

# 环保型酚醛树脂ALNOVOL PN760在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用

倪海超,陈建军,薛彬彬

(山东华盛橡胶有限公司,山东 广饶 257300)

**摘要:**研究环保型酚醛树脂ALNOVOL PN760(简称ALNOVOL PN760)在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用。结果表明:在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用ALNOVO PN760等量替代间苯二酚-甲醛树脂SL3022,对胶料的加工性能、硫化特性和物理性能无不良影响,胶料的表面粘性和老化前后粘合性能基本相当,综合性能在同一水平,可以满足使用要求,且成本降低。

**关键词:**酚醛树脂;增粘树脂;全钢载重子午线轮胎;带束层;粘合性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7;U463.341<sup>+</sup>.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-5448(2019)08-0467-05

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2019.08.0467

在子午线轮胎生产中,增粘树脂是重要助剂之一,其主要作用是提高子午线轮胎在成型加工和使用过程中胶料的自粘性和互粘性,减少因胶料粘性问题而出现的轮胎质量缺陷<sup>[1-2]</sup>。

目前轮胎行业广泛用于橡胶与钢丝帘线粘合的增粘树脂是间苯二酚-甲醛树脂SL3022(简称SL3022)。SL3022是橡胶与钢丝帘线的高效粘合剂,是间苯二酚和苯乙烯与甲醛的反应产物,其价格昂贵,仅在轮胎的关键部位使用。国内轮胎厂家为降低生产成本,在带束层胶中普遍采用间苯二酚提高粘合性能,但其在胶料混炼过程中易挥发产生刺激性气体,既不利于操作人员身体健康,也不符合轮胎行业的环保要求。因此,选择合适的增粘树脂或SL3022的替代品成为轮胎制造企业的目标。

本工作研究环保型非自交联型改性酚醛树脂ALNOVOL PN760(简称ALNOVOL PN760)等量替代SL3022在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用,探讨保持胶料综合性能的同时降低生产成本的可行性。

**作者简介:**倪海超(1989—),男,山东东营人,山东华盛橡胶有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方和工艺研究工作。

**E-mail:**13854660506@163.com

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国进口产品;炭黑N375,山西三强新能源科技有限公司产品;白炭黑HM-2170,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;新癸酸钴,大连爱柏斯化工有限公司产品;SL3022,华奇(中国)化工有限公司产品;ALNOVOL PN760,湛新树脂(中国)有限公司产品。

### 1.2 配方

生产配方:NR 100,炭黑N375 45,白炭黑HM-2170 10,活性剂 8.1,防老剂 3.5,新癸酸钴 1,SL3022 1.5,其他 11.38。

试验配方:以ALNOVOL PN760等量替代SL3022,其他同生产配方。

### 1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5X(0-120)型智能实验密炼机和XK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;GK400和GK255型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XL-800×800×2型平板硫化机,青岛光越橡胶机械制造有限公司产品;TD-401A型热老化试验机,江都市腾达试验仪器厂产品;

GT-TCS-2000型电子拉力机和GT-505型炭黑分散分析仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;胶料表面粘性分析仪,特拓(青岛)轮胎技术有限公司产品;TGA/DSC 1/1100型热重分析(TG)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

#### 1.4 试样制备

##### 1.4.1 混炼

(1)小配合试验胶料采用两段混炼工艺混炼。一段混炼在X(S)M-1.5X(0~120)型密炼机中进行,转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力为25 MPa,混炼工艺为:生胶、活性剂等小料→压砣(80 s)→炭黑和白炭黑(100 s)→提压砣(95 s)→清扫(80 s)→提压砣(70 s),转子转速为 $65\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ →排胶( $130\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ )→薄通、下片,停放4 h,备用。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶和其他材料(终炼药品)→过辊6~8次→薄通6次(混炼均匀)→下片、备用。

(2)大配合试验胶料采用四段混炼工艺混炼。各段混炼胶停放时间不短于4 h。一段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $55\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力为12 MPa,混炼工艺为:生胶→压砣(30 s)→1/2炭黑和1/2白炭黑(30 s)→提压砣(30 s)→排胶[( $170\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ ]。二段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力为12 MPa,混炼工艺:一段混炼胶、剩余1/2炭黑和1/2白炭黑以及活性剂等小料→压砣(40 s)→提压砣(25 s)→排胶[( $60\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ ]。三段混炼在GK400型密炼机中进行,转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力为12 MPa,混炼工艺为:二段混炼胶、新癸酸钴→压砣(30 s)→提压砣(20 s)→排胶( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下)。四段混炼在GK255型密炼机中进行,转子转速为 $28\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压砣压力为12 MPa,混炼工艺为:三段混炼胶、1/2终炼药品→压砣(20 s)→提压砣(45 s)→剩余1/2终炼药品→提压砣(45 s)→排胶[( $110\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ ]。

##### 1.4.2 硫化

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times 30\text{ min}$ ,硫化胶停放12 h以上进行性能测试。

#### 1.5 性能测试

(1)门尼粘度。按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计测定 第1部分:门尼粘度的测定》测试。

(2)硫化特性。按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》测试,试验温度为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,振幅为 $\pm 1^{\circ}$ 。

(3)物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法》测试,测量3次,取中位数;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试,采用I型试样,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ;撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(直角形试样)》测试,测量3个试样,取中位数;耐老化性能按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测定,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 。

(4)粘合性能按照GB/T 16586—2014《硫化橡胶与钢丝绳线粘合强度的测定》测试,埋线深度为25 mm,夹具恒定位移速率为 $50\sim 150\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化性能

ALNOVOL PN760和SL3022的理化性能和TG曲线如表1和图1所示。

从表1可以看出:ALNOVOL PN760和SL3022的理化性能均符合企业标准要求;ALNOVOL PN760的游离苯酚质量分数偏小,表明其合成工艺

表1 ALNOVOL PN760和SL3022的理化性能

项 目	测定值		企业标准
	ALNOVOL PN760	SL3022	
外观	浅黄色颗粒	红棕色颗粒	红棕色/浅黄色颗粒
加热减量 <sup>1)</sup> /%	0.18	0.12	$\leq 1.00$
软化点(环球法)/ $^{\circ}\text{C}$	99	103	95~109
游离苯酚质量分数 <sup>2)</sup>	0.005	0.020	$\leq 0.020$
多环芳烃含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	23.6	—	$\leq 50$

注:1)  $65\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 。2) 采用反相高效液相色谱法测试。

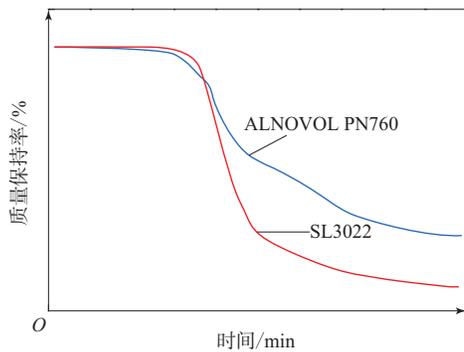


图1 ALNOVOL PN760与SL3022的TG曲线

和技术指标控制稳定,对胶料的硫化特性无不利影响。

从图1可以看出:随着加热时间的延长和温度的升高,ALNOVOL PN760和SL3022的质量损失逐渐增大;相同条件下ALNOVOL PN760的耐热性能更好,更稳定,不易出现喷霜现象。

## 2.2 小配合试验

### 2.2.1 门尼粘度和硫化特性

小配合试验胶料门尼粘度和硫化特性见表2。

表2 小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 125 °C]	64	66
门尼焦烧时间 $t_5$ (125 °C)/min	25.1	26.4
硫化仪数据(185 °C)		
$F_L$ /(dN·m)	3.12	2.88
$F_{max}$ /(dN·m)	25.93	24.15
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	22.81	21.27
$t_{10}$ /min	0.56	0.58
$t_{90}$ /min	1.51	1.58
$t_{90}-t_{10}$ /min	0.95	1.00

从表2可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度降低, $F_L$ 和 $F_{max}$ 提高, $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 变化不大,表明在全钢载重子午线轮胎带束层胶中以ALNOVOL PN760等量替代SL3022,对胶料的交联密度和硫化速率无不利影响。

### 2.2.2 物理性能

表3示出了小配合试验硫化胶的物理性能。

从表3可以看出,与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的物理性能比较接近,差异不明显,基本处于同等水平。

### 2.2.3 粘合性能

小配合试验中试验配方和生产配方混炼胶的

表面粘性分别为16.3和15.8 N。表4示出了小配合试验胶料与钢丝帘线的粘合强度和附胶率。

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
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.169	1.173
邵尔A型硬度/度	81	81
100%定伸应力/MPa	5.6	5.5
300%定伸应力/MPa	20.4	21.0
拉伸强度/MPa	25.0	25.3
拉伸伸长率/%	365	367
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	69	66
回弹值/%	55	53
压缩疲劳试验 <sup>1)</sup>		
压缩生热/°C	37.7	38.5
压缩永久变形/%	13	13
炭黑分散等级	7.2	7.1
100 °C×48 h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	86	85
100%定伸应力/MPa	11.7	11.2
拉伸强度/MPa	14.2	14.1
拉伸伸长率/%	129	125
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	59	61

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz,温度 55 °C。

表4 小配合试验胶料与钢丝帘线的粘合强度和附胶率

项 目	试验配方	生产配方
老化前粘合强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	60	60
老化后粘合强度/(kN·m <sup>-1</sup> )		
100 °C×48 h热老化	59	58
盐水(NaCl质量分数为0.1)老化3 d	61	61
盐水(NaCl质量分数为0.1)老化5 d	59	63
附胶率/%	91	90

注:硫化条件为151 °C×40 min。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料与钢丝帘线老化前后粘合强度基本处于同等水平,且满足国家标准对胶料粘合强度( $\geq 44$  kN·m<sup>-1</sup>)及附胶率( $\geq 80\%$ )的要求。

## 2.3 大配合试验

为了验证小配合试验的准确性,进行了大配合试验。

### 2.3.1 硫化特性

表5示出了大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性。

从表5可以看出,与生产配方胶料相比,试验

表5 大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)125℃]	50	54
门尼焦烧时间 $t_5$ (125℃)/min	22.8	24.3
硫化仪数据(185℃)		
$F_L$ /(dN·m)	2.20	2.11
$F_{max}$ /(dN·m)	25.29	24.83
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	23.09	22.72
$t_{10}$ /min	0.61	0.60
$t_{90}$ /min	1.63	1.64
$t_{90}-t_{10}$ /min	1.02	1.04

配方胶料的门尼粘度降低, $F_L$ 和 $F_{max}$ 提高, $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 变化不大,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

### 2.3.2 物理性能

表6示出了大配合试验硫化胶的物理性能。

表6 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
密度/( $Mg \cdot m^{-3}$ )	1.163	1.166
邵尔A型硬度/度	78	79
100%定伸应力/MPa	5.4	5.6
300%定伸应力/MPa	19.8	20.2
拉伸强度/MPa	24.0	23.9
拉伸伸长率/%	365	360
撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ )	64	65
回弹值/%	49	49
压缩疲劳试验 <sup>1)</sup>		
压缩生热/℃	34.9	35.6
压缩永久变形/%	11.9	11.5
炭黑分散等级	8	8
100℃×48h热空气老化后		
邵尔A型硬度/度	86	87
300%定伸应力/MPa	11.7	11.9
拉伸强度/MPa	15.8	16.0
拉伸伸长率/%	135	135
撕裂强度/( $kN \cdot m^{-1}$ )	54	56

注:同表3。

从表6可以看出,试验配方硫化胶的物理性能与生产配方相差不大,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。

### 2.4 工艺性能

试验配方带束层胶的工艺性能如下。

(1)混炼胶表面光滑,韧性好,均匀致密,炭黑分散良好。

(2)半成品部件压延表面光滑平整、尺寸稳定,粘性等均满足现场生产工艺要求。

(3)成型和硫化工艺正常,半成品接头(对接)粘性(大配合试验中试验配方和生产配方混炼胶的表面粘性分别为14.1和13.7N)和胎坯挺性良好。

### 2.5 成品轮胎耐久性能

为进一步验证成品轮胎性能,采用试验配方带束层胶试制12.00R20 18PR全钢载重子午线轮胎,并将试验轮胎与正常轮胎按照GB/T 4501—2008进行耐久性试验,试验条件为:充气压力 830 kPa,额定负荷 3 750 kg,试验速度 55  $km \cdot h^{-1}$ 。结果表明,试验轮胎与正常轮胎的累计行驶时间均为47 h,试验结束时轮胎均未损坏,通过耐久性试验。这表明试验轮胎的耐久性能与正常轮胎相当,即在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用ALNOVO PN760等量替代SL3022,可以满足使用要求。

### 2.6 成本分析

由于ALNOVO PN760性价比较高,在全钢载重子午线轮胎带束层胶配方中用其等量替代SL3022,在保持胶料含胶率不变的情况下,可以降低生产成本。以目前市场材料价格计算,ALNOVO PN760T等量替代SL3022后材料成本可降低 $0.7元 \cdot kg^{-1}$ 。

## 3 结论

ALNOVOL PN760的生产工艺成熟、技术指标稳定。在全钢载重子午线轮胎带束层胶中用ALNOVO PN760等量替代SL3022,对胶料加工性能、硫化特性和物理性能无不利影响,胶料的表面粘性和老化前后粘合性能与SL3022基本相当,综合性能在同一水平,可以满足使用要求,且成本降低。

### 参考文献:

- [1] 万纪君,李英哲,李卓,等.增粘树脂对间苯二酚-甲醛-胶乳体系浸渍连续玄武岩纤维帘线/橡胶粘合性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(7):756-760.
- [2] 付友健,马秀菊,倪淑杰,等.间苯二酚-甲醛树脂在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用[J].轮胎工业,2018,65(2):98-101.

收稿日期:2019-01-22

## Application of Environmental Friendly Phenolic Resin ALNOVOL PN760 in Belt Compound of Truck and Bus Radial Tire

NI Haichao, CHEN Jianjun, XUE Binbin

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

**Abstract:** The application of environmental friendly phenolic resin ALNOVOL PN760 in the belt compound of truck and bus radial tire was studied. ALNOVO PN760 was used to replace resorcinol-formaldehyde resin SL3022 in the belt compound. The testing results showed that the processing performance, vulcanization characteristics and physical properties of the compound were not affected negatively, the surface tackiness and adhesion properties of the compound before and after aging were basically unchanged, the comprehensive performance met the application requirements, and the cost was reduced.

**Key words:** phenolic resin; tackifying resin; truck and bus radial tire; belt; adhesion property

### 反倾销 三元乙丙橡胶格局或生变

2019年6月19日,我国商务部发布公告称,即日起对原产于美国、韩国、欧盟的进口三元乙丙橡胶(EPDM)进行倾销立案调查。本次倾销调查期为2018年1月1日至2018年12月31日,产业损害调查期为2015年1月1日至2018年12月31日。EPDM作为一个进口量长期高于国内产量的产品,若最终判定上述地区存在倾销行为,那么国内EPDM供应格局必将出现较大转变,国产产品有望占据市场主导地位。

据悉,此次调查涉及的公司包括美国陶氏公司、埃克森美孚公司、SK化学公司、阿朗新科德国公司等,上述公司拥有的EPDM总产能超过100万 $t \cdot a^{-1}$ ,而全球EPDM总产能仅为200多万 $t \cdot a^{-1}$ ,几乎占据了半壁江山。这些公司出口至中国的EPDM数量同样不可小觑。据统计,2018年我国EPDM进口量为23.37万t,来自美国、韩国、德国的EPDM合计进口量为18.46万t,占比高达79%。

国内方面,2014年之前国内EPDM产能仅为4.5万 $t \cdot a^{-1}$ 。全球EPDM生产技术主要控制在少数跨国公司手中。2012年,中国石油吉林石化分公司采用自主工艺包技术建设的4万 $t \cdot a^{-1}$ EPDM装置开工,于2014年底投产,成为国内第一家采用国产技术生产EPDM的企业。此后几年间,上海

中石化三井弹性体有限公司、阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司等EPDM装置投产,使EPDM产能增加了32.5万 $t \cdot a^{-1}$ 。截至2018年年底,国内EPDM总产能已达37万 $t \cdot a^{-1}$ 。值得关注的是,2018年延长石油延安能化5万 $t \cdot a^{-1}$ 和山东统洲2.5万 $t \cdot a^{-1}$ EPDM装置基本建成,但目前仍未正式投产。

虽然2014年以来国内EPDM产能增长了7倍多,但并不过剩。EPDM用途比较广泛,可用于建筑、电线电缆、汽车工业、交通等领域。近些年汽车和建筑等行业的高速发展拉动了国内EPDM的需求。据统计,2018年我国EPDM表观消费量为41.6万t,相对于37万t的产能来说理论上仍有一定供应缺口。但由于进口货源存在价格等优势,一直在挤压国产EPDM的市场份额,导致国内EPDM厂商生产积极性受到抑制,EPDM装置平均开工率长期不足5成。

综合而言,国内EPDM产能较前几年已有显著提升,但由于进口货源的冲击,装置开工率并不高。如果此次倾销成立,那么将对国内EPDM市场带来利好,长期被进口产品占据的市场份额有望回归国内厂家。但由于本次调查将持续一年,加之最终结果仍未可知,短期内对EPDM市场走势影响或不明显。

(摘自《中国化工报》,2019-07-03)