

# 防老剂TMQ在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用

陈新民<sup>1</sup>, 李辉<sup>1</sup>, 胡浩<sup>2</sup>, 齐琳<sup>2</sup>, 陈志宏<sup>2</sup>

(1. 江苏圣奥化学科技有限公司, 上海 201214; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

**摘要:** 考察高二聚体含量防老剂TMQ部分替代防老剂4020在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用。结果表明: 与防老剂4020胶料相比, 防老剂4020/TMQ并用的胶料加工安全性能稍好, 物理性能变化不大; 减小防老剂TMQ用量对胶料耐热氧化性能影响不大; 防老剂TMQ在一定程度上影响钢丝-橡胶的粘合性能, 防老剂S-TMQ用量1.05份和防老剂4020用量1份的胶料粘合性能较好, 性价比较高。

**关键词:** 防老剂TMQ; 防老剂4020; 全钢载重子午线轮胎; 胎体胶; 粘合性能

防老剂TMQ(2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合物), 又称防老剂RD, 是一种酮胺类防老剂, 对热氧老化的防护非常有效, 对金属的催化氧化有极强的抑制作用, 毒性小, 广泛应用于氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等合成橡胶及天然橡胶的多种制品中, 是制造轮胎、胶管、胶带、电线等橡胶制品常用的防老剂。由于其色泽浅黄, 防老剂TMQ还可用于卫生橡胶制品中。

我国汽车工业近几年发展势头强劲, 带动了橡胶助剂工业的蓬勃发展, 防老剂TMQ已成为轮胎用主流防老剂品种, 但二聚体含量对其性能影响较大。一般来说, 在轮胎工业中, 防老剂TMQ在胎面和胎侧胶中应用较多, 而在子午线轮胎带束层和胎体胶中的应用有一定争议, 很多钢丝粘合胶料中对防老剂TMQ的应用持保留态度, 这可能是因为防老剂TMQ会影响钢丝粘合胶料中不溶性硫黄的性能。

本工作研究国产高二聚体含量防老剂TMQ(防老剂H-TMQ和防老剂S-TMQ)部分替代防老剂4020在全钢载重子午线轮胎胎体胶中的应用, 以考察防老剂TMQ品种及用量对胎体胶性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

防老剂H-TMQ, 黑褐色颗粒; 防老剂

S-TMQ, 黄色颗粒, 江苏圣奥化学科技有限公司产品。对比防老剂TMQ, 灰褐色小颗粒, 国内某厂产品。粘合剂RA65和粘合剂GLR20(改性间苯二酚树脂), 江苏国立化工科技有限公司产品。3+9+15×0.175镀铜钢丝, 江苏兴达钢帘线股份有限公司产品。其他材料均为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 配方

采用间-甲粘合体系的全钢载重子午线轮胎胎体胶生产配方考察防老剂TMQ的性能, 配方见表1。

TT1配方为生产配方, 只添加2份防老剂4020, 未添加防老剂TMQ; TT2~4配方的防老剂4020减量至1份, 再添加1.5份防老剂TMQ; TT5~7配方的防老剂4020用量为1份, 再减量添加防老剂TMQ。

### 1.3 仪器和设备

BR 1.57 L密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 100TQLB型平板硫化机, 浙江湖州和孚橡胶机械厂产品; C2000E型橡胶无转子硫化仪和T2000E型拉力机, 北京友深电子仪器有限公司产品; XP-16型橡胶耐疲劳龟裂试验机, 北京化工机械实验厂产品; LP-61型热空气老化箱, 重庆慧达试验仪器有限公司产品。

表1 胶料配方

份

组 分	TT1配方	TT2配方	TT3配方	TT4配方	TT5配方	TT6配方	TT7配方
天然橡胶	100	100	100	100	100	100	100
炭黑N326	56	56	56	56	56	56	56
防老剂4020	2	1	1	1	1	1	1
对比防老剂TMQ	0	1.5	0	0	0	0	0
防老剂H-TMQ	0	0	1.5	0	1.05	0	0
防老剂S-TMQ	0	0	0	1.5	0	1.05	0.9
不溶性硫黄7020	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
氧化锌	8	8	8	8	8	8	8
促进剂DZ	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
防焦剂CTP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
粘合剂RA65	5	5	5	5	5	5	5
粘合剂GLR20	3	3	3	3	3	3	3
合计	179.95	180.45	180.45	180.45	180.00	180.00	179.85

## 1.4 混炼工艺

一段混炼在密炼中进行。密炼室温度80℃，转子转速80 r·min<sup>-1</sup>。加料顺序为：生胶  $\xrightarrow{1 \text{ min}}$  氧化锌、防老剂和粘合剂GLR20  $\xrightarrow{1.5 \text{ min}}$  炭黑  $\xrightarrow{3 \text{ min}}$  排胶（温度150~170℃）。

二段混炼在开炼机上进行。加料顺序为：一段混炼胶→不溶性硫黄、促进剂、防焦剂CTP和粘合剂RA65→薄通5次→下片。

## 1.5 性能测试

所有性能测试均按照相应国家标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混炼胶性能

混炼胶的性能见表2。可以看出：与未添加防老剂TMQ的TT1配方胶料相比，添加防老剂TMQ的TT2~7配方胶料的门尼粘度均略有增大；焦烧时间 $t_5$ 延长，加工安全性能略好； $M_L$ 和 $M_H$ 相差不大； $t_{10}$ 较长，反映出添加防老剂TMQ的胶料充模时间更充分，加工安全性能稍好，这与焦烧时间 $t_5$ 延长相对应；硫化速度稍慢，但相差不大，这与 $\Delta t_{30}$ 基本对应。

表2 混炼胶的性能

项 目	TT1配方	TT2配方	TT3配方	TT4配方	TT5配方	TT6配方	TT7配方
防老剂（用量/份）	防老剂4020 (2)	防老剂4020/ 对比TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ H-TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ S-TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ H-TMQ (1/1.05)	防老剂4020/ S-TMQ (1/1.05)	防老剂4020/ S-TMQ (1/0.9)
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	71	75	74	75	71	76	76
门尼焦烧时间(120℃)							
$t_5/\text{min}$	55.3	62.5	57.9	61.1	55.7	62.2	58.9
$t_{35}/\text{min}$	65.3	73.9	69.5	73.1	68.5	75.7	70.9
$\Delta t_{30}/\text{min}$	10.0	11.4	11.6	12.0	12.8	13.5	12.0
无转子硫化仪数据(151℃)							
$M_L/(N \cdot m)$	1.155	1.155	1.180	1.085	1.060	1.185	1.145
$M_H/(N \cdot m)$	2.665	2.305	2.675	2.660	2.580	2.670	2.535
$t_{10}/\text{min}$	3.60	4.32	4.45	4.63	4.06	4.35	3.92
$t_{50}/\text{min}$	8.42	9.70	8.88	9.42	8.70	9.73	8.72
$t_{90}/\text{min}$	14.15	15.53	16.10	16.40	15.20	17.58	13.15

## 2.2 硫化胶物理性能

胶料老化前后的物理性能见表3。可以看出：7种胶料的硬度和拉伸强度相差不大，与TT1配方胶料相比，TT2~7配方胶料的300%定伸应力略小，

拉断伸长率总体略大，耐热氧化性能基本相当；与防老剂S-TMQ用量为1.5份的TT4配方胶料相比，防老剂S-TMQ减量的TT6和TT7配方胶料的拉伸强度、定伸应力、拉断伸长率和撕裂强度较大，耐热

表3 胶料胶老化前后的物理性能

项 目	TT1配方	TT2配方	TT3配方	TT4配方	TT5配方	TT6配方	TT7配方
防老剂(用量/份)	防老剂4020 (2)	防老剂4020/ 对比TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ H-TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ S-TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ H-TMQ (1/1.05)	防老剂4020/ S-TMQ (1/1.05)	防老剂4020/ S-TMQ (1/0.9)
邵尔A型硬度/度	76	71	75	75	74	74	73
300%定伸应力/MPa	16.1	13.8	15.3	14.8	15.8	15.0	15.6
500%定伸应力/MPa	—	23.5	25.7	—	—	25.0	—
拉伸强度/MPa	25.6	24.1	26.1	23.2	25.4	25.0	26.1
拉断伸长率/%	493	509	511	458	496	506	494
拉断永久变形/%	31	24	28	25	30	28	24
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	80	88	96	85	84	94	91
100℃×24h热氧老化后性能							
邵尔A型硬度/度	81	75	81	81	80	78	80
邵尔A型硬度变化/度	5	4	6	6	6	4	7
拉伸强度/MPa	21.9	19.9	20.3	20.6	20.8	19.2	20.3
拉伸强度变化率/%	-14	-21	-22	-11	-18	-23	-22
拉断伸长率/%	333	333	313	318	314	293	319
拉断伸长率变化率/%	-32	-35	-39	-31	-37	-42	-35
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	53	53	48	50	51	55	48
撕裂强度变化率/%	-34	-40	-50	-41	-39	-41	-47

注：硫化条件151℃×25min。

氧老化性能基本相当。

## 2.3 钢丝-橡胶粘合性能

防老剂TMQ对钢丝胶料粘合性能的影响是本职工作考察的关键指标，特别是各种老化条件下的粘合性能更能全面反映出防老剂TMQ对胶料粘合性能的影响。橡胶-钢丝粘合性能见表4。

老化前，与TT1配方胶料相比，对比防老剂TMQ用量为1.5份的TT2配方胶料的H抽出力较小，圣奥防老剂TMQ用量为1.5份的TT3和TT4配方胶料的H抽出力基本相当，圣奥防老剂TMQ减量的TT6和TT7配方胶料H抽出力更大，覆胶质量也较好。

热老化后，与TT1配方胶料相比，防老剂TMQ用量为1.5份的TT2~4配方胶料的H抽出力均出现不同程度的减小；但防老剂S-TMQ减量的TT6和TT7

配方胶料H抽出力基本相当，覆胶质量也较好。

湿热老化后，与TT1配方胶料相比，添加防老剂TMQ的TT2~7配方胶料的H抽出力均有所减小；相比而言，添加1.5份防老剂TMQ的3种胶料中，添加对比防老剂TMQ的TT2配方胶料的H抽出力小于添加2种圣奥防老剂TMQ的TT3和TT4配方胶料，圣奥防老剂TMQ减量的TT6和TT7配方胶料H抽出力较大，覆胶质量也较好。

盐水老化后，与TT1配方胶料相比，对比防老剂TMQ用量为1.5份的TT2和防老剂S-TMQ用量为1.5份的TT4配方胶料的H抽出力增大，防老剂H-TMQ用量为1.5份的TT3配方胶料的H抽出力减小；防老剂S-TMQ用量为1.05份的TT6配方胶料H抽出力下降幅度较小。

表4 橡胶-钢丝粘合性能

项 目	TT1配方	TT2配方	TT3配方	TT4配方	TT5配方	TT6配方	TT7配方
防老剂(用量/份)	防老剂4020 (2)	防老剂4020/ 对比TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ H-TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ S-TMQ (1/1.5)	防老剂4020/ H-TMQ (1/1.05)	防老剂4020/ S-TMQ (1/1.05)	防老剂4020/ S-TMQ (1/0.9)
H抽出力/N <sup>1)</sup>							
老化前	670	573	676	637	687	710	801
热老化后(100℃×48h)	678	662	597	619	617	680	667
湿热老化后(70℃×72h, 湿度85%)	882	646	721	728	741	790	753
盐水老化后(72h, NaCl含量17%)	459	501	391	497	389	429	316
覆胶等级 <sup>2)</sup>							
老化前	甲	乙	甲	甲	甲	甲	甲
热老化后(100℃×48h)	甲	甲	乙	甲	甲	甲	甲
湿热老化后(70℃×72h, 湿度85%)	甲	乙	乙	乙	甲	甲	甲
盐水老化后(72h, NaCl含量17%)	丙	丙	丙	丙	丙	丙	丙

注: 1) 试样硫化条件151℃×30min; 2) 覆胶等级按甲、乙、丙顺序依次递减。

### 3 结论

(1) 与防老剂4020胶料相比, 防老剂TMQ部分替代防老剂4020的胶料焦烧时间略有延长, 加工安全性能稍好; 硫化速度稍慢, 但相差不大。

(2) 与防老剂4020胶料相比, 防老剂TMQ部分替代防老剂4020对胶料的硬度和拉伸强度影响不大; 圣奥2种防老剂TMQ减量以后对胶料耐热氧化性能影响不大, 防老剂S-TMQ减量的胶料耐热氧化性能还优于未减量的胶料。

(3) 与防老剂4020胶料相比, 防老剂TMQ部分替代防老剂4020在一定程度上影响钢丝-橡胶的粘合性能。相比而言, 使用防老剂S-TMQ胶料的粘合性能较好, 且减量使用后胶料粘合性能均出现不同程度的提高, 1.05份防老剂S-TMQ和1份防老剂4020并用的胶料粘合性能较好, 覆胶质量也较好。

(4) 防老剂TMQ的价格低于防老剂4020, 防老剂TMQ与防老剂4020并用有利于降低胶料成本, 同时保持或改善胶料性能, 具有较高的性价比。

## Application of Antioxidant TMQ in the Carcass Compound of TBR Tire

Chen Xinmin<sup>1</sup>, Li Hui<sup>1</sup>, Hu Hao<sup>2</sup>, Qi Lin<sup>2</sup>, Chen Zhihong<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Sinorgchem Technology Co., Ltd., Shanghai 201214, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

**Abstract:** The application of antioxidant TMQ with high dimer content to partially replace antioxidant 4020 in the carcass compound of TBR tire was investigated. The scorch safety of the compound was slightly improved while the physical properties change little. Adding antioxidant TMQ has little influence on the thermal oxidative aging resistance, but could improve the adhesion between steel cord and rubber compound. With 1.05 phr of antioxidant S-TMQ and 1 phr of antioxidant 4020, the adhesion was good and the cost/performance ratio was better.

**Keywords:** antioxidant TMQ; antioxidant 4020; all steel radial tire; carcass compound; adhesive properties