氧老化裂口等级	3	3
100 ℃×48 h热老化后		
邵尔A型硬度/度	86	89
100%定伸应力/MPa	10.6	8.4
拉伸强度/MPa	14.8	18.9
拉断伸长率/%	143	229
撕裂强度/(kN·m^{-1})	48	52
粘合力/N	1 160.4	1 278.5

注：同表3。

3　结论

在相同条件下，NR的门尼粘度和PRI越小，则生胶的$\overline{M}_w$越大，相对分子质量分布越宽，胶料的门尼粘度减小，门尼焦烧时间延长，硫化速度减慢，硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率减小，生热增大，耐热老化性能下降，炭黑分散性变化不大。

参考文献：

[1] 谢遂志，刘登祥，周鸣峦. 橡胶工业手册(修订版)第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京：化学工业出版社，1989.

[2] 谢全亮，何欢. 橡胶树不同采集时段天然橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业，2021，68(10)：779-783.

[3] 林娟，许浩，陈新壮，等. 天然橡胶在基质沥青中的改性应用研究[J]. 橡胶科技，2022，20(1)：26-30.

[4] 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.

[5] 李博，刘岚，罗鸿鑫，等. 有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料的阻燃性能研究[J]. 高分子学报，2007，1(5)：456-461.

[6] 王浩，王日国，葛怀涛，等. 天然橡胶/稀土顺丁橡胶/反式丁戊橡胶并用高性能缺气保用轮胎胎侧支撑胶的结构与性能[J]. 高分子通报，2021(1)：54-60.

[7] 任会明，陈生，王丹灵，等. 橡胶加工分析仪表征天然橡胶相对分子质量的研究[J]. 轮胎工业，2021，41(1)：55-57.

[8] 陈海芳，张华平，陈旭国. 天然橡胶分子量、分子量分布及其性能的研究[J]. 广西热带农业，2008(3)：9-12.

[9] 林广义，孔令伟，井源，等. 天然橡胶相对分子质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.

[10] 古菊，李雄辉，贾德民，等. 天然微晶纤维素晶须补强天然橡胶的研究[J]. 高分子学报，2009(7)：595-599.

收稿日期：2022-12-05

Effect of Mooney Viscosity and Plasticity Retention Index of NR on Properties of Carcass Compound of Truck and Bus Radial Tire

XUE Binbin，*CHEN Jianjun*

(Shandong Huasheng Rubber Co.，Ltd，Guangrao　257300，China)

Abstract：The effect of Mooney viscosity and plasticity retention index (PRI) of natural rubber (NR) on the properties of the carcass compound of truck and bus radial tire was studied. The results showed that the lower the Mooney viscosity and PRI of NR，the greater the weight average relative molecular weight of raw rubber，the wider the distribution of relative molecular weight，the Mooney viscosity of the compound decreased，the Mooney scorch time was prolonged，the curing rate was slowed down，the tensile strength and elongation at break of the vulcanizate decreased，the heat build-up increased，the heat aging resistance decreased，and carbon black dispersion changed little.

Key words：NR；Mooney viscosity；PIR；truck and bus radial tire；carcass compound；physical property；heat build-up