

防老剂STMQ在轮胎中的应用研究

张进,李辉,高杨*

(圣奥化学科技有限公司,上海 200126)

摘要:研究防老剂STMQ的性能优势及其在轮胎中的应用。结果表明:与防老剂TMQ相比,防老剂STMQ具有更高的有效体含量和热稳定性及更好的结晶性;添加防老剂STMQ的胶料具有更小的挥发性有机物挥发量和气味;防老剂STMQ对胶料变色的影响更小;在轮胎胶料中用防老剂STMQ减量替代防老剂TMQ仍可以达到优良的老化防护性能,同时保证胶料物理性能相当。

关键词:防老剂;有效成分含量;环保;物理性能;挥发性;变色

中图分类号:TQ330.38⁺²

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)03-0170-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.03.0170



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

啉类防老剂TMQ一直作为高效的耐热老化、耐热氧老化、耐金属老化助剂被广泛地应用在轮胎及其他橡胶制品中^[1]。防老剂TMQ与对苯二胺类防老剂6PPD配合使用更是防老剂协同效应的经典组合^[2]。此外,防老剂TMQ在硫化胶中具有迁移慢、挥发性低、喷霜少、气味小等特点。按照传统合成工艺生产的防老剂TMQ是多种聚合物的混合物,其中2,2,4-三甲基-1,2-二氢化啉的二、三、四聚体是起到防护作用的3种有效体。在常规防老剂TMQ中有效体(即二、三、四聚体的总和)一般占50%左右,其他成分作为非有效体存在并对胶料性能有一定的影响。防老剂STMQ是一种有效体含量更高的产品,其应用潜力逐渐被发掘出来并被橡胶行业接受^[3]。

本工作主要研究防老剂STMQ较防老剂TMQ的性能优势及其在轮胎中的应用。

1 防老剂性能对比

1.1 理化性能

两种防老剂的理化性能见表1。

由表1可知:防老剂STMQ的有效体含量较防老剂TMQ高60%,二、三、四聚体含量均大幅提升;防老剂STMQ中以异丙基二苯胺代表的胺类物质

表1 两种防老剂的理化性能

项 目	防老剂STMQ	防老剂TMQ
二聚体质量分数	0.508 2	0.345 8
三聚体质量分数	0.227 7	0.123 8
四聚体质量分数	0.091 5	0.046 0
有效体质量分数	0.827 4	0.515 6
异丙基二苯胺质量分数	0	0.003 2
乙醇不溶物质量分数	0.000 3	0.000 4
灰分质量分数	0.000 2	0.000 4
软化点/℃	80	78
加热减量(55℃)/%	0.10	0.05

含量接近于零,明显低于防老剂TMQ,从而对胶料硫化特性无不利影响;灰分含量及乙醇不溶物含量也有一定程度的降低,这都表明防老剂STMQ较防老剂TMQ具有更高的有效体含量和更低的杂质含量;防老剂STMQ具有更高的软化点,这对于其运输、储存和生产加工有利。

1.2 热性能

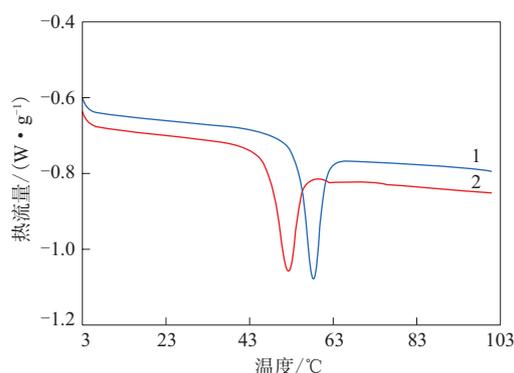
采用差示扫描量热(DSC)仪对防老剂TMQ和STMQ的热性能进行分析,在氮气保护下,以10℃·min⁻¹的升温速率从0℃升至100℃。

两种防老剂的DSC曲线如图1所示。

由图1可知:温度在45℃以下时,曲线平滑,没有明显的热效应;在45~65℃范围内,防老剂TMQ和STMQ均出现1个吸热熔融峰,对应温度分别为51.98和58.05℃;防老剂STMQ的初始吸热温度较高,熔融吸热峰值较大,吸收峰峰形较尖锐,结晶性能较好。进一步分析可知,防老剂TMQ

作者简介:张进(1982—),男,上海人,圣奥化学科技有限公司工程师,学士,主要从事橡胶材料性能的研究。

*通信联系人(Yang. Gao@sennics.com)



1—防老剂STMQ; 2—防老剂TMQ。

图1 两种防老剂的DSC曲线

和STMQ的熔融温度均较低(在65 °C以下),并且其熔融焓较低,极易迅速熔融,在实际生产中,密炼温度达到此温度,防老剂TMQ或STMQ加入后会迅速熔融,所以在密炼过程中胶料会呈现出粘流态,防老剂TMQ或STMQ呈液态从而非常容易分散到橡胶基体中,防老剂不会出现某一部分呈颗粒状未熔融的分散态,避免因局部防老剂浓度过高而造成过量喷出。

1.3 挥发性分析

为分析对比防老剂STMQ和TMQ的挥发性,采用顶空气相色谱-质谱(HS/GC-MS)法进行定性分析,采取与轮胎气味检测相同条件(80 °C×2 h)进行顶空进样^[4-5],将所得谱图与美国国家标准与技术研究院(NIST)谱图库的标准谱图对比,定性分析,并通过面积归一法确定各物质含量。

试验结果表明,防老剂TMQ的挥发性有机化合物(VOCs)总挥发量以及一聚体(单体)含量均明显大于防老剂STMQ。防老剂STMQ表现出更低的挥发性,气味更小。

2 防老剂应用试验

综合以上分析,特别是防老剂STMQ有效体含量的优势,可以看出防老剂STMQ相较于防老剂TMQ具备降低用量同时达到良好防护效果的条件。为了验证防老剂STMQ的防护效果,寻找对防老剂TMQ最佳的减量替代方案,选用轮胎胎侧胶进行试验,并对硫化胶的综合性能进行对比。

2.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,中化橡胶有限公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品;氧

化锌和硬脂酸,永华化学科技(江苏)有限公司产品;防老剂STMQ和TMQ,圣奥化学科技有限公司产品。

2.2 配方

NR 50,顺丁橡胶 50,炭黑N550 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,油 5,硫黄 1.5,促进剂TBBS 0.8,防老剂6PPD 2,防老剂TMQ或STMQ 变量。

2.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机,美国法雷尔公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;Premier MDR型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Instron 3365型拉力机,美国英斯特朗公司产品。

2.4 混炼工艺

胶料混炼分两段进行。

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为60 °C,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→压压砣60 s→加小料→压压砣至75 °C→加炭黑→压压砣至100 °C→提压砣,清扫→压压砣至总时间为300 s→提压砣,清扫→压压砣至140 °C或总时间为400 s→排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→薄通5次→下片。

2.5 性能测试

胶料性能均按照相应的国家标准或企业标准进行测试。

2.6 结果与讨论

2.6.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表2所示。由表2可知,防老剂STMQ减量使用后,胶料的焦烧时间和 t_{90} 略有延长。

表2 混炼胶的硫化特性

项 目	防老剂TMQ (1.5份)	防老剂STMQ (1.5份)	防老剂STMQ (0.9份)
焦烧时间(120 °C)			
t_5 /min	36.77	36.92	38.12
t_{35} /min	41.66	41.97	42.89
硫化仪数据(145 °C)			
F_1 /(dN·m)	2.05	2.02	2.01
F_{max} /(dN·m)	16.03	16.11	16.04
t_{10} /min	8.11	8.18	8.50
t_{90} /min	15.93	16.00	17.11

2.6.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。由表3可知,防老剂STMQ减量替代防老剂TMQ,硫化胶的物理性能相当。

表3 硫化胶的物理性能

项 目	防老剂TMQ (1.5份)	防老剂STMQ (1.5份)	防老剂STMQ (0.9份)
邵尔A型硬度/度	60	60	60
100%定伸应力/MPa	2.4	2.4	2.4
200%定伸应力/MPa	6.0	6.2	6.1
300%定伸应力/MPa	10.5	10.6	10.5
拉伸强度/MPa	19.8	19.9	19.8
拉断伸长率/%	517	538	521
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	38	38

注:硫化条件为145℃×30 min。

2.6.3 耐热氧老化性能

硫化胶在100℃下热氧老化不同时间后的性能如表4所示,其中抗张积为拉伸强度和拉断伸长率的乘积。

由表4可以看出:添加1.5份防老剂STMQ的胶料具有优异的耐热氧老化性能,抗张积及其保持率较高;添加0.9份防老剂STMQ的胶料的耐热氧老化性能与添加1.5份防老剂TMQ的胶料相当。

2.6.4 耐拉伸疲劳性能

硫化胶在50%伸长率、5 Hz条件下进行拉伸疲劳试验。

试验结果表明,添加1.5份防老剂TMQ、1.5份防老剂STMQ、0.9份防老剂STMQ的硫化胶的拉伸疲劳寿命分别为582万、635万和615万次。添加0.9份防老剂STMQ的硫化胶的拉伸疲劳寿命稍长于添加1.5份防老剂TMQ的硫化胶。说明减量使用防老剂STMQ不会影响其拉伸疲劳防护效果。

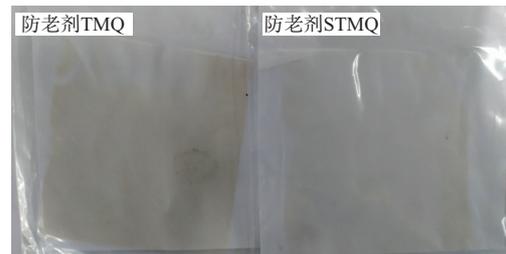
2.7 胶料变色试验

对添加1.5份防老剂TMQ或STMQ的硫化胶片进行室外天候老化试验,定期观察,并利用分光光度计对其进行测色。测定参数中L表示亮度,a和b表示色向,L值越大代表越白、越明亮;a值越大代表越接近于红色,a值越小则代表越接近于绿色;b值越大代表越接近于黄色,b值越小则代表越接近于蓝色。

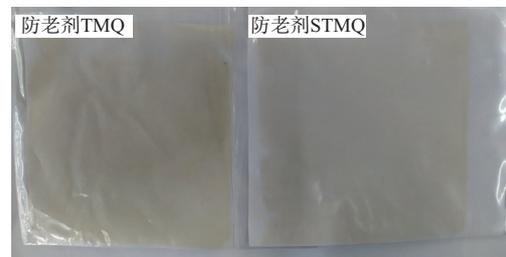
将硫化胶片与塑料袋贴合在一起,分别在室外天候老化7和28 d,外观如图2所示。通过塑料袋

表4 不同条件热氧老化后硫化胶的性能

项 目	防老剂TMQ (1.5份)	防老剂STMQ (1.5份)	防老剂STMQ (0.9份)
老化前抗张积	10 237	10 706	10 316
100℃×24 h老化后			
邵尔A型硬度/度	61	61	61
100%定伸应力/MPa	2.7	2.6	2.6
200%定伸应力/MPa	7.1	7.1	7.0
300%定伸应力/MPa	11.6	11.7	11.7
拉伸强度/MPa	18.1	18.8	18.2
拉断伸长率/%	450	479	465
抗张积	8 145	9 005	8 463
抗张积保持率/%	80	84	82
100℃×48 h老化后			
邵尔A型硬度/度	62	62	62
100%定伸应力/MPa	2.9	2.8	2.8
200%定伸应力/MPa	7.3	7.3	7.3
300%定伸应力/MPa	11.8	12.0	11.9
拉伸强度/MPa	16.3	17.2	16.5
拉断伸长率/%	406	435	415
抗张积	6 618	7 482	6 848
抗张积保持率/%	65	70	66
100℃×120 h老化后			
邵尔A型硬度/度	63	63	63
100%定伸应力/MPa	3.2	3.2	3.1
200%定伸应力/MPa	7.6	7.6	7.6
300%定伸应力/MPa	12.0	12.3	12.0
拉伸强度/MPa	14.5	15.1	14.5
拉断伸长率/%	358	381	360
抗张积	5 191	5 753	5 220
抗张积保持率/%	51	54	51



(a) 老化7 d后



(b) 老化28 d后

图2 室外天候老化后硫化胶片中防老剂迁移程度对比

颜色变化考察硫化胶片中防老剂的迁移程度。将硫化胶片室外耐候老化7或28 d后的塑料袋与未老化过的塑料袋进行颜色对比,得到 Δa 、 Δb 和 ΔL ,结果如图3和4所示。

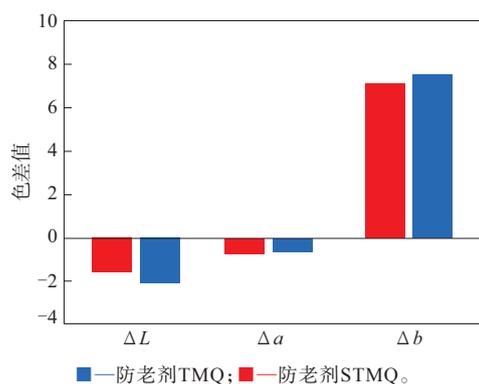
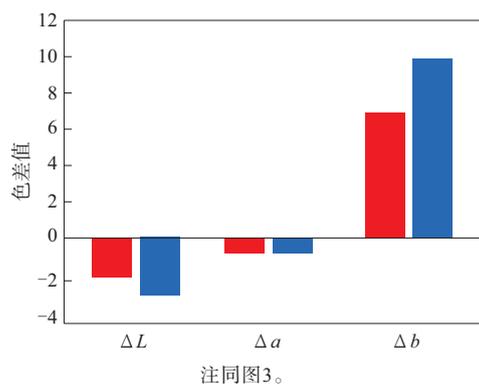


图3 室外耐候老化7 d后胶料外观颜色对比



注同图3。

图4 室外耐候老化28 d后胶料外观颜色对比

从图3和4可以看出,在相同用量下,防老剂STMQ较防老剂TMQ可以在一定程度上减少胶料外观变色及污染现象,防老剂STMQ减量使用可进一步改善胶料外观变色问题。

3 结论

(1)与防老剂TMQ相比,防老剂STMQ具有较高的有效体含量和较低的杂质含量;在熔融时具有较高的初始吸热温度及较好的结晶性能,可减少结块等风险;VOCs挥发量较低,有利于降低胶料气味和改善环境;可以在一定程度上改善胶料的外观变色和污染现象。

(2)防老剂STMQ在减量40%使用的情况下可以达到与防老剂TMQ相同的防护效果。

参考文献:

- [1] 陈新民,李庆华. 固体酸催化剂SCT-A催化合成防老剂TMQ新工艺[J]. 橡胶工业,2019,66(10):772-775.
- [2] 邢金国,郭湘云,阮晓敏,等. 二芳基对苯二胺类防老剂的制备及性能研究[J]. 橡胶科技,2017,15(9):25-29.
- [3] 赵峰. 高品质TMQ连续化生产新工艺研究[J]. 中国橡胶,2017,33(20):46-48.
- [4] 高杨,张进,李锋伟,等. 防老剂物质挥发性及轮胎气味研究[C]. “万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京:中国化工学会橡胶专业委员会,2018:5-10.
- [5] 何重辉,赵金伟,王红,等. 轮胎气味的研究[J]. 轮胎工业,2016,36(12):760-762.

收稿日期:2021-09-16

Application of Antioxidant STMQ in Tire

ZHANG Jin, LI Hui, GAO Yang

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 200126, China)

Abstract: The property advantages of antioxidant STMQ and its application in tires were studied. The result showed that, compared with antioxidant TMQ, antioxidant STMQ had higher effective content, thermal stability and better crystallinity. The compound with antioxidant STMQ had less volatile organic compounds and odor than the compound with antioxidant TMQ. Antioxidant STMQ had less effect on the discoloration of the compound than antioxidant TMQ. Using antioxidant STMQ in reduced amount to replace antioxidant TMQ in tire compounds could also achieve excellent anti-aging protection effect, while ensuring that the physical properties of the compound were equivalent.

Key words: antioxidant; effective content; environment-friendly; physical property; VOC; discoloration