

用防老剂及并用防老剂提高轮胎胶料的耐屈挠疲劳和动态臭氧龟裂性能

Hong S W, Lin C Y

摘要:为了延长轮胎使用寿命,轮胎公司一直在试图研究改进轮胎各部件的屈挠疲劳性能和轮胎外部件如胎侧、胎面及三角胶在动态臭氧条件下的耐龟裂性能。

本文研究了用各种防老剂及其并用改进轮胎内部件的屈挠疲劳性能,还评价了通过防老剂并用改进外部件的动态臭氧龟裂性能,并进而推荐了适宜的防老剂及防老剂并用。此外,本文还根据实验室的试验结果,讨论了防老剂如何防止氧化破坏及臭氧如何与防老剂发生反应的假设机理。文中也提到了轮胎各部件胶料中使用到的各种防老剂。

中图分类号:TQ330.38⁺2;U463.341⁺.6 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2002)03-0163-07

轮胎制造商一直在不断地努力生产出有别于其竞争对手的性能更好的轮胎,目的是要延长轮胎的寿命或者减小轮胎质量,以便不但能降低轮胎的成本,而且还能降低滚动阻力。为了达到这些目标,需要有性能更好的防老剂。

制造轿车子午线轮胎要用几种不同的部件。所有的轮胎部件都拥有与轮胎使用性能息息相关的一些关键性能。内部部件,如胎体、三角胶、带束层隔离胶、缓冲胶、胎面基部胶和钢丝圈胶料均需要用防老剂加以防护;轮胎外部件,如胎侧、轮辋轮缘/胎圈包布、胎趾护胶和胎面冠部胶通常暴露于氧气、阳光及臭氧之下,要用防臭氧剂/防老剂及蜡来防护。特别是要用化学防臭氧剂来保护所有的轮胎外部胶料免遭臭氧侵袭,因为这些部件所用传统橡胶如NR, SBR和BR均含有不饱和主链。橡胶助剂制造商不断努力开发性能更好的防老剂,使之不但具有更好的保护能力,而且在成本方面比现有产品更具优势。然而,要开发出成本/性能比较低的防老剂是很困难的。此外,轮胎配方人员还在不断努力通过使用各种防老剂及弹性体开发具有更好抗疲劳性能和抗动态臭氧龟裂性能的胶料,从而提高轮胎的性能。

本文评价了胎侧(NR/BR)、胎体(NR/SBR/BR)、三角胶(NR)和带束层隔离胶(NR)中的各种防老剂及其并用物在改善抗动态臭氧龟裂性能

和屈挠疲劳性能以延长轮胎寿命方面的功效。此外,还通过试验性能数据解释了所假设的作用机理。

1 假设机理

1.1 抗臭氧剂

据文献报道,PPD型抗臭氧剂对胶料的保护作用来自于“清除剂-保护膜”机理。众所周知,抗臭氧剂与臭氧的反应速度远远快于与胶料表面上橡胶主链中碳碳双键的反应速度。因此在表面胶料抗臭氧剂完全耗尽之前橡胶都会受到保护而不会遭到臭氧侵袭。随着表面胶料中抗臭氧剂与臭氧发生反应而不断地消耗,橡胶内部的抗臭氧剂向表面扩散补充了表面浓度,因而提供了连续的抗臭氧保护。在胶料表面形成的抗臭氧剂/臭氧反应物薄膜也能起到防护作用。

静态下,使用PPD型抗臭氧剂保护胶料免遭臭氧侵袭是什么机理在起作用呢?据报道,静态下测得的6PPD和TAPDT在NR胶料中的扩散系数为 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级。照此速度,这些PPD型抗臭氧剂从内部向表面的扩散可能太慢,难以成为对防止臭氧侵袭起重要作用的机理。此外,因为表面PPD的浓度有限,静态下可能只有限地形成薄膜。因此,在胶料表面可能无法形成足够的薄膜以提供有意义的保护。如果这些推论

是正确的,那么静态下的抗臭氧能力将主要取决于抗臭氧剂的清除作用,也就是抗臭氧剂的反应活性及其在胶料表面的初始浓度。本文试验数据表明,静态下抗臭氧剂主要是通过清除机理来防止臭氧侵袭的。

PPD分子中烷基芳基取代的NH基团与臭氧的反应活性比二芳基取代的NH基团高,因为烷基芳基取代的NH基团中氮原子上的电荷密度较高,这与文献报道中所述的烷基芳基PPD(即6PPD)产生氮羰基,而二芳基PPD(即DOPPD)产生双氮羰基的观点非常一致。很明显,氮羰基团上的N-芳基基团的稳定作用延缓了氮羰基与臭氧的进一步反应(见图1)。

TAPDT类似于烷基芳基PPD。TAPPD($M_w = 694$)与臭氧的化学反应机理类似于6PPD($M_w = 268$)。TAPDT的反应机理如图2所示。然而,每一个TAPDT分子都含有3个活泼的烷基芳基PPD部分。因此相同条件下TAPDT可比6PPD清除更多的臭氧分子。

总之,在抗臭氧剂扩散作用有限的条件下,主要的防护机理是抗臭氧剂的清除作用。我们所得的数据表明TAPDT比6PPD具有更好的静态抗臭氧作用,支持了这种论述。

众所周知,N,N-二取代PPD对胶料也具有良好的抗氧化作用。与芳香仲胺一样,N,N-二取代的PPD被认为是主要的防老剂。这类防老剂主要是通过和烷基过氧化自由基 $RO_2\cdot$ 反应中提取氢原子起链破碎剂的作用。PPD作为自氧

化链破碎剂的机理如图3所示。

1.2 防老剂

芳香仲胺,如聚2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉(TMQ),二苯胺和丙酮的高温反应产物(BLE)以及4,4-双(2,6-二甲基苄基)二苯胺(AO445)为通用型防老剂,然而这3种防老剂对胶料的抗疲劳性能效果不同。本文将探讨它们在抗疲劳和抗老化反应机理上的区别,也试图对这3种胺在不同条件下的作用给予推理性的解释。防老剂TMQ,BLE和AO445的化学结构如图4~6所示。

室温下橡胶的疲劳是指在有限的氧存在下,通过重复的机械应力的剪切作用而引起的降解过程。机械剪切产生了大烷基自由基($R\cdot$),小部分大烷基自由基与氧反应形成烷基过氧化自由基,剩下的仍是高浓度的大烷基自由基。因此,在催化过程中除去大烷基自由基已成为主要的抗疲劳法。

另一方面,在烘箱热老化试验中,大烷基自由基很快转化为烷基过氧化自由基,因此,由烷基过氧化自由基导致的自氧化过程在老化过程中占主导地位,因此除去烷基过氧化自由基已成为防老剂的主要功能。

文献中已经表明,二芳胺()是良好的抗疲劳助剂,二芳胺硝酰自由基()甚至比母体胺()更有效。游离胺()产生硝酰自由基()如图7所示。胺类降解剂的抗疲劳机理如图8所示,该机理认为中间体硝酰自由基的形成起积极

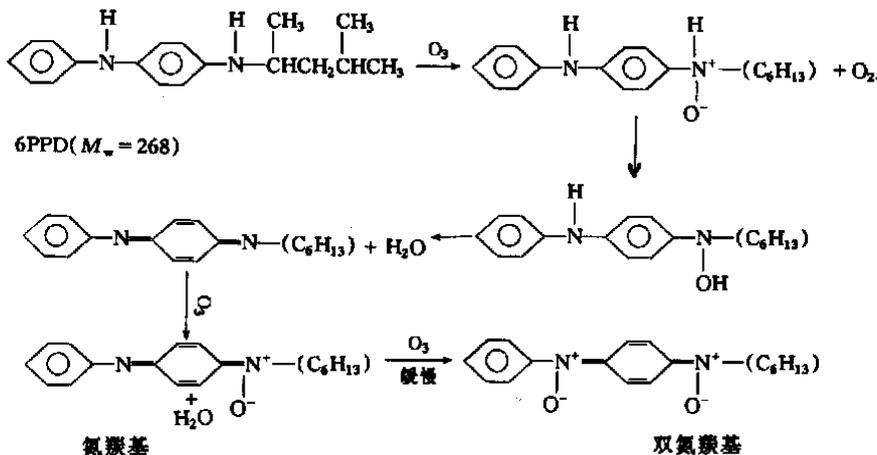


图1 烷基芳基PPD的臭氧化机理简式

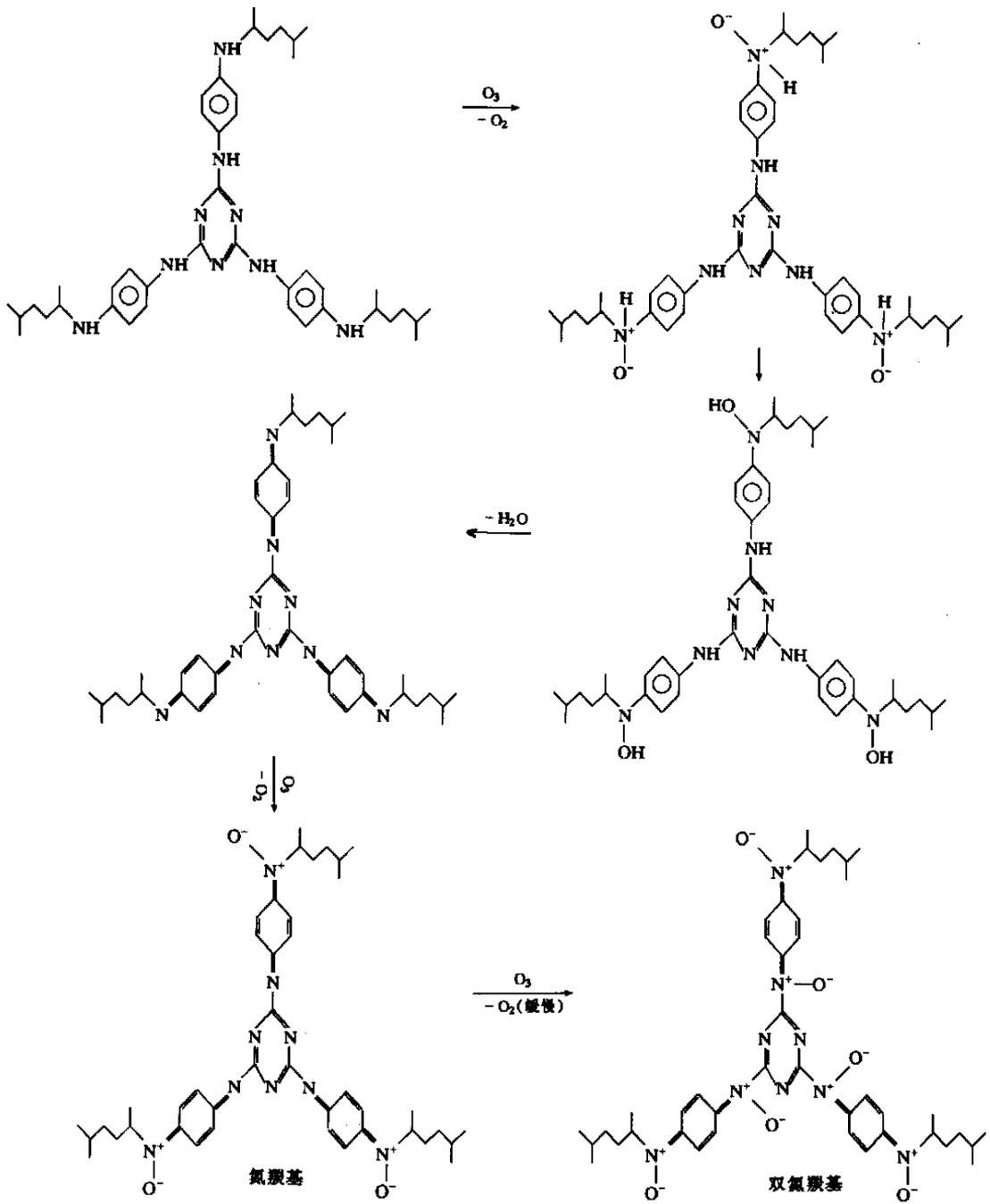


图 2 TAPDT 臭氧化机理简式

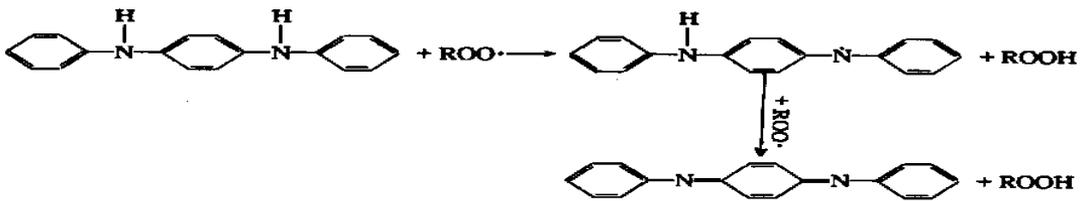


图 3 PPD 作为自氧化链破碎剂的反应机理

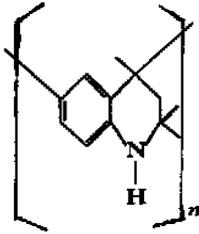
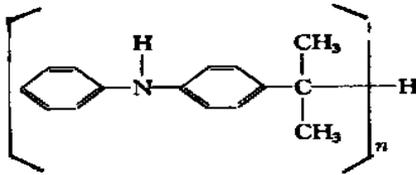
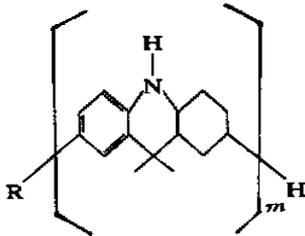


图4 TMQ(聚化2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉)的化学结构式



(A)



R = H, iPr

(B)

图5 BLE(丙酮和二苯胺高温反应产物)主要组分的化学结构式

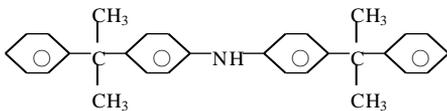


图6 AO445[4,4'-双(2,4,6-三甲基苯基)二苯胺]的化学结构式

作用。疲劳过程(见图8)产生大烷基自由基(反应式1),硝酰自由基除去大烷基自由基如图8中反应式2和3所示。在自氧化链断裂过程中,产生的羟胺()可以被烷基过氧化物再次氧化重新生成硝酰自由基(反应式4)。硫化过程中,硫醇类的硫烷自由基的还原作用使部分硝酰自由基

()可以还原为游离的二芳胺(反应式5,)。由此重新产生的游离二芳胺(见图8,)可形成更多的硝酰自由基()。

硝酰自由基的活性受到不定域、空间位阻和取代的影响。未配对的电子在芳香环中不定域增加了活性点而降低了它的稳定性。环上的对位取代减少了硝酰自由基的副反应,空间位阻能够明显降低硝酰自由基作为抗疲劳剂的活性。因此, TMQ-硝酰自由基()的空间位阻降低了它截取大烷基自由基的反应活性(如反应式3);结果,作为抗疲劳剂, TMQ-硝酰自由基()比位阻小的二芳胺硝酰自由基的效果差。由此硝酰自由基()的游离胺母体是比硝酰自由基()的游离胺母体更有效的抗疲劳剂(见图9)。因此,通常二芳胺,如 BLE 和 AO 445, 是比 TMQ 更有效的抗疲劳剂。该结论与本论文及以前报道的数据相吻合。

与实际的疲劳过程不同,橡胶在烘箱中热老化产生烷基过氧化自由基的速度非常快。烷基过氧化自由基使自氧化降解过程不断扩展。自氧化机理如图10所示。除去烷基过氧化自由基成为防老剂的主要功能(见图11)。

热老化是在高温下进行的。热老化过程中,除上述讨论的反应机理外,通常抗疲劳剂的挥发性起着重要的作用。防老剂 BLE 的相对分子质量 ($M_w = 390, M_n = 230$) 远小于防老剂 TMQ ($M_w = 820, M_n = 560$), 显然,防老剂 BLE 比 TMQ 更易挥发,这从 TGA(热解质量分析法)的研究中得到进一步证实,防老剂 BLE 在 177×60 min 的质量损失为 45.3%, 而防老剂 TMQ 为 7.5%。另一个 TGA 试验表明,防老剂 TMQ 比 DAPD 更易挥发,其次是 AO445。防老剂 DAPD 为 N,N-二苯基-对苯二胺,由尤尼罗伊尔化学公司销售。因此,防老剂挥发性的递降顺序为 BLE > TMQ > DAPD > AO445。防老剂的挥发损失可

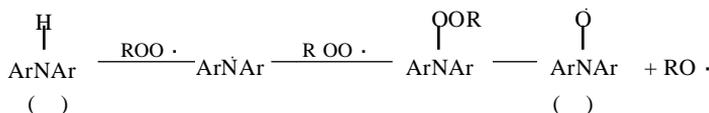


图7 硝酰自由基的形成

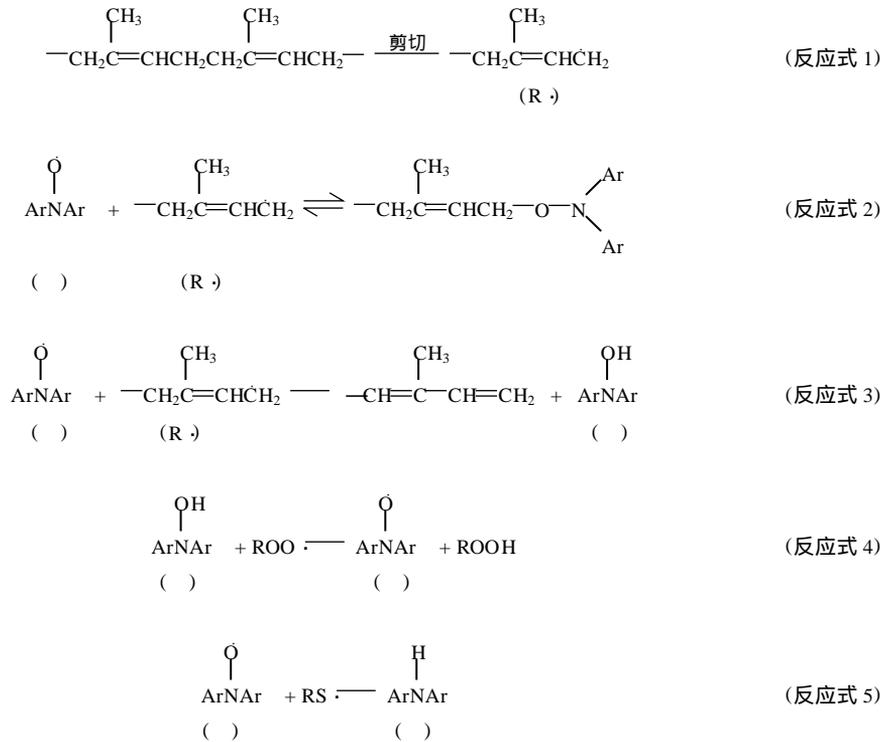


图 8 抗疲劳机理

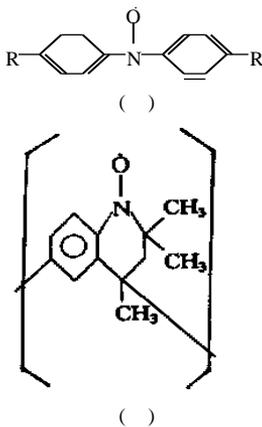


图 9 硝酰自由基母体的抗疲劳性比较

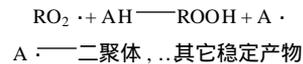


图 11 防老剂作用机理(简化图)

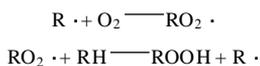
以解释老化后防老剂 BLE 的抗疲劳性仅略好于 TMQ, 尽管未老化时防老剂 BLE 的性能大大优于 TMQ。另外, 至少部分由于挥发性的原因, 热老化时防老剂 BLE 的抗老化性能不比 TMQ 好。

从上述的抗疲劳机理和挥发性可以得出以下结论: 对未老化胶料的抗疲劳防护, 防老剂 AO445 优于 TMQ, 热老化后防老剂 AO445 的性能比 TMQ 好得多。另一方面, 对于未老化胶料, 防老剂 BLE 的耐疲劳性能优于 TMQ, 但在热老化后防老剂 BLE 和 TMQ 耐疲劳性能的差别将缩小。

链引发:



链增长:



链终止:

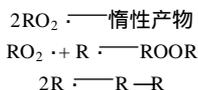


图 10 自氧化机理(简化形式)

2 使用防老剂 TMQ, BLE, AO445 及 TMQ BLE 并用改善 NR/ BR/ SBR 胎体胶屈挠疲劳性能的评价

2.1 胎体胶

轮胎胎体胶料与浸渍纤维(间苯二酚、甲醛和胶乳浸渍过)必须形成牢固的结合。除全钢载重轮胎外, 轮胎胎体通常使用聚酯、人造丝或锦纶纤

维作骨架材料。胎体必须有适宜的强度和耐久性,以便能够隔离帘线并使之保持原位不变。然而胎体胶料必须具有柔软性,在轮胎受屈挠时使帘线角度能够稍微变化,胎体胶又起到帘布层间隔离作用。为了耐受周期性的形变,胎体胶需要具有优异的耐疲劳性能。胎体不暴露于外界,因此不需要抗臭氧保护。然而由于周期性的屈挠,胎体胶必须具有良好的耐屈挠疲劳和热老化性能。

2.2 试验

通常大多数轮胎公司使用防老剂 TMQ 来保护胎体胶。本试验分别对使用防老剂 BLE, AO445 和 BLE/TMQ 并用及单独使用防老剂 TMQ 的 NR/BR/SBR 胎体胶进行了评价(见表 1)。测定了加工性能(见表 2),进行了老化前后的物理性能(见表 3)及屈挠疲劳性能试验(见表 4),以改善屈挠疲劳性能和热老化性能。

2.3 结果与讨论

对 5 种胶料的门尼粘度、门尼焦烧和硫化仪数据进行了测定(见表 2),发现它们之间没有明显区别。为了使试验误差最小化,用 1A 本伯里密炼机混炼不加防老剂和硫化剂的母炼胶。使用相同的母炼胶在 B-本伯里密炼机里加入防老剂和硫化剂。5 种胶料全部使用相同的混炼程序。从表 3 和 4 中可明显看出,防老剂 BLE, BLE/TMQ 并用及 AO445 具有更好的屈挠疲劳性能,而防老剂 TMQ 和 AO445 具有最好的热老化性能。但是 100 × 70 h 老化后,所有胶料的屈挠

表 2 胎体胶加工性能

项 目	配方编号				
	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4
门尼粘度(100)	49	49	48	49	48
门尼焦烧时间					
$t_3(132)/ \text{min}$	11.9	11.6	11.6	11.8	11.4
硫化仪数据(177)					
$M_H/ (\text{N} \cdot \text{m})$	3.45	3.43	3.49	3.48	3.45
$M_L/ (\text{N} \cdot \text{m})$	0.40	0.40	0.41	0.41	0.40
t_{s1}/ min	0.93	0.94	0.95	0.97	0.93
t_{50}/ min	1.71	1.72	1.74	1.74	1.73
t_{90}/ min	2.96	3.00	3.05	3.04	3.03

表 3 胎体胶老化前后的物理性能

项 目	配方特征				
	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4
硫化胶性能(177 ×10 min)					
拉伸强度(室温)/					
MPa	19.5	18.8	19.1	16.7	19.0
扯断伸长率/ %	450	460	470	430	460
300 %定伸应力/					
MPa	10.5	10.2	10.1	10.5	10.3
邵尔 A 型硬度/ 度	57	56	55	54	55
撕裂强度(C 型试样)/ (kN · m ⁻¹)	35	33	34	35	37
70 ×2 w 老化后					
拉伸强度(室温)/					
MPa	12.3	14.8	13.8	13.4	14.7
保持率/ %	63.0	79.0	74.4	81.0	77.7
扯断伸长率/ %	238	300	295	260	300
保持率/ %	53.0	65.0	62.7	60.0	66.0
撕裂强度(C 型试样)/ (kN · m ⁻¹)	16	23	24	25	25
保持率/ %	61	68	71	70	69
邵尔 A 型硬度					
变化/ 度	+5	+4	+6	+6	+5

表 1 胎体胶配方 份

项 目	配方特征				
	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4
母炼胶 MB-1	174	174	174	174	174
防老剂 TMQ	0	1.0	0	0	0.5
防老剂 BLE	0	0	1.0	0	0.5
防老剂 AO445	0	0	0	1.0	0
亚甲基给予体	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂 MBTS	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
促进剂 DPG	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
不溶性硫黄(质量分数为 0.8)	3	3	3	3	3

注:母炼胶 MB-1 基本配方:NR 60;BR1205 20;SBR1707 27;炭黑 N660 50;氧化锌 4;环烷油 7.5;硬脂酸 1.5;辛基酚醛树脂 2;间苯二酚树脂 2。

表 4 胎体胶动态屈挠疲劳性能

项 目	配方特征				
	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4
德墨西亚屈挠龟裂/ kc					
老化前	133	361	603	460	538
100 ×70 h 老化后	25.0	80.5	102.0	90.5	105.0
孟山都屈挠疲劳寿命/ kc					
老化前	—	68.2	110.0	79.0	98.0
100 ×70 h 老化后	—	11.8	12.0	16.0	15.5

性能下降。这将解释改善屈挠疲劳的机理,防老剂将迁移到胶料表面来改善屈挠疲劳,但是挥发

性高的防老剂 BLE 热老化性能劣于防老剂 TMQ。

2.4 结论

(1) 防老剂 TMQ, AO445 及 TMQ/BLE 并用比单独使用防老剂 BLE 具有更好的热老化性能。

(2) 防老剂 BLE 及 TMQ/BLE 并用的屈挠性能比防老剂 TMQ 和 AO445 更好。

(3) 所有防老剂胶料比空白胶料具有更好的防老化性能。

(4) 防老剂 BLE/ TMQ 和 AO445 不仅比单独使用防老剂 TMQ 具有更好的屈挠疲劳性,而且具有类似于防老剂 TMQ 的耐热老化性能,比防老剂 BLE 更好。

(未完待续)

1220 液压硫化机通过鉴定

中图分类号:TQ330.4⁺7 文献标识码:D

2001 年年底,桂林橡胶机械厂研制的 1220 液压硫化机通过了广西壮族自治区科技厅组织的鉴定。参加鉴定的专家一致认为该产品主要技术指标和技术性能达到当代国际先进水平,填补了国内空白。这标志着我国通过引进、消化和吸收,已基本掌握了液压硫化机的制造技术,具备了自主开发能力,液压硫化机可进入广泛推广阶段。

1220 液压硫化机是集机、电、气、液压技术于一体的高科技产品,是子午线轮胎尤其是高性能

子午线轮胎制造的关键设备之一。该机主要有以下特点:

(1) 通过液压控制系统驱动油缸活塞杆上下往复运动,带动上热板、上托板和上模上下运动。上模的运动为垂直升降式,保证了上下模具的同轴度及重复精度。模具在整个运动过程中不翻转,延长了使用寿命。

(2) 在冷却架上设计了一种新型挡胎器,可在卸胎辊道上阻挡轮胎,使其停留冷却,以保证轮胎不受损伤及变形。

(3) 中心机构为特制 B 型,其上环升降用直线位移传感器控制,装卸轮胎时胶囊不拉直,结构紧凑;机械手开合为翻板式,抓胎器可自动找圆,同时抓胎器与中心机构的对中可调,保证了装胎的稳定性及定型同心度。

(4) 电气控制采用 PLC 控制系统和 PV550 人机界面(触摸屏)技术,可对采集的各种硫化数据参数进行监控和运算处理,控制可靠稳定。

(5) 应用集成热工系统控制理论,减少了单机执行元件的数量,降低了成本且硫化温度和压力波动小,为硫化高性能子午线轮胎提供了保障。

桂林橡胶机械厂是在成功研制 1140 液压硫化机的基础上研制 1220 液压硫化机的,并与法国米其林公司签订了 40 台的订单。现已生产 21 台,经使用,可满足米其林公司轮胎制造工艺的要求。这是我国液压硫化机的首次出口,为国家创汇数百万美元。

(桂林橡胶机械厂 陈维芳供稿)

大陆公司推出新型载重轮胎

中图分类号:TQ336.1⁺1 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2001 年 12 期 85 页报道:

大陆轮胎公司载重轮胎系列中增添了一种新型转向轴轮胎 HSR1。HSR1 是为提高在英国和欧洲大陆载重轮胎的行驶里程而开发的,据称其行驶里程比竞争对手和大陆原转向轮胎高 40%。

通过用计算机计算轮胎轮廓模型,大陆改善了轮胎压力分布,使轮胎在任何路面上都磨损均匀,从而提高了行驶里程。HSR1 的胎面宽度比原有轮胎增大 8%,有利于进一步提高里程;其直花纹沟几何形状有利于获得精确的转向响应。

HSR1 轮胎已经过了车队试验。试验中发现,由于 HSR1 比市场上销售的大多数轮胎磨损更均匀,因而里程比较高。统计结果也证实了这一点,与大陆以前的轮胎相比,磨损有了显著改善,从而降低了轮胎费用。

使得该胎获得成功的另一要素是具有稳定交联键的创造性 NR 胶料,它可提供最大的湿抓着力。此外,HSR1 的专利直花纹沟几何形状提供了精确的转向响应和对胎体的保护,可避免胎面花纹夹石子,行驶噪声低。

(涂学忠摘译)