

# 新型防老剂H37的制备及其在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用

李剑波, 王文博, 杜孟成, 马德龙, 赵振伟, 张浩, 李云峰

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究新型防老剂H37的制备及其在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用。结果表明: 与防老剂4020胶料相比, 防老剂H37胶料的门尼焦烧时间延长, 硫化速度加快, 物理性能相当; 在动态臭氧环境下, 防老剂H37的耐变色性能优于防老剂4020, 但抗龟裂性能差; 在静态臭氧环境下, 防老剂H37的耐变色性能优于防老剂4020, 两种防老剂的抗龟裂性能相当; 当防老剂H37/4020用量比为2/1时, 可避免防老剂4020变色严重和防老剂H37抗龟裂性能差的问题。

**关键词:** 防老剂; 半钢子午线轮胎; 胎侧胶; 耐臭氧老化性能

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>2; U463.341<sup>+</sup>.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2023)01-0039-04

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2023.01.0039



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

轮胎胎侧的主要功能是保护胎体不受外界物理或化学侵蚀破坏,也是容易引起人们视觉形象关注的轮胎部位,因而其外观质量至关重要。

半钢子午线轮胎胎侧胶配方通常采用天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用胶或NR/BR/丁苯橡胶(SBR)并用胶,目的是提高胶料的抗切割、耐磨和耐动态屈挠性能。众所周知,NR,BR和SBR都是不饱和橡胶,容易受热、光、氧及臭氧侵蚀而使橡胶分子主链断裂,导致胎侧和胎面出现龟裂,耐候性能特别是耐臭氧侵蚀破坏性差,使轮胎的使用寿命受到极大影响<sup>[1]</sup>。为了保护这些不饱和橡胶,通常需要添加物理防老剂,如橡胶防护蜡和胺类防老剂。橡胶防护蜡只具有静态防臭氧性能,而胺类防老剂4020具有良好的综合性能,是目前市场上用量很大的防老剂,但它不耐迁出,导致胎侧胶表面形成一层红褐色物质,严重影响轮胎的外观质量,受到轮胎生产企业和下游用户的高度关注,因此迫切需要开发一种耐迁出和耐变色的防老剂产品<sup>[2-4]</sup>。

新型防老剂H37的化学名称为2,4,6-三(N-1,4-二甲烷基对苯二胺基)-1,3,5-三嗪,属于三嗪

类衍生物,具有耐迁出和耐变色的特点。本工作研究防老剂H37的制备及其在半钢子午线轮胎胎侧胶中的应用,并与防老剂4020进行对比。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR,SVR20,越南产品;BR,牌号9000,中国石化齐鲁石化公司产品;炭黑N330,济南中恒化工有限公司产品;芳烃油,山东孚润达化工有限公司产品;氧化锌,山东星苑锌业科技有限公司产品;硬脂酸,如皋市双马化工有限公司产品;防护蜡HG75、硫黄S-80和促进剂TBBS,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;防老剂4020,国内某公司产品;防老剂H37,实验室自制。

### 1.2 配方

#### 1.2.1 小配合试验

NR 45, BR 55, 炭黑N330 50, 芳烃油 8, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防护蜡HG75 1.5, 防老剂H37或4020 4, 硫黄S-80 1.5, 促进剂TBBS 1。

#### 1.2.2 大配合试验

生产配方: NR 45, BR 55, 炭黑N330 50, 芳烃油 8, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防护蜡HG75 1.5, 防老剂4020 3, 防老剂RD 1, 硫黄S-80 1.5, 促进剂TBBS 1。

**作者简介:** 李剑波(1975—),男,广西桂林人,国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂的研发和应用工作。

**E-mail:** lijianbo750705@163.com

试验配方中加入2份防老剂H37,防老剂4020用量为1份,其余组分及用量均同生产配方。

### 1.3 主要设备和仪器

SK-160型开炼机,上海上塑控股(集团)有限公司产品;X(S)M-1.5X(0~100)型实验室密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;XM-270型和XM-370型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;FTMO-90型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR200型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;AGS-5KNJ型拉力试验机,岛津仪器(苏州)有限公司产品;DZF-6050型真空干燥箱,上海仪天科学仪器有限公司产品;QJSE型热老化试验机,上海倾技仪器仪表科技有限公司产品;LRHS-101型臭氧老化试验箱,上海林频仪器股份有限公司产品;VHX7000型数码显微镜,日本基恩士公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 防老剂H37的制备

(1)先将三聚氰氨和适量冰水调配成糊状,然后转移至三口烧瓶中;再将甲酰胺和碳酸钠溶解于水中,然后转移至恒压滴液漏斗中;开启加热-冷却一体机将三聚氰氨溶液冷却至0℃,开始缓慢滴加甲酰胺和碳酸钠的混合水溶液,滴加完成后在此温度下反应6h,调节物料体系的pH值至中性,加入甲苯进行萃取,静止分层将水相弃去,再用水洗涤3次,得到2,4,6-三(甲酰胺基)-1,3,5-三嗪甲苯溶液。

(2)称取对氯硝基苯和碳酸钠,加入到2,4,6-三(甲酰胺基)-1,3,5-三嗪甲苯溶液中加热至回流反应6h,反应过程中不断分掉反应生成的水,反应完成后将物料转移至分液漏斗中,调节物料体系的pH值至中性,分掉水相,上层油相用水洗涤3次,浓缩、降温结晶得到2,4,6-三(4-硝基苯基)-1,3,5-三嗪固体。

(3)将2,4,6-三(4-硝基苯基)-1,3,5-三嗪结晶固体溶于甲醇中,转移至高压反应釜中,加入用甲醇洗涤活化的钨碳催化剂,加入5-甲基-2-己酮,先用氮气置换3次,再用氢气置换3次后加热升温至100℃,通入氢气至釜内压力为0.2MPa时停止通气,进行加氢返原反应,当釜内压力下降至0.05MPa时再通氢气至0.2MPa,如此反复几次,

直到釜内压力维持在0.2MPa不再下降时反应结束;反应完成后降温并泄压放出反应物料,用砂芯漏斗抽滤滤除固体催化剂,滤液蒸馏脱除甲醇和副反应产物醇,降温结晶得到2,4,6-三(N-1,4-二甲基戊基对苯二胺基)-1,3,5-三嗪,即防老剂H37。

#### 1.4.2 胶料混炼工艺

小配合试验胶料分两段混炼。先将NR和BR加入实验室密炼机中塑炼1min,然后加入炭黑、芳烃油、硬脂酸以及氧化锌、防护蜡和防老剂等小料,混炼3min后清扫,再混炼1min下料;再将开炼机预热至50℃左右,加入一段混炼胶、促进剂和硫磺,吃料1min,左右3/4割刀各2次,最小辊距打6个三角包,3mm辊距打4个卷,下片待测。

大配合试验胶料分两段混炼。一段混炼在XM-370型密炼机中进行,转子转速为45~55r·min<sup>-1</sup>变速,混炼工艺为:生胶、小料、炭黑50s或120℃→芳烃油20s→压压砣至110s或155℃排胶;二段混炼在XM-270型密炼机中进行,转子转速为39r·min<sup>-1</sup>,混炼工艺为:一段混炼胶、硫磺、促进剂30s→压压砣至90s或110℃排胶。

### 1.5 性能测试

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化分析

防老剂H37的理化分析结果如表1所示。

从表1可以看出,防老剂H37的各项理化性能均达到企业标准要求。

表1 防老剂H37的理化分析结果

| 项 目                 | 实测    | 指标 <sup>1)</sup> |
|---------------------|-------|------------------|
| 外观                  | 蓝灰色固体 | 蓝灰色至黑色固体         |
| 有效成分纯度/%            | 98.7  | ≥91.0            |
| 熔点/℃                | 57.9  | 50.0~60.0        |
| 加热减量[(70±1)℃]/%     | 0.13  | ≤0.50            |
| 灰分质量分数[(850±50)℃]/% | 0.22  | ≤0.50            |

注:1)企业标准Q/371521 SYH052—2021。

### 2.2 小配合试验

#### 2.2.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表2所示。

从表2可以看出:与防老剂4020胶料相比,防

表2 胶料的硫化特性

| 项 目                       | 防老剂H37 | 防老剂4020 |
|---------------------------|--------|---------|
| 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]      | 57     | 61      |
| 门尼焦烧时间 $t_5$ (127 °C)/min | 17.7   | 15.2    |
| 硫化仪数据(151 °C)             |        |         |
| $F_L$ /(dN·m)             | 0.97   | 0.82    |
| $F_{max}$ /(dN·m)         | 8.15   | 8.08    |
| $F_{max}-F_L$ /(dN·m)     | 7.18   | 7.26    |
| $t_{s2}$ /min             | 7.30   | 5.27    |
| $t_{10}$ /min             | 6.37   | 5.97    |
| $t_{90}$ /min             | 15.07  | 15.20   |
| $t_{90}-t_{10}$ /min      | 8.70   | 9.23    |
| $t_{100}$ /min            | 21.37  | 24.92   |

老剂H37胶料的门尼焦烧时间延长,其加工安全性提高,这是因为防老剂H37的相对分子质量大于防老剂4020,故熔点高,胺基对胶料的硫化活性作用滞后;而防老剂H37胶料的 $t_{90}-t_{10}$ 比防老剂4020胶料缩短,故硫化速度加快,这是因为防老剂H37的平均胺基含量大于防老剂4020,因此在硫化后期防老剂H37胶料的硫化活性较大。

### 2.2.2 物理性能

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            | 防老剂H37 | 防老剂4020 |
|----------------|--------|---------|
| 100%定伸应力/MPa   | 2.98   | 3.09    |
| 200%定伸应力/MPa   | 7.53   | 7.95    |
| 拉伸强度/MPa       | 22.13  | 21.93   |
| 拉伸伸长率/%        | 427    | 416     |
| 100 °C×48 h老化后 |        |         |
| 100%定伸应力/MPa   | 5.87   | 5.47    |
| 200%定伸应力/MPa   | 13.51  | 13.06   |
| 拉伸强度/MPa       | 15.47  | 15.40   |
| 拉伸伸长率/%        | 242    | 232     |

注:硫化条件为151 °C×30 min。

从表3可以看出,与防老剂4020硫化胶相比,防老剂H37硫化胶的物理性能相当。

### 2.2.3 耐臭氧老化性能

#### 2.2.3.1 动态臭氧老化试验

动态臭氧老化试验条件为:臭氧体积分数 $50\times 10^{-8}$ ,试验温度 40 °C,拉伸率 10%,调节 48 h,放置 168 h,动态臭氧老化试验后的胶片如图1所示。

从图1可以看出:防老剂H37胶片在动态臭氧环境下的耐变色性能优于防老剂4020胶片,但抗龟裂性能差;臭氧老化72 h后防老剂H37和4020的胶片都

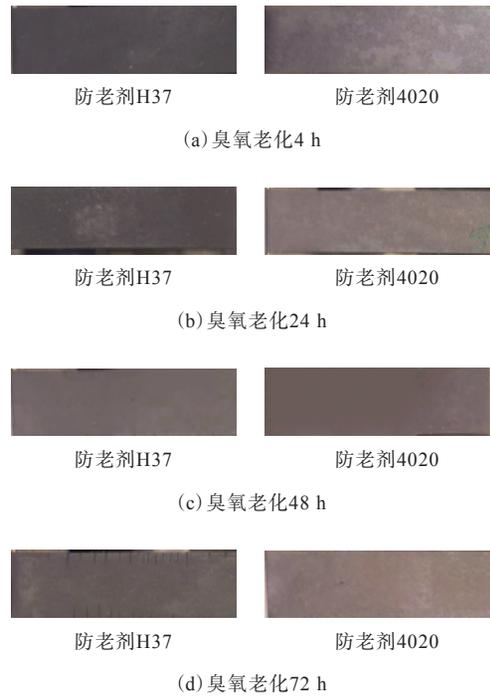


图1 动态臭氧老化试验后的胶片

出现了龟裂,但防老剂H37胶片的龟裂更加严重。

#### 2.2.3.2 静态臭氧老化试验

静态臭氧老化试验条件为:臭氧体积分数 $50\times 10^{-8}$ ,试验温度 40 °C,拉伸率 20%,调节 48 h,放置 168 h,静态臭氧老化试验后的胶片如图2所示。

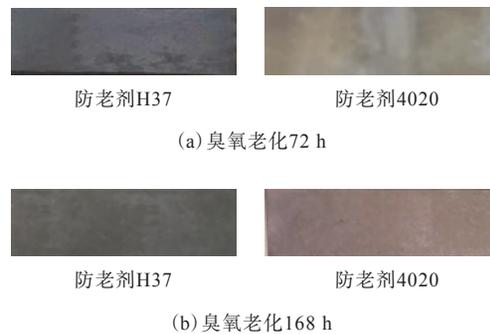


图2 静态臭氧老化试验后的胶片

从图2可以看出:防老剂H37胶片在静态臭氧环境下的耐变色性能优于防老剂4020胶片,抗龟裂性能相当;在静态臭氧环境下,防老剂H37和防老剂4020的胶片都未出现龟裂。

### 2.3 大配合试验

大配合试验结果如表4所示。

从表4可以看出,大配合试验结果与小配合试验结果一致。

表4 大配合试验结果

| 项 目                        | 试验配方  | 生产配方  |
|----------------------------|-------|-------|
| 门尼粘度[ML(1+4)100℃]          | 57    | 59    |
| 门尼焦烧时间 $t_5$ (127℃)/min    | 16.25 | 15.14 |
| 硫化仪数据(151℃)                |       |       |
| $F_L$ /(dN·m)              | 0.85  | 0.77  |
| $F_{max}$ /(dN·m)          | 8.53  | 8.10  |
| $t_{10}$ /min              | 5.95  | 5.33  |
| $t_{90}$ /min              | 14.67 | 15.13 |
| 硫化胶性能(151℃×30min)          |       |       |
| 邵尔A型硬度/度                   | 66    | 65    |
| 100%定伸应力/MPa               | 3.02  | 3.11  |
| 200%定伸应力/MPa               | 7.34  | 8.05  |
| 拉伸强度/MPa                   | 22.55 | 22.03 |
| 拉伸伸长率/%                    | 457   | 430   |
| 拉伸永久变形/%                   | 13    | 14    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 65    | 63    |
| 屈挠龟裂等级(50万次)               | 1,1,1 | 1,1,1 |
| 回弹值/%                      | 45    | 44    |
| 100℃×48h老化后                |       |       |
| 邵尔A型硬度/度                   | 67    | 67    |
| 100%定伸应力/MPa               | 5.92  | 5.55  |
| 200%定伸应力/MPa               | 13.63 | 13.17 |
| 拉伸强度/MPa                   | 18.94 | 18.06 |
| 拉伸伸长率/%                    | 230   | 218   |
| 拉伸永久变形/%                   | 15    | 16    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 60    | 57    |
| 屈挠龟裂等级(50万次)               | 1,1,1 | 1,1,1 |

## 2.4 成品试验

将采用生产配方和试验配方胶料制备的成品轮胎放置在室外进行自然条件下的老化试验,生

产轮胎的胎侧虽然没有出现裂口,但出现了比较明显的暗红色,而试验轮胎的胎侧没有出现裂口和变色现象。

## 3 结论

(1)与防老剂4020胶料相比,防老剂H37胶料的门尼焦烧时间延长,加工安全性提高,硫化速度加快,物理性能相当。

(2)在动态臭氧环境下,防老剂H37的耐变色性能优于防老剂4020,但抗龟裂性能差;在静态臭氧环境下,防老剂H37的耐变色性能优于防老剂4020,两种防老剂的抗龟裂性能相当。

(3)当防老剂H37与防老剂4020的用量比为2:1时,可避免防老剂4020变色严重和防老剂H37抗龟裂性能差的问题。

## 参考文献:

- [1] 魏延贤,胡群绪.运用新型防老剂对轮胎胎侧胶变色问题的研究[J].宁夏石油化工,1999(4):13-15.
- [2] 李威,徐艺,王大鹏,等.防老剂6PPD对胎侧胶变色的影响研究[J].轮胎工业,2020,40(8):507-510.
- [3] 王才朋,马德龙,杨振林,等.防护体系对轮胎胎侧胶耐老化性能的影响[J].橡胶科技,2019,17(2):92-95.
- [4] 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):249-256.

收稿日期:2022-09-11

# Preparation of New Antioxidant H37 and Its Application in Sidewall Compound of Steel-belted Radial Tire

LI Jianbo, WANG Wenbo, DU Mengcheng, MA Delong, ZHAO Zhenwei, ZHANG Hao, LI Yunfeng

(National Engineering Technology Research Center for Rubber Chemical, Yanggu 252300, China)

**Abstract:** The preparation of new antioxidant H37 and its application in the sidewall compound of steel-belted radial tire were studied. The results showed that compared with the compound with antioxidant 4020, the Mooney scorch time of the compound with antioxidant H37 was extended, the curing speed was faster and the physical properties were similar. Under the dynamic ozone environment, the anti tarnish property of antioxidant H37 was better than that of antioxidant 4020, but the anti cracking property was poor. Under static ozone environment, the anti tarnish property of antioxidant H37 was better than that of antioxidant 4020, and the anti cracking property of the two antioxidants were equivalent. When the dosage ratio of antioxidant H37/4020 was 2/1, the problem of severe discoloration caused by antioxidant 4020 and poor anti cracking property with antioxidant H37 could be avoided.

**Key words:** antioxidant; steel-belted radial tire; sidewall compound; ozone aging resistance