高含量防老剂3100在轮胎中的应用

郭湘云,高 杨,王 浩,张 进,邢金国,唐志民
(圣奥化学科技有限公司,上海 201203)

摘要:对比研究高含量防老剂3100和普通市售防老剂3100的理化性能以及其在轮胎胎侧胶中的应用效果。结果表明:高含量防老剂3100有效成分含量明显高于市售防老剂3100;高含量防老剂3100与市售防老剂3100胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性相当;与市售防老剂3100硫化胶相比,高含量防老剂3100硫化胶具有更好的耐热氧老化性能、耐动态疲劳性能、耐静态臭氧老化性能和耐迁移变色性能,防护效果更佳。

关键词:防老剂3100;轮胎;胎侧胶;有效成分含量;物理性能;耐老化性能
中图分类号:TQ330.38^{+}2 **文章编号**:1006-8171(2022)11-0674-04
文献标志码:A **DOI**:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.11.0674

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

防老剂3100是一种典型的后效型对苯二胺类橡胶防老剂,其分子结构为两边苯环上连接1个或2个增容基团的对苯二胺类防老剂混合物[1-3],同时其抗金属毒害性强,发挥防护效果时间长,可以有效弥补对苯二胺类防老剂6PPD和IPPD早期耐老化效果好而中后期耐老化效果下降的缺点,因此可广泛应用于轮胎、电线电缆和一般工业橡胶制品中[4-6],特别适用于使用条件苛刻的各种子午线轮胎和斜交轮胎的胎体胶、胎面胶和胎侧胶等[7-10]。

防老剂3100传统工艺是由苯胺、对苯二酚和甲基苯胺合成制得的混合物,其有效成分分别为N,N′-二苯基对苯二胺(组分A)、N-苯基-N′-甲苯基对苯二胺(组分B)和N,N′-二甲苯基对苯二胺(组分C),质量分数分别为20%,50%和20%左右[11]。一般防老剂3100生产过程中污染较大,经热水洗涤后废水产生量较大[12]。我公司采用自主研发的绿色工艺生产的高含量防老剂3100有效成分含量明显增大,且生产过程产生的废水量减少80%以上,污染降低,对环境的友好性明显提高。

为了深入了解绿色工艺生产的高含量防老剂3100性能特点,本工作对比研究了高含量防老剂3100和普通市售防老剂3100的理化性能以及其在轮胎胎侧胶中的应用。

作者简介:郭湘云(1973—),女,湖南衡阳人,圣奥化学科技有限公司首席科学家,博士,主要从事聚合物添加剂产品研发工作。
E-mail:guoxiangyun@sinochem.com

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(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N550,卡博特(中国)投资有限公司产品;氧化锌和硬脂酸,江苏永华化学科技有限公司产品;高含量防老剂3100,圣奥化学科技有限公司产品;其他原材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

在配方设计时,为充分考察防老剂3100的防护效果,将胎侧胶配方中防老剂6PPD和防护蜡去除,两种防老剂进行等量替代对比。胎侧胶试验配方为(用量份):NR 50,BR 50,炭黑N550 50,芳烃油 5,氧化锌 5,硬脂酸 2,高含量防老剂3100或市售防老剂3100 2,硫黄 1.5,促进剂TBBS 0.8。

1.3 主要设备和仪器

FARREL BR1600型密炼机,美国法拉尔公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;Alpha Premier MDR型无转子硫化仪和Alpha Premier MV型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;63TDF-DSM型平板硫化

机，湖州宏侨橡胶机械有限公司产品；Instron3365型电子万能材料试验机，美国英斯特朗公司产品；RH-2000N型压缩生热仪、GT-7011-D型屈挠疲劳试验机和GT-7011-L型拉伸疲劳试验机，高铁检测仪器（东莞）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。

1.4　试样制备

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。一段混炼在密炼机中进行，密炼室初始温度为60 ℃，转子转速为60 r·min^{-1}，混炼工艺为：生胶→压压砣100 s→炭黑→压压砣至100 ℃→小料→压压砣至120 ℃→提压砣，清扫→压压砣至130 ℃或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→硫黄和促进剂→薄通5次→下片。

胶料采用平板硫化机硫化，硫化条件为145 ℃×25 min。

1.5　性能测试

胶料各项性能均按相应的国家标准或化工行业标准进行测试。

2　结果与讨论

2.1　理化性能

高含量防老剂3100与市售防老剂3100的理化性能对比见表1。

表1　高含量防老剂3100与市售防老剂3100的理化性能对比

项　　目	高含量防老剂3100	市售防老剂3100
组分A质量分数/%	23.88	25.12
组分B质量分数/%	49.97	43.65
组分C质量分数/%	23.76	18.99
有效成分质量分数/%	97.61	87.76
熔点/℃	98.0	96.2
灰分质量分数/%	0.05	0.26
加热减量（60 ℃×2 h）/%	0.08	0.48

由表1可知，与市售防老剂3100相比，高含量防老剂3100的灰分含量和加热减量减小，有效成分质量分数明显提高，达到97.61%。

2.2　硫化特性

添加高含量防老剂3100和市售防老剂3100胶料的硫化特性如表2所示。

表2　胶料的硫化特性

项　　目	高含量防老剂3100	市售防老剂3100
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	50	48
门尼焦烧时间(120 ℃)/ min		
t_5	38.87	38.23
t_{35}	44.73	44.71
硫化特性(145 ℃)		
F_L/(dN·m)	2.07	1.92
F_{max}/(dN·m)	16.57	15.84
t_{10}/min	9.42	9.36
t_{90}/min	19.35	19.76

由表2可知，与添加市售防老剂3100胶料相比，添加高含量防老剂3100胶料的门尼粘度和门尼焦烧时间相差不大，t_{10}和t_{90}基本一致，F_{max}略高。由此可见，高含量防老剂3100与市售防老剂3100对胶料门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性的影响基本相同。

2.3　物理性能

添加高含量防老剂3100和市售防老剂3100硫化胶的物理性能如表3所示。

表3　硫化胶的物理性能

项　　目	高含量防老剂3100	市售防老剂3100
邵尔A型硬度/度	61	60
拉伸强度/MPa	19.5	20.5
拉断伸长率/%	521	552
撕裂强度/(kN·m^{-1})	37	39
100 ℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	65	63
拉伸强度保持率/%	80	74
拉断伸长率保持率/%	67	63

由表3可知：添加高含量防老剂3100硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度略低于添加市售防老剂3100的硫化胶；老化后，添加高含量防老剂3100硫化胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率更大，说明其耐热氧老化作用更佳。

2.4　压缩生热和弹性

添加高含量防老剂3100和市售防老剂3100的硫化胶的压缩温升（试验条件为预压力　1 MPa，冲程　4.45 mm，温度　55 ℃）分别为25.9和26.1 ℃，回弹值分别为56.1%和56.7%。由此可知，高含量防老剂3100与市售防老剂3100对胶料压缩生热和弹性方面的影响基本相同。

2.5 耐屈挠和拉伸疲劳性能

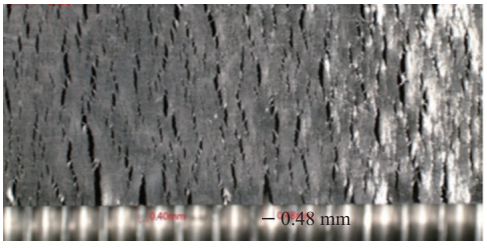
添加高含量防老剂3100和市售防老剂3100的硫化胶在屈挠疲劳试验中屈挠龟裂等级达到6时的屈挠疲劳次数分别为43.3万和33.3万，在拉伸疲劳试验中拉断试样的拉伸疲劳次数分别为488.7万和460.5万。由此可见，添加高含量防老剂3100的胶料屈挠龟裂等级达到6所用的屈挠次数大于添加市售防老剂3100的胶料，且在拉伸疲劳试验中拉断试样所用的次数也相对较多，说明添加高含量防老剂3100的胶料耐动态疲劳性能更佳。

2.6 耐静态臭氧老化性能

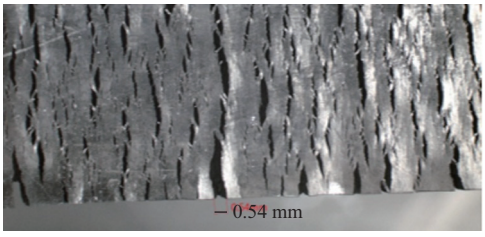
添加高含量防老剂3100和市售防老剂3100的硫化胶静态臭氧老化试验裂纹等级对比如表4所示，静态臭氧老化后试样裂纹显微镜照片如图1所示。

表4 静态臭氧老化试验裂纹等级对比

老化时间/h	高含量防老剂3100			市售防老剂3100		
	试样1	试样2	试样3	试样1	试样2	试样3
2	1c	1c	1c	1c	1c	1c
4	1c	1c	1c	1c	1c	1c
8	1c	1c	1c	1c	1c	1c
24	2c	2c	2c	2c	2c	2c
48	3c	2c	3c	3c	3c	3c
72	3c	3c	3c	3c	3c	3c
96	3c	3c	3c	4c	4c	4c



(a)高含量防老剂3100



(b)市售防老剂3100

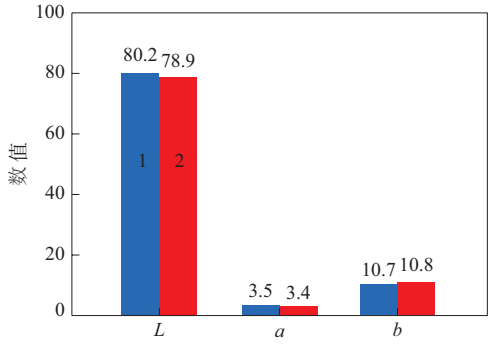
图1 静态臭氧老化后试样裂纹显微镜照片

由表4和图1可知，在相同静态臭氧老化条件下，添加高含量防老剂3100的胶料表面裂纹等级更低，裂纹宽度小于添加市售防老剂3100的胶料，说明高含量防老剂3100可提供更加优异的臭氧防护作用。

2.7 耐迁移变色性能

将添加高含量防老剂3100和市售防老剂3100的硫化胶片在室外进行1周天候老化，并使用分光光度计进行测色。测定参数由明度轴(L)、红-绿轴(a)和黄-蓝轴(b)构成，其中L值越大代表越明亮，a值越大代表越接近红色，越小代表越接近绿色，b值越大代表越接近黄色，越小代表越接近蓝色。

图2和3所示分别为硫化胶片天候老化1周后对应塑料袋外观颜色对比的测试值和照片。



1—高含量防老剂3100；2—市售防老剂3100。

图2 表面迁移颜色三刺激值对比

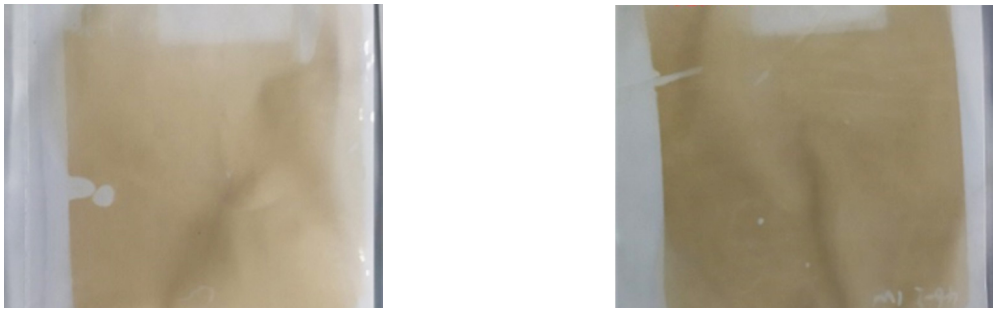
由图2和3可知，在相同用量下，相对于市售防老剂3100，高含量防老剂3100的迁移变色程度更低，耐迁移变色性能略有优势，可一定程度上减轻胶料外观污染情况。

3 结论

(1)与市售防老剂3100相比，高含量防老剂3100具有更高的有效成分含量，可达到97.61%，且其生产过程中可以大幅降低废水的产生量，减少污染，改善环境。

(2)与市售防老剂3100胶料相比，高含量防老剂3100胶料的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化特性相差不大。

(3)与市售防老剂3100硫化胶相比，高含量防老剂3100硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂



(a)高含量防老剂3100　　(b)市售防老剂3100

图3　硫化胶片表面迁移颜色照片

强度略低，老化后拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率更大，说明其耐热氧老化作用更佳；压缩生热和弹性相当；耐动态疲劳性能、耐静态臭氧老化性能和耐迁移变色性能更佳。

参考文献：

[1] 夏珊珊，董云，万金方，等. 防老剂3100(DTPD)的合成研究进展[C]. 全国第18届有机和精细化工中间体学术交流会论文集. 北京：中国化工学会精细化工专业委员会，2012：22-25.

[2] 王梦蛟，龚怀耀，薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京：化学工业出版社，1989.

[3] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京：化学工业出版社，2000.

[4] 梁守智，钟延壎，张丹秋. 橡胶工业手册(修订版) 第四分册 轮胎[M]. 北京：化学工业出版社，1989.

[5] 寻世强，杨云梦，赵健军，等. XLPE/SiO_2纳米复合材料水树枝老化特性研究[J]. 塑料科技，2020，48(1)：33-38.

[6] 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，全国橡胶工业信息中心，2018：470-474.

[7] 梁诚. 防老剂DTPD有效成分含量及质量评述[J]. 橡胶科技，2020，18(6)：305-308.

[8] 吕咏梅，薛香菊. 防老剂DTPD生产与市场分析[J]. 橡胶科技市场，2011，9(9)：7-10.

[9] 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.

[10] 王浩，李梁，高杨. 不同老化条件对防老剂6PPD及其应用性能的影响[J]. 轮胎工业，2022，42(8)：502-506.

[11] 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，2019，66(4)：249-255.

[12] 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.

收稿日期：2022-10-12

Application of High Content Antioxidant 3100 in Tire

GUO Xiangyun，*GAO Yang*，*WANG Hao*，*ZHANG Jin*，*XING Jinguo*，*TANG Zhimin*

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

Abstract：The physical and chemical properties of high content antioxidant 3100 and commercial antioxidant 3100 were compared and their application effects in tire sidewall compounds were studied. The results showed that the content of effective components of high content antioxidant 3100 was significantly higher than that of commercial antioxidant 3100. The Mooney scorch time and vulcanization characteristics of the high content antioxidant 3100 and commercial antioxidant 3100 compounds were basically the same. Compared with commercial antioxidant 3100 vulcanizate，the high content antioxidant 3100 vulcanizate possessed better heat and oxygen aging resistance，dynamic fatigue resistance，ozone aging resistance and migration discoloration resistance，which had a better protective effect.

Key words：antioxidant 3100；tire；sidewall compound；effective ingredient content；physical property；aging resistance