

载重轮胎中防老剂的挥发水沥和迁移损耗

A. George John *et al.* 著 黄小安编译 涂学忠校

在印度,载重轮胎的使用条件极为恶劣,尤其在北部平原地区,夏季气温很高,而超载25%—50%在印度国内已是司空见惯的事,北部平原地区的超载现象甚至达到100%。一般载重轮胎平均每天运行14—16h,中间停驶3—4次,每运行3—4h后停驶45min左右。恶劣的路面状况(尤其是在梅雨季节)和严重的超载现实要求使用高层级的斜交轮胎。高温、超载、持续运行加上斜交轮胎的胎体较厚,使得整个轮胎温升很高,在夏季胎肩温度可高达115℃。停驶长达7—8h后轮胎表面温度才能降低到周围环境温度,但是再运行不到2h轮胎几乎又达到如下平衡温度:胎面区70℃左右,胎侧区55—60℃(胎面明显磨损前)。运行过程中的短暂停驶期内轮胎表面温度不会明显下降,因为轮胎内部的积热不断向外部扩散,而且轮胎表面散热性又差。

印度载重轮胎在平原地区的平均里程寿命约为6万km,载重汽车速度约为40km·h⁻¹,因此,载重轮胎的使用寿命约为1500h,按使用寿命中80%左右的时间内轮胎处于稳定的温度状况来计算,有1200h轮胎是在胎面区表面温度约为70℃的情况下运行的。

印度梅雨季节主要在夏季,雨水温度相当高。西海岸一带和阿萨密地区夏季降雨量可达2000mm以上,在这种情况下,一年中轮胎受高温雨水侵蚀的时间约达100天之久。

轮胎配方设计人员必须考虑到所有这些极其恶劣的条件,设计出各种极端条件下都能很好地行驶的轮胎。

在胶料中加入足量的防老剂对于充分保

护轮胎各橡胶部件至关重要,此外,必须确保这种防护体系不仅能保护橡胶,还能在轮胎运行中无自然损耗。防老剂出现自然损耗的原因有以下几种:

(1)挥发造成的损耗。防老剂为有机类化合物,当然具有一定的蒸汽压。Spacht^[1]已发表了防老剂IPPD,88PD,DPPD和PBN的蒸汽压数据。行驶中的载重轮胎表面温度高,防老剂就有挥发损耗的可能,特别是行驶中还有风以40km·h⁻¹的速度从轮胎上吹过。这些损耗在轮胎1200h的高温使用过程中是十分可观的。

有关聚合物尤其是塑料中稳定剂损耗的问题的文献相当多。Luston^[2]详细地研究了这类稳定剂的挥发性,Kuzminskii和他的同事们^[3]考察了混炼胶中PBN的损耗情况,而Spacht和他的同事们^[4]考察了两种酚类防老剂的挥发性对NR硫化胶老化性能的影响。

(2)雨水侵蚀造成的损耗。梅雨季节,生热的轮胎在泥泞的道路上行驶,两侧势必受到雨水的冲刷。15年前人们便知道,水能从硫化胶中溶出一定量的PPD防老剂。Monsanto^[5]指出,当硫化胶在雨水中放置9天后硫化胶表层的IPPD浓度下降到低水平,而6PPD的耐雨水性较好。G. R. Browning和他的同事们^[6]发现硫化胶中抗臭氧剂活性的下降与水的pH值有关,抗臭氧剂的水溶性依赖于水的pH值,pH值越低则水溶性越高。但是,关于其损耗程度以及载重轮胎中其它胺类防老剂的损耗情况未见报道。

(3)迁移造成的损耗。严格地说,轮胎中防老剂的迁移并不能算是一种损耗。载重轮胎含有多种胶料,每种胶料采用的防老体系

都是根据使用该胶料的部件的特定作用而设计的。胎面胶和胎侧胶配方采用具有抗屈挠和抗臭氧作用的防老剂,而胎体胶配方则要求耐热。某种防老剂由于扩散作用从一个部件向另一个部件迁移,比如抗臭氧剂从胎侧向胎体迁移可导致胎侧胶表面抗臭氧剂有效浓度的下降,使胎侧表面受到臭氧的侵蚀。

用于评价防老剂性能的一般性短期实验室试验只能给出实验室评价条件下防护体系的功效,轮胎配方人员只得根据以往经验作出判断或者用试验轮胎进行大规模的试验场试验。然而,试验场试验不仅费时,而且成本很高。

本文旨在评价防老剂因挥发、水沥和迁移造成的损耗程度,找出评价防老剂长期防护效果的试验条件,以便在不可能获得全面信息的情况下得到一些基本的评价数据,这样可以减少试验场试验的次数。为了进一步弄清防老剂的性能,同时采用了评价一些防老剂的方法。以下胺类防老剂在印度市场上有售,本文即针对这些防老剂进行评价。它们是: IPPD, 6PPD, 77PD, ETDQ, ADPA-LV, ADPA-HV, ADPA 树脂和 PBN,见表 1。鉴于载重轮胎中不采用酚类防老剂,本文对这

类防老剂不予以评价。

载重轮胎中大部分防老剂用在胎面胶中,因此在以下研究中采用以 NR 为基础的胎面胶配方,防老剂用量为 2.5 份。这一用量大大超过了 DTPD 和 PBN 的溶解极限。各胶料在硫化后的 48h 内进行老化试验。

1 试验

1.1 胶料配方

所采用的胶料配方见表 2,配合剂为工业级。先混炼一个不含防老剂的母炼胶供各组试验使用,各配方胶料由母炼胶加防老剂制成。

表 2 胶料配方 重量份

原材料	用量
烟片胶	100
活性 PCTP	0.25
炭黑 N330	45
芳烃矿物油	6
氧化锌 WS	4
硬脂酸	3
防老剂(如所示出)	2.5
微晶蜡 OSW111	0.6
MBS*	0.5
硫黄	2.3

注: * 即促进剂 NOBS——编译者。

1.2 防老剂的提取和评价方法

本文采用甲苯和甲苯/甲醇溶液作提取溶剂。但是,为了寻找适合本文研究的各种防老剂的提取方法,先用下列 3 种方法进行提取试验:

- (a)采用纯溶剂;
- (b)每次提取时在溶剂中加入 2mL 二乙胺;
- (c)每次提取时在溶剂中加入 0.4mL30%的浓盐酸(A. R 级),酸提取试验

表 1 本文采用的缩写词

缩写词	全 称
IPPD	N-异丙基-N'-苯基对苯二胺
6PPD	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺
77PD	N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺
DTPD	二苯基-二甲苯基对苯二胺与甲苯基-苯基对苯二胺的混合物
ETDQ	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉
EMQ	2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物
ADPA-HV	丙酮与二苯胺缩合的高粘度液体
ADPA-LV	丙酮与二苯胺缩合的低粘度液体
ADPA 树脂	丙酮与二苯胺缩聚的树脂
PBN	苯基-β-萘胺

* 原文表 3 内容现改用文字形式叙述——编译者。

具体步骤如下(原文表 3——编者注):

- ①用双辊手工磨,将 3g 硫化胶磨成粉。
 - ②加入 50mL 甲苯和 0.4mL 浓盐酸(30%),浸泡过夜后倾出浸取液(得提取液 1)。
 - ③残余物用 50mL 混合溶剂(甲苯/甲醇 = 32/92)和 0.4mL 浓盐酸(30%)在水浴上回流两次,每次 2.5h(得提取液 2 和 3)。
 - ④残余物用 10mL 上述混合溶剂洗两次,得洗涤后溶液,残余物弃去。
 - ⑤合并提取液 1,2,3 和洗涤后溶液,加入 10mL 0.2M 的 Na-EDTA 水溶液和少量 KOH 酒精溶液,使混合溶液呈碱性。
 - ⑥在水浴上将上述溶液中的溶剂蒸干,最后剩余的痕量溶剂用氮气保护,隔绝氧气进行蒸馏,得干物质。
 - ⑦上述干物质加 2 滴 20% 的 BaCl₂ 水溶液和 2 滴 4N 的氨水以及 10mL 甲醇,整个溶液放入冰箱冷却至 10℃。
 - ⑧倾出清液,残余物用 25mL 甲醇洗涤 3 次,合并入清液中,得总体积为 100mL 的溶液 A。
 - ⑨取 5mL 溶液 A,用光谱纯甲醇稀释到 100mL,得溶液 B。
 - ⑩取 12mL 溶液 B(当吸光度超出 0.2—1.0 的范围时所取溶液 B 的量可酌情改变),加入 4mL 新配制的浓度为 0.1% 的 Nitrozol CF(4-硝基苯氟硼酸重氮盐)溶液和 1mL 1N 的 HCl,总体积变成 25mL。将烧瓶置于碎冰中用冰箱存放 2h。
 - ⑪将烧瓶温度升高到正好高于环境空气的露点,在各种防老剂的特征波长(如表 4 所示)下测定此溶液的吸光度。通过与事先测定的该防老剂标准吸收曲线相比,测得防老剂的含量。
- 用 Nitrozol CF 作偶合剂进行分光光度分析,各种防老剂吸光度的特征波长见表 4。
- 硫化胶总含氮量的测定:采用 ASTM D 3533—76 中规定的方法进行。

表 4 各种防老剂的红外吸收特征波长

防老剂	吸收峰波长, nm	防老剂	吸收峰波长, nm
IPPD	376	ADPA-HV	480
6PPD	585	ADPA-LV	480
DTPD	385	PBN	520
TMQ	505		

硫化胶中结合氮含量的测定:按上述方法测定用酸性溶剂提取后的硫化胶。

热重分析(TG):采用日本岛津制作所生产的热分析系统 30 系列,配置温度程序器和 X-Y 记录仪。加热速度为 5℃·min⁻¹,试验在流速为 30mL·min⁻¹的氮气气流中进行,样品重 1020mg,在 40—200℃之间记录热分析图。

陪替式培养皿蒸发试验:用直径为 8cm 的陪替式培养皿分别称取每种防老剂各 10g,然后将这些培养皿敞开置于自然气流的吉尔老化箱中在 100℃下加热蒸发。为了防止交叉污染,培养皿之间用高 15cm 的纸板相互隔开。蒸发失重作为时间的函数测定。

70 与 100℃加速老化试验:将用于测定拉伸强度的哑铃形试样置于华莱士多室老化箱中,于 70℃下分别老化 1,2,4 和 7 周,100℃下分别老化 1,2 和 4 天。调节空气气流速度每小时改变 7 次。

70℃胶块老化试验:试样尺寸为 100mm×100mm×28mm,140℃下模型硫化 65min。除一个 100mm×100mm 的面之外,胶块的其余 5 个面均用铝箔以 CR 粘合剂贴牢,保证橡胶与铝箔之间没有残留空气。胶块不能放在普通多室老化箱中老化,所采用的吉尔老化箱须进行改进,通风由自然气流改为强制循环气流。用低碳钢板制成一个上下敞口的多室置样器,每个小室尺寸相同,置样器上开口可用一个由金属片制成的活动盖板盖住,盖板上钻有小孔,每孔对应一个小室。为防止空气通过小室边缘与盖板之间的缝隙进行小室间的相互扩散,小室边缘用 CR 作填缝处理。置样器放在吉尔老化箱中,鼓进老化

箱的空气流过置样器,这样一来,保证了所有小室中气流分布一致,温度也均保持在相同的设定范围。为验证各个小室中的老化条件是否一致,特进行如下试验:用同种胶料制备一批测定拉伸强度的试样,每个小室中放置5个试样,在70℃下老化7天,结果发现,所有小室中的硫化胶老化后的拉伸强度保持率均在试验允许误差范围内。

将胶块置于上述老化箱中进行老化,每个小室中放置一个胶块,用金属丝支架支撑,胶块暴露的一面保持垂直,以便热空气从该面流过。

胶块分别老化4和7周后从老化箱中取出,放置冷却过夜后,各取一个胶块用溶剂提取并用薄层色谱法测定提取液,以考察是否发生防老剂交叉污染。结果未发现这一现象。

接着,将老化后的胶块沿平行于暴露面的方向切为6片,含暴露面的一片厚3mm,其余各片厚均为5mm,用这些试样来评价防老剂含量、总含氮量及结合氮含量。

防老剂的雨水侵蚀试验:将尺寸为150mm×150mm×2mm的测定拉伸强度的试样置于一块厚木板上,木板与试样之间用铝箔隔开。为了防止水从试样的上表面及侧面流到试样的背面侵蚀试样,铝箔须从试样边缘折叠起来以包住试样四周,包裹幅度为6mm。经过这样处理后,试样排列在厚木板上,分别朝西南方向安放于Kottayam和Thane两处的建筑物顶上,时间为1980年6月6日至10月6日。两地这一时期的降雨量均为2200mm左右。4个月之后,取下试样测定其防老剂含量和总含氮量。

防老剂的水浸试验:将哑铃形试样悬挂于一个塑料容器中,含不同防老剂的试样彼此分开,容器中充有流水以浸没试样(试样与水的体积比为1:30)。调节水流速度使容器中的水每小时更换一次。试验时间为4周,水温恒定在25—30℃,水的pH值为6.5—7.4周后测定该试样中防老剂的含量及总含氮

量。

防老剂的迁移试验:采用与上面说明过的老化试样尺寸相同的胶块(100mm×100mm×28mm),该胶块由两层胶组成,其中一层不含防老剂,厚14mm,另一层含有防老剂,厚15mm,140℃下将两层胶模压后硫化成胶块,两层胶之间略撒点滑石粉,以便下一步易于分开。硫化后用铝箔以CR粘合剂把整个胶块包贴起来,再放入老化箱中在100℃下老化1,2和3周。未老化与老化后冷却24h的胶块均被分成两半,每一半都被切成4,5和5mm厚共3片,靠界面的一片为4mm,然后测定其中防老剂含量、总含氮量。

2 结果与讨论

2.1 防老剂的提取方法和评价方法

本文前面已经提到,Chakravarty和他的同事们发现,IPPD能与氧化锌及硫化过程中产生的锌的化合物形成络合物,而IPPD可用溶剂加二乙胺进行提取。含其它防老剂的硫化胶也可试用这一方法。用碱性甲苯加甲苯/甲醇溶剂提取IPPD,6PPD,DTPD,PBN效果令人满意,但对TMQ,ADPA类效果不佳。

Tsurugi和Murakami^[7]曾尝试用很稀的盐酸从已经用溶剂提取过的硫化胶残余物中提取防老剂,发现有些防老剂可被提取出来。因此,本文试用0.4mL 30%的浓盐酸代替2mL二乙胺加入到甲苯和甲苯/甲醇溶液提取。浓盐酸量选用0.4mL是为了使提取液中酸含量和硫化胶中氧化锌及其化合物的量相比有所过量。溶解的锌须以EDTA络盐的形式沉淀分离,而Zn-EDTA络盐的沉淀要求溶液pH值偏碱性,因此加入10mL 0.2M的Na-EDTA水溶液后,如有必要再滴加几滴KOH的酒精溶液。

人们发现,以Nitrozol CF作偶合剂的色谱法适合测定以下防老剂:IPPD,6PPD,DTPD,TMQ,ADPA-HV,ADPA-LV和PBN,

但对所有防老剂而言,显色稳定性并不相同。将烧瓶置于碎冰环境时,各防老剂的显色稳定时间如表 5 所示。

表 5 碎冰环境中显色稳定时间

防老剂	0℃时加入 Nitrozol CF	0℃时加入 Nitrozol CF
	后达到充分显色所需时间,min	后显色稳定的最长时间,min
IPPD,6PPD	95	210
DTPD	120	280
TMQ	80	135
ADPA-HV, ADPA-LV	70	135
PBN	10	135

Hilton^[8]给出了一种使除 PBN 以外所有防老剂在室温下充分显色时间均为 90min 的方法。对于 PBN,他建议采用立即测定吸光度的方法。但是,对以上所有防老剂,均须在碎冰环境下于暗处停放 90min,测定 PBN, TMQ,ADPA-HV 和 ADPA-LV 的吸光度应在从碎冰中取出后 30min 内进行。

Hilton 同时指出^[8],这种测定方法不能用于防老剂 77PD 和 ETDQ,这两种防老剂在紫外、可见光和近红外区(200—960nm)均无吸收峰。而 ADPA 树脂不溶于色谱法所采用的甲醇溶剂,它可溶于丙酮,但由于丙酮本身有特征吸收峰,因此不能用作本方法的溶剂。对 77PD,也曾尝试过用 Lorenz 和 Parks^[9]建立的方法,即用 0.1N 高氯酸在非水介质中进行防老剂的电位滴定分析。这一方法对纯防老剂很有效。采用这一方法时先将甲醇溶液蒸干,用冰醋酸溶解防老剂残余物。测定结果不太稳定,这可能是甲醇溶液与 EDTA 的干扰所致。EDTA 对色谱分析无干扰作用。

我们试用气相色谱法(GC)来进行评价。在与 FID 和 IFPD 联用的 Hewelett Packard 57308 型气相色谱仪上,采用 OV₁ 柱,10 种防老剂中只有 3 种(IPPD,6PPD,PBN)能在

等温情况下或 200—325℃温度范围内进行满意评价。DTPD, TMQ 以及 ADPA 类等防老剂峰很宽,因为多个峰发生了叠加。

Baker^[10]介绍了采用高压液相色谱、定量 TLC(TLC 与 GC 联用)和质谱来进行防老剂评价的方法,由于缺乏合适的仪器设备,这些方法都未能真正启用。

因此,本文仍以总含氮量来评价防老剂和防老剂残余物的含量。

表 6 给出了用前述 3 种提取方法(即中性、碱性和酸性溶剂法)从 NR 硫化胶(配方见表 2)中提取出来的防老剂量。中性溶剂提取量可用来衡量胶料中未结合的游离防老剂的量,因此,也进行了试验并将结果列于表中。结合防老剂受化学键的影响不易挥发,也不易迁移,至少不如游离防老剂挥发和迁移的速度快。

表 6 NR 胎面胶中各种防老剂的提取量(配方见表 2,其中防老剂用量为 2.5 份)

防老剂种类	提 取 方 法		
	中性甲苯+甲 苯/甲醇溶液	碱性甲苯+甲 苯/甲醇溶液	酸性甲苯+甲 苯/甲醇溶液
IPPD	1.8	2.35	2.31
6PPD	1.84	2.2	2.45
DTPD	2.0	2.33	2.40
PBN	1.85	2.25	2.33
ADPA-HV	1.96	1.82	2.26
ADPA-LV	1.85	1.68	2.22
TMQ	1.01	1.69	2.32

从表 6 可以看出,对于苯基对苯二胺类防老剂(PPD 类)、液体 ADPA 和 PBN 来说,锌络合物中的结合防老剂量只有 0.5—0.7 份,而对 TMQ 而言可高达 1.5 份。据此可以说明防老剂作用的某些特征。臭氧侵蚀发生在轮胎表面,防老剂抗臭氧老化性能取决于其向表面迁移的能力。IPPD 和 6PPD 都是良好的抗臭氧剂,但当其用量为 0.5—0.7 份时却不起任何抗臭氧作用,原因应该是这些防

老剂均已被结合,不能向表面迁移。TMQ 具有抗臭氧性能,尤其是在 SBR 硫化胶中是良好的抗臭氧剂,但其用量必须高达 4—5 份,原因是该防老剂结合量高,分子量大,导致扩散速度慢。

2.2 防老剂的挥发损耗

挥发性可从蒸汽压大小来了解。由差热分析图可在一定程度上比较相同条件下各种防老剂的挥发性。图 1 是本文所研究的防老剂中某些品种的差热分析图,该图显示,液态防老剂比相应的固态防老剂蒸汽压高。

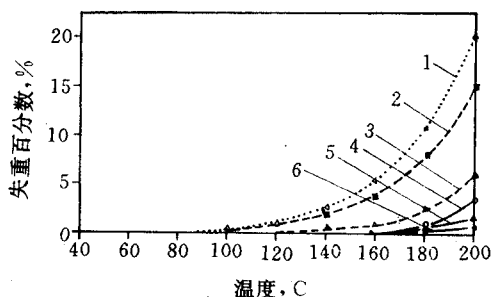


图 1 防老剂的差热分析图

1—ADPA-LV; 2—ADPA-HV; 3—77PD;
4—6PPD; 5—PBN; 6—TMQ

从防老剂在一定表面积的培养皿、铝皿或滤纸上的挥发试验可以得出某些结论。图 2 是培养皿挥发试验数据,试验在 100°C 下进行 500h,因为要得出有用的比较结果时间必须较长。尽管采用了分隔措施,还是不能完全保证防老剂之间没有相互干扰,也不能完全排除防老剂被氧化的可能

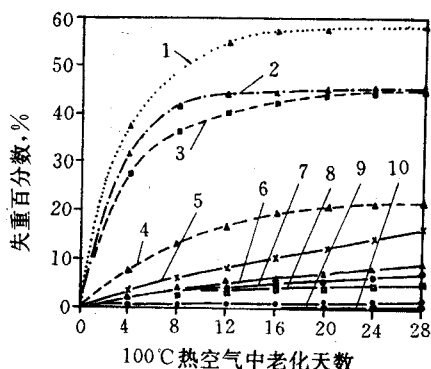


图 2 培养皿中防老剂的挥发性

1—ADPA-LV; 2—ETDQ; 3—ADPA-HV; 4—77PD;
5—IPPD; 6—PBN; 7—6PPD; 8—DTPD;
9—TMQ; 10—ADPA 树脂

性,因此本试验结果只是定性的。

从图 2 可以看出,ADPA-LV, ADPA-HV, ETDQ, 77PD 等液态防老剂的挥发损耗比相应的固态防老剂 ADPA 树脂、6PPD 和 DTPD 大得多。

但是,从这些结果不能推论出轮胎使用过程中防老剂的损耗情况。正如 Kuzminski^[3]指出的那样,挥发损耗取决于胶种(不论是生胶还是硫化胶),因为胶种不同,防老剂在橡胶中的溶解性和扩散速度也就不同,其次还取决于填充体系和胶料周围空气的流速。由于有必要采用特定的硫化胶来确定防老剂的挥发损耗,因此一般老化试验应该反映出防老剂的这种损耗。

(未完,待续)

征订通知

“第九届全国轮胎技术研讨会论文集”尚有部分余书,有订阅者请向《橡胶工业》、《轮胎工业》编辑部索取订单。每本订价 200 元,存书不多,欲订从速。联系人:张川。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部 1996, 8