

防老剂 DH 在轮胎胶料中的应用

李可萌, 罗怀和

(贵州轮胎股份有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要: 研究防老剂 DH 对 NR, SBR, BR 和 NR/SBR 并用胶的热空气老化和天候老化的防护作用, 并与防老剂 4020, BLE 和 RD 进行对比试验。结果表明, 在 NR, SBR 和 BR 胶料中, 对于耐热空气老化性能, 防老剂 DH 的防护效果优于防老剂 RD 和 BLE, 劣于防老剂 4020。对于耐天候老化性能, 防老剂 4020 的防护效果最佳; 在 NR 和 BR 胶料中, 防老剂 DH 优于防老剂 BLE 和 RD; 在 SBR 胶料中, 防老剂 DH, BLE 和 RD 的防护效果相近。防老剂 DH 对胶料基本无污染。在实际应用配方胶料中, 用 1.0~1.5 份防老剂 DH 替代 2 份防老剂 BLE 或 RD 可以改善胶料的耐热空气老化和耐天候老化性能; 如果用 1 份防老剂 DH 替代 2 份防老剂 RD 或 BLE, 则分别可降低胶料成本约 17.5 或 107.5 元 t^{-1} , 具有一定的经济效益。

关键词: NR; SBR; BR; 防老剂; 防护效果

中图分类号: TQ332.6; TQ333.1; TQ330.38⁺² **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2002)03-0151-05

防老剂 DH 是一种新型的二苯胺类橡胶防老剂, 化学名称为 4,4'-二异丙苯基-4'-异丙苯基二苯胺。该产品为米黄色固体粉状, 属芳香胺类, 密度为 $1.14 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 有轻微气味, 无毒, 无粉尘, 对人体不产生危害; 不溶于水、无机酸和碱, 溶于苯、甲苯等有机溶剂; 低温和干燥状况下稳定性很好, 可保存 4 年; 相对分子质量为 523, 耐抽提。本研究探讨了防老剂 DH 对几种通用橡胶的热空气老化和天候老化的防护作用, 并与防老剂 4020, BLE 和 RD 进行了比较。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 20[#] 标准胶, 马来西亚产品; SBR, 牌号 SBR1500, 中国石油吉林石化公司产品; BR, 中国石化北京燕山石化公司产品; 防老剂 DH, 丹东天成化工有限公司产品。

1.2 配方

NR 鉴定配方为: NR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 0.5; 硫黄 3; 促进剂 M 0.7; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

作者简介: 李可萌(1972-), 男, 四川泸州人, 贵州轮胎股份有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方的研究工作。

表 1 鉴定和应用配方中防老剂的品种和用量

配方编号	品种和用量				份
	4020	BLE	RD	DH	
1	0	0	0	0	
2	2	0	0	0	
3	0	2	0	0	
4	0	0	2	0	
5	0	0	0	2	
6	0	0	0	1.5	
7	0	0	0	1	

SBR 鉴定配方为: SBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 炭黑 N330 45; 油 5; 硫黄 1.7; 促进剂 CZ 1; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

BR 鉴定配方为: BR 100; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 炭黑 N330 60; 油 15; 硫黄 1.5; 促进剂 NS 0.9; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

应用配方为: NR + SBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 炭黑 55; 硫黄 2.2; 促进剂 0.6; 芳烃油 7; 防老剂 变品种、变量(见表 1)。

1.3 性能测试

室外天候老化试验: 将硫化胶片对折后让弯曲伸张部位朝上, 保持恒定的应力钉在木板上置于室外, 在露天日晒雨淋的天候条件下进行试验, 时间为 1999 年 9 月 6 日~11 月 17 日。

硫化胶的各项物理性能均按相应的国家标准

进行测试。

2 结果与讨论

2.1 热空气老化的防护效果对比

热空气老化前后 NR 胶料的物理性能见表 2。由表 2 可以看出,1 号配方胶料老化后的拉伸强度大幅下降,胶料主要表现为老化降解。添加防老剂后,胶料老化后的拉伸强度保持率明显提高。防老剂 DH 的防护效果比防老剂 BLE 稍好,

略次于防老剂 4020 和 RD。对于屈挠性能,其防护效果优劣顺序为:防老剂 4020,防老剂 DH,防老剂 BLE 和防老剂 RD。

热空气老化前后 SBR 胶料的物理性能见表 3。由表 3 可以看出,对于强伸性能,1 号配方胶料老化后的拉伸强度和扯断伸长率大幅下降,而 2~7 号配方胶料老化后的拉伸强度和扯断伸长率较 1 号配方胶料明显提高。综合分析,防老剂 4020 的防护效果最好,防老剂 DH 和 BLE 相当且

表 2 NR 胶料的物理性能

项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
邵尔 A 型硬度/度	41	40	39	42	40	40	40
拉伸强度/MPa	23.7	21.4	21.6	23.1	21.7	20.5	21.6
500%定伸应力/MPa	3.5	3.0	3.2	3.3	3.0	2.9	2.8
700%定伸应力/MPa	11.6	9.2	10.7	11.8	9.2	8.5	8.8
扯断伸长率/%	810	810	800	800	820	830	820
扯断永久变形/%	10	8	9	10	10	10	8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26.5	26.2	24.9	26.0	23.3	25.6	24.4
屈挠龟裂等级(30万次)	0	0	1 ¹⁾	6	0	3	6
100 ×48 h 老化后							
拉伸强度/MPa	11.3	16.6	13.8	18.4	14.9	12.5	12.4
扯断伸长率/%	630	630	620	630	660	630	640
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	19.3	24.1	23.0	25.0	21.2	20.3	20.1
屈挠龟裂等级(30万次)	6 ²⁾	0	4	6 ³⁾	4	0	4 ⁴⁾

注:硫化条件为:139 ×120 min。屈挠次数:1)28万;2)18万;3)22万;4)27万。

表 3 SBR 胶料的物理性能

项 目	配方编号													
	1		2		3		4		5		6		7	
硫化时间(139)/min	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120
邵尔 A 型硬度/度	71	73	71	71	71	71	71	73	69	71	69	69	71	71
拉伸强度/MPa	24.7	22.7	19.2	21.3	23.0	24.4	24.1	25.7	23.1	21.7	23.7	24.0	23.1	21.7
100%定伸应力/MPa	3.9	4.0	3.7	3.7	4.1	3.9	3.7	3.7	3.7	4.0	3.2	3.7	3.9	3.8
300%定伸应力/MPa	18.1	断	17.5	17.5	18.9	18.8	17.3	18.1	17.0	18.9	15.5	17.1	17.5	18.7
扯断伸长率/%	405	325	330	350	390	380	420	410	400	350	430	390	380	350
扯断永久变形/%	5	3	4	4	5	5	6	5	5	5	5	5	5	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42.7	40.8	42.7	41.8	42.2	42.6	41.8	43.8	40.1	39.4	42.5	40.8	43.1	38.3
屈挠龟裂等级	6 ¹⁾	—	6 ²⁾	—	6 ³⁾	—	6 ¹⁾	—	5 ²⁾	—	6 ⁴⁾	—	6 ⁵⁾	—
100 ×48 h 老化后														
拉伸强度/MPa	18.2	14.0	19.6	19.8	18.6	23.1	22.8	21.9	16.8	20.0	22.5	20.5	21.4	24.0
扯断伸长率/%	250	195	270	280	240	300	280	300	270	270	320	290	270	300
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	36.3	36.6	39.1	38.1	37.0	38.1	39.0	39.0	38.5	39.2	38.1	36.9	38.6	35.5
屈挠龟裂等级(1万次)	6	—	6 ⁶⁾	—	6	—	6	—	6	—	6	—	6	—

注:屈挠次数:1)5万;2)7万;3)3万;4)9万;5)4万;6)2万。

优于防老剂 RD。对于抗屈挠性能, SBR 本身的抗屈挠性能较差, 即使添加防老剂也无明显改善。

热空气老化前后 BR 的物理性能见表 4。由表 4 可以看出, BR 的耐老化性能优于 NR 和 SBR, 热空气老化后, 主要表现为扯断伸长率显著下降, 可见, 防老剂 BLE 和 RD 对 BR 的防护效果不明显, 防老剂 DH 和 4020 的防护效果较好且相近。

热空气老化前后应用配方胶料的物理性能见

表 5。由表 5 可以看出, 防老剂 DH 的防护效果略优于防老剂 BLE 和 RD, 而略劣于防老剂 4020。

2.2 耐天候老化的防护效果对比

胶料在拉伸状态下的耐天候老化试验结果见表 6~9。

从表 6~9 可以看出, 无防老剂时几种橡胶的天候老化性能均较差, 在试样屈挠伸张部位很快就出现裂纹, 其中 BR 胶料的耐老化性能稍好,

表 4 BR 胶料的物理性能

项 目	配方编号													
	1		2		3		4		5		6		7	
硫化时间(139)/ min	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120
邵尔 A 型硬度/ 度	59	59	57	56	57	58	59	59	57	57	58	57	59	56
拉伸强度/ MPa	12.6	11.2	10.5	13.0	13.8	13.2	11.1	10.1	12.8	13.4	13.9	12.9	12.7	12.2
100%定伸应力/ MPa	2.1	2.3	1.8	1.9	2.1	1.8	2.0	1.9	1.8	1.8	2.0	1.7	2.1	1.9
300%定伸应力/ MPa	7.2	7.6	6.3	6.2	6.7	6.7	6.6	6.5	6.2	6.0	6.5	6.4	6.3	6.2
扯断伸长率/ %	460	400	430	520	530	320	450	430	510	550	540	540	490	500
扯断永久变形/ %	5	5	4	5	3	5	5	5	7	5	5	5	5	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33.0	33.3	32.9	31.7	32.9	33.8	34.2	32.9	32.5	33.7	33.3	31.6	32.1	33.6
屈挠龟裂等级(30万次)	5	—	0	—	0	—	4 ¹⁾	—	2	—	0	—	2	—
100 ×48 h 老化后														
拉伸强度/ MPa	10.4	10.5	9.7	11.5	11.5	11.8	8.5	9.1	11.8	11.7	12.0	12.2	11.4	11.3
扯断伸长率/ %	300	300	310	360	320	370	270	300	370	390	390	390	340	360
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30.9	30.0	30.7	31.4	30.7	31.0	33.5	32.2	31.0	30.4	32.4	30.3	30.3	31.8
屈挠龟裂等级(30万次)	4	—	0	—	0	—	6 ²⁾	—	2	—	5	—	6 ³⁾	—

注: 屈挠次数: 1) 17 万; 2) 25 万; 3) 16 万。

表 5 应用配方胶料的物理性能

项 目	配方编号													
	1		2		3		4		5		6		7	
硫化时间(139)/ min	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120	80	120
邵尔 A 型硬度/ 度	67	69	66	67	67	67	68	69	66	66	67	69	67	67
拉伸强度/ MPa	25.0	23.1	24.0	24.0	24.8	24.9	25.7	24.5	24.9	24.7	25.4	24.4	25.1	24.2
100%定伸应力/ MPa	3.2	3.2	2.9	3.1	2.8	3.3	3.0	3.2	3.0	3.1	2.8	3.0	3.1	3.0
300%定伸应力/ MPa	12.7	13.5	12.4	12.4	12.2	12.8	13.7	14.0	12.1	13.2	13.0	13.8	12.5	13.5
扯断伸长率/ %	520	470	520	570	520	500	500	460	520	500	520	480	510	490
扯断永久变形/ %	30	24	28	26	30	27	29	20	33	30	30	28	30	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	84.9	75.2	103.0	89.6	89.4	83.9	84.3	80.5	90.0	92.3	85.7	86.4	93.0	81.0
屈挠龟裂等级(30万次)	6 ¹⁾	—	1	—	3	—	5	—	6 ²⁾	—	6 ³⁾	—	6 ⁴⁾	—
100 ×48 h 老化后														
拉伸强度/ MPa	17.6	16.6	19.6	19.7	20.1	17.3	20.7	20.1	20.2	17.5	19.2	18.4	20.6	19.1
扯断伸长率/ %	330	330	390	370	360	330	340	340	370	340	360	350	370	360
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31.8	28.3	37.8	35.0	35.9	32.7	38.7	35.6	34.7	30.9	37.2	30.0	37.9	30.9
屈挠次数(屈挠龟裂 6 级)	3 万	—	16 万	—	5 万	—	9 万	—	7 万	—	4 万	—	5 万	—

注: 屈挠次数: 1) 9 万; 2) 10 万; 3) 25 万; 4) 7 万。

表6 NR胶料的耐天候老化试验结果

胶样	观察日期					
	A	B	C	D	E	F
1	1	4	4	4	4(较基准色深)	5
2	0	0	0	0	1(黑色)	1
3	3	3	4	4	4(棕色)	5
4	3	3	4	4	4(浅棕)	5
5	0	3	4	4	4(基本不变色)	5
6	0	3	4	4	4(基本不变色)	5
7	0	3	4	4	4(基本不变色)	5

注:试验开始日期为9月6日。字母代表观察日期:A—9月9日,B—9月13日,C—9月21日,D—9月29日,E—10月8日,F—11月17日。数字代表小裂纹或小针孔(即老化程度),数字越大表示老化越严重,0代表无老化现象。

表7 SBR胶料的耐天候老化试验结果

胶样	观察日期					
	A	B	C	D	E	F
1	2	3	4	4	4	4
2	0	0	0	0	0	0
3	3	3	4	4	4(比1号严重)	4
4	3	3	4	4	4	4
5	2	3	4	4	4	4
6	3	3	4	4	4	4
7	2	3	4	4	4	4

注:同表6。

表8 BR胶料的耐天候老化试验结果

胶样	观察日期						
	A	B	C	D	E	F	
1	1	1	2	3	3	3(细纹)	
2	0	0	0(很稀少细微针孔)	1	1(点状,短裂纹)	2(针孔)	
3	3	3	3	4	5	5(网状裂纹)	
4	1(针孔)	2	3(针孔)	4	6	6(较深短裂纹)	
5	1	2	3	3	3(与1号相近)	4	
6	3	3	4	3	5	5	
7	2	3	4	4	5	5	

注:同表6。

表9 应用配方胶料的耐天候老化试验结果

胶样	观察日期					
	A	B	C	D	E	F
1	3	3	3	3	3(扩展不明显)	3(裂纹细密)
2	0	0	0(很稀少细微针孔)	1	1	1(表面细纹)
3	2	2	2	3	3	3(较4号稍好)
4	3(针孔)	3	3	4	4	4
5	0	1	1	3	3(较3号稍好)	3(较3号好,不深入)
6	0	1	1	3	3(与3号相近)	3(较3号稍好)
7	0	2	1	3	3(与3号相近)	3(与3号相近)

注:同表6。

SBR胶料次之,NR胶料最差。防老剂4020对几种橡胶的防护效果均超过其它几种防老剂,为最好。在NR胶料中,防老剂DH略优于防老剂BLE和RD;在SBR胶料中,防老剂DH,BLE和RD的效果相近;在BR胶料中,防老剂防护效果的优劣顺序为:防老剂DH,防老剂BLE,防老剂RD。同时观察到一个很有意义的现象,即NR胶料的外观颜色比较(因NR配方中无炭黑干扰),以1号配方浅黄色为基准色,2号配方为棕黑色,3号配方为棕色,4号配方为浅棕色,5,6和7号配方为浅黄色,由此可以看出防老剂DH对橡胶的污染性很小,这对改善轮胎外观色泽有很高的实用价值。

3 结论

(1)在NR,SBR和BR胶料中,对于耐热空气老化性能,防老剂DH的防护效果优于防老剂RD和BLE,劣于防老剂4020。

(2)在胶料弯曲伸张状态下,防老剂4020的天候老化防护效果最佳。对于其它3种防老剂,在NR胶料中,防老剂DH优于防老剂BLE和

RD;在 SBR 胶料中,防老剂 DH,BLE 和 RD 的防护效果相近;在 BR 胶料中,防老剂 DH 效果最好,防老剂 BLE 次之,防老剂 RD 较差。

(3)对于橡胶的外观颜色,防老剂 BLE 和 RD 有一定污染,防老剂 4020 污染较严重,防老剂 DH 基本无污染。应用于胎侧胶可改善轮胎外观色泽。

(4)在实际应用配方胶料中,用 1.0 ~ 1.5 份

防老剂 DH 替代 2 份防老剂 BLE 或 RD,可以改善胶料的耐热空气老化和耐天候老化性能。

(5)在配方胶料中,如果用 1 份防老剂 DH 替代 2 份防老剂 RD 或 BLE,则分别可降低胶料成本约 17.5 或 107.5 元 $\cdot t^{-1}$,具有一定的经济效益。

第 11 届全国轮胎技术研讨会论文

Application of antioxidant DH to tire compound

LI Ke-meng, LUO Huai-he

(Guizhou Tire Co., Ltd., Guiyang 550008, China)

Abstract: The effect of antioxidant DH on the hot air aging and weathering aging properties of NR, SBR, BR and NR/SBR blend compounds was investigated and a comparative test of DH was made to antioxidants 4020, BLE and RD. The results showed that for hot air aging properties, DH was superior to RD or BLE, but inferior to 4020 in NR, SBR or BR compounds; for weather aging properties, 4020 was the best, and DH was superior to BLE or RD in NR or BR compounds, but similar to BLE or RD in SBR compound; and generally DH was a non-pollutioned antioxidant. The hot air aging and weather aging properties of production compound were improved by using 1.0 ~ 1.5 phr of DH instead of 2 phr of BLE or RD; and the compound costs were decreased by 17.5 or 107.5 RMB yuan $\cdot t^{-1}$ respectively when 1 phr of DH was used to replace 2 phr of RD or BLE.

Key words: NR; SBR; BR; antioxidant; protection effect

杭橡与横滨建立合资公司

中图分类号: TQ330.8 文献标识码: D

英国《轮胎与配件》2001 年 12 期 72 页报道:

中国政府批准了一家在中国制造和销售轿车子午线轮胎的合资企业。该合资公司将在 2002 年 1 月正式宣告成立, 2003 年 4 月投产。开始轮胎的年产量将为 75 万条, 二期工程竣工后将使年产量提高到 150 万条。确切的投产时间和产量将视市场需求而定, 一期和二期工程各需投资 3 000 万美元, 即总投资额为 6 000 万美元。

新公司暂时称作“杭州横滨轮胎公司”, 是由横滨橡胶公司、杭州橡胶(集团)公司和新加坡 YHI 股份公司合资组建的。杭州橡胶(集团)公司是中国最大的轮胎公司之一, 而 YHI 股份公司

是自 1973 年以来一直在新加坡销售横滨轮胎的公司, 1973 年以后该公司在亚洲各地, 其中包括在中国销售横滨轮胎。新公司已到账的总资本投入为 1 200 万美元。

新公司的生产将使用横滨开发的小批量生产装置, 其特点是生产线紧凑, 生产的轮胎与日本制造的相同。与大型轮胎厂相比, 投资的规模比较小。横滨橡胶公司说, 它计划将来在中国建立几个类似的工厂, 以满足当地预期的需求, 目前新厂生产的轮胎针对中国替换胎市场, 但是不排除将来进入中国原配胎市场的可能性。该公司还将注视中国载重车和公共汽车轮胎市场的发展趋势。

(涂学忠摘译)