

# 防老剂S789在轮胎胎侧胶中的应用性能研究

何有圣,李 辉,张 进,陈新民

(江苏圣奥化学科技有限公司,上海 201203)

**摘要:**研究防老剂S789在轮胎胎侧胶中的应用性能。结果表明:防老剂S789胶料的门尼粘度大于防老剂4020和OPPD胶料,焦烧时间和正硫化时间缩短;硫化胶的物理性能基本相当;耐热氧老化性能优于防老剂4020胶料;耐屈挠性能和耐臭氧老化性能介于防老剂4020和OPPD胶料之间;国产防老剂S789胶料的综合性能与进口同类产品基本相当。

**关键词:**防老剂;胎侧胶;耐热氧老化性能;耐臭氧老化性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)04-0221-04

防老剂S789作为天然橡胶(NR)和合成橡胶的通用型防老剂,对臭氧和屈挠龟裂均有较好的防护效果。其适用于动态、静态承受应力和天候老化的橡胶制品,如汽车轮胎及门窗密封条,电线、电缆和胶管、胶带等工业橡胶制品。

有关防老剂S789的研究和应用鲜有报道。近年来,俄罗斯KHIMPORM公司对防老剂S789进行了研究和开发,并在Togliatti(SIBUR)、Sterlitamak等石化企业进行了推广和应用。我公司根据客户需求,经过试验研究,于2014年年底成功地实现了该产品的批量生产。本工作主要研究防老剂S789在轮胎胎侧胶中的应用性能,并与防老剂4020和OPPD进行对比。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SCR5,西双版纳中化橡胶有限公司产品。顺丁橡胶(BR),牌号9000,上海高桥石油化工有限公司产品。炭黑N375,上海卡博特炭黑有限公司产品。氧化锌和硬脂酸,永华化学科技(江苏)有限公司产品。防老剂:4020、OPPD和国产S789,江苏圣奥化学科技有限公司产品;进口S789,俄罗斯KHIMPORM公司产品。

### 1.2 试验配方

NR 50, BR 50, 炭黑N375 45, 氧化锌

5, 硬脂酸 2, 芳烃油 7, 防老剂TMQ 1.5, 硫磺 1.5, 促进剂NS 0.8, 防老剂4020、OPPD或S789 2。

### 1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;63TDF-DSM型硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;UR-2010SD型硫化仪、UM-2050型门尼粘度计和UT-2080型拉力机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;CLM-QLH-150型热空气老化箱,无锡科来姆环境科技有限公司产品;GT-7011-D型屈挠试验机 and OZ-0200AC型臭氧老化试验仪,高铁检测仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼,一段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,混炼工艺为:生胶→压压砣(60 s)→活性剂、防老剂TMQ等小料→压压砣(30 s)→1/2炭黑、芳烃油→压压砣(60 s)→1/2炭黑→压压砣(60 s)→提压砣、清扫→压压砣(60 s)→下片、冷却;二段混炼在开炼机上进行,辊温为 $(50\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,混炼工艺为:将4车母炼胶混合均匀,然后4等分,以减少车次间误差,再分别加入硫磺、促进剂、防老剂(4020、OPPD或S789)→薄通5次,下片。

### 1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

**作者简介:**何有圣(1967—),男,安徽合肥人,硕士,从事产品应用性能研究及市场技术支持工作。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

防老剂S789的理化分析结果如表1所示。

表1 防老剂S789的理化分析结果

| 项 目           | 国产S789  | 进口S789  | 企业标准   |
|---------------|---------|---------|--------|
| 外观            | 深灰色油状   | 深灰色油状   | 深灰色油状  |
|               | 液体      | 液体      | 液体     |
| 纯度/%          | 98.28   | 98.20   | ≥90.0  |
| 中间体4-ADPA质量分数 | 0.000 9 | 0.001 2 | ≤0.030 |
| 异辛醇质量分数       | 0.005 3 | 0.004 4 | ≤0.015 |

从表1可以看出,国产防老剂S789的各项指标均与进口防老剂S789比较接近,且符合相关技术指标要求。

2.2 加工性能

4种防老剂对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响如表2所示。

表2 4种防老剂对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响

| 项 目               | 国产S789 | 进口S789 | 4020  | OPPD  |
|-------------------|--------|--------|-------|-------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100℃] | 57     | 57     | 53    | 53    |
| 门尼焦烧时间(120℃)/min  |        |        |       |       |
| $t_5$             | 38.18  | 32.28  | 42.40 | 40.32 |
| $t_{35}$          | 42.28  | 36.37  | 49.14 | 46.47 |
| $t_{35}-t_5$      | 4.10   | 4.09   | 6.74  | 6.15  |

从表2可以看出,防老剂S789胶料的门尼粘度大于防老剂4020和OPPD胶料,门尼焦烧时间也相对较短,这表明防老剂S789胶料的加工安全性相比防老剂4020和OPPD胶料略差。

4种防老剂胶料的加工安全性优劣顺序依次为:4020、OPPD、国产S789、进口S789。

2.3 硫化特性

4种防老剂对胶料硫化特性的影响如表3所示。

表3 4种防老剂对胶料硫化特性的影响(145℃)

| 项 目                    | 国产S789 | 进口S789 | 4020  | OPPD  |
|------------------------|--------|--------|-------|-------|
| $M_L/(dN \cdot m)$     | 2.36   | 2.40   | 2.22  | 2.27  |
| $M_H/(dN \cdot m)$     | 14.72  | 14.92  | 14.64 | 14.48 |
| $M_H-M_L/(dN \cdot m)$ | 12.36  | 12.52  | 12.42 | 12.21 |
| $t_{10}/min$           | 8.01   | 7.12   | 8.43  | 8.38  |
| $t_{50}/min$           | 10.35  | 9.41   | 11.35 | 11.26 |
| $t_{90}/min$           | 17.29  | 16.12  | 18.59 | 18.56 |

从表3可以看出,4种防老剂胶料的交联程度( $M_H-M_L$ )基本相当,这说明对苯二胺类防老剂对胶料的交联密度基本没有影响。

防老剂S789胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 均比防老剂4020和OPPD胶料有所缩短,硫化速度稍快;其中国产防老剂S789胶料的硫化速度略慢于进口防老剂S789胶料。

2.4 物理性能

4种防老剂对硫化胶物理性能的影响如表4所示。

表4 4种防老剂对硫化胶物理性能的影响

| 项 目          | 国产S789 | 进口S789 | 4020 | OPPD |
|--------------|--------|--------|------|------|
| 邵尔A型硬度/度     | 56     | 56     | 55   | 55   |
| 300%定伸应力/MPa | 8.0    | 8.2    | 8.3  | 8.0  |
| 拉伸强度/MPa     | 18.1   | 17.9   | 18.4 | 18.1 |
| 拉断伸长率/%      | 601    | 598    | 586  | 590  |

注:硫化条件为145℃×30 min。

从表4可以看出,4种胶料的物理性能基本相当。可以认为,不同防老剂对硫化胶的物理性能基本没有影响。

2.5 耐热氧老化性能

4种防老剂对硫化胶老化后物理性能的影响如表5所示。

表5 4种防老剂对硫化胶老化后物理性能的影响

| 项 目          | 国产S789 | 进口S789 | 4020 | OPPD |
|--------------|--------|--------|------|------|
| 100℃×24 h老化后 |        |        |      |      |
| 邵尔A型硬度/度     | 58     | 58     | 56   | 56   |
| 300%定伸应力/MPa | 9.6    | 9.8    | 9.5  | 9.4  |
| 拉伸强度/MPa     | 16.3   | 15.9   | 15.5 | 15.7 |
| 拉断伸长率/%      | 508    | 501    | 493  | 493  |
| 100℃×48 h老化后 |        |        |      |      |
| 邵尔A型硬度/度     | 58     | 58     | 56   | 56   |
| 300%定伸应力/MPa | 9.9    | 9.7    | 9.3  | 9.8  |
| 拉伸强度/MPa     | 14.4   | 14.0   | 13.9 | 13.4 |
| 拉断伸长率/%      | 443    | 443    | 447  | 420  |

从表5可以看出:经过24 h热氧老化后,4种胶料的硬度和300%定伸应力均比老化前有所增大,拉伸强度和拉断伸长率有所减小;4种胶料的拉断伸长率保持率基本相当,而拉伸强度保持率存在明显差异,防老剂S789胶料相对较高,防老剂OPPD胶料又略高于防老剂4020胶料。

经过48 h热氧老化后,4种胶料的拉伸强度保

持率排序略有变化,防老剂S789胶料仍具有较高的保持率,而防老剂OPPD胶料略低于防老剂4020胶料,显示其在耐长效热氧老化方面不如其他防老剂。另外,进口防老剂S789胶料的耐热氧老化性能略优于国产防老剂S789胶料。

综合24和48 h的热氧老化试验结果,可以认为防老剂S789胶料的耐热氧老化性能略优于防老剂4020胶料。另外,防老剂OPPD与4020各有优劣,但从长效耐热氧老化性能来看,防老剂4020略胜一筹。

2.6 耐屈挠性能

4种防老剂胶料在不同屈挠次数时的裂纹等级如表6所示。

| 表6 4种防老剂胶料在不同屈挠次数时的裂纹等级 |        |        |      |      |
|-------------------------|--------|--------|------|------|
| 屈挠次数×10 <sup>-4</sup>   | 国产S789 | 进口S789 | 4020 | OPPD |
| 5                       | 0      | 0      | 0    | 0    |
| 10                      | 0      | 0      | 0    | 0    |
| 15                      | 0      | 0      | 0    | 0    |
| 20                      | 0      | 0      | 0    | 0    |
| 25                      | 0      | 0      | 0    | 0    |
| 30                      | 0      | 0      | 0    | 0    |
| 35                      | 0      | 2a     | 0    | 2a   |
| 40                      | 2a     | 3      | 2a   | 2b   |
| 45                      | 2b     | 4      | 2b   | 4    |
| 50                      | 3      | 5      | 3    | 5    |
| 55                      | 4      | 5      | 4    | 6    |
| 60                      | 5      | 5      | 5    | 6    |
| 65                      | 6      | 6      | 5    | 6    |

从表6可以看出:往复屈挠35万次时,防老剂OPPD和进口S789胶料首先出现了裂纹;屈挠40万次时,防老剂4020和国产防老剂S789胶料也相继出现了裂纹;随着屈挠次数的不断增加,4种胶料的龟裂均有加重趋势,但增长速度存在一定差异。综合裂纹出现的时间、等级及增长速度进行评价,防老剂4020胶料的耐屈挠龟裂性能最优,防老剂OPPD胶料最差,防老剂S789居于两者之间,其中国产防老剂S789胶料略优于进口防老剂S789胶料。

2.7 耐臭氧老化性能

4种防老剂胶料在不同臭氧老化时间下的裂纹等级如表7所示。

从表7可以看出:老化3 h后,4种胶料均出现1c

| 表7 4种防老剂胶料在不同臭氧老化时间下的裂纹等级 |        |        |      |      |
|---------------------------|--------|--------|------|------|
| 老化时间/h                    | 国产S789 | 进口S789 | 4020 | OPPD |
| 3                         | 1c     | 1c     | 1c   | 1c   |
| 6                         | 1c     | 1c     | 1c   | 1c   |
| 9                         | 2c     | 1c     | 1c   | 2c   |
| 12                        | 2c     | 2c     | 2c   | 2c   |
| 15                        | 2c     | 2c     | 2c   | 2c   |
| 18                        | 2c     | 2c     | 2c   | 2c   |
| 21                        | 2c     | 2c     | 2c   | 3c   |
| 24                        | 3c     | 2c     | 2c   | 3c   |
| 27                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 30                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 33                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 36                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 39                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 42                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 45                        | 3c     | 3c     | 3c   | 3c   |
| 48                        | 3c     | 3c     | 3c   | 4c   |
| 51                        | 3c     | 3c     | 3c   | 4c   |

注:试验条件为温度 40 ℃,臭氧体积分数 50×10<sup>-6</sup>。  
级裂纹;随着老化时间的延长,各胶料的裂纹增长速度存在明显差异;老化9 h后,防老剂OPPD和国产防老剂S789胶料率先出现了2c级裂纹;老化21 h后,防老剂OPPD胶料率先出现了3c级裂纹;而在老化12和27 h后,防老剂4020和进口防老剂S789胶料才分别出现2c和3c级裂纹。

综合裂纹增长速度和最终裂纹等级来看,防老剂OPPD胶料的耐臭氧老化性能最差,防老剂S789与4020胶料相当或略逊。

3 结论

(1) 与防老剂4020和OPPD胶料相比,防老剂S789胶料的门尼粘度略高,焦烧时间略短,硫化速度稍快,加工性能略差,硫化胶的物理性能相当。

(2) 防老剂S789胶料的耐热氧老化性能略优于防老剂4020胶料,耐屈挠性能和耐臭氧老化性能优于防老剂OPPD胶料,但不如防老剂4020胶料。

(3) 国产防老剂S789与进口防老剂S789相比,胶料的综合性能基本相当,其中加工性能略优,物理性能接近,耐热氧老化性能和耐臭氧老化性能略差,耐屈挠性能略优。

## Application of Antioxidant S789 in Sidewall Compound of Tire

HE Yousheng, LI Hui, ZHANG Jin, CHEN Xinmin

(Jiangsu Sinorchem Technology Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

**Abstract:** The application of antioxidant S789 in the sidewall compound of tire was investigated. The results showed that, the Mooney viscosity of the compound with antioxidant S789 was higher than that with antioxidant 6PPD and OPPD, the scorch time and optimum cure time were shorter, the physical properties of vulcanizate were similar, the thermo-oxidative aging resistance was better than that with antioxidant 6PPD, and the flexing resistance and ozone aging resistance were between those of the compounds with antioxidant 6PPD and OPPD. The overall properties of the compound with domestic antioxidant S789 were similar to the imported product.

**Key words:** antioxidant; sidewall compound; thermo-oxidative aging resistance; ozone aging resistance

### 三工集团出口逆市增长

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

近几年,我国轮胎出口频繁遭遇贸易壁垒,反倾销、反调查严重制约了外贸出口。三工集团通过创新驱动促进企业转型升级,拓宽了出口渠道,实现了出口逆市增长,2015年出口总额3 000余万美元,同比增长13%。

一是继续实施“走出去”战略。充分利用网络、展会等多种形式宣传推介公司产品,提升企业品牌的影响力,巩固和扩大市场份额。先后参加了埃森轮胎展、美国拉斯维加斯展览会、新加坡汽配及轮胎展等境外知名展会或行业展会,收到了预期效果。

二是加大硬件投入。公司持续加大投入力度,全钢轮胎项目关键生产设备全部进口,均属国际先进水平。其中从日本引进重型密炼机、内衬层生产线、直裁机;从德国引进斜裁机、X光机、挤出生产线;从意大利引进钢丝压延机。半钢轮胎项目从荷兰VMI公司引进了一次法成型机,其他成型机和硫化机等生产设备也全部产自国内知名厂家。

三是建立完善的质量管理控制体系。公司始终坚持以质量创品牌战略,实行“零缺陷”质量管理,成立检测中心,投资1 000多万元配备耐久性、

动平衡、静平衡及强度等性能的各类先进检测设备,并从原材料进厂、半成品制造、再到成品检验入库及出厂等每个与产品质量相关的环节上都进行严格管控,确保了产品质量的稳定性、可靠性,有力保障了产品质量。

四是加大研发投入。公司每年均投入1 000多万元用于产品研发,其中针对矿山路面等特殊使用环境和复杂路况开发的新品全钢轮胎具有超耐磨、抗刺扎、抗撕裂、耐屈挠等优良性能;开发的高性能泥地半钢轮胎等产品具有抗湿滑、低噪声、滚动阻力小、高速行驶平稳、舒适等特点,得到了客户的认可;研发的钢丝束束工程机械斜交轮胎克服了全钢轮胎柔性差、缓冲性能不足的缺陷,弥补了普通斜交轮胎不耐刺穿、后期变形大的短板,具有节油、制动性能好等特点,经济效益非常明显,先后获得国家知识产权局的两项实用新型专利。

新的一年,三工集团将瞄准产业高端,加快产品结构调整,走差异化、高端化的道路,主动对接国际先进标准和欧美等国家的轮胎标签法规,提高产品的能效、环保、安全标准,开发高附加值产品,并创新营销模式,努力构建覆盖全球的营销网络,提高自有品牌的影响力,保证出口持续稳定发展。

(山东三工集团公司 王旭涛)