

# 预分散间苯二酚在半钢子午线轮胎 钢丝带束层胶中的应用

李 冬,张俊伟,马 华,张 军  
(四川川橡集团有限公司,四川 简阳 641402)

摘要:对比 4 种预分散间苯二酚在半钢子午线轮胎钢丝带束层胶中的应用效果。结果表明,预分散间苯二酚 E-80 在终炼时加入,不但可以避免间苯二酚在生产过程中因挥发而产生大量烟雾,而且可以改善胶料的分散性,提高胶料与钢丝帘线的粘合性能,所制造的 145R12LT 成品轮胎的耐久性能和高速性能均超过国家标准;以其减量替代预分散间苯二酚 DCOF-50,可降低胶料成本约  $0.29 \text{ 元} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词:预分散间苯二酚;半钢子午线轮胎;钢丝带束层;粘合性能

中图分类号:TQ330.38+7;U463.341+.6 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2005)04-0209-04

钢丝带束层是半钢子午线轮胎主要的应力集中部位,应重点考虑胶料与钢丝帘线在老化前后、静态与动态条件下的粘合性能。在带束层配方中,粘合体系是影响胶料与钢丝帘线粘合力的重要因素之一,间苯二酚是粘合体系中的一种重要物质,在高温( $>110\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下易升华,产生大量具有较强刺激性的烟雾,不仅污染环境,影响操作者的身体健康,而且因挥发损耗而减小其在胶料中的含量,从而影响半成品乃至成品的质量。

为解决这个问题,通常有两种方案可供选择:一种是加入间苯二酚-甲醛(或乙醛)类缩合物,如粘合剂 RF(或 RE)等以替代间苯二酚;另一种是避免在高温下加入间苯二酚,并且加入间苯二酚后避免经历高温工艺过程。由于加入酚醛类缩合物胶料的 H 抽出力较加入间苯二酚胶料有所下降,因此本试验选择在终炼时加入间苯二酚,但必须解决间苯二酚低温混炼不均、分散不良的问题。为此,本工作研究 4 种预分散间苯二酚在半钢子午线轮胎钢丝带束层胶中的应用效果,以便对比择优选用。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR,10# 标准胶,马来西亚产品。高温稳定

作者简介:李冬(1972-),男,四川渠县人,四川川橡集团有限公司工程师,学士,从事子午线轮胎的配方设计及技术管理工作。

型不溶性硫黄,牌号 IS-HS-6033,上海京海化工有限公司产品。促进剂 DZ,辽宁省鞍山市凯田化工有限公司产品。预分散间苯二酚,牌号 S-80,间苯二酚质量分数 0.80,SBR 质量分数约 0.20,分散剂微量;牌号 E-80,间苯二酚质量分数 0.80,EPR 质量分数约 0.20,分散剂微量,吉林省石油化工设计研究院产品。其它原材料均为正常生产用原材料。

### 1.2 试验配方

NR 100,炭黑 55,氧化锌 10,防老剂 2,粘合体系 8,促进剂 DZ 1.7,不溶性硫黄 6.5,其它 2。

### 1.3 主要设备和仪器

GK270 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XM-140/20 型密炼机,大连冰山橡塑股份有限公司产品; $\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$  开炼机,广东湛江机械厂产品;50 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;XQ-250 型橡胶强力试验机,上海非金属试验机厂产品;LJ500 型拉力试验机,上海微型试验仪器厂产品;MM4130C2 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品。

### 1.4 胶料制备

- (1)小配合试验胶料在开炼机上进行混炼。
- (2)大配合试验按以下 4 种方案进行。  
方案 1:采用正常生产的钢丝带束层配方及

工艺,即在生产二段带束层母炼胶时加入 5 份预分散间苯二酚 DCOF-50(间苯二酚质量分数 0.50,白炭黑质量分数 0.40,分散剂质量分数 0.10),然后进行二段母炼胶滤胶,终炼。

方案 2:以 3 份预分散间苯二酚 S-80 替代 5 份预分散间苯二酚 DCOF-50,在二段混炼时加入。

方案 3:以 3 份预分散间苯二酚 E-80 替代 5 份预分散间苯二酚 DCOF-50,在终炼时加入。

方案 4:以 3 份预分散间苯二酚 R-80(间苯二酚质量分数 0.80,SBR 质量分数 0.20)替代 5 份预分散间苯二酚 DCOF-50,在终炼时加入。

方案 3 和 4 的终炼在 XM-140/20 型密炼机中进行,风压为 0.4~0.5 MPa,混炼工艺为:投入 1/2 母炼胶→加入预分散间苯二酚→投入剩余母炼胶及硫黄、小料  $\xrightarrow{\text{加压 } 80 \sim 90 \text{ s}}$  提砣  $\xrightarrow{\text{加压至 } 95 \text{ }^{\circ}\text{C}}$ →排胶。待压片机上的胶料包辊后,捣胶 6 次。

1.5 性能测试

胶料性能按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

4 种预分散间苯二酚的理化分析结果见表 1。

表 1 预分散间苯二酚的理化分析结果

| 项 目                 | 实测值     | 企业标准        |
|---------------------|---------|-------------|
| R-80 中间苯二酚质量分数      | 0.775 8 | 0.774~0.821 |
| S-80 中间苯二酚质量分数      | 0.796 2 | 0.774~0.821 |
| E-80 中间苯二酚质量分数      | 0.802 9 | 0.774~0.821 |
| DCOF-50 中间苯二酚质量分数   | 0.485   | 0.500±0.03  |
| 加热减量[(70±2)℃×2 h]/% | 3.41    | ≤8.0        |
| pH 值                | 6.50    | 6.0±1.0     |

从表1可以看出,4种预分散间苯二酚的理化分析结果均符合企业标准。

2.2 小配合试验

小配合试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,除方案 4 胶料的 H 抽出力较小外,4 种方案胶料的其它物理性能基本一致。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表 3。

从表 3 可以看出,方案 3 和 4 胶料的  $t_{10}$  和  $t_{90}$  均较方案 1 和 2 有所缩短;除方案 4 胶料的 H 抽出力较小外,4 种方案胶料的其它物理性能基本一致。

表 2 小配合试验结果

| 项    目                   | 方案 1 |      | 方案 2 |      | 方案 3 |      | 方案 4 |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]       | 68.5 |      | 67.6 |      | 68.0 |      | 68.4 |      |
| 门尼焦烧时间(120 ℃)/min        | 25.0 |      | 26.2 |      | 25.6 |      | 24.5 |      |
| 硫化仪数据(150 ℃)             |      |      |      |      |      |      |      |      |
| $t_{10}$ /min            | 2.75 |      | 2.83 |      | 2.67 |      | 2.55 |      |
| $t_{90}$ /min            | 9.50 |      | 9.75 |      | 9.58 |      | 9.20 |      |
| $t_{90}-t_{10}$ /min     | 6.75 |      | 6.92 |      | 6.91 |      | 6.65 |      |
| 密度/(Mg·m <sup>-3</sup> ) | 1.19 |      | 1.19 |      | 1.19 |      | 1.20 |      |
| 硫化时间(150 ℃)/min          | 25   | 40   | 25   | 40   | 25   | 40   | 25   | 40   |
| 邵尔 A 型硬度/度               | 76   | 76   | 77   | 75   | 74   | 75   | 74   | 74   |
| 300%定伸应力/MPa             | 18.8 | 19.2 | 18.9 | 19.0 | 19.5 | 19.2 | 18.9 | 18.8 |
| 拉伸强度/MPa                 | 22.3 | 21.5 | 22.5 | 23.5 | 22.5 | 22.5 | 23.4 | 22.6 |
| 拉断伸长率/%                  | 350  | 340  | 330  | 340  | 330  | 335  | 340  | 330  |
| 拉断永久变形/%                 | 18   | 19   | 22   | 20   | 19   | 18   | 20   | 18   |
| H 抽出力 <sup>1)</sup> /N   | 386  |      | 377  |      | 388  |      | 326  |      |
| 100 ℃×48 h 热空气老化后        |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 拉伸强度/MPa                 | 13.2 |      | 13.5 |      | 13.0 |      | 12.9 |      |
| 拉断伸长率/%                  | 120  |      | 132  |      | 138  |      | 126  |      |
| H 抽出力 <sup>1)</sup> /N   | 305  |      | 312  |      | 313  |      | 278  |      |

注:1)钢丝帘线结构为 2+2×0.25。

表 3 大配合试验结果

| 项    目                   | 方案 1  |      | 方案 2  |      | 方案 3  |      | 方案 4  |      |
|--------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]       | 75.4  |      | 74.8  |      | 75.2  |      | 75.6  |      |
| 门尼焦烧时间(120 ℃)/min        | 26.7  |      | 28.4  |      | 27.6  |      | 25.8  |      |
| 硫化仪数据(150 ℃)             |       |      |       |      |       |      |       |      |
| $t_{10}$ /min            | 4.62  |      | 4.52  |      | 3.77  |      | 3.62  |      |
| $t_{90}$ /min            | 13.43 |      | 13.17 |      | 10.75 |      | 10.20 |      |
| $t_{90}-t_{10}$ /min     | 8.81  |      | 8.65  |      | 6.98  |      | 6.58  |      |
| 密度/(Mg·m <sup>-3</sup> ) | 1.19  |      | 1.19  |      | 1.19  |      | 1.20  |      |
| 硫化时间(150 ℃)/min          | 25    | 40   | 25    | 40   | 25    | 40   | 25    | 40   |
| 邵尔 A 型硬度/度               | 72    | 73   | 70    | 72   | 72    | 72   | 73    | 73   |
| 300%定伸应力/MPa             | 18.5  | 19.3 | 19.0  | 20.3 | 20.0  | 19.3 | 20.1  | 20.3 |
| 拉伸强度/MPa                 | 23.3  | 23.6 | 24.4  | 24.0 | 24.4  | 23.1 | 24.0  | 22.9 |
| 拉断伸长率/%                  | 400   | 360  | 390   | 360  | 360   | 360  | 360   | 350  |
| 拉断永久变形/%                 | 24    | 20   | 25    | 21   | 22    | 22   | 21    | 18   |
| H 抽出力 <sup>1)</sup> /N   | 390   |      | 380   |      | 398   |      | 326   |      |
| 100 ℃×48 h 热空气老化后        |       |      |       |      |       |      |       |      |
| 拉伸强度/MPa                 | 16.0  |      | 16.2  |      | 16.7  |      | 15.8  |      |
| 拉断伸长率/%                  | 195   |      | 192   |      | 196   |      | 189   |      |
| H 抽出力 <sup>1)</sup> /N   | 352   |      | 348   |      | 360   |      | 296   |      |

注:1)同表 2。

在方案 1 和 2 中,由于预分散间苯二酚都是在二段混炼时加入,二段及三段混炼时加工温度较高(150 ℃左右),因此有大量烟雾产生,并伴有刺激性气味,终炼排胶及压片时均有烟雾产生;而在方案 3 和 4 中,由于预分散间苯二酚是在终炼时加入,排胶温度控制在 95 ℃,还未达到纯间苯二酚的熔点(110 ℃),因此在终炼排胶及压片时仅有少量烟雾产生。4 种方案胶料在存放、使用过程中以及带束层在存放、成型、硫化等过程中均未出现异常现象。

2.4 胶料分散性

4 种方案胶料的分散性对比结果见表 4。

表 4 4 种方案胶料的分散性对比结果

| 项 目      | 方案 1 | 方案 2 | 方案 3 | 方案 4 |
|----------|------|------|------|------|
| 胶料分散等级   | 1.30 | 2.07 | 2.30 | 2.14 |
| 大颗粒分布等级  | 5.86 | 6.09 | 6.13 | 6.07 |
| 颗粒面积比例/% | 15.8 | 13.0 | 13.1 | 13.4 |

注:胶料分散等级和大颗粒分布等级均分为 1~10 级,其值越大表明胶料分散性越好;颗粒面积比例为未分散的大颗粒面积与被测胶料总面积之比,其值越大表明胶料分散性越差。

从表 4 可以看出,方案 2~4 胶料的分散性好于方案 1 胶料,其中以方案 2 和 3 胶料较好。

2.5 成品试验

采用上述 4 种方案生产的胶料分别压延钢丝

带束层,制造 145R12LT 外胎进行耐久性和高速性能试验。采用方案 1~4 生产的成品轮胎的耐久性试验分别达到 127,120,126 和 122 h,均超过国家标准( $\geq 47$  h);高速性能均达到 180 km·h<sup>-1</sup>,试验结束时轮胎未损坏,且超过国家标准( $\geq 130$  km·h<sup>-1</sup>)。

2.6 经济效益分析

与方案 1 相比,采用方案 3 生产子午线轮胎钢丝带束层,可降低胶料成本约 0.29 元·kg<sup>-1</sup>,具有一定的经济效益。

3 结论

(1)预分散间苯二酚 E-80 在终炼时加入,不但可以避免间苯二酚在生产过程中因挥发而产生大量烟雾,而且可改善胶料的分散性,提高胶料与钢丝帘线的粘合性能。

(2)采用预分散间苯二酚 E-80 制造的成品轮胎的耐久性能和高速性能均超过国家标准要求。

(3)以预分散间苯二酚 E-80 减量替代预分散间苯二酚 DCOF-50 生产子午线轮胎钢丝带束层,可降低胶料成本约 0.29 元·kg<sup>-1</sup>。

# Application of predispersed phenolic resin in belt compound of PCR tire

LI Dong, ZHANG Jun-wei, MA Hua, ZHANG Jun

(Sichuan Chuanxiang Group Co., Ltd., Jianyang 641402, China)

**Abstract:** Four phenolic resins were compared in belt compound of PCR tire. The results showed that not only the heavy smoke emission of phenolic resin in the mixing was avoided, but also the dispersity of rubber compound and the adhesion between rubber matrix and steel cord improved by adding predispersed phenolic resin E-80 at the final mixing stage, moreover, the endurance and speed performance of 145R12LT finished tire met the requirements of relevant national standard; and the compound cost reduced by  $0.29 \text{ RMB yuan} \cdot \text{kg}^{-1}$  by replacing predispersed phenolic resin with phenolic resin E-80 in less weight.

**Keywords:** predispersed phenolic resin; PCR tire; steel belt; adhesion

## 三工引进橡胶配方优化设计系统

中图分类号: TP31 文献标识码: D

山东三工橡胶有限公司为加强成本管理, 增强企业竞争力, 从青岛高校软控股份有限公司引进并升级了橡胶配方优化设计系统。该系统是综合运用橡胶工程、运筹学、概率论、数理统计及计算机科学等理论, 并结合大量橡胶配方设计实际经验开发而成的计算机软件系统。它可根据给定的约束条件, 自动选择试验点并安排试验方案, 减少了试验次数; 通过对试验数据的处理又能够达到全面试验效果, 可以揭示考察因素和考察指标间的规律, 预测不同试验条件下的试验结果, 优选配方或最佳工艺条件, 对配方进行成本核算等。该系统可广泛用于橡胶制品的研究开发及工艺参数的优化等。

(山东三工橡胶有限公司 王旭涛供稿)

## 倍耐力将在中国投资建合资企业

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

英国《轮胎与配件》2004 年 12 期 41 页报道: 倍耐力公布的 2004 年前 3 个季度业绩表明, 公司净收入同比增加了 2.62 亿欧元, 但仍有 19 亿欧元的赤字。同时倍耐力还宣布将投资 4 亿欧元在中国建立一家合资企业, 在罗马尼亚建立一家钢丝帘线厂, 另外还将建立 3 家 MIRS 厂。

倍耐力 2004 年上半年销售额从 49 亿欧元增

至 53 亿欧元, 同比增长 7.7%, 而营业收入从 1.97 亿欧元增至 2.79 亿欧元, 同比增长 42%。尽管如此, 倍耐力仍有 19 亿多欧元的财政赤字。与之相比, 该公司 2003 年年底的亏损额为 17.45 亿欧元。

2004 年前 9 个月该公司轮胎销售额从上一年的 22.5 亿欧元增至 24.48 亿欧元。

关于在中国的发展计划, 倍耐力宣布, 它已经与中国河南风神轮胎股份有限公司签订了建立合资企业的谅解备忘录。该合资企业将生产全钢载重子午线轮胎, 也可能生产大宗轮胎。该公司宣称, 河南合资公司的产量将占其目前全球总产能的 33%。此外, 倍耐力还计划在此建立生产轿车轮胎和钢丝帘线的工厂。该公司将在 2005 到 2007 年之间为合资企业投资 1.5 亿欧元。

此外, 倍耐力宣布将在德国、美国和英国建立 3 个 MIRS 新厂, 这 3 家工厂将在 2005 年上半年投产。

在罗马尼亚, 倍耐力决定建立前面所述的斯拉蒂纳钢丝帘线厂, 供应另一高性能轮胎生产基地, 以满足东欧市场日益增长的需求。为此, 公司未来 3 年将投资 1.1 亿欧元。

在南美, 倍耐力在最近完成巴伊亚厂扩建工程后, 又宣布将在格拉瓦塔伊新建一家全钢载重子午线轮胎厂。倍耐力将为该项目投资 8 000 万欧元。

(涂学忠摘译)