

# 防老剂4010NA(N)在轮胎胶料中的应用

何双<sup>1</sup>,李文朋<sup>1</sup>,赵艳芳<sup>1\*</sup>,徐应广<sup>2</sup>,蒋桂玉<sup>1</sup>,陈日亮<sup>1</sup>

(1.海南大学材料与化工学院,海口 570228;2.海南省产品质量监督检验所,海口 570203)

**摘要:**研究防老剂4010NA(N)与防老剂D并用对轮胎胎面胶和胎侧胶性能的影响,并与防老剂4010NA进行对比。结果表明:防老剂4010NA(N)/D并用对胶料硫化特性基本没有影响,防老剂4010NA/D并用使胶料的焦烧时间和硫化时间略有缩短;防老剂4010NA(N)胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略大于防老剂D胶料,与防老剂4010NA胶料相当;防老剂4010NA(N)/D并用胶料耐热氧化长效性优于防老剂4010NA/D并用和防老剂D单用的胶料;对于胎面胶,防老剂4010NA(N)/D和防老剂4010NA/D并用的胶料耐磨性能优于防老剂D单用胶料。

**关键词:**防老剂;胎面胶;胎侧胶;热氧化性能;耐磨性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>2;TQ336.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)03-28-04

轮胎工业的发展带动了橡胶助剂行业的发展,在传统防老剂的基础上衍生出许多防老剂替代品,使防老剂的品种逐渐增多,扩大了轮胎生产用防老剂的选择范围<sup>[1-5]</sup>。

防老剂4010NA(N)是以防老剂4010NA为基体,采用防老化协同增效剂改性,经过特殊工艺处理而成的粉末状防老剂。防老剂4010NA(N)对天然橡胶(NR)胶料具有较好的热氧化防护功能,其耐水抽出性较普通防老剂4010NA好<sup>[6]</sup>。

本工作研究防老剂4010NA(N)与防老剂D并用对轮胎胎面胶和胎侧胶性能的影响,并与防老剂4010NA进行对比。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SCR5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石油化工有限公司产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1500,中国石油兰州石化公司产品;防老剂4010NA(N),浙江黄岩浙东橡胶化工有限公司产品。

**基金项目:**热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放基金资助项目(AM2017-15);海南省自然科学基金资助项目(517073);公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(20140366)

**作者简介:**何双(1993—),女,重庆人,海南大学在读硕士研究生,主要从事天然橡胶基础研究。

\*通信联系人

### 1.2 试验配方

胎面胶:NR 70, BR 20, SBR 10, 炭黑N330 53, 氧化锌 4, 硬脂酸 3, 石蜡 1, 高芳烃油 5, 硫黄 1, 促进剂CZ 1.2, 防老剂(变品种) 2.5。

胎侧胶:NR 70, BR 30, 炭黑N330 55, 氧化锌 5, 硬脂酸 2.5, 石蜡 1.5, 高芳烃油 6, 硫黄 1.3, 促进剂CZ 0.95, 防老剂(变品种) 2.5。

### 1.3 主要设备和仪器

JTC-752型开炼机,呼和浩特新生联合机械制造有限公司产品;XLB-D3508型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;ODR-100E型硫化仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;LX-A型邵尔A型硬度计,江都市明珠试验机械厂产品;XL-50A型拉力试验机,广州广试仪器有限公司产品;XUF型厚度仪,上海六菱仪器厂产品;401A型老化试验箱,上海路达实验仪器有限公司产品;MML-27型数显阿克隆磨耗试验机,江都试验机械厂产品。

### 1.4 试样制备

胶料混炼加料顺序为:生胶→硬脂酸和石蜡→氧化锌、促进剂和防老剂→炭黑→高芳烃油→硫黄。混炼胶停放24 h后采用平板硫化机硫化,硫化条件为145℃× $t_{90}$ 。

### 1.5 性能测试

混炼胶硫化特性按照GB/T 9869—2014《橡

胶料硫化特性的测定 圆盘振荡硫化仪法》采用 ODR-100E型硫化仪进行测试;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(邵尔硬度)》采用 LX-A型邵尔A型硬度计进行测试;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》、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(裤形、直角形和新月形试样)》采用 XL-50A型拉力试验机进行测试;热氧老化性能按照 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》采用 DL-401A型老化试

验箱进行测试;耐磨性能按照 GB/T 1689—2014《硫化橡胶 耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗试验机)》采用 MMML-27型数显阿克隆磨耗试验机进行测试<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 防老剂对胎面胶性能的影响

#### 2.1.1 硫化特性

采用防老剂4010NA(N)等量替代防老剂4010NA,与防老剂D并用于轮胎胎面胶中,防老剂品种及用量对胎面胶硫化特性的影响如表1所示。

表1 防老剂品种及用量对胎面胶硫化特性的影响

项 目	防老剂4010NA(N)/D并用比					防老剂4010NA/D并用比					防老剂D用量为2.5份
	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	
$t_{10}/\text{min}$	7.1	7.7	6.6	7.3	7.3	6.7	7.1	5.2	5.6	6.7	7.9
$t_{90}/\text{min}$	13.3	14.7	13.0	14.3	14.4	12.3	13.5	9.2	11.1	13.1	14.5
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	6.2	7.0	6.4	7.0	7.1	5.6	6.4	4.0	5.5	6.4	6.6

从表1可以看出:当防老剂D并用防老剂4010NA后,胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 均有所缩短,虽然提高了硫化速率,但也一定程度上降低了加工安全性,当防老剂4010NA/D并用比为1/1.5时,胶料的硫化特性与单用防老剂D胶料相近;当防老剂D并用防老剂4010NA(N)后,胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 均变化不大,表明防老剂4010NA(N)对胶料的硫化特性影响不明显。

#### 2.1.2 物理性能

防老剂品种及用量对胎面胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:防老剂D并用防老剂4010NA和4010NA(N)时,随着防老剂4010NA和4010NA(N)用量的增大,胶料的拉断伸长率和拉断永久变形变化不大,300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈现先减小后增大的趋势,防老剂4010NA/D及防老剂4010NA(N)/D并用比为1/1.5时,胶料的这3项性能均较好;防老剂D并用防老剂4010NA和防老剂D并用防老剂4010NA(N)胶料的磨耗前后质量下降率均小于单用防老剂D胶料,表明防老剂D与防老剂4010NA或4010NA(N)并用有利于提高胶料的耐磨性能。

表2 防老剂品种及用量对胎面胶物理性能的影响

项 目	防老剂4010NA(N)/D并用比					防老剂4010NA/D并用比					防老剂D用量为2.5份
	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	
邵尔A型硬度/度	57	57	50	53	56	55	57	50	56	58	55
300%定伸应力/MPa	7.89	7.20	5.66	4.86	8.16	6.80	7.79	2.16	4.98	7.42	6.18
拉伸强度/MPa	19.14	19.16	16.59	15.48	18.97	16.59	19.30	14.48	15.16	17.63	17.17
拉断伸长率/%	580	580	600	600	560	560	600	640	600	600	560
拉断永久变形/%	24	20	24	20	24	20	20	20	20	20	20
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	66	81	50	33	70	65	77	26	33	44	29
磨耗前后质量下降率/%	0.17	0.11	0.14	0.13	0.17	0.18	0.14	0.16	0.17	0.11	0.19
100℃×24h热氧老化后											
拉伸强度保持率%	85	88	64	93	94	93	79	71	95	91	87
拉断伸长率保持率%	79	89	87	90	86	89	87	84	90	93	89
100℃×48h热氧老化后											
拉伸强度保持率%	71	72	58	85	88	83	68	63	86	79	78
拉断伸长率保持率%	76	83	80	82	82	80	87	53	83	83	82

从表2还可以看出,防老剂4010NA或4010NA(N)单用胶料的耐热氧化性能均优于防老剂D单用胶料,其中防老剂4010NA(N)胶料的耐热氧化效能更长效。

## 2.2 防老剂对胎侧胶性能的影响

### 2.2.1 硫化特性

防老剂品种及用量对胎侧胶硫化特性的影响如表3所示。

表3 防老剂品种及用量对胎侧胶硫化特性的影响

项 目	防老剂4010NA(N)/D并用比					防老剂4010NA/D并用比					防老剂D用量为2.5份
	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	
$t_{10}/\text{min}$	6.7	6.9	6.3	6.4	7.0	6.4	6.4	6.1	6.0	6.1	7.0
$t_{90}/\text{min}$	13.0	13.0	12.9	13.1	14.0	12.5	12.8	12.6	11.9	12.1	13.4
$t_{90}-t_{10}/\text{min}$	6.3	6.1	6.6	6.7	7.0	6.1	6.4	6.5	5.9	6.0	6.4

表4 防老剂品种及用量对胎侧胶物理性能的影响

项 目	防老剂4010NA(N)/D并用比					防老剂4010NA/D并用比					防老剂D用量为2.5份
	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	0.5/2	1/1.5	1.5/1	2/0.5	2.5/0	
邵尔A型硬度/度	54	55	55	55	58	58	52	51	55	57	55
300%定伸应力/MPa	4.99	4.44	7.75	4.21	8.37	8.62	4.82	3.85	4.04	8.97	6.22
拉伸强度/MPa	14.33	12.06	17.87	12.78	18.43	18.42	12.87	11.14	12.75	19.32	16.82
拉断伸长率/%	600	580	560	600	580	540	580	580	620	580	570
拉断永久变形/%	20	20	24	16	20	24	20	16	16	20	20
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	69	58	73	64	73	76	56	56	57	76	72
100 °C × 24 h热氧化后											
拉伸强度保持率/%	60	91	67	90	76	69	85	75	79	75	75
拉断伸长率保持率/%	90	79	82	77	79	81	83	90	74	79	84
100 °C × 48 h热氧化后											
拉伸强度保持率/%	48	82	58	73	60	53	80	61	70	59	44
拉断伸长率保持率/%	80	72	66	70	63	63	79	76	69	66	70

和4010NA(N)时,胶料的邵尔A型硬度、拉断伸长率和拉断永久变形变化不大,300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度变化较大,当防老剂单用时,防老剂4010NA或4010NA(N)胶料的这3项性能均较好,且优于防老剂D胶料;当防老剂并用时,防老剂4010NA/D和防老剂4010NA(N)/D并用比分别为0.5/2和1.5/1的胶料这3项性能较好。

从表4还可以看出:经过100 °C × 24 h热氧化后,部分防老剂4010NA(N)/D并用胶料的拉伸强度保持率较高;经过100 °C × 48 h热氧化后,防老剂4010NA/D和防老剂4010NA(N)/D并用胶料的拉伸强度保持率高于单用防老剂D胶料,表明防老剂4010NA和4010NA(N)在热氧化防护长效性方面优于防老剂D,而防老剂4010NA(N)胶料的耐热氧化性能略优于采用防老剂4010NA

从表3可以看出:防老剂4010NA能在一定程度上提高胶料的硫化速率,但加工安全性有降低趋势;防老剂4010NA(N)对胶料的硫化特性的影响较小。

### 2.2.2 物理性能

防老剂品种及用量对胎侧胶物理性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:防老剂D并用防老剂4010NA

胶料。

## 3 结论

对比防老剂4010NA(N)与防老剂4010NA用于轮胎胎面胶和胎侧胶的研究得出以下结论。

(1) 防老剂4010NA(N)/D并用对胶料硫化特性基本没有影响,防老剂4010NA/D并用使胶料的焦烧时间和硫化时间略有缩短。

(2) 防老剂4010NA(N)胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略大于防老剂D胶料,与防老剂4010NA胶料相当。

(3) 防老剂4010NA(N)/D并用胶料的耐热氧化长效性优于防老剂4010NA/D并用和防老剂D单用胶料。

(4) 对于胎面胶,防老剂4010NA(N)/D和防

老剂4010NA/D并用胶料的耐磨性能优于防老剂D单用胶料。

#### 参考文献:

- [1] 李建宁,王柱庆.防老剂CX-40在载重斜交轮胎胎体胶中的应用[J].轮胎工业,2010,30(7):423-425.
- [2] 李明枝,朱飞雷,许辉.新型防老剂3C18在工程机械轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2010,30(11):668-674.
- [3] 俞华英,吴春齐,刘蓉.防老剂S-RD在航空轮胎中的应用[J].轮胎工业,2013,33(10):604-607.
- [4] 齐琳,梁诚.橡胶助剂技术进展[J].橡胶科技,2013,11(10):5-11.
- [5] 何有圣,李辉,张进,等.防老剂S789在轮胎胎侧胶中的应用性能研究[J].轮胎工业,2016,36(4):221-224.
- [6] 赵艳芳,廖建和,陈文泉,等.粉状4010NA防老剂对NR胶料的防护性能[J].热带农业科学,2006,26(2):22-24.
- [7] 李志君.天然橡胶分析与试验[M].北京:中国农业大学出版社,2007.

收稿日期:2017-07-12

## Application of Antioxidant 4010NA (N) in Tire Compound

HE Shuang<sup>1</sup>, LI Wenpeng<sup>1</sup>, ZHAO Yanfang<sup>1\*</sup>, XU Yingguang<sup>2</sup>, JIANG Guiyu<sup>1</sup>, CHEN Riliang<sup>1</sup>

(1. Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Products Quality Supervision and Testing Institute of Hainan Province, Haikou 570203, China)

**Abstract:** The effects of antioxidant blend of antioxidant 4010NA (N) and D on the properties of tire tread compound and sidewall compound were studied and compared with antioxidant 4010NA. The results showed that the curing characteristics of the compound were not significantly affected by the use of antioxidant 4010NA (N)/D blend, while the scorch time and curing time were slightly shortened by the use of antioxidant 4010NA/D blend. The tensile modulus at 300% elongation, tensile strength and tear strength of the vulcanizates with antioxidant 4010NA(N)/D blend were slightly higher than those of the vulcanizates with antioxidant D, and similar to the vulcanizates with antioxidant 4010NA. It was found that the long term thermo-oxidative aging resistance of the vulcanizates with antioxidant 4010NA (N)/D blend was better than that with antioxidant 4010NA/D blend and that with only antioxidant D. In addition, the wear resistance of the tread compound with antioxidant 4010NA (N)/D blend or antioxidant 4010NA/D blend was better than that with only antioxidant D.

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

### 科迈化工获“天津市重点培育的国际自主品牌”授牌

中图分类号:TQ330.38 文献标志码:D

天津市商务委员会日前召开了“天津市重点培育的国际自主品牌”授牌大会,会上公布了第1批入选企业名单,科迈化工股份有限公司因为在各维度工作中的出色表现,获此殊荣。

多年来,科迈化工坚持“科技为本,迈向未来”的发展理念,肩负使橡胶更具使用价值的使命,做精做强橡胶助剂,打造了国际知名的“科迈”品牌,先后获得“中国橡胶工业百强企业”“中国驰名商

标”“中国橡胶工业协会推荐品牌”等荣誉。

此次“天津市重点培育的国际自主品牌”评选活动是按照天津市出台的《重点培育的国际自主品牌评选办法》进行的,对评选企业的研发创新能力、按照国际标准组织生产、市场销售、境外市场商标注册和保护、国际营销服务体系建设、社会评价等多个维度综合进行了评审,目的是进一步推动天津市国际自主品牌建设工作,培育一批具有较强国际竞争力的国际自主品牌,加快转变外贸发展方式,提高企业国际竞争力,推进天津市由贸易大市向贸易强市的转变。

(本刊编辑部)