

# 载重轮胎中防老剂的挥发水沥和迁移损耗(续)

A. George John *et al.* 著 黄小安编译 涂学忠校

## 2.3 加速老化试验

硫化胶中防老剂的作用一般以薄试样高温老化后的物理性能保持率为评价标准。加入防老剂的目的是使硫化胶在长时间使用过程中保持物理性能稳定,因此物理性能保持率无疑是评价的首要标准,问题是采用多高的温度和多长的时间试验才能反映使用温度下各种性能的真实情况。

### 2.3.1 100 °C 老化试验

轮胎硫化胶的老化温度传统上都采用 100 °C,老化时间各厂家有所不同,分别为 1—4d。

开始时,各种硫化胶的老化同时在一个普通吉尔老化箱 (IS-3400, 1978) 中进行,然而,用色谱法检验老化后的硫化胶薄片发现含有不同防老剂的硫化胶之间有严重的防老剂相互迁移现象,可见吉尔老化箱不适合于同时进行含不同防老剂的硫化胶的评价试验。因此,以下老化试验(包括上述试验的重复)都是采用 ISO 推荐的多室老化箱来进行的。

老化后试样的拉伸强度保持率作为胎面用 NR 硫化胶的评价标准。图 3 和 4 是拉伸强度保持率与老化时间之间的关系图。为了清楚起见,抗臭氧剂和其它胺类防老剂的试验结果分开列述。

由图3和4可见,含苯基对苯二胺类防老剂(PPD)的硫化胶的拉伸强度保持率在试验误差范围内是相同的,77PD 在老化的前两天内保持率也与 PPD 类防老剂相同,只是老化 4d 后的保持率相比之下略低。耐热型防老剂 TMQ 和 ADPA 类的保持率稍低于 PPD

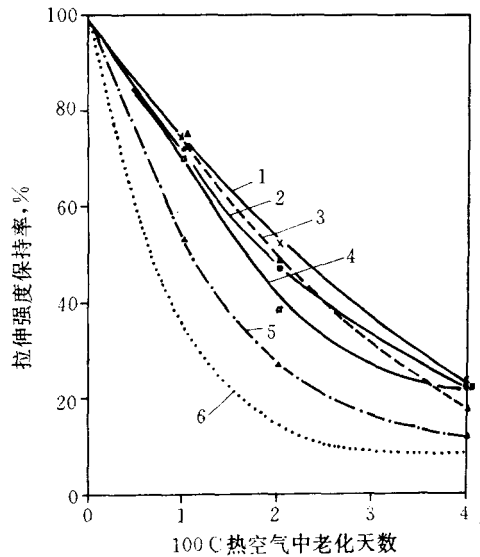


图 3 NR 胎面胶的拉伸强度保持率 (抗臭氧剂)

1—IPPD; 2—6PPD; 3—77PD; 4—DTPD; 5—ETDQ; 6—空白

类,仅 ETDQ 和 PBN 性能低得比较明显。

从上述结果可以得到一个明显的结论,那就是在 100 °C 老化试验中防老剂的挥发性对胶料拉伸强度无任何影响。通过对硫化胶总含氮量的评价也可以证实这一点。

### 2.3.2 总含氮量评价

防老剂中的一NH—基放出氢原子之后,防老剂即以二聚体的形式存留于胶中,或与橡胶分子结合。在这两种情况下,防老剂的反应产物都比原来的防老剂挥发性小。硫化胶老化过程中的含氮量如有损耗便可归因于防老剂本身的损耗而不是防老剂反应产物的损

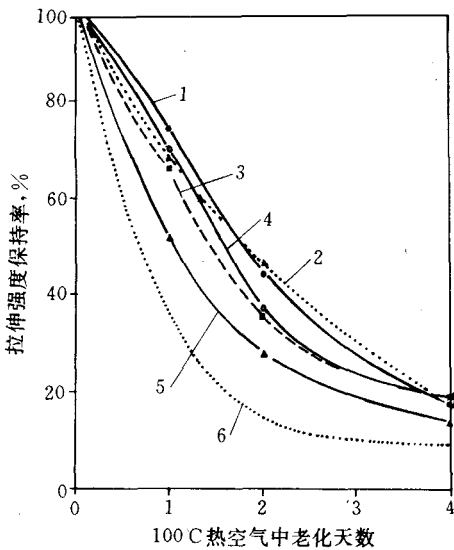


图4 NR胎面胶的拉伸强度保持率  
(耐热型胺类防老剂)

1—TMQ; 2—ADPA-LV; 3—ADPA-HV;  
4—ADPA树脂; 5—PBN; 6—空白

耗了。如果老化后硫化胶的总含氮量水平保持不变,则说明不发生防老剂的挥发损耗。

表7给出了某些硫化胶老化前后的总含氮量。含液态和固态防老剂的硫化胶在100°C下老化4d后几乎无防老剂损耗,其可能的解释在本文后面的讨论中将要提及。

表7 硫化胶的总含氮量(哑铃形试样) %

防老剂种类	老化前总含氮量	100°C下老化4d后总含氮量	总含氮量的损耗	防老剂相应损耗
77PD	0.446	0.442	0.004	2.8
ETDQ	0.369	0.367	0.00	3.4
ADPA-LV	0.398	0.396	0.002	1.8
ADPA-HV	0.404	0.401	0.003	2.8
TMQ	0.407	0.407	—	—

防老剂在老化后的硫化胶中的保持率取决于以下几个因素:

(1)防老剂的活性。与活性较低的防老剂相比,较活泼的防老剂具有较高的一NH—基含量,能更充分地捕获破坏性的过氧自由基

(动力学链长度更短),对氧化降解具有更好的防护作用,但防老剂的消耗速度也更快。在诸如100°C的高温老化条件下,活性高的防老剂也更有可能是直接被氧化。因此,在老化初始阶段活性高的防老剂的保有量至少要低一些。含活性较低的防老剂的胶料物理性能下降得更快,在老化的后阶段,降解速度太快,以致于防老剂的消耗加快,最终保留下来的防老剂的浓度可能降到活性较高的防老剂的水平,甚至更低。

(2)防老剂的挥发性。

(3)可提取性。胺类防老剂(AH)通过提供氢自由基来防止橡胶大分子链的断裂,防老剂失去氢以后剩余的自由基(A·)与另一个相同的自由基形成二聚体(A—A),或与另一个防老剂分子形成二聚体(A—AH),或结合到某个橡胶分子上形成结合防老剂。对单官能团的防老剂而言,胶料中可提取的防老剂是主要的起作用的防老剂。对多官能团(分子上有多个—NH—基)防老剂,如双官能团的PPD类,聚合体类的TMQ,ADPA树脂等,即使给出一个自由基,整个防老剂分子也可能结合到橡胶分子上,未反应的一NH—基仍然具有防老剂作用,但却提取不出来。因此,可提取的防老剂的量不一定代表了硫化胶中全部具有活性作用的防老剂的含量。

可见,不能把老化后硫化胶中防老剂残余物浓度低的原因全部归于防老剂的挥发性,挥发性只是其中的一个因素。

在采用分光光度法以老化后的硫化胶来评价防老剂时可能碰到这样一个问题,那就是提取出的残余物(二聚体等)可能干扰偶合后的防老剂吸收光谱,因此这一方法不适合用于老化后的硫化胶。为了证实这一点,把老化前后硫化胶的提取物分别用Nitrozol CF偶合,在分光光度计上测得各自完整的吸收曲线。从曲线图5(略)上可以看出老化前后硫化胶的提取液具有相同类型的吸收光谱,吸收峰的波长也相同。因此,老化前硫化胶提

取液的吸收峰就定量地反映了防老剂的含量。

从图6和7(均略)可以看出用分光光度法可测定老化后硫化胶中的防老剂残余物含量水平。在老化的初始阶段,6PPD和DTPD的保有量较高。但是到了老化的后阶段,6PPD降到IPPD的水平,而DTPD比IPPD还差。在老化的前阶段,耐热型防老剂PBN的保有量最高,但是老化4d后降为最低。TMQ的保有量一直最低。老化1d后,ADPA-HV和ADPA-LV的消耗速度大大减慢,因此4d后ADPA-HV的保有量最高,其次是ADPA-LV。

### 2.3.3 70℃空气老化

硫化胶厚制品在空气中的高温老化(氧化老化作用)一般是不均匀的。向硫化胶中扩散的氧在橡胶表面即被消耗,从表面到胶料内部氧的浓度急剧下降,且老化温度越高,氧化区的厚度越薄。Knight和Lim<sup>[11]</sup>曾在150℃下进行过胶块老化试验,发现胶料的氧化大部分发生在0.25mm厚的表层上,在表层1mm以下的氧化作用可以忽略不计,硫化胶内部发生的降解只是非氧化老化作用的结果。我们在实验室中将30mm厚的胶块在100℃下老化500h后发现,在暴露的一面厚2mm的表层颜色有变化,发生了明显的氧化老化作用。温度较低时氧化区较厚。防老剂只能防护主要发生在厚制品表面的氧化老化作用,对于制品内部发生的非氧化老化作用,防老剂是无能为力的。因此,在设计厚制品的防老剂体系时必须考虑到制品表面的主要老化状况。

正如在导言中指出的那样,目前在印度行驶的载重轮胎胎面温度可达70℃左右,从胎面到轮胎内部温度急剧增高,在胎面下的胎肩部位可高达115℃左右,因此,设计防老剂体系时必须考虑到载重轮胎使用期间的温度是70℃。

考虑上述因素后,把NR胎面胶料置于

70℃下老化1,2,4和7周(合1176h,与印度斜交载重轮胎的累计高温工作时间1200h相近)。

图8是含抗臭氧剂的硫化胶老化过程中拉伸强度保持率变化曲线。含IPPD者拉伸强度保持率最高,其次是6PPD。DTPD在老化的初始阶段比6PPD略差,但在老化7周后DTPD与6PPD的保持率相当。与100℃老化条件下观察到的情形不同,在70℃下液体防老剂77PD的性能有些令人惊讶。在老化的前2周内,77PD的保持率能与IPPD媲美,但随后即以很快的速度下降,4周后拉伸强度保持率在PPD类防老剂中为最低,与具有良好的耐热性的胺类防老剂处于同一水平,老化7周后其保持率几乎是所有防老剂中最差的一种。在老化4周后,ETDQ的保持率是所有防老剂中最低的,但老化7周后则比77PD高。

图9是含有其它耐热型胺类防老剂的硫化胶的拉伸强度保持率曲线。为了便于比较,图中同时画出了含IPPD的硫化胶的曲线。

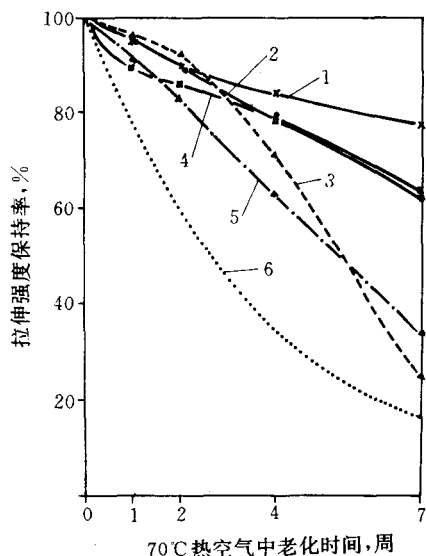


图8 NR胎面胶硫化胶的拉伸强度保持率

1—IPPD; 2—6PPD; 3—77PD;  
4—DTPD; 5—ETDQ; 6—空白

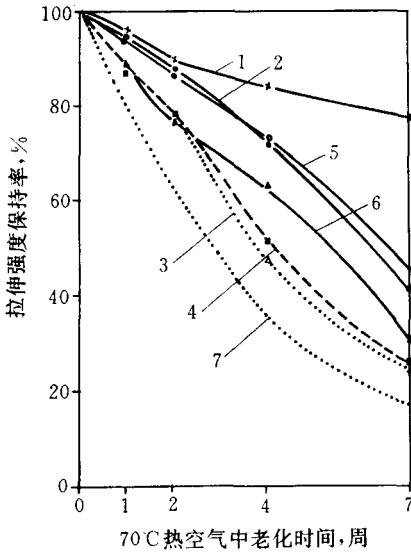


图9 NR胎面胶硫化胶拉伸强度保持率  
(耐热型胺类防老剂)

1—IPPD; 2—TMQ; 3—ADPA-LV; 4—ADPA-HV;  
5—ADPA树脂; 6—PBN; 7—空白

在耐热胺类防老剂中,保持率最高的是固体防老剂ADPA树脂和TMQ(但这些防老剂的性能远远低于IPPD),其次是固体防老剂PBN,液体防老剂ADPA-HV和ADPA-LV性能最差。

以上讨论是在各种防老剂的重量份数相同的情况下进行的。PPD类防老剂含有更多能提供氢自由基的—NH—基团,这也许是这类防老剂防护性能更好的原因。图10是70°C下老化4周时的硫化胶的拉伸强度保持率与所用防老剂的含氮量的关系图。由于老化后保持率曲线急剧下降,因此对老化4周时的结果进行比较。以上我们假定防老剂中所有的氮都是以能提供氢自由基的—NH—基团的形式存在的,但是对于丙酮缩聚物TMQ,ETDQ和ADPA等,这种假定就不完全正确。固体防老剂IPPD,6PPD, TMQ和ADPA树脂之间的相关性很好,只有固体防老剂PBN是个例外。液体防老剂77PD,ADPA-HV,ADPA-LV和ETDQ之间的相关性

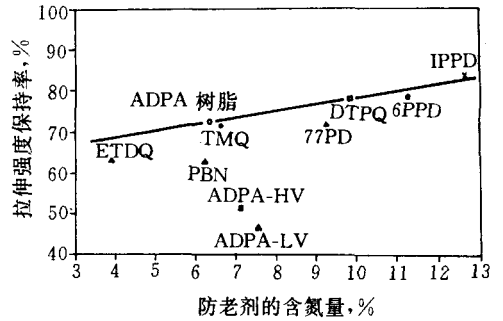


图10 70°C下老化4周时的硫化胶的拉伸强度保持率与所用防老剂的含氮量的函数关系图

不好,说明其中一部分氮没有防老剂的作用。液体防老剂的损耗看上去是由于防老剂的挥发引起的,但这只是表面现象。

图11和12是试验胶片中7种可测定的防老剂的保有量情况。可以看到,在相同的老化条件下,PPD类防老剂的保有量较低,其中又以IPPD为最低。在耐热型防老剂中, TMQ保有量最高,ADPA-LV最低。

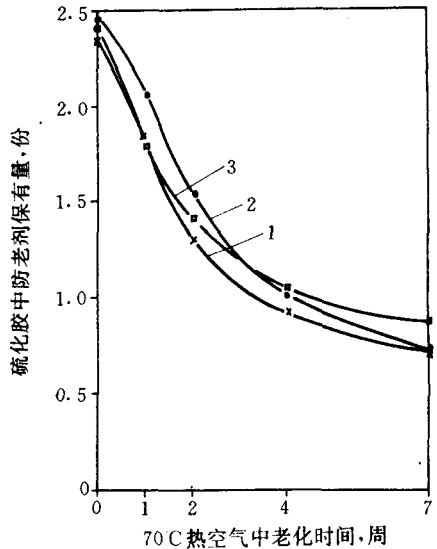


图11 硫化胶中防老剂的保有量(抗臭氧剂)  
1—IPPD; 2—6PPD; 3—DTPD

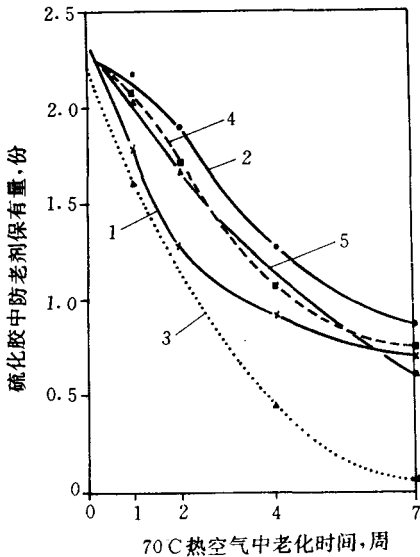


图 12 硫化胶中防老剂的保有量 (耐热型胺类防老剂)

1—IPPD; 2—TMQ; 3—ADPA-LV; 4—ADPA-HV; 5—PBN

表 8 给出了一些硫化胶老化前后的总含氮量。与含固体防老剂的硫化胶相比,含有液体防老剂的硫化胶老化后总含氮量损耗大。固体树脂型防老剂的损耗是由于试验误差或树脂中含有低分子量聚合物引起的。

表 8 哑铃型硫化胶试样中的总含氮量 %

防老剂	老化前	70°C下老化 7d 后	总含氮量损耗	相应的防老剂损耗
77PD	0.384	0.363	0.021	14.2
ETDQ	0.326	0.300	0.026	41.9
ADPA-HV	0.347	0.323	0.024	21.1
DTPD	0.405	0.404	0.001	0.6
TMQ	0.375	0.374	0.001	1.0
ADPA 树脂	0.362	0.357	0.005	4.1
PBN	0.369	0.362	0.007	6.3

2.3.4 100 °C 和 70 °C 老化试验对比

从前面的讨论可以看到,100 °C 老化试验不能反映普通硫黄硫化的 NR 中防老剂的挥发性。Kuzminskii 发现,硫化胶中防老剂的挥

发速率取决于硫化胶表层防老剂的浓度。在 100 °C 时,普通硫黄硫化的 NR 的氧化速率很快,是 70 °C 时的 21.25 倍,温度系数高达  $2.77 \cdot (10^\circ\text{C})^{-1}$ 。在这么快的氧化速率下,硫化胶表层的扩散速率、防老剂在硫化胶表层的挥发损耗可以忽略不计。因此,在普通硫黄硫化的 NR 的 100 °C 老化过程中,固体和液体型防老剂具有几乎相同的作用。采用有效硫化体系和秋兰姆类硫化剂的硫化胶在 100 °C 条件下的氧化速率较低,此时液体防老剂挥发造成的损耗就较明显了。

在 70 °C 时,由于氧化速率较低,硫化胶表层防老剂具有足够高的浓度,挥发损耗就显得更为重要了。因此,为了评价载重轮胎胎面胶中防老剂体系的长期性能,最好在轮胎实际使用时的胎面温度下进行老化试验。在 70 °C 条件下老化 7 周能很好地模拟实际情况。

即使是为对比起见,也不宜采用短时间老化试验,因为这可能得出错误的结论。例如,试对图 3, 4, 8 和 9 的结果进行比较。老化 4d 后硫化胶的拉伸强度保持率很低,没有比较的意义,因此采用老化 2d 后的保持率进行比较。各防老剂的性能按递减的顺序排列如下:

IPPD > 77PD > 6PPD > ADPA-HV > TMQ > DTPD > ADPA 树脂 > ADPA-LV > PBN > ETDQ > 空白。

70 °C × 7 周老化结果则是:

IPPD > DTPD ≈ 6PPD ≥ ADPA 树脂 > TMQ > ETDQ > PBN > ADPA-HV > 77PD > ADPA-LV > 空白。

70 °C × 7 周老化试验比 100 °C × (3—4)d 耗时要多得多,但与载重轮胎的实际性能的相关性也要好得多。与试验轮胎的试验场评价试验相比,70 °C × 7 周老化试验当然是省时省钱得多的办法。

长期试验并不少见。对于汽车橡胶制品,汽车生产厂家,如德姆勒奔驰汽车公司已经

开始对所购橡胶部件在实际使用温度下进行长期耐久性试验,轿车用橡胶部件试验时间一般为1000h,载重车用橡胶部件为3000h。

2.3.5 70℃胶块老化试验

拉伸强度试样厚为2mm,试样表面积比其厚度大得多,防老剂的消耗速率很快。载重轮胎胎面相对而言较厚,尽管在表面上有防老剂的消耗,但由于防老剂从内层到表层的扩散,使得表层的防老剂浓度维持在较高的水平。为了模拟载重轮胎胎面胶的老化情况,采用厚28mm的胶块进行老化试验。轮胎运行过程中内层胶的温度可达100℃,胎面胶

的温度可达70℃左右。这种温度条件在实验室难以准确地进行模拟,40km·h<sup>-1</sup>的空气流速也难以模拟。为了对实际情况有个一般性的了解,采用28mm厚的胶块在70℃条件下老化4—7周,老化过程中胶块的一个面暴露,其它五个面盖住。

从图13可以看出70℃条件下老化4周和7周后胶块中防老剂的分布情况,试验用的是4种防老剂,两种为固体型的PPD和TMQ,另外两种为液体型的ADPA-HV和ADPA-LV。

图13说明,胶块表层有防老剂的消耗,

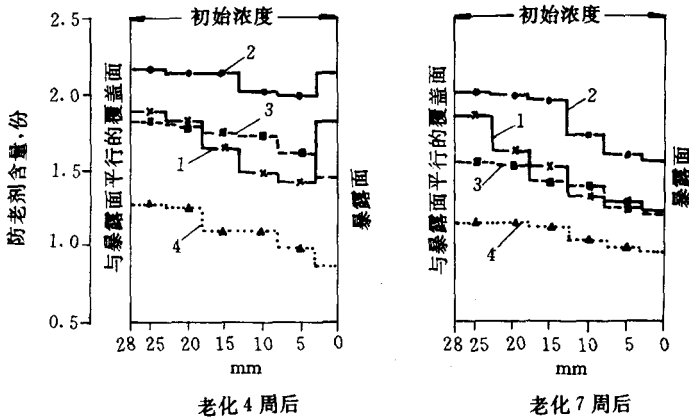


图13 老化后胶块中防老剂浓度

1—IPPD;2—TMQ;3—ADTA-HV;4—ADPA-LV

使胶块中的防老剂出现一个浓度梯度,防老剂随即从胶块内层向表层迁移,最终使整个胶块中的防老剂浓度下降。

无法解释为什么含有IPPD和TMQ的胶块在老化4周后表层的防老剂浓度较高。Knight和Lim<sup>[11]</sup>也观察到了相同的现象。

老化4周和7周后胶块中防老剂的平均含量(重量)如图14所示(改用表格形式表示,表9——编译者)。

由于液体型防老剂具有挥发性,因此即使在这样厚的胶块中,其保有量也低于固体型防老剂。对ADPA-LV而言,老化4周后其平均含量从2.5份下降到1.11份,但继续老

化3周后仅降至1.06份。这说明只有游离的

表9 70℃条件下老化4周和7周后胶块中防老剂的平均含量 份

防老剂	老化4周	老化7周
IPPD	2.05	1.48
6PPD	2.02	1.36
DTPD	1.84	1.34
TMQ	2.10	1.82
ADPA-HV	1.71	1.40
ADPA-LV	1.11	1.06
PBN	2.13	1.65

注:防老剂初始用量均为2.5份。

防老剂能挥发,而当其浓度降至接近锌结合防老剂含量水平时,挥发和迁移的速率都下降。

表10(原表8)示出了胶块中总含氮量的平均值。采用哑铃形试样进行老化试验时我们已经看到,液体型防老剂总含氮量的损耗要大一些,这只能归因于防老剂本身的物理损耗。70℃条件下固体防老剂的损耗几乎接近试验误差,可以忽略不计。

表10 胶块中总含氮量的平均值 %

防老剂	老化前	70℃下老化7周后	总含氮量 相应的防老剂 损耗	相应的防老剂 损耗
77PD	0.457	0.430	0.027	18.5
ETDQ	0.316	0.302	0.014	23.5
ADPA-LV	0.407	0.375	0.032	27.2
ADPA-HV	0.400	0.375	0.025	22.0
IPPD	0.467	0.464	0.003	1.0
6PPD	0.462	0.460	0.002	0.6
DTPD	0.459	0.453	0.006	3.3
TMQ	0.404	0.402	0.002	1.0
ADPA 树脂	0.396	0.387	0.009	6.2
PBN	0.397	0.393	0.004	4.2
空白	0.294	0.293	0.001	—

结合氮含量能说明胶块所受氧化作用的程度,氧化程度越高,消耗防老剂就越多,胶块中与聚合物相结合的防老剂残余物也越多。因此,结合氮含量升高说明氧化程度加深,防老剂消耗量加大。图15说明含防老剂IPPD, TMQ和ADPA-LV的胶块老化7周后结合氮含量升高(以结合防老剂份数表示)。

从图15可以看到,氧化作用主要发生在胶块表面,在70℃条件下老化7周后由于防老剂的消耗,氧化区域一定程度上已向内部发展。但是,由于载重轮胎胎面温度越向内越高,所以氧化区域相当小。

### 2.4 防老剂的水侵蚀

将试样分别置于两处办公大楼的楼顶

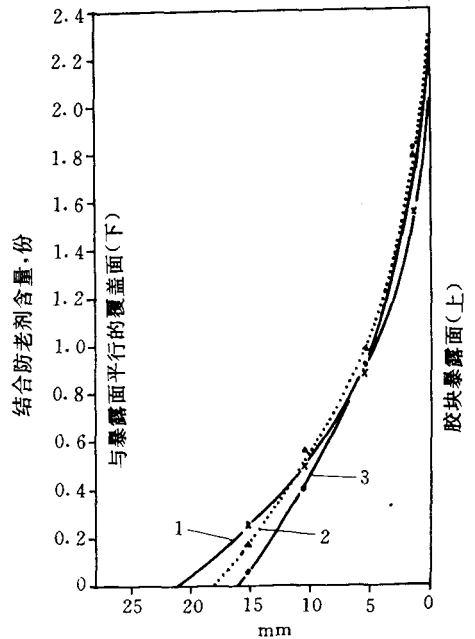


图15 70℃×7周老化试验后胶块中结合氮含量与浓度的关系

1—IPPD;2—ADPA-LV;3—TMQ

上:一处是位于喀拉拉邦橡胶种植园中心Vadavathoor (Kottayam)的MRF办公大楼,另一处是位于Thane的拜耳(印度)有限公司所属工厂办公大楼。由于上述第二处的空气中含有二氧化硫,那里的雨水呈酸性。因此,将硫化胶试样置于这两处也就分别代表了暴露于Kottayam这类典型的印度农村和孟买这种工业化发达城市的雨水中的状况。采用的试样分别含有2.5份IPPD,6PPD,77PD和ETDQ,一部分试样含有0.6份微晶蜡,另一部分则不含微晶蜡。含有普通耐热型胺类防老剂TMQ和ADPA-HV的试样同时试验以供参比。

图16(改用表格形式表示,表11——编者)示出了雨水侵蚀前后试样中防老剂的含量水平。采用片状试样是因为暴露面积/体积比越高,试验前后防老剂的浓度差别就越准确。然而,观察到的防老剂的损耗很大,出乎意料之外。

表 11 雨水侵蚀试验 4 个月后硫化胶  
试样中防老剂的含量 份

防老剂	老化前	位于 Kottayam 的	
		试样试验结果	位于 Thane 的 试样试验结果
IPPD	2.30	0.46	0.30
IPPD+微晶蜡	2.36	0.60	0.40
6PPD	2.25	1.46	0.50
6PPD+微晶蜡	2.24	1.70	0.70
TMQ	2.42	2.20	1.90
ADPA-HV	2.33	0.95	0.85

注:防老剂初始用量为 2.5 份;微晶蜡用量为 0.6 份。

众所周知,IPPD 在酸性环境中性和中性环境中一样能被浸出,加入微晶蜡也无多大改善。我们发现,令人惊奇的是它的含量竟降至锌结合防老剂的水平以下。可以认为酸性雨水中锌结合物能发生分解,但在中性雨水中的分解则说明,即使是雨水中的二氧化碳也能在较长时期内引发锌络合物的分解。另一种解释是,游离 IPPD 完全是被雨水冲洗出来,而锌结合防老剂含量的下降是因为贮存老化的结果。6PPD 在中性条件下的保有量比 IPPD 要好得多,雨水侵蚀损耗仅为 IPPD 的一半。

加入微晶蜡后略有改善。然而,在酸性条件下,6PPD 也有很大损耗,接近 IPPD。奇怪的是普通耐热型胺类防老剂尤其是 ADPA-HV 也有雨水侵蚀损耗。TMQ 的保有量较高,但在酸性条件下,即使 TMQ 这样的树脂类防老剂也有所损耗。为了进一步验证这一事实,再将试样用水浸泡 4 周,试验结果见图 17(改用表格形式,表 12——编译者)。这一试验同时也验证了雨水侵蚀试验的结果。

表 12 水浸泡 4 周后硫化胶中  
防老剂的含量 份

防老剂	水浸泡前	水浸泡后
IPPD+微晶蜡	2.23	0.44
6PPD+微晶蜡	2.22	1.40
TMQ+微晶蜡	2.46	1.99
ADPA-HV+微晶蜡	2.24	1.01
PBN+微晶蜡	2.23	1.66

注:防老剂初始用量为 2.5 份,微晶蜡用量为 0.6 份。

ADPA-HV 在长时间暴露过程中有可能聚合为 ADPA 树脂,而不溶于甲醇,因此采用 Kjeldahl 的方法进行试样中总含氮量的评价,结果见表 13(原表 9)。

这些结果同时证明在中性环境下 ADPA-HV 的雨水侵蚀损耗也很大,即使聚合态的 TMQ 也有一定的损耗。

防老剂 77PD 和 ETDQ 不宜用分光光度法进行评价,这些防老剂的损耗通过测定总含氮量的损耗来间接评价,结果列于表 14(原表 10)。

结果表明 77PD 不容易从硫化胶中被水洗出,而 ETDQ 则有相当程度的水侵蚀损耗。

已知通过测定硫化胶抗臭氧性能的降低可以评价某些 PPD 类防老剂在流水中的损耗,但是对于非 PPD 类防老剂的这种损耗尚未见报道。

## 2.5 防老剂的迁移损耗

载重轮胎在运行状态下胎面和胎体之间的胎冠温度可高达 100℃左右,而胎肩部位的温度可达 115℃左右。在这种高温下防老剂在载重轮胎中的迁移速度很快。

表 13 雨水侵蚀 4 个月后硫化胶试样中的总含氮量

防老剂	硫化胶中的总含氮量(2mm 原试样)		总含氮量损耗	相应的防老剂损耗 %
	试验前	在 Kottayam 进行暴露试验后		
TMQ	0.441	0.415	0.026	26.0
ADPA-HV	0.328	0.271	0.037	54.2



表 14 雨水侵蚀 4 个月和水浸泡 4 周后试样中的总含氮量

%

防老剂	硫化胶中的总含氮量(2mm 原试样)		总含氮量损耗	相应的防老剂损耗
	试验前	在 Kottayam 进行暴露试验后		
雨水侵蚀 4 个月				
77PD	0.462	0.447	0.015	10.7
77PD+微晶蜡	0.454	0.449	0.005	3.6
ETDQ	0.396	0.370	0.026	43.6
ETDQ+微晶蜡	0.391	0.361	0.030	50.3
水浸泡 4 周				
77PD+微晶蜡	0.449	0.436	0.013	9.2

从图 18 可看出胶块中的防老剂是如何进行迁移的。试验用的胶块是由两种胶料模压一起而制成的,其中一种含有防老剂,另一种不含防老剂。在模压过程中就有明显的防老剂迁移现象,在 100°C 下存放 1 周后防老剂就渗透到了原先不含防老剂的那半边胶块中。

这意味着载重轮胎运行不到 800km 时,胎面中的防老剂就已经扩散到了内胎部位。

在这一试验中,防老剂在“不含防老剂的那半边胶块”中的迁移速率似乎较慢,因为形成了锌络合物,游离防老剂的量减少了。载重轮胎与之不同,胎面和胎体中防老剂的锌络合物的形成在轮胎的模压过程中已经完成,

游离防老剂的迁移就更快了,除非胶料中的某种防老剂能够从锌络合物中把另一种防老剂置换出来。

各种防老剂迁移的速度不同。本文所研究的 5 种防老剂的迁移速度大小顺序如下:

ADPA-HV > 6PPD > DTPD > PBN > TMQ。

### 2.6 与载重轮胎性能的相关性

防老剂的挥发、水侵蚀和迁移特征对载重轮胎使用性能有多大的影响呢?

试验用 28mm 厚胶块(重 300g),含防老剂 4.5g,在试验中暴露面为 100mm<sup>2</sup>,70°C × 7 周老化试验后,胶块中所含的固体防老剂 TMQ 和液体防老剂 ADPA-HV 平均浓度之

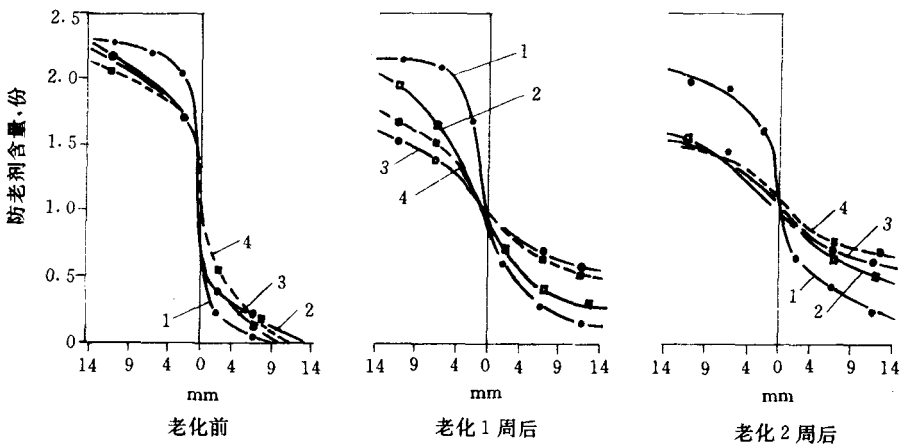


图 18 胶块中防老剂的迁移

1—6PPD; 2—DTPD; 3—TMQ; 4—ADPA-HV

差为 0.42 份(即 0.76g)。假设这两种防老剂具有相同的活性,浓度差只是挥发性不同引起的,那么,在轮胎运行 1200h 以内,防老剂就会因挥发作用而损耗增大  $0.76 \cdot (100\text{cm}^2)^{-1}$ 。9.00—20 载重轮胎的暴露面为  $0.92\text{m}^2$ 。假设防老剂在胎面和试验胶块中的挥发性一样,那么在轮胎的使用寿命中,其所含的 300g 防老剂将有 70g 的挥发损耗量。然而,在实验室中,空气流速仅为  $7.5\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,但对运行中的轮胎而言,空气流速高达  $40\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 。正如 Kuzminskii<sup>[3]</sup> 指出的那样,空气流速越快,防老剂的挥发损耗就越大。他的试验数据说明,当试验用的氮气流速从  $15\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  上升到  $240\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  时,橡胶中的 PBN 的挥发损耗增大了 5 倍。因此,轮胎行驶过程中的防老剂挥发损耗实际上是上述计算结果的若干倍。

试验用试样(重 50g)含防老剂 0.76g,暴露于雨水中的面积为  $225\text{cm}^2$ 。假设所含的防老剂是 IPPD,在雨水侵蚀过程中防老剂损耗量为 75%,也就是说 IPPD 的雨水侵蚀损失率为  $0.57\text{g} \cdot (225\text{cm}^2)^{-1}$ 。假设在雨季载重轮胎只有胎外侧和胎面受到雨水侵蚀,那么暴露面接近  $1.2\text{m}^2$ ,按试样中防老剂损耗率计算,轮胎暴露部件中的 320g 防老剂(设胶料配方中含有 2.5 份 IPPD)有 30.4g 因雨水侵蚀而损耗掉。在相同条件下,6PPD 的损耗量只有 13g。

由于接触雨水,轮胎表面温度相对较低,但仍然高于试样温度。更重要的是轮胎行驶速度的影响。与静态试样不同,轮胎印痕区所受雨水侵蚀是一种高速湍流,加快了防老剂的浸出。因此轮胎中防老剂的雨水侵蚀损耗比上述计算结果还要高。

然而,重要的不仅是经济上的损失,硫化胶质量的下降也很重要。

从图 10 可以看出,—NH—基浓度越低,胶料的氧化降解速率就越高。

对载重轮胎而言,最重要的是胎面的耐

磨性能和抗撕裂性能。因挥发和雨水侵蚀防老剂浓度下降速度加快,这就使胎面胶性能因氧化降解而加速下降,从而影响轮胎的使用寿命。

橡胶表面受到的雨水侵蚀对于抗臭氧剂来说是最为重要的。为了很好地防止臭氧龟裂,硫化胶表面抗臭氧剂一定要有足够高的浓度。雨水侵蚀能迅速降低硫化胶表面抗臭氧剂浓度,要使表面浓度通过内层抗臭氧剂的迁移达到原来的水平需要一定的时间。同时,如果已经受到臭氧侵蚀,那么尽管橡胶整体中的抗臭氧剂具有足够高的浓度,仍不可避免地要发生表面龟裂。

快速迁移性对于抗臭氧剂来说很重要,这能使它迅速向表面迁移从而保证表面有足够的浓度。如上所述,抗臭氧剂的不足之处是能向内层胎体迁移。胎体胶料不必采用迁移速率快的防老剂。随着胎面的磨损,胎面胶中的防老剂浓度也下降,胎体中的防老剂就开始向胎面迁移。当胎面严重磨损时,氧化区就贯穿了整个胎体。如果此时胎体中防老剂浓度很低,胎体就会发生降解,可翻新性也将下降。对于载重轮胎来说,可翻新性的重要性仅次于新胎里程性能。胎体胶习惯上采用耐热型胺类防老剂,最好选用迁移速率低或形成锌络合物程度高的品种,因为锌结合型防老剂挥发性较小,而且不迁移。

对于试验载重轮胎不同时间试验场试验后性能的评价工作正在进行,有关情况将在另一报告中报道。

### 3 结语

由 Chakravarty 和他的同事们共同开发的防老剂抽提方法经过改进适用于印度橡胶工业采用的大多数防老剂。

本文评价了挥发性对硫化胶中防老剂保有量和防护性能的影响。 $70^\circ\text{C} \times 7$  周老化试验比  $100^\circ\text{C} \times (3-4)\text{d}$  短时间老化试验更能说明胎面胶的长期性能。 $70^\circ\text{C}$  老化试验则更

适合于研究防老剂的挥发性。

研究表明雨水侵蚀不仅能使 PPD 类防老剂发生损耗,也能使其它胺类防老剂有所损耗。

### 参考文献(略)

译自“IRMRA 会议论文集,1981”