胶料混炼过程中防老剂TMQ的有效成分含量变化

李 威,赵光芳,徐 艺,董凌波,邓彩霞
(三角轮胎股份有限公司 技术研发创新与质量管理中心,山东 威海 264200)

摘要:利用热重分析和高效液相色谱法,研究防老剂TMQ在不同温度下的热稳定性及其有效成分的含量变化。结果表明:防老剂TMQ在高温下有一定程度的质量损失,其有效成分的含量发生了变化;防老剂TMQ受胶料混炼温度及其添加顺序的影响较大,防老剂TMQ在二段混炼时加入,其有效成分的含量损失率小于防老剂TMQ在一段混炼时加入;当混炼温度为110 ℃时,硫化胶的物理性能较好。

关键词:防老剂TMQ;有效成分;混炼工艺;热重分析;高效液相色谱;热稳定性;耐热氧老化性能
中图分类号:TQ330.38^{+}2 **文章编号**:1006-8171(2022)10-0632-06
文献标志码:A **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.10.0632

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

防老剂TMQ是一种以苯胺和丙酮为原材料,经过一系列缩合、聚合反应,最终形成以2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体为主要成分的低聚混合物。作为通用型防老剂,TMQ适用于天然橡胶(NR)、丁腈橡胶、丁苯橡胶、乙丙橡胶及氯丁橡胶等,并表现出优异的耐热氧老化性能[1-2]。防老剂TMQ的有效成分(即二聚体、三聚体和四聚体)的含量在不同混炼工艺下会发生一定的变化,从而影响其对胶料的热氧防护作用[3-5]。

本工作利用热重(TG)分析和高效液相色谱(HPLC)等表征方法,研究防老剂TMQ在不同温度下的热稳定性及其有效成分的含量变化[6-7];通过设计不同的混炼工艺方案,考察防老剂TMQ的有效成分的含量变化。根据硫化胶的物理性能测试结果优化混炼工艺,以期最大程度地减小防老剂TMQ的有效成分的含量损失。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,STR20,泰国产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石化北京燕山石化公司产品;炭黑N375,炼元新材料(东营)股份有限公司产品;氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;硬脂酸,山东隆宇制剂厂产品;防焦剂CTP,汤阴永新化学有限责任公司产品;防老剂TMQ,中国石化集团南京化学工业有限公司产品;防护蜡和不溶性硫黄,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;促进剂TBBS,荣成市化工总厂有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 45,BR 55,炭黑N375 42,氧化锌4,硬脂酸 1.5,防老剂TMQ 1.5,防护蜡 1.5,防焦剂CTP 0.2,不溶性硫黄 2.1,促进剂TBBS 0.65。

1.3 主要设备和仪器

GK-5E型密炼机,德国克虏伯公司产品;MDR2000型硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Z005型电子拉力机,德国Zwick-Roell公司产品;LC-20AT型HPLC仪,日本岛津公司产品;TGA/DSC1型TG分析仪,瑞士Mettler Toledo公司产品。

1.4 混炼工艺

混炼工艺主要调整混炼温度和防老剂TMQ的加入顺序。

1.4.1 方案A

胶料采用两段混炼工艺,均在密炼机中进行,转子转速均为90 r·min^{-1}。一段混炼投料温度为50 ℃,混炼工艺为:加入生胶、小料(含防老剂TMQ)及1/2炭黑→压压砣混炼30 s→加入剩余1/2炭黑→混炼温度升至110 ℃→压压砣

作者简介:李威(1983—),女,黑龙江穆棱人,三角轮胎股份有限公司工程师,博士,主要从事轮胎胶料理化性能测试方法的开发及轮胎剖析工作。
E-mail:liw0822@126.com

2.3　防老剂TMQ的成分变化分析

防老剂TMQ是一种混合物，除含二聚体、三聚体和四聚体等有效成分外还含有苯胺等其他生产过程中未得到有效去除的杂质。TG分析结果显示，防老剂TMQ在热氧老化环境下比较稳定，在高于110 ℃环境中放置损失率也仅为1.22%；同时HPLC分析结果显示，经TG热氧环境下处理的防老剂TMQ的二聚体含量会有一定程度的增大，这可能归因于环境温度高于110 ℃时，防老剂TMQ会发生多聚体降解，即由多聚体转化为二聚体，从而导致多聚体含量减小，二聚体含量增大。从定量分析结果可知，多聚体的这种降解转化量较小，并不会影响防老剂TMQ的老化防护作用。

防老剂TMQ的有效成分含量受胶料混炼温度和混炼时间的影响较大。防老剂TMQ与橡胶混合后，自身多聚体会因为外部环境温度的升高而发生降解；同时，作为一种具有防老化作用的配合剂，其与橡胶进行竞争氧化，并优先于橡胶与氧气分子发生牺牲性反应，从而导致二聚体、三聚体和四聚体的含量明显减小。

3　结论

(1) 防老剂TMQ在高温（＞110 ℃）下有一定程度的质量损失，且其有效成分二聚体、三聚体和四聚体的含量发生了变化。

(2) 防老剂TMQ受胶料混炼温度及其加入顺序的影响较大，其在发生降解的同时会与橡胶进行竞争性氧化反应，从而发挥防老化作用。

(3) 采用工艺方案B，即防老剂TMQ在二段混炼时加入，其有效成分的含量损失率小于方案A胶料；当混炼温度为110 ℃时，硫化胶的物理性能较好。

参考文献:

[1] 沈章平，罗拥军. 防老剂RD的质量改进技术[J]. 江苏化工，2003，31(1)：24-28.
[2] 燕楠，吴友平，郑玮，等. 不同防老剂对天然橡胶复合材料P-V-T关系的影响[J]. 高分子学报，2014(9)：1195-1203.
[3] 董兴旺，张小飞，任福君，等. 混炼工艺对防老剂RD残余量及胶料性能的影响[J]. 轮胎工业，2020，40(10)：614-617.
[4] 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.
[5] 付春，高留冕，韦志强，等. 防老剂TMQ与FR联产工艺开发[J]. 齐鲁石油化工，2021，49(2)：91-93.
[6] 刘郁，刘连新，高庆宇. 橡胶防老剂RD不同分析方法的比较[J]. 化工新型材料，2012，40(8)：141-143.
[7] 包德君，魏伯荣，陈青，等. 高效液相色谱测定防老剂D纯度的不确定度评定[J]. 计量学报，2007，28(2)：174-176.

收稿日期：2022-05-27

Content Change of Active Components of Antioxidant TMQ during Rubber Mixing Process

LI Wei，*ZHAO Guangfang*，*XU Yi*，*DONG Lingbo*，*DENG Caixia*
（Triangle Tire Co.，Ltd，Weihai　264200，China）

Abstract：The thermal stability of antioxidant TMQ at different temperatures and the content changes of its active components were studied by thermogravimetric analysis and high performance liquid chromatography. The results showed that the antioxidant TMQ had a certain degree of mass loss at high temperatures，and the content of its active components changed. Therefore，the performance of antioxidant TMQ was greatly affected by the mixing temperature and its adding order. When the antioxidant TMQ was added in the second stage of the mixing process，the content loss rate of its active components was less than that of the antioxidant TMQ added in the first stage of mixing process. When the mixing temperature was 110 ℃，the physical properties of the vulcanizate were better.

Key words：antioxidant TMQ；active component；mixing process；thermogravimetric analysis；high performance liquid chromatography；thermal stability；thermo-oxidative aging resistance