**防老剂TMQ变量应用对橡胶性能的影响**

唐佰煜, 郭湘云， 高杨

(圣奥化学科技有限公司)

\*Email:

**摘要：**研究了防老剂TMQ变量应用对胶料性能的影响。结果表明，随着TMQ用量超过1份时的增加胶料的交联程度会有一定程度的降低，硫化时间T90也会缩短。混炼胶料的门尼会随着TMQ的用量的增加而降低。当TMQ的用量超过1.5份时，胶片的定伸应力和拉伸强度会略微降低，断裂伸长率变化不大，撕裂强度会逐渐增大。经过48h和96h的热氧老化，TMQ表现出良好的抗热氧老化效果和长效抗热氧老化效果。

**关键词：**防老剂；TMQ；物理性能；耐热氧老化；长效耐热氧老化

橡胶防老剂RD是由2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合而成，属于酮胺类防老剂，也可称为防老剂TMQ。其不溶于水，溶于苯、二硫化碳等，微溶于石油烃[1]。常见工业品为固体片状，呈棕色或者琥珀色[2]。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-1，2-二氢化喹啉的二聚体、 三聚体、四聚体为有效成分[3]。二、三、四聚体的质量分数总和一般占整体50%左右，其中二聚体含量越高，其防老性能越好，所以其二聚体含量是防老剂RD防老性能的关键[4]。 防老剂RD因为在橡胶热氧老化和金属离子催化氧化中有较好的防护作用[5]，且具有迁移慢、挥发性低[6]、喷霜少、气味小等特点，被广泛的应用在天然橡胶及丁腈、丁苯、乙丙及氯丁等合成橡胶中，是制造轮胎、胶带、电线、胶管等橡胶制品常见的防老剂[7]。但是防老剂RD对臭氧、曲挠龟裂的防护效果比较差，常与对苯二胺被防老剂6PPD配合使用[8]，是防老剂协同效应的经典组合[9]。

**1.实验**

**1.1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TMQ，圣奥化学科技有限公司产品。促进剂TBBS-80, 硫磺 S-80， 氧化锌ZNO-H100G 南京福斯特科技有限公司 其他材料为橡胶工业通用原材料。

**1.2实验配方**

NR　50，顺丁橡胶　50，炭黑N550　50，ZNO-H100G 5，硬脂酸　2，油　5，硫黄S-80　1.5，促进剂TBBS-80　1.0，防老剂6PPD　2，防老剂TMQ　变量

**1.3设备**

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。

**1.4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 ℃，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 ℃→加炭黑→压压砣至100 ℃→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 ℃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。

**1.5性能测试**

 所有性能按相应国家标准测试。

**2.结果与讨论**

**2.1硫化特性**

表1.混炼胶的硫化特性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| TMQ用量 | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 3 | 4 |
| 无转子硫化仪数据（145℃） |  |  |  |  |  |  |  |
| ML/(N·m) | 2.16  | 2.26  | 2.28  | 2.10  | 2.10  | 2.01  | 2.01  |
| MH/(N·m) | 16.01  | 16.26  | 16.04  | 15.31  | 15.17  | 14.89  | 14.53  |
| MH-ML | 13.85  | 14.00  | 13.76  | 13.21  | 13.07  | 12.88  | 12.52  |
| *t*10/min | 5.67  | 5.60  | 5.90  | 5.79  | 5.75  | 5.86  | 5.85  |
| *t*50/min | 8.12 | 7.87 | 8.16 | 8.03 | 7.96 | 8.08 | 7.95 |
| *t*90/min | 13.44  | 12.84  | 13.32  | 12.98  | 12.88  | 13.20  | 12.67  |

防老剂变量0-4份的胶料硫化特性如表1。可以看出加入0.5份TMQ，混炼胶的ML、MH、和MH-ML都略微增加，*t*90相对与0份TMQ少了0.6min，加入1份TMQ后混炼胶的ML、MH、MH-ML和*t*90的数据与0份TMQ基本一致。随着TMQ用量的继续增大，混炼胶料的ML呈逐渐降低的趋势，最大转矩MH也是呈逐渐降低的趋势。代表着胶料的交联程度的MH-ML也是逐渐降低。说明用量超过1份后，TMQ用量的增大会降低胶料的交联程度和促进硫化的作用。

**2.2门尼焦烧**

表2.混炼胶的门尼焦烧

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| TMQ用量 | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 3 | 4 |
| ML1+4(100℃) |  |  |  |  |  |  |  |
| 门尼 | 56.3  | 56.5  | 54.6  | 53.3  | 52.9  | 52.0  | 51.9  |
| 焦烧时间（120℃） |  |  |  |  |  |  |  |
| *t*5（min） | 28.10  | 27.91  | 28.91  | 29.14  | 29.28  | 29.91  | 29.86  |
| *t*35（min） | 32.36 | 32.06 | 32.98 | 33.00 | 33.02 | 33.43 | 33.14 |

TMQ用量从0-4份的门尼焦烧数据如表2所示，可以看出，TMQ用量的增加，胶料的门尼粘度从56.3降低到51.9，表明TMQ的用量对胶料的加工性能时有一定影响的，在实际生产中要选择合适用量。*t*35在32min-34min之间波动，有略微增大的趋势，但是对焦烧的影响不明显。

**2.3物理性能**

表3.硫化胶的物理性质

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| TMQ用量 | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 3 | 4 |
| 邵尔A型硬度/度 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 |
| 100%定伸应力/Mpa | 2.17 | 2.33 | 2.36 | 2.22 | 2.18 | 2.02 | 2.14 |
| 200%定伸应力/Mpa | 5.84 | 6.44 | 6.20 | 5.88 | 5.67 | 5.49 | 5.55 |
| 300%定伸应力/Mpa | 10.96 | 11.79 | 11.48 | 11.05 | 10.52 | 10.33 | 10.14 |
| 拉伸强度/Mpa | 25.95 | 26.12 | 25.85 | 25.80 | 25.36 | 25.02 | 24.76 |
| 拉断伸长率/% | 575 | 560 | 560 | 585 | 587 | 580 | 593 |
| 撕裂强度（kN·m-1) | 111.10 | 84.74 | 104.98 | 92.16 | 112.11 | 124.31 | 122.32 |

 胶料在145℃×20min的硫化后物理性能见表3。可以看出，在100%、200%、300%定伸应力中，加入1.5份TMQ和胶料和加入0份TMQ的胶料的定伸应力相当，加入0.5份和1份TMQ的胶料的定伸应力略高。拉伸强度在TMQ用量为0份、0.5份、1份、1.5份时相差不大，其后随着用量的增大而略微降低。拉断伸长率的变化不明显。撕裂强度有增大的趋势。

**2.4耐热氧老性能**

表4.耐热氧老化性能

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| TMQ用量 | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 3 | 4 |
| 100℃\*48h老化后 |  |  |  |  |  |  |  |
| 邵尔A型硬度/度 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| 100%定伸应力/Mpa | 3.33 | 3.28 | 3.09 | 3.28 | 3.30 | 3.10 | 2.91 |
| 200%定伸应力/Mpa | 8.45 | 8.57 | 8.15 | 8.61 | 8.52 | 8.01 | 7.48 |
| 300%定伸应力/Mpa | 14.74 | 14.86 | 14.38 | 14.77 | 14.35 | 13.82 | 13.10 |
| 拉伸强度/Mpa | 17.83 | 18.86 | 20.02 | 19.64 | 19.26 | 20.10 | 20.43 |
| 拉伸强度保持率/% | 69% | 72% | 77% | 76% | 76% | 80% | 83% |
| 拉断伸长率/% | 350 | 362 | 386 | 384 | 388 | 432 | 434 |
| 拉断伸长率保持率/% | 61% | 65% | 69% | 66% | 66% | 74% | 73% |
| 撕裂强度（kN·m-1) | 29.07 | 30.86 | 34.06 | 36.92 | 34.45 | 36.08 | 34.85 |
| 100℃\*96h老化后 |  |  |  |  |  |  |  |
| 邵尔A型硬度/度 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| 100%定伸应力/Mpa | 3.52 | 3.72 | 3.67 | 3.54 | 3.71 | 3.44 | 3.41 |
| 200%定伸应力/Mpa | 9.18 | 9.60 | 9.37 | 9.05 | 9.39 | 8.82 | 8.45 |
| 拉伸强度/Mpa | 10.79 | 12.95 | 13.76 | 13.54 | 14.68 | 14.58 | 14.69 |
| 拉伸强度保持率/% | 41.6% | 49.6% | 53.2% | 52.5% | 57.9% | 58.3% | 59.3% |
| 拉断伸长率/% | 225 | 261 | 263 | 276 | 277 | 304 | 303 |
| 拉断伸长率保持率/% | 39% | 47% | 47% | 47% | 47% | 52% | 51% |
| 撕裂强度（kN·m-1) | 15.53 | 16.14 | 17.45 | 18.41 | 20.45 | 23.13 | 22.21 |

胶料的耐热氧老性能是防老剂TMQ的重要性能指标。将硫化好的胶片在100℃×48h和100℃×96h两种条件下老化，老化后进行物理性能测试。测试数据如表4。在经过100℃×48h和100℃×96h老化后，所有胶料的硬度变化为+5，说明TMQ的用量对胶料的硬度变化无影响。在经过48h的热氧老化后，不加TMQ的胶料拉伸强度最小，且随着TMQ用量增大拉伸强度也越大。拉断伸长率和撕裂强度也有相同的趋势，表明了TMQ具有良好的抗热氧老化性能。其中，当使用了1份的TMQ时，48h热氧老化后的拉伸强度表现出了相对较高的值。

在经过96h的热氧老化后，仅使用0.5份的TMQ的胶料就比不使用TMQ的胶料的拉伸强度高2.16 Mpa，断裂伸长率高36%，随着TMQ用量的增大，其差距更加明显。说明TMQ不仅具有良好的抗热氧老化性能，还具有优异长效抗热氧老化性能。

**2.5胶料动态力学性能**

表5 胶料的动态力学性能

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| tanδ（0℃） | 0.148 | 0.142 | 0.143 | 0.146 | 0.152 | 0.155 | 0.154 |
| tanδ（60℃） | 0.112 | 0.109 | 0.105 | 0.108 | 0.111 | 0.113 | 0.111 |

滚动阻力和抗湿滑性能都是轮胎在行驶过程中由于橡胶材料的粘弹性引起的，一般来说习惯使用60℃损耗因子tanδ（60℃）表征轮胎的滚动阻力，tanδ（60℃）越低，滚动阻力越低。用0℃损耗因子tanδ（0℃）表征抗湿滑性能，tanδ（0℃）越高，抗湿滑性能越好。从表5中可以看出在使用1份TMQ时表现出较好的低滚阻性能。

**3.结论**

（1）TMQ用量超过1份后混炼胶的ML、MH、交联程度MH-ML和t90的随着用量的增加而降低。

（2）TMQ用量的增加，混炼胶料的门尼粘度逐渐降低，但是对门尼焦烧无明显影响。

（3）TMQ超过1.5份后，胶料的定伸应力、拉伸强度随着TMQ的用量的增加而略微降低。

（4）在经过48h和96h热氧老化后，TMQ表现出良好的抗热氧老化性能和长效抗热氧老化性能。

（5）使用1份TMQ时，表现出较好的低滚阻性能。

综上所述，为了发挥TMQ的最佳优势和降低生产成本，推荐加入1份或1.5份TMQ 。

**参考文献：**

[1] 刘郁,刘连新,高庆宇,等 橡胶防老剂RD不同分析方法的比较. 化工新型材料, 2012(08 vo 40): 141-143.

[2] 韩笑. 高性能防老剂对纤维与橡胶界面粘合的影响研究. 北京化工大学, 2022..

[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. 轮胎工业, 2020, 40(10): 614-617.

[4] 卢佳,王璨,董栋. 3种胺类防老剂的检测与分析. 橡胶科技, 2016(03 vo 14): 45-48.

[5] 张进,李辉,高杨. 防老剂STMQ在轮胎中的应用研究. 轮胎工业, 2022, 42(3): 170-173.

[6] 高杨,张进,李锋伟,等. 防老剂挥发性及其轮胎胶料气味的研究. 橡胶工业, 2019, 66(10): 744-749.

[7] 张卫华. 防老剂RD在斜交载重胎中的运用. 科技创新与应用, 2012(25): 70.

[8] 崔淑芳,朱之锋,邓玉霞. 不同厂家防老剂RD性能的比较. 橡胶科技市场, 2007(08): 15-17.

[9] 程正载,周雪,龚凯,等. 几类常用防老剂的合成路线及工业应用. 塑料助剂, 2014(6): 7-11.

**Effects of Increased Use of Antioxidant RD on Rubber Performance**

 **Abstract**: The influence of RD antioxidant increment application on rubber performance was studied. The results showed that with the increase of TMQ dosage exceeding 1 part, the cross-linking degree of rubber would be reduced to some extent, and the sulfurization time T90 would be shortened. The Mooney viscosity of the mixed rubber would decrease with the increase of TMQ dosage. When the TMQ dosage exceeded 1.5 parts, the fixed tensile stress and tensile strength of the rubber sheet would slightly decrease, the elongation at break would not change significantly, and the tear strength would gradually increase. After 48h and 96h of thermal-oxidative aging, TMQ exhibited good performance in anti-thermal-oxidative aging and long-term anti-thermal-oxidative aging.

**Keywords**: Antioxidant; TMQ; physical properties; heat-aging resistance; long-term heat-aging resistance.