

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(续完)

Hong S W, Lin C Y

中图分类号: TQ330.38⁺2; U463.341⁺.6 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2002)04-0232-4

(接上期)

3 用各种类型防老剂及其并用物改善 NR/BR 炭黑胎侧胶料动态屈挠及耐动态臭氧龟裂性能的评价

3.1 胎侧胶

典型的胎侧胶不是使用 NR/BR, 就是使用 NR/BR/SBR, 以改善耐割口增长、耐磨耗以及动态屈挠性能。胎侧暴露于外部环境中, 因此需要进行防臭氧或氧化龟裂的保护。通常使用 2.5 ~ 4.0 份的烷基芳基对苯二胺, 如 6PPD 或 IPPD 与混合蜡结合, 用于静态和动态耐臭氧龟裂防护以及改善耐屈挠疲劳性能。此外, NR 和顺式 BR 滞后损失小, 行驶温度低, 这种较低行驶温度又可以改善屈挠疲劳性能。

3.2 试验

使用同样的 NR/BR 母炼胶制备 4 种胶料, 评价耐屈挠疲劳、动态臭氧屈挠和静态臭氧龟裂性能(见表 5)。测定了胶料的门尼焦烧值、老化前后的物理性能、动态屈挠及动态和静态耐臭氧龟裂性能。

3.3 结果与讨论

本试验准备了空白胶料及使用防老剂 6PPD, TAPDT 及 6PPD/TAPDT 并用比为 2/2 的 4 种胶料, 其加工性能和物理性能如表 6 所示。从表 6 可以看出, 除门尼焦烧值外, 老化前后的物理性能没有明显的差别。防老剂 TAPDT 比 6PPD 具有更长的焦烧时间, 4 份防老剂 6PPD 或并用比为 2/2 的防老剂 TAPDT/6PPD 的屈挠疲劳值明显优于单独使用防老剂 TAPDT。由于防老剂 TAPDT(较高相对分子质量的防老剂)的迁移速度缓慢, 加速疲劳试验表明, 其性能劣于防老

表 5 胎侧胶配方

项 目	用量/份
SMR 5CV	50
CIS 4BR	50
炭黑 N326	50
芳烃油	5
氧化锌	3
防老剂	如表 6 所示
硬脂酸	1
混合蜡	1.5
促进剂 NS	1
硫黄	2

表 6 胎侧胶加工性能和物理性能

项 目	配方特征			
	B-0	B-1	B-2	B-3
防老剂用量/份				
6PPD	0	2	4	0
TAPDT	0	2	0	4
门尼焦烧时间(135)/min	14.5	13.3	10.5	16.0
硫化胶性能(160 ×15 min)				
拉伸强度/MPa	23.2	22.7	22.3	21.3
300%定伸应力/MPa	8.0	6.1	6.3	6.2
扯断伸长率/%	590	640	620	620
邵尔 A 型硬度/度	58	58	57	57
70 ×96 h 热空气老化后				
拉伸强度保持率/%	54	80	86	85
扯断伸长率保持率/%	63	65	74	74
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+9	+7	+6

剂 6PPD 及其并用(见表 7)。然而, 使用防老剂 TAPDT 及 TAPDT/6PPD 并用可达到较长时间的静态保护(见表 8)。

3.4 结论

(1) 在胎侧胶料中, 防老剂 TAPDT 具有较长的焦烧安全期, 而防老剂 6PPD 则缩短了焦烧安全期。

表7 胎侧胶动态性能

项 目	配方特征			
	B-0	B-1	B-2	B-3
室外动态屈挠龟裂/kc				
连续屈挠至龟裂(试验前老化6个月)	2 609	39 560	39 561	16 951
间断屈挠至龟裂(8 h 屈挠+16 h 静态暴露放置6个月)	2 969	33 302	31 091	23 724
老化前样品臭氧中屈挠至龟裂时间(伸长25%,臭氧质量分数为 50×10^{-8} ,38)/h	4	48	144	24

表8 胎侧胶室外静态暴露性能

项 目	配方特征			
	B-0	B-1	B-2	B-3
至龟裂时间/h				
环形试样	78 C	1 845 * OK	1 607 C	1 845 * OK
环形老化试样(试验前老化6个月)	8 C	1 080 OK	24 C	1 080 OK
老化前(伸长20%)	2 C	1 128 OK	816 VS	1 128 OK
试验前老化6个月(伸长20%)	4 C	840 C	24 C	1 080 OK

注: *至1 845 h仍未出现龟裂;C—已龟裂;OK—没有可见裂纹;VS—非常细小的裂纹。

(2) 用防老剂 6PPD 及 TAPDT/6PPD 并用的胶料比用防老剂 TAPDT 具有更好的耐屈挠疲劳和动态臭氧龟裂性能。

(3) 防老剂 TAPDT 及其并用比单独使用防老剂 6PPD 具有更好的静态保护作用。

(4) 防老剂 6PPD(低相对分子质量 AO_5) 和 TAPDT(高相对分子质量 AO_5) 两者结合对静态和动态臭氧龟裂都具有长期的保护作用。

4 使用各种类型抗降解剂改善三角胶热老化及屈挠疲劳性能的评价

4.1 三角胶

无论是轿车还是载重车子午线轮胎,刚性的下胎侧结构对轮胎的操纵性能非常重要,刚性控制着轮胎的高速运动,改善了轮胎的操纵性及转向性。轮胎制造商们不断开发子午线轮胎的高硬度三角胶,通常,三角胶炭黑填充量大,交联密度高。由于高填充三角胶具有高门尼粘度,从而给

加工和挤出带来一系列问题。一些树脂制造商已经开发出酚醛增硬树脂(Novalac)来满足轮胎制造商的需要,即达到低门尼粘度和高硬度。典型的三角胶配方中使用 100%NR 或 NR/SBR1904 并用。SBR1904 为高苯乙烯树脂含量的橡胶,室温下具有高硬度,但在高温下苯乙烯树脂变软,给高速行驶带来问题,因此,三角胶中已经使用甲基给予体硫化的 Novalac 树脂。

4.2 试验

表9示出了 100%NR 中加入 10 份 Novalac 树脂的空白胶料及使用防老剂 TMQ, BLE, DAPD 和 6PPD 的 5 种混炼胶。测定了门尼粘度、门尼焦烧、硫化仪数据、老化前后物理性能及模拟轿车子午线轮胎硫化过程即 $177 \times 10 \text{ min}$ 老化前后的德墨西亚屈挠试验。

表9 三角胶配方

组 分	用量/份
NR	100
酚醛树脂	10
炭黑 N351	55
芳烃油	5
氧化锌	10
硬脂酸	2
烷基酚醛树脂	2
防老剂	如表 10 所示
亚甲基给予体	2
促进剂 NS	0.6
促进剂 TBzTD	0.25
促进剂 CPT	0.25
不溶性硫磺(质量分数为 0.8)	5

4.3 结果与讨论

使用 Novalac 树脂和低用量炭黑,达到了改善加工性能的低门尼和高硬度(见表 10 和 11)。使用防老剂 TMQ, DAPD 或 6PPD 改善了热老化性能。100 热老化 2 天或 70 热老化 2 周后,使用防老剂 BLE 的胶料热老化性能保持率略有下降(见表 11),但使用防老剂 BLE, DAPD 或 6PPD 的胶料屈挠疲劳性能大为改善(见表 12)。

4.4 结论

(1) 加入防老剂 DAPD 或 6PPD, 胶料的门尼粘度值略有下降。

(2) 加入防老剂 TMQ, DAPD 和 6PPD 后, 胶料的热老化性能得到明显改善。

表 10 三角胶加工性能

项 目	配方特征				
	C-0	C-1	C-2	C-3	C-4
用量/份					
防老剂 TMQ	0	2	0	0	0
防老剂 BLE	0	0	2	0	0
防老剂 DAPD	0	0	0	2	0
防老剂 6PPD	0	0	0	0	2
门尼粘度(100 ℃)	51	49	49	52	50
门尼焦烧时间 t_3 (132 ℃)/min	16.0	16.4	15.9	15.1	14.9
硫化仪数据(177 ℃)					
$M_H/(N \cdot m)$	3.40	3.31	3.11	3.21	3.15
$M_L/(N \cdot m)$	0.34	0.34	0.35	0.38	0.37
t_{s1}/min	1.05	1.04	1.06	0.99	0.95
t_{50}/min	2.50	2.51	2.55	2.47	2.40
t_{90}/min	5.10	5.09	5.13	4.93	4.88

表 11 三角胶物理性能

项 目	配方特征				
	C-0	C-1	C-2	C-3	C-4
硫化胶性能(177 ℃ ×10 min)					
拉伸强度(室温)/MPa	16.8	16.2	16.0	17.7	17.6
扯断伸长率/%	320	350	320	420	430
300%定伸应力/MPa	15.2	13.8	14.6	13.5	13.4
邵尔 A 型硬度/度	85	85	84	87	86
100 ×2 d 老化后					
拉伸强度(室温)/MPa	7.2	—	—	—	—
保持率/%	43	68	59	74	73
扯断伸长率/%	80	120	99	139	150
保持率/%	25	34	31	33	35
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+4	+3	+1	+2
70 ×2 周老化后					
拉伸强度(室温)/MPa	10.1	12.3	11.7	14.0	13.7
保持率/%	60	77	73	79	78
扯断伸长率/%	99	144	118	176	185
保持率/%	31	41	37	42	43
邵尔 A 型硬度变化/度	+6	+4	+3	+2	+3

表 12 三角胶动态屈挠疲劳性能

项 目	配方特征				
	C-0	C-1	C-2	C-3	C-4
德墨西亚屈挠试验至破裂/kc					
老化前	5.8	41.1	83.5	85.5	86.0
70 ×2 周老化后	0.5	11.7	11.7	21.5	22.5

(3) 加入防老剂 BLE, DAPD 和 6PPD 后, 提高了胶料的耐屈挠疲劳性能。

5 用各种类型的防老剂改善 NR 带束层隔离胶的热老化性能和屈挠疲劳性能的评价

5.1 带束层隔离胶

轮胎配方人员不断开发出具有更好性能的钢丝带束层隔离胶的配方, 不仅与镀黄铜钢丝之间在老化前后都有良好的粘合性, 而且具有减少花纹块移动的刚度。随着热老化和动态屈挠性能的改善, 这种刚度和良好的粘合性使轮胎具有更好的操纵性和耐久性, 这种胶料对轮胎的耐久性至关重要。通常 100%NR 中使用高用量硫磺, 用钴盐、间苯二酚树脂及甲基给予体作为粘合剂以提高粘合性能, 并且需要控制原材料的水分和防止潮湿影响粘合。胎面/带束层复合后的刚度与轮胎的操纵性能及乘坐舒适性息息相关, 其刚性较高有益于操纵性能, 而刚性较低有益于乘坐舒适性。因此, 带束层裁断角在 20~26° 时轮胎性能最佳。减小角度可提高胎面/带束层的刚性, 而增大角度会降低胎面/带束层刚度。带束层胶中通常使用防老剂 6PPD 或 TMQ, 如果需要改善屈挠疲劳和热老化性能, 防老剂 6PPD 则是首选。然而, 如果仅改善热老化性能, 带束层胶中必须加入其它防老剂, 如 TMQ。

5.2 试验

表 13 示出了空白胶料(不含防老剂)及加入防老剂 6PPD, TMQ 和 BLE 的 100%NR 带束层胶料配方。测定了 4 种胶料的门尼粘度、门尼焦烧、硫化仪数据、老化前后的物理性能、孟山都屈挠疲劳、德墨西亚屈挠及老化前后与钢丝的粘合性能。

表 13 钢丝带束层隔离胶配方

组 分	用量/份
NR	100
炭黑 N330	55
氧化锌	7
硬脂酸	1
环烷油	6
环烷酸钴	1
间苯二酚	2.5
防老剂	如表 14 所示
粘合剂 A(HMMM)	2.5
促进剂 DCBS	0.6
不溶性硫磺(质量分数为 0.8)	5

5.3 结果与讨论

除加入 2 份防老剂 6PPD 胶料的门尼焦烧值和 t_{90} 略有降低外, 4 种胶料的加工性能没有明显区别(见表 14)。与空白胶料相比, 加入防老剂后热老化性能得到明显改善(见表 15), 而加入防老剂 6PPD 比加入防老剂 TMQ 或 BLE 稍好, 加入防老剂 6PPD 或 BLE 的屈挠疲劳性能明显好于防老剂 TMQ(见表 16), 然而加入防老剂的胶料

表 14 钢丝带束层隔离胶加工性能

项 目	配方特征			
	D-0	D-1	D-2	D-3
用量/份				
防老剂 TMQ	0	2	0	0
防老剂 BLE	0	0	2	0
防老剂 6PPD	0	0	0	2
门尼粘度(100)	71	72	70	71
门尼焦烧时间 t_3 (132)/min	14.2	13.9	14.2	13.4
硫化仪数据(177)				
M_H /(N·m)	2.60	2.55	2.57	2.45
M_L /(N·m)	0.36	0.35	0.33	0.37
t_{SI} /min	1.01	1.02	0.99	0.95
t_{50} /min	2.38	2.40	2.31	2.27
t_{90} /min	3.90	3.91	3.81	3.69

表 15 带束层隔离胶物理性能

项 目	配方特征			
	D-0	D-1	D-2	D-3
硫化胶性能(177 ×6 mm)				
拉伸强度(室温)/MPa	19.3	19.2	20.2	19.9
扯断伸长率/ %	380	390	440	420
300 %定伸应力/MPa	13.1	12.8	12.4	12.7
邵尔 A 型硬度/度	72	69	66	68
撕裂强度(C 型试样)/ (kN·m ⁻¹)	42	43	44	45
100 ×2 d 老化后				
拉伸强度(室温)/MPa	7.9	11.9	11.1	14.5
保持率/ %	41	62	55	73
扯断伸长率/ %	84	144	149	160
保持率/ %	22	37	34	38
邵尔 A 型硬度变化/度	+9	+7	+7	+8
70 ×2 周老化后				
拉伸强度(室温)/MPa	11.8	15.0	15.3	16.5
保持率/ %	61	78	76	83
扯断伸长率/ %	160	208	229	281
保持率/ %	42	53	52	67
邵尔 A 型硬度变化/度	+8	+6	+6	+7

老化前后的粘合性能没有明显差别(见表 17), 空白胶料老化后的粘合性能比加入防老剂的胶料要差。

5.4 结论

(1) 加入防老剂 6PPD, 胶料的屈挠疲劳和热老化性能都得到改善。

(2) 加入防老剂 TMQ 的胶料, 只有热老化性能得到改善。

(3) 加入防老剂 BLE 的胶料, 老化前的屈挠疲劳性能得到了改善, 而热老化性能比防老剂 TMQ 和 6PPD 稍差。

(4) 防老剂 6PPD 是改善胶料整体性能的首选防老剂, 而防老剂 TMQ/BLE 并用比为 1:1 时与在胎体胶中情况相同, 屈挠疲劳和热老化性能均得到改善。

表 16 带束层隔离胶动态屈挠疲劳性能

项 目	配方特征			
	D-0	D-1	D-2	D-3
孟山都屈挠疲劳/ kc				
老化前	101	231	400	551
100 ×2 d 老化后	5.0	12.5	14.0	83.0
德墨西亚屈挠/ kc				
老化前	88	182	302	320
100 ×2 d 老化后	3.5	15.5	17.0	42.0

表 17 带束层隔离胶与钢丝粘合性能

项 目	D-0	D-1	D-2	D-3
老化前				
抽出力/ N	420	440	425	436
覆胶率/ %	100	100	100	100
121 ×2 d 老化后				
抽出力/ N	380	444	410	430
覆胶率/ %	85	100	100	100
70 ×2 周老化后				
抽出力/ N	360	491	423	488
覆胶率/ %	80	100	90	100
90 ×10 d 水中老化后				
抽出力/ N	127	208	248	265
覆胶率/ %	0	30	30	30

(李花婷摘译 涂学忠校)

译自美国“ The 156th Meeting of the Rubber Division, American Chemistry Society”, Paper No. 27