

改性间苯二酚在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用

杜孟成, 李云峰, 杨振林, 孔素娟

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 试验研究改性间苯二酚在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用, 并与普通间苯二酚进行对比。结果表明: 在带束层胶中以改性间苯二酚等量替代普通间苯二酚, 硫化胶的综合物理性能基本相当, 粘合性能略有降低; 成品轮胎的耐久性能达到国家标准要求, 可有效改善生产过程中的环境问题。

关键词: 改性间苯二酚; 全钢载重子午线轮胎; 带束层胶; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; U463.341⁺.3/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2014)02-0095-04

间苯二酚广泛用于子午线轮胎的生产中, 易溶于橡胶且分散性良好, 可使胶料保持较低的门尼粘度, 便于加工, 与亚甲基给予体 HMT 或 HMMM 的反应活性高, 可使橡胶与帘线的粘合能力保持较高水平, 提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度以及动态性能。然而, 普通间苯二酚具有吸湿性, 易吸收空气中的水分, 趋于结块并变色; 在温度过高时易升华, 使其在混炼过程中的损失很大, 严重影响粘合强度的稳定性以及不同批次间胶料的稳定性; 终炼时间苯二酚很难分散于胶料中, 使混炼胶的粘合强度极不稳定。

为了给轮胎客户提供高质量、低成本的解决方案, 山东阳谷华泰化工股份有限公司开发出极低游离间苯二酚含量、无甲醛改性间苯二酚产品。本工作主要研究改性间苯二酚在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用, 并与普通间苯二酚进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR5, 云南农垦集团有限责任公司产品; 改性间苯二酚、防焦剂 CTP、不溶性硫黄和促进剂 DZ, 山东阳谷华泰化工股份有限公

司产品; 间苯二酚, 国内某公司产品。

1.2 配方

生产配方: NR 100, 炭黑 N326 55, 活性剂 10, 防老剂 4020 2, 防焦剂 CTP 0.2, 间苯二酚 2, 不溶性硫黄 5, 促进剂 DZ 0.8, 其他 8.75。

试验配方中以改性间苯二酚等量替代间苯二酚, 其余均同生产配方。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; XSM-1/10~120 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; GK255N 型密炼机, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品; GK400 型密炼机, 德国克虏伯公司产品; HS-100T-RTMO 型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MV2000 型门尼粘度计和 MDR2000 型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7017-M 型老化试验箱和 GT-7012-A 型阿克隆磨耗试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; AGS-5KNJ 型万能拉力试验机, 岛津仪器(苏州)有限公司产品; 压缩生热试验机, 北京澳玛琦科技发展有限公司产品; 热重(TG)分析仪, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料采用三段混炼工艺混炼。一段和二段混炼均在 XSM-1/10~120 型密炼机中

作者简介: 杜孟成(1973—), 男, 山东聊城人, 国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂的研发、应用和科研管理工作。

进行,一段混炼转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶、塑解剂→氧化锌、硬脂酸、改性间苯二酚、防老剂等→炭黑→排胶 $[(145\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;二段混炼转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶→提压砣 2~3 次→排胶 $[(115\pm5)\text{ }^{\circ}\text{C}]$;三段混炼在开炼机上进行,调至 4 mm 辊距包辊 1 min,混炼工艺为:二段混炼胶→促进剂、硫黄、防焦剂 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 左右各割 3 刀,薄通 4 次,打 4 个卷后下片。

大配合试验胶料采用三段混炼工艺混炼。一段和二段混炼均在 GK400 型密炼机中进行,转子转速均为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,一段混炼加料顺序为:生胶、塑解剂→氧化锌、硬脂酸、改性间苯二酚、防老剂等→炭黑→芳烃油→排胶($160\text{ }^{\circ}\text{C}$),挤出下片;二段混炼工艺为:一段混炼胶→提压砣 2~3 次→排胶($140\text{ }^{\circ}\text{C}$),挤出下片;三段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,转子转速为 $20\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼工艺为:二段混炼胶→硫黄、促进剂、防焦剂→提压砣 3~4 次→排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$),压片机翻炼出片。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

改性间苯二酚的理化分析结果如表 1 所示。

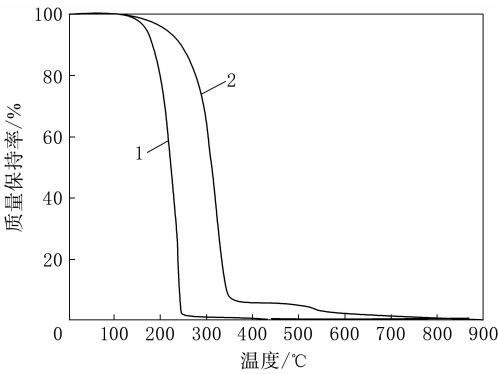
表 1 改性间苯二酚的理化分析结果

项 目	改性间苯二酚	企业标准
游离间苯二酚质量分数 $\times 10^2$	3.9	≤ 5
pH 值	5.4	4~6
灰分质量分数($750\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\times 10^2$	0.08	≤ 0.2
加热减量($105\text{ }^{\circ}\text{C}$)/%	0.08	≤ 0.1

从表 1 可以看出:改性间苯二酚中游离间苯二酚含量极低,从而可以消除间苯二酚在混炼时的冒烟现象和刺激性气味,避免质量损失。改性间苯二酚的各项性能均符合企业标准要求。

间苯二酚和改性间苯二酚的 TG 曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出,改性间苯二酚较为明显的热质量损失均出现在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,而间苯二酚从 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就开始有明显的质量损失,说明如果混炼



1—间苯二酚;2—改性间苯二酚。

图 1 两种间苯二酚的 TG 曲线

温度达到 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,间苯二酚就会发生升华而出现质量损失、冒烟现象,从而影响操作人员的身体健康。可见使用改性间苯二酚替代间苯二酚可避免上述情况发生。

2.2 小配合试验

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	试验配方	生产配方
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$	35.4	36.5
门尼焦烧时间 t_5 ($127\text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	18.00	19.59
硫化仪数据($151\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.89	1.04
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	21.12	23.23
t_{10}/min	3.07	2.69
t_{50}/min	10.06	8.18
t_{90}/min	20.96	20.68
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	17.89	17.99

从表 2 可以看出,与生产配方相比,试验配方胶料的门尼焦烧时间缩短,交联密度(M_H)减小, t_{90} 与硫化速度基本不变,门尼粘度略有下降,这与 M_L 反映的趋势基本相同。门尼粘度低,胶料流动性好,有利于胶料渗入钢丝帘线中,对粘合有利。

空气湿度较高时苯二酚和改性间苯二酚混炼胶停放 48 h 后的表面照片如图 2 所示。

普通的间苯二酚具有吸湿性,易吸收空气中的水分,导致混炼胶表面有较多白色小斑点,影响表面粘性。从图 2 可以明显看出,改性间苯二酚混炼胶表面黑亮无白色斑点析出,说明改性间苯二酚可明显改善间苯二酚易吸潮的缺点。

小配合试验硫化胶的物理性能如表 3 所示。



(a)间苯二酚



(b)改性间苯二酚

图 2 两种间苯二酚混炼胶停放 48 h 后的表面照片

表 3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
硫化胶性能(151 ℃×25 min)		
邵尔 A 型硬度/度	76	77
100 %定伸应力/MPa	5.4	5.5
300 %定伸应力/MPa	21.3	21.5
拉伸强度/MPa	24.3	23.4
拉断伸长率/%	422	403
拉断永久变形/%	24	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	38
100 ℃×48 h 老化后		
100 %定伸应力/MPa	8.8	8.6
拉伸强度/MPa	14.9	14.1
拉断伸长率/%	160	163

从表 3 可以看出,与生产配方相比,试验配方硫化胶的拉伸强度和撕裂强度略有增大,硬度和定伸应力基本相当。胶料的高定伸性能可以保证钢丝胶在轮胎行驶过程中与钢丝有较小的相对形变,有利于轮胎在使用过程中保持橡胶与钢丝帘线的粘合性能。

评价橡胶与钢丝帘线的粘合体系,钢丝抽出力是一项重要指标。小配合试验胶料与钢丝帘线的粘合性能如表 4 所示。

从表 4 可以看出:老化前后试验配方胶料的

表 4 小配合试验胶料与钢丝帘线的粘合性能

项 目	试验配方	生产配方
老化前 ¹⁾		
H 抽出力 ²⁾ /N	346	368
附胶率/%	100	100
100 ℃×48 h 老化后		
H 抽出力 ²⁾ /N	309	315
附胶率/%	90	90

注:1)硫化条件为 151 ℃×30 min;2)钢丝帘线规格为 3×0.3HT Betru,埋胶深度为 12.5 mm。

抽出力均比生产配方胶料略低,这可能是由于改性间苯二酚等量替代间苯二酚会使配方中的间苯二酚含量减小,导致胶料的增粘性能略微降低,下一步工作准备进行改性间苯二酚增量替代间苯二酚试验来加以验证;两种胶料的附胶率相同。

2.3 大配合试验

为了进一步研究改性间苯二酚在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用,又进行了大配合试验。混炼过程中改性间苯二酚胶料没有产生升华冒烟现象,改善了车间的工作环境。大配合试验结果如表 5 所示。从表 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 5 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	19.23	19.97
硫化仪数据(151 ℃)		
M_L /(dN·m)	2.59	2.64
M_H /(dN·m)	23.25	24.33
t_{10} /min	3.16	3.37
t_{90} /min	21.28	20.86
$t_{90}-t_{10}$ /min	18.12	17.49
硫化胶性能(151 ℃×25 min)		
邵尔 A 型硬度/度	76	76
100 %定伸应力/MPa	4.3	4.4
300 %定伸应力/MPa	20.7	20.8
拉伸强度/MPa	24.1	23.3
拉断伸长率/%	421	432
拉断永久变形/%	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	78	74
H 抽出力 ¹⁾ /N	1 026	1 087
100 ℃×48 h 老化后		
100 %定伸应力/MPa	7.7	7.6
拉伸强度/MPa	17.3	17.1
拉断伸长率/%	237	241
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	31
H 抽出力 ¹⁾ /N	856	870

注:1)钢丝帘线规格为 3+9+15×0.175+0.15,埋胶深度为 12.5 mm。

2.4 成品试验

采用试验配方胶料试制 11.00R20 18PR 全钢载重子午线轮胎,并按 GB/T 4501—2008《载重汽车轮胎性能室内试验方法》进行耐久性试验,试验速度为 $55\text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$,按国家标准行驶 47 h 后每行驶 10 h 试验负荷增加 10%,直至轮胎损坏为止。成品轮胎的耐久性试验结果如表 6 所示。

从表 6 可以看出,试验轮胎的耐久性能与生产轮胎相当,且均可达到国家标准要求。

3 结论

在全钢载重子午线轮胎带束层胶粘合体系中

表 6 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
累计行驶时间/h	103.35	104.68
累计行驶里程/km	6 132.37	6 149.25
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层

采用无甲醛改性间苯二酚等量替代间苯二酚,硫化胶的综合物理性能基本相当,H 抽出力略有降低;成品轮胎的耐久性能达到国家标准要求;可避免生产中间苯二酚升华损失、冒烟等危害人体健康的问题,改善间苯二酚易吸潮的缺点,提高混炼胶质量,符合轮胎绿色环保生产的要求。

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料
技术研讨会论文(三等奖)

Application of Modified Resorcinol in Belt Compound of
Truck and Bus Radial Tire

DU Meng-cheng, LI Yun-feng, YANG Zhen-lin, KONG Su-juan

(National Engineering Technology Research Center For Rubber Chemicals, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of modified resorcinol in the belt compound of truck and bus radial tire was experimentally investigated and compared with common resorcinol. The results showed that, by using equal weight of modified resorcinol to replace common resorcinol in the belt compound, the comprehensive physical properties of the vulcanizates changed little, and the adhesion property decreased slightly. The endurance of the finished tire met the requirements of national standards, and the environmental problems during production could be solved.

Key words: modified resorcinol; truck and bus radial tire; belt compound; adhesion property

东洋 3.71 亿美元扩建佐治亚州工厂
中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D
美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2013 年 12 月 9 日报道:

东洋轮胎和橡胶有限公司扩大东洋轮胎北美制造公司(TNA)佐治亚州怀特工厂产能的计划已开始实施。该项目耗资 3.71 亿美元,将在原轮胎制造厂 18.6 万 m² 的占地面积上新增 6.5 万 m²。公司称,工厂仓储部分将扩大 3 万 m² 以满足东洋轮胎和耐特通牌高级轻型载重和轿车轮胎日益增长的需求。该次扩产将在未来 4 年内创造 650 个工作岗位。
该 TNA 制造厂始建于 2004 年,装配有被称为 A. T. O. M. (先进轮胎操作模块)的具有自主

知识产权的自动化生产系统。
当第 1 条轮胎于 2006 年年初下线时,公司拥有雇员 81 人。经过 3 次扩建,工厂面积扩大了不少 1 倍,雇员也增至 1 000 多人。
2013 年 9 月, TNA 通过了最新的 ISO 14001:2004 环境管理体系认证。截至 2013 年 11 月 27 日,工厂总产轮胎 2 000 万条。
“我们很荣幸能够在北美的土地上为北美生产轮胎。”TNA 总裁 Jim Hawk 称,“在满足客户和经销商对我们产品持续增长的需求方面,工厂及其职工起着举足轻重的作用。这第 4 次扩建将再次帮助我们满足需求。”
TNA 为东洋轮胎控股美洲公司全资子公司。
(马 晓摘译 许炳才校)