

橡胶轮胎用耐迁移型胺类防老剂的研究进展

梁干, 邢金国, 郭湘云, 唐志民

(圣奥化学科技有限公司, 上海 201203)

摘要:介绍橡胶轮胎用耐迁移型胺类防老剂的类型、分子结构、作用机理及应用效果。反应型防老剂含有反应活性基团,可以与橡胶网络发生化学反应,从而具备不迁移、不挥发、不抽出等特点;大分子型防老剂可通过适当增大相对分子质量来降低其在橡胶中的迁移速率;填料表面接枝型防老剂可将小分子防老剂接枝在橡胶填料的表面,提高其耐迁移性,同时提升填料在胶料中的分散性;纳米载体负载型防老剂借助物理作用将小分子防老剂负载到纳米载体中,在增强耐迁移性能的同时能够最大程度上保持其原有的防老化作用。

关键词:橡胶;轮胎;迁移;胺类防老剂;分子结构;作用机理

中图分类号:TQ330.38⁺2

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)07-0387-07

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.07.0387



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶老化是影响橡胶制品使用寿命的主要原因,在胶料混炼过程中加入少量防老剂是目前延缓橡胶老化的主要方法,其中适用于轮胎尤其是子午线轮胎的防老剂主要是喹啉类和对苯二胺类防老剂,后者又因极好的防护性能而被广泛应用^[1-2]。由于橡胶内部一般为非极性环境,而防老剂通常是极性小分子,这就使得防老剂在橡胶网络中的溶解度较低,易迁移至橡胶表面形成“喷霜”现象,不仅影响美观,也会导致轮胎性能变差;另外,由于小分子防老剂不耐抽提,轮胎表面的防老剂很容易流失到环境中造成污染,而且轮胎中防老剂的流失最终导致其耐老化性能下降。

为了解决传统防老剂易迁移的问题,近年来开发出一系列具有良好耐迁移性的新型防老体系,主要包括反应型防老剂、大分子型防老剂、填料表面接枝型防老剂和纳米载体负载型防老剂。本文主要介绍轮胎用耐迁移型胺类防老剂的研究进展。

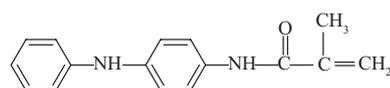
1 反应型防老剂

该类防老剂结构中含有反应活性基团,可以

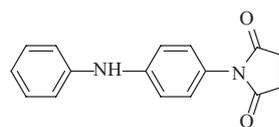
作者简介:梁干(1995—),男,安徽涡阳人,圣奥化学科技有限公司助理研究员,硕士,从事橡胶助剂产品设计与工艺开发工作。

E-mail:464990582@qq.com

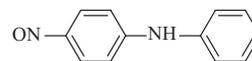
在硫化阶段与橡胶网络的不饱和分子链发生化学反应,与胶料紧密键合,从而具备不迁移、不挥发、不抽出等特点。按参与反应的活性基团种类可分为甲基丙烯酰胺类、马来酰亚胺类、亚硝基类和巯基类等,代表性分子结构如图1所示。



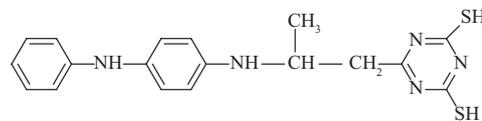
(a) 甲基丙烯酰胺类: NAPM



(b) 马来酰亚胺类: MC



(c) 亚硝基类: NDPA



(d) 巯基类: IPPST

图1 各类反应型防老剂分子结构

1.1 甲基丙烯酰胺类

反应型防老剂的研究始于20世纪70年代, N. GRASSIE等^[3]率先报道了一系列兼有防护和聚合反应功能的化合物,其中包括具有代表性的防老剂NAPM。关于防老剂NAPM的合成,国外起初只是简单提及,并没有具体条件。因此,我国研究者鲍青文^[4]通过试验探究确定了防老剂NAPM的合成路线(如图2所示),并制备出合格产品。王文福等^[5]通过应用研究发现含有防老剂NAPM的丁腈橡胶(NBR)抽提后,氧吸收数据是普通NBR的数十倍,其连续老化数据也比普通NBR好得多,在轮胎胎面胶中应用防老剂NAPM后,轮胎耐雨水浸泡、抗油污抽提以及耐磨、耐热老化性能均有提高。

1.2 马来酰亚胺类

反应型防老剂MC由RT培司和马来酸酐反应制备,在引发剂作用下,防老剂MC先生成马来酰亚胺自由基,这种自由基又与橡胶相互作用而形成稳定的马来酰亚胺基耐热键。陈朝晖等^[6]通过防老剂MC与4020的应用性能对比研究发现,采用过氧化物硫化体系时,含防老剂MC胶料的硫化速度、硫化程度和力学性能明显高于含防老剂4020的胶料,同时防老剂MC可赋予NBR硫化胶更好的耐ASTM3#油老化性能,但抗臭氧老化作用则差于防老剂4020。黄静等^[7]研究了防老剂MC和其他常规胺类防老剂对NBR硫化特性及物理性能、耐热空气老化性能及耐臭氧老化性能的影响,结果表明,相同用量的防老剂MC在平衡硫化胶其他各项性能的前提下,可较好地改善硫化胶的耐热空气老化性能和耐臭氧老化性能,能够完全替代4010NA和445等同类防老剂。

1.3 亚硝基类

亚硝基类防老剂是最早被研究的一类反应型防老剂,该类防老剂以NDPA(亚硝基二苯胺)和N,N-二乙基对亚硝基苯胺最具代表性,分子中

亚硝基首先对橡胶网络中不饱和双键进行加成,然后脱水生成和橡胶网络共价连接的亚胺键。J. F. STIEBER等^[8]发现将橡胶与防老剂NDPA反应后,硫化胶在经水或有机溶剂抽提前其耐老化性能与一般防老剂相似,抽提后其老化性能保持率则远高于常规防老剂硫化胶。

1.4 巯基类

熊传溪^[9]进行了一系列含有巯基的反应型防老剂的制备,包括2-(N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺基)-4,6-二巯基-均三嗪(IPPST)和4-巯基-乙酰胺基二苯胺等,通过硫黄、过氧化物及高效硫化体系研究了防老剂IPPST在顺丁橡胶(BR)中的应用效果,试验证实防老剂IPPST对BR具有良好的反应性、耐老化性和耐抽提性。

1.5 其他种类

烯丙基的引入也能赋予防老剂分子良好的反应活性,如市售的新型防老剂4070就是通过4-氨基二苯胺与甲基异丁基酮采用无催化剂高温改性工艺反应制得,成功将防老剂4020分子结构中1,3-二甲基丁基末端的C—C改性为C=C,从而赋予其硫化反应特性。研究表明,相比于防老剂4020和3100,防老剂4070/RD并用胶料的硫化速度最快,硫化胶的耐屈挠裂口性能、耐热老化性能、耐疲劳性能和耐热水抽提性能也更优异,耐日光老化性能则与防老剂4020/RD和3100/RD并用的硫化胶相当^[10]。

王文才等^[11]还通过环氧氨化反应进行了大分子反应型防老剂GMA-g-PPDA(合成路线如图3所示)的制备,应用测试发现该防老剂可以缩短丁苯橡胶(SBR)胶料的焦烧时间和正硫化时间,降低SBR胶料硫化过程中的最小和最大转矩,降低交联密度,并提高硫化胶的拉断伸长率。添加防老剂GMA-g-PPDA的SBR硫化胶耐热老化性能有一定优势,同时更耐溶剂抽提,不易迁出。

反应型防老剂的使用能有效避免因迁出引发

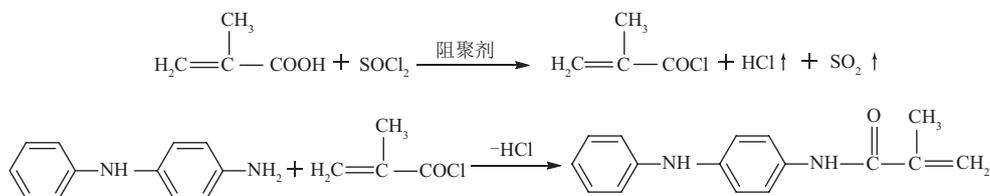


图2 防老剂NAPM的合成路线

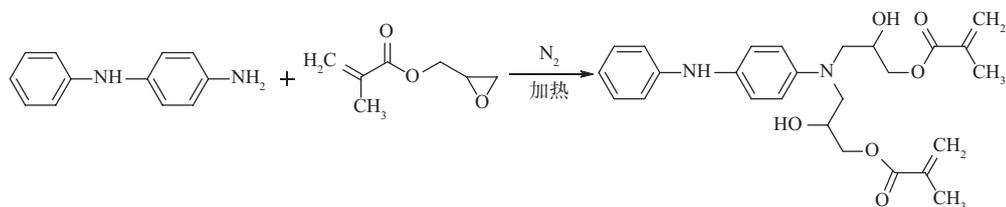


图3 防老剂GMA-g-PPDA的合成路线

的系列问题,但同时也使得橡胶表面防老剂消耗殆尽后胶料内部的防老剂无法及时补充,虽然长期热氧防护效果较佳,但臭氧防护效果并不理想,所以反应型防老剂需与其他防老剂有效复配使用才能发挥最佳的综合长效防护效果。

2 大分子型防老剂

区别于反应型防老剂与不饱和橡胶键合后几乎完全不迁移,大分子型防老剂是通过适当增大传统防老剂的相对分子质量来降低其在橡胶中的迁移速率,研究表明理想的防老剂相对分子质量是500~1 000,最大不超过1 500^[12],防老剂相对分子质量过大,其与橡胶基体的相容性变差,混炼时可能造成橡胶基体缺陷,降低胶料的力学性能。大分子型防老剂可以直接合成制备,也可以通过带有反应型基团的聚合物接枝某些防老剂获得。

2.1 直接合成型

美国的Chemtrua公司由三聚氯氰直接合成出一种具有三嗪结构的大分子防老剂Durazone37^[13],分子结构如图4所示。应用测试表明,这种防老剂具有良好的耐迁移性,明显改善轮

胎的喷霜现象,并赋予胶料优异的臭氧耐受性,尤其应用在天然橡胶(NR)中,由于在NR中的溶解度较高,使其表现出优于防老剂6PPD的静态抗臭氧性能,动态抗臭氧性能也与之接近。

汽巴精化以防老剂4020为基础,通过多步骤反应合成出的一种新型大分子橡胶防老剂IRGAZONE 997,测试结果表明其自身耐迁移性、抗污染性等大大提升,且引入的硫元素也具有一定的辅助防护效果。黄坤^[14]利用更优的合成路径进行了更大相对分子质量的新型防老剂SH12和结构相对简化的新型防老剂EP14的制备(3种防老剂分子结构见图5),并与防老剂4020进行了应用性能比对,结果发现防老剂SH12和防老剂EP14在前期的热氧和臭氧防护方面与防老剂4020相当,后期的防护效果优于防老剂4020,在耐迁移性能上也明显优于防老剂4020。但是,通过分子结构能够看出相比于传统的对苯二胺类防老剂,该类大分子防老剂会损失一个发挥防老效果的—NH—,因此从理论上其单个分子的防老化效率应该有所降低,之所以有较好的应用效果,很有可能是分子合成过程中残留的防老剂4020起到了协同防护的

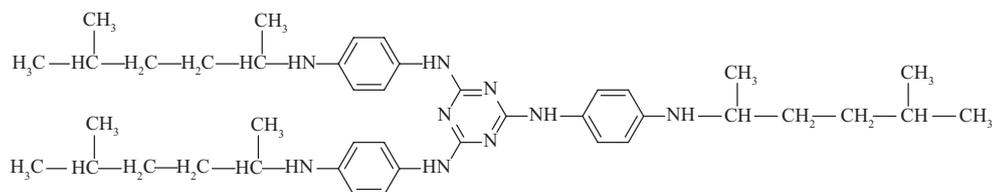


图4 防老剂Durazone37的分子结构

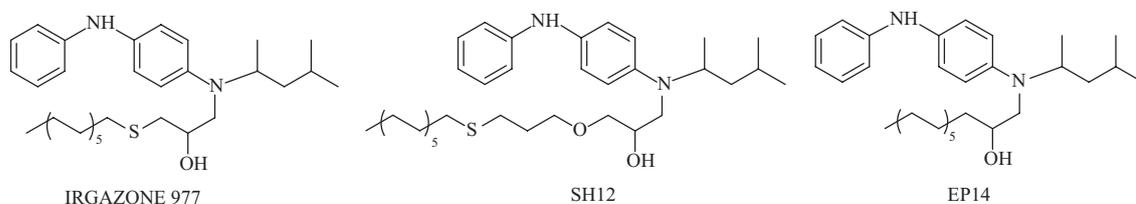


图5 3种大分子型防老剂结构

作用。

此外,蒋智威^[15]通过具有双环氧结构的桥连分子对防老剂6PPD进行环氧氯化制备了相对分子质量为678的新型耐迁移防老剂174020,测试表明该防老剂的防老化作用与防老剂4020相当,且在乙腈溶液中更耐抽提。

2.2 聚合物接枝型

黄俊等^[16]通过乳液聚合法制备了防老剂4010NA接枝聚异戊二烯大分子防老剂,并将其作为防老剂添加到NR中,发现其在NR基体中的迁移速率明显降低,有效提高了NR在长期使用过程中的抗老化能力,同时该防老剂具有独特的“缓释能力”,具有长效抗老化作用。P. B. SULEKHA等^[17]则制备了聚异丁烯接枝对苯二胺以及氯化石蜡接枝对苯二胺的低聚型大分子防老剂,并将它们与通用防老剂4020和RD进行了应用性能对比,结果发现,在NR、SBR、丁基橡胶和NBR及其并用胶中,所制备的大分子型防老剂具有更好的耐臭氧、耐疲劳以及物理性能。

大分子型防老剂通过相对分子质量的提高能有效降低在胶料中的迁移速率,在提升热氧老化防护效果的同时,也能保证较好的臭氧防护效果,但该类防老剂一般制备工艺复杂,成本高,在不同种类胶料中溶解性差别较大,不具有普适性。

3 填料表面接枝型防老剂

将小分子防老剂接枝在橡胶填料的表面,不仅能够有效提高其耐迁移性,也能提升填料在胶料中的分散性,这种方法一般在胶料加工前完成接枝处理,最大程度上降低了对橡胶复合材料本身结构的影响,适合进行接枝修饰的填料一般有白炭黑和石墨烯等。

3.1 白炭黑接枝改性

白炭黑表面存在多种形式的羟基,具有较强的极性,与橡胶尤其是非极性橡胶相容性较差,一般需要进行改性处理后才具有较好的使用效果,而防老剂小分子恰好是一种可行的改性剂。B. ZHONG等^[18]利用氯硅烷改性白炭黑微粒,之后再与防老剂MB接枝(合成路线如图6所示)并将其加入SBR中,发现与相应的小分子防老剂MB相比,这种接枝型防老剂的抗老化效率高,氧化诱导期长,并且对橡胶的颜色污染明显减弱,挥发性降低,胶料力学性能也得到了较好的保持。

Q. PAN等^[19]通过硅烷偶联剂成功将对氨基二苯胺接枝到白炭黑表面,并对该改性白炭黑在SBR中的应用性能进行了系统研究。结果表明,改性后的白炭黑在SBR基体中具有较好的分散状态,能有效抑制防老剂的迁出,并表现出较好的补强效果,SBR胶料表现出良好的耐热氧老化及耐湿热老化性能。C. M. LIAUW等^[20]利用聚甲基氢硅氧烷(PMHS)将对氨基二苯胺(PPDA)接枝到白炭黑表面,制备出一种防老化改性的白炭黑-白炭黑双相填料(如图7所示),应用结果表明,该防老化改性的白炭黑在NR中的防老化性能优于防老剂6PPD,耐迁移特性也更佳。

J. LIN等^[21]则通过在埃洛石纳米管/二氧化硅杂化材料表面接枝防老剂中间体对氨基二苯胺(RT)制备出一种新型抗氧剂(HS-s-RT),测试结果表明HS-s-RT在SBR中具有均匀分散性和优异的抗迁移性,综合防老化效果优于小分子防老剂4010NA。

3.2 石墨烯接枝改性

石墨烯作为近年来热门的新型二维碳片层被广泛应用于各项研究,通过在强酸和氧化剂作用

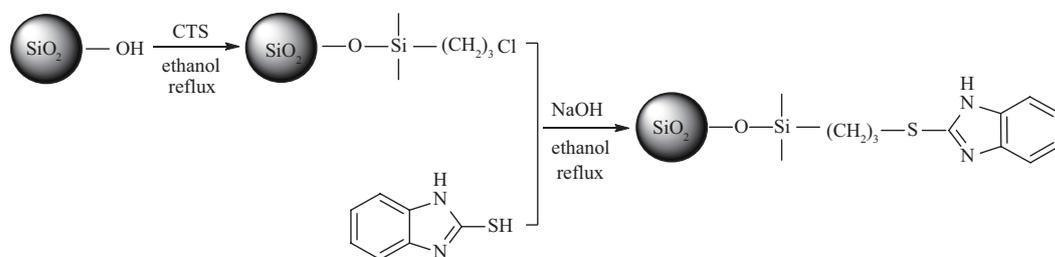


图6 白炭黑接枝MB型防老剂的合成路线

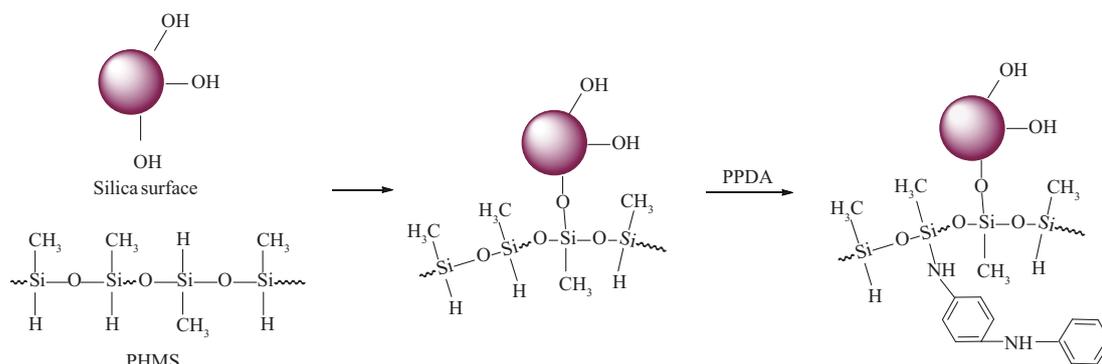


图7 白炭黑接枝PPDA防老剂的合成路线

下对石墨进行氧化剥离可得到片层表面含有丰富含氧官能团(如羟基、环氧、羧基等)的氧化石墨烯(GO),利用这些官能团能够对其进行各类化学接枝改性。B. ZHONG等^[22]用胺类防老剂4020直接还原氧化石墨烯制备出具有防老化功能的石墨烯(G-4020),结果表明G-4020在SBR基体中具有更好的分散性,胶料的物理性能和导热性能明显提高,其耐水抽提性也优于防老剂4020。

J. J. ZHOU^[23]用氯化亚砷处理后的GO与RT反应,制备出NR/接枝型防老剂GO-RT复合材料(如图8所示),并将其作为填料加入到SBR中,热重分析表明其在复合胶料中的接枝率为15.1%,与加入游离的防老剂4010NA胶料相比,其胶料具有更好的耐热氧化性能,同时物理性能也得到提升。樊正等^[24]通过相同方法制备出接枝型防老剂GO-RT,研究发现GO-RT在NR中的接枝率为10.54%,复合胶料的物理性能保持率和耐抽提能力均优于采用防老剂4010NA制备的复合材料,同时GO-RT能有效提高NR的降解活化能并降低胶料老化时的自由基浓度,从而具有优良的耐热氧

老化能力。

S. H. WAN等^[25]通过在石墨烯上原位沉积一种多改性层状双氢氧化物,然后与RT进行接枝反应,制备出一种新型接枝型防老剂,研究表明,该类防老剂能有效增强NBR的耐热氧化性能,同时复合胶料的抗氧化性能提高。

3.3 木质素接枝改性

S. Q. ZHAO等^[26]用硅烷偶联剂将RT成功连接到木质素表面,制备出一种新型接枝型防老剂(Lig-g-RT)。研究表明,其热稳定性优于木质素,且与SBR/木质素复合材料相比,采用乳胶共沉淀法的SBR/Lig-g-RT复合材料表现出更好的填料分散性、更低的化学交联浓度和更高的缠结密度,同时能够实现优异的热氧防护效果。

此外,纳米材料POSS^[27]、粘土^[28]以及纳米管^[29]等也能对防老剂进行接枝改性,并赋予其优良的耐迁移特性,但填料表面接枝防老剂一般制备过程复杂,接枝效率有限,耐臭氧老化防护效果不佳。

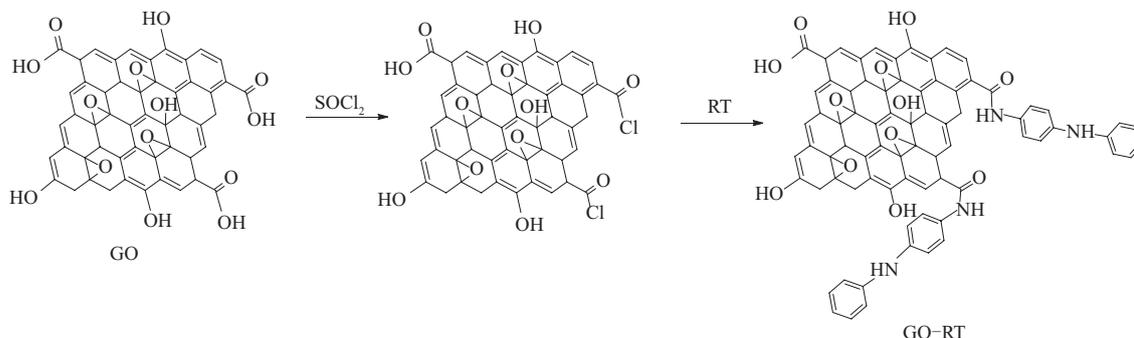


图8 接枝型防老剂GO-RT的合成路线

4 纳米载体负载型防老剂

相较于化学反应接枝方法,借助物理作用将小分子防老剂负载到纳米载体中的工艺更为简单,并且不会改变被负载分子的化学结构,因此在增强耐迁移性能的同时能够最大程度上保持其原有的防老化作用,目前常用的负载手段是用溶剂填充法将小分子防老剂负载到中空的管状纳米材料中,并将其作为填料加入到胶料内。

4.1 介孔纳米棒负载

Y. LUO等^[30]制备了一种表面修饰有巯基的介孔二氧化硅纳米棒,并利用毛细作用将防老剂4020的丙酮浓溶液压入到孔道内进行负载,制备出的负载型防老剂MSN-SH402的SBR胶料物理性能比仅添加游离防老剂的橡胶复合材料更优异,耐热氧化性能相当,耐迁移性有效提高。

4.2 纳米管负载

Y. FU等^[31]用球磨处理后的碳纳米管(CNT)作为载体对防老剂4020进行了填充封装处理,得到高负载率的防老性碳纳米管CNT-4020,将其作为填料加入SBR胶料中,结果表明,相比于防老剂4020,负载型防老剂能够有效提升橡胶的耐热氧化性能并避免喷霜现象。埃洛石纳米管(HNT)也是一种好的分子载体,B. ZHONG等^[32-33]分别将防老剂4010NA和RD负载到HNT空腔中,制备出负载型防老剂,应用结果证明两种负载型防老剂均表现出较好的耐迁移特性。

5 结语

胺类防老剂尤其是对苯二胺类防老剂的使用大大延长了橡胶轮胎的寿命,但是也带来变色、污染、皮肤过敏等问题。为此研究人员设计了很多方案,其中一个方向是开发具有抗老化性能但不含易变色官能团(胺类)的化合物,但是目前尚未发现综合抗老化性能可与对苯二胺类防老剂相媲美的化合物。另一个主要方向是开发耐迁移型胺类防老剂,既保留胺类化合物抗老化性能强的优点,同时抑制其易迁移性的缺点。虽然目前还没有开发出可以完全替代对苯二胺的耐迁移型胺类防老剂产品,但是还有很多方法可以去尝试,例如利用化学平衡合成具有一定组成的改性大分子胺类化合物及改性前相应小分子胺类化合物的混合

物,轮胎使用过程中随着小分子胺类的消耗,平衡逆向移动,改性大分子分解而释放出小分子胺类化合物;还可以在纳米负载方向深入研究,开发一系列可以控制防老剂以不同速率迁出的载体进行组合,控制防老剂以一定速率分布从载体向橡胶基体迁移来维持基体中防老剂的浓度,改善防老剂所处化学环境单一的缺陷,从而可以避免迁移太快导致表面变色污染的问题或者迁移太慢导致防护不足的问题。

参考文献:

- [1] 孙帆,吴明生. 防老剂L60对天然橡胶胶料耐老化性能的影响[J]. 橡胶工业,2022,69(9):687-692.
- [2] 李辉,高杨,张进,等. 新型防老剂N3100在天然橡胶中的析出性及其机理研究[J]. 橡胶工业,2020,67(4):249-255.
- [3] GRASSIE N, MCNEILL I C, SAMSON J N. Degradation of polymer mixtures-part 10: The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly (methyl methacrylate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 1979, 1(1):17-35.
- [4] 鲍青文. 防老剂NAPM的合成与初步鉴定[J]. 陕西化工, 1979(4):88-91.
- [5] 王文福,李伍民. 反应型不抽出防老剂NAPM在丁腈橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品,2002,23(5):23-25.
- [6] 陈朝晖,王迪珍,孙仙平. 反应性防老剂MC与防老剂4020的对比研究[J]. 特种橡胶制品,2006,27(2):13-16.
- [7] 黄静,吴新国. 新型胺类防老剂MC在NBR中的应用[J]. 特种橡胶制品,2013,34(5):34-37.
- [8] STIEBER J F, BARROWS F H. 4-nitrosodiphenylamine derivatives and their use as coupling agents for filled rubber compounds[P]. USA:USP 2 004 192 826,2004-09-30.
- [9] 熊传溪. 2-(N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺基)-4,6-二巯基-均三嗪(IPPST)对顺丁橡胶稳定作用的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1986,2(6):46-51.
- [10] 姬新生,应世洲,张新潭,等. 新型防老剂4070对NR胶料性能的影响[J]. 轮胎工业,2006,26(11):666-668.
- [11] 王文才,董兰,王润国,等. 一种橡胶防老剂组合物及其制备方法与应用[P]. 中国:CN 113462022A,2021-10-01.
- [12] PAN J Q, LIU N C, LAU W W. Preparation and properties of new antioxidants with higher MW[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998,62(1):165-170.
- [13] 宋瑞英. 国外轮胎用抗氧剂与抗臭氧剂进展[J]. 世界橡胶工业, 2013,40(2):50-51.
- [14] 黄坤. 抗污染型防老剂的合成及其性能的研究[D]. 北京:北京工业大学,2020.
- [15] 蒋智威. 新型防老剂在橡胶中的应用性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2021.
- [16] 黄俊,李春,陈咏梅,等. 4010NA接枝聚异戊二烯大分子防老剂的

- 制备及在天然橡胶中的抗老化性能[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36(5): 386-389.
- [17] SULEKHA P B, JOESPH R, MADHUSOODANAN K N, et al. New oligomer-bound antioxidants for improved flex crack resistance and ozone resistance[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002(77): 403-416.
- [18] ZHONG B, SHI Q, JIA Z, et al. Preparation of silica-supported 2-mercaptobenzimidazole and its antioxidative behavior in styrene-butadiene rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 260-267.
- [19] PAN Q, WANG B, CHEN Z, et al. Reinforcement and antioxidation effects of antioxidant functionalized silica in styrene-butadiene rubber[J]. *Materials & Design*, 2013, 50: 558-565.
- [20] LIAUW C M, ALLEN N S, EDGE M, et al. The role of silica and carbon-silica dual phase filler in a novel approach to the high temperature stabilization of natural rubber based composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 74(1): 159-166.
- [21] LIN J, LUO Y F, ZHONG B C, et al. Enhanced interfacial interaction and antioxidative behavior of novel halloysite nanotubes/silica hybrid supported antioxidant in styrene-butadiene rubber[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441(31): 798-806.
- [22] ZHONG B, DONG H, LUO Y, et al. Simultaneous reduction and functionalization of graphene oxide via antioxidant for highly aging resistant and thermal conductive elastomer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 156-163.
- [23] ZHOU J J. The synthesis of graphene-based antioxidants to promote anti-thermal properties of styrene-butadiene rubber[J]. *RSC Advance*, 2017, 7: 53596-53603.
- [24] 樊正, 周军军, 郑静, 等. 氧化石墨烯接枝防老剂的合成及在天然橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(2): 131-136.
- [25] WAN S H, LU X B, ZHAO H G, et al. Effect of graphene oxide modified with organic amine on the aging resistance, rolling loss and wet-skid resistance of solution polymerized styrene butadiene rubber[J]. *Materials*, 2020, 13(5): 1025.
- [26] ZHAO S Q, LI J X, YAN Z P, et al. Preparation of lignin-based filling antioxidant and its application in styrene-butadiene rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(43): 51281.
- [27] 魏海涛, 黄光速, 郑静, 等. 非迁移型POSS接枝防老剂及其制备方法[P]. 中国: CN 107641325B, 2020-05-12.
- [28] BANARVAND H, NADERI G, SOLTANI S. SBR composites reinforced with N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine-modified clay[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2011, 29(2): 191-196.
- [29] ZHONG B C, JIA Z X, LUO Y F, et al. Preparation of halloysite nanotubes supported 2-mercaptobenzimidazole and its application in natural rubber[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 73: 63-71.
- [30] LUO Y, WANG J P, CUI X, et al. Surface-modified mesoporous silica nanorods for the highly-aging resistance rubber through controlled release of antioxidant[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(9): 3384-3391.
- [31] FU Y, YANG C, LOVO Y M, et al. Antioxidant sustained release from carbon nanotubes for preparation of highly aging resistant rubber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 536-545.
- [32] ZHONG B, LIN J, LIU M, et al. Preparation of halloysite nanotubes loaded antioxidant and its antioxidative behaviour in natural rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 141: 19-25.
- [33] FU Y, ZHAO D, YAO P, et al. Highly aging-resistant elastomers doped with antioxidant-loaded clay nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(15): 8156-8165.

收稿日期: 2023-02-28

Research Progress of Migration Resistant Amine Antioxidant for Rubber Tires

LIANG Gan, XING Jinguo, GUO Xiangyun, TANG Zhimin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 201203, China)

Abstract: The type, molecular structure, action mechanism and application effect of migration resistant amine antioxidants for rubber tires were introduced. The first type of migration-resistant antioxidants was the reactive antioxidant which contained reactive groups and could graft on the rubber network, so it had the characteristics of non-migration, non-volatilization and non-extraction. Another type was the macromolecular antioxidant which had low migration rate in rubber due to its large molecular weight. Moreover, filler surface grafted antioxidants also possessed good migration resistance and the grafting could also improve the filler dispersion in the compound. The last type discussed in this paper was the nano-carrier supported antioxidant in which the small-molecule antioxidant was loaded into the nano-carrier by physical action, which could enhance the migration resistance while maintaining its original anti-aging effect to a large extent.

Key words: rubber; tire; migration; amine antioxidant; molecular structure; action mechanism.