

二芳基对苯二胺类长效轮胎防护体系*

P. W. Milner *et al.* 著 薛广智译 涂学忠校

本文第一部分评论各种对苯二胺的性能,并集中讨论它们对臭氧防护的作用;第二部分探讨如何利用各种对苯二胺的适当并用体系获得最好的长期抗臭氧效果。

1 臭氧侵袭及防护机理

虽然在本世纪 20 年代初就开始了对拉伸橡胶在老化过程中龟裂现象的研究,不过直到 50 年代才将其诱因归于臭氧。

今天,人们对臭氧侵袭硫化橡胶的作用已经很清楚^[5]。它会使垂直于施加应力的方向发生表面龟裂。

这种降解作用是由于臭氧与橡胶分子的双键发生反应,导致橡胶主链断裂并生成各种分解产物(臭氧化物、过氧化物、过氧化氢等)而产生的。这种发生在橡胶表面的反应进行得非常快。如果是未拉伸橡胶,则当表面的不饱和位置耗尽后,该反应就会停止。不过,当橡胶被拉伸后,新的不饱和位置就会出现于橡胶表面,因此会继续不断地与臭氧反应,不断产生新的分解产物并使龟裂增长。

防护表面最简单的方法是加蜡,它能从胶料内喷到表面来,形成一种防护性的烃类薄膜。遗憾的是,在屈挠和拉伸时,这种薄膜容易破裂,臭氧会进入这些裂缝,导致更深的龟裂,最后使制品破坏。因此就静态防护而言,蜡是有价值的。经常使用的有石蜡和微晶蜡两类,前者主要是分子量低(350—400)的直链烃,后者则是分子量较高(500—800)的支化烃。它们的溶解度和迁移速率不同:石蜡溶解度高,低温(低于 40℃)防护效果最好;微晶蜡的高温防护效果较好。为了在宽的温度范围内都有良好的防护作用,实际上往往采用石蜡和微晶蜡并用。

鉴于在动态应力下蜡类不能防护橡胶制品,配方人员必须添加化学抗臭氧剂(常用量为 1—5 份),使用最广的当推对苯二胺类衍生物。

为解释这些抗臭氧剂分子如何防护橡胶制品免受臭氧侵袭,曾提出过许多机理。不过目前最为人们接受的是清除理论(抗臭氧剂与臭氧的反应速率大于臭氧与橡胶双键的反应速率)和防护薄膜理论(由臭氧-抗臭氧剂反应产物生成一种防护性的薄膜)相结合的机理^[5,6]。与蜡类相比,对苯二胺类抗臭氧剂的最大优点是它们在静态和动态使用条件下均能防护橡胶。

曾经观察到蜡和化学抗臭氧剂之间有协同效应,其原因可能是抗臭氧剂增大了喷蜡的厚度,生成了更为连续成一片的薄膜^[5],也可能是蜡有助于抗臭氧剂向表面迁移。

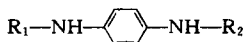
2 对苯二胺类衍生物的分类及性能

按照衍生物的特性(参见图 1),可以将工业生产的对苯二胺类衍生物分成 3 类:

(1) 二烷基对苯二胺,图中 $R_1 = R_2 =$ 烷基。这类产品大部分是对称的,典型的实例有, N, N'-双-(1,4-二甲基戊基)对苯二胺(77PD)和 N, N'-双-(1-甲基庚基)对苯二胺(88PD)。

(2) 烷基-芳基对苯二胺,图中 $R_1 =$ 烷基, $R_2 =$ 芳基。轮胎工业中最常用的此类抗臭氧剂有两种: N-异丙基-N'-苯基对苯二胺

* 前言部分有删节——编注。



二烷基	烷基-芳基	二芳基
$R_1 = \text{烷基}$	$R_1 = \text{烷基}$	$R_1 = \text{芳基}$
$R_2 = \text{烷基}$	$R_2 = \text{芳基}$	$R_2 = \text{芳基}$
77PD	IPPD	Wingstay100
($M_w = 304.5$)	($M_w = 226$)	($M_w = 274$)
88PD	6PPD	
($M_w = 332.5$)	($M_w = 268$)	

图 1 轮胎中使用最广泛的对苯二胺类的品种

(IPPD)和 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(6PPD)。直到几年前,欧洲主要使用的是 IPPD,而北美主要使用 6PPD。目前人们认为 IPPD 会导致皮炎,因此正逐步地用比较安全、而且持久性也比较好的 6PPD 取代。

(3)二芳基对苯二胺,图中 $R_1 = R_2 = \text{芳基}$ 。这类化合物中主要的工业化产品是二苯基-二甲苯基-和苯基甲苯基对苯二胺的混合物(Wingstay100)。

这些对苯二胺衍生物具有不同的物理和化学特性,这对它们所起的防护剂的功效都有影响。

显然,抗臭氧剂固有的活性是一项重要的性能。不过,对预期使用寿命可达 4—6 年的轿车子午线轮胎来说,考虑所有会影响胶料中抗降解剂持久性的因素是非常重要的,因为必须保证抗臭氧剂在轮胎使用期间不会过早地耗尽。

就此而言,影响轮胎中对苯二胺持久性的最重要因素有氧化作用、挥发作用、水沥滤作用和迁移作用。

2.1 抗臭氧剂活性

对根据对苯二胺抗臭氧剂与臭氧的反应速率评价它们的活性进行过不少研究。业已证明,就与臭氧的反应活性而言,二烷基对苯二胺,特别是二仲烷基对苯二胺称得上是最好的抗臭氧剂。二芳基衍生物与之相反,活性

较差,而烷基芳基对苯二胺的活性介于二烷基和二芳基衍生物之间。

2.2 直接氧化作用

对苯二胺的主要缺点是它们容易与氧反应,从而破坏了它们的抗臭氧剂活性。

在解决氧化作用时,首先要弄清臭氧和氧之间的重要区别:

(1)氧总是存在于大气中,而臭氧的最高浓度主要发生在紫外光辐射高的正午。正午之外的白天,臭氧的浓度迅速递减,夜间可以说根本不存在臭氧。因此,氧的侵袭是连续的,而臭氧的侵袭只是发生在白天较短的时间内。

(2)与臭氧不同,氧能够扩散到橡胶内部,因此氧不仅能与迁移到橡胶表面的对苯二胺分子反应,而且还能与橡胶内部的对苯二胺分子反应。因此各类对苯二胺衍生物与氧反应的相对活性不仅影响到对轮胎表面的防护作用,而且影响到轮胎使用期间的整个防护作用,特别是轮胎在出售和使用之前需要贮存一段时间时更应考虑这个问题。

3 类对苯二胺与氧的反应活性顺序和它们与臭氧的反应活性顺序相同,即二烷基对苯二胺 > 烷基芳基对苯二胺 > 二芳基对苯二胺。这一点在图 2 中得到了证实。

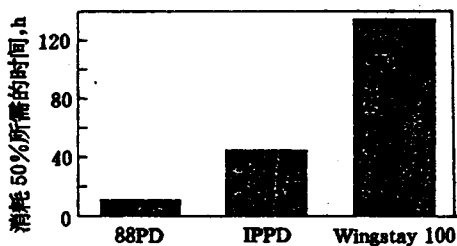


图 2 使用 3 份对苯二胺的 NR 硫化胶在 100 °C 氧中的氧化作用

图 2 示出了分别含有 88PD, IPPD 和 Wingstay100 的 NR 硫化胶在 100 °C 氧气中的半寿期。定期分析试样,记录当抗臭氧剂用量只剩下一半时所需的氧化时间。这些结果反映出了此 3 类对苯二胺抗氧化的能力,烷

基芳基对苯二胺的半寿期 4 倍于二烷基对苯二胺,二芳基对苯二胺的半寿期 12 倍于二烷基对苯二胺。

2.3 挥发作用

众所周知,轮胎在使用过程中因生热可使轮胎温度超过 95°C ,而且在其表面有大量的空气逸过。热与空气流动的综合作用,为挥发性的抗臭剂提供了理想的蒸发条件。

3 类对苯二胺的挥发性从高到低的排列顺序如下:二烷基对苯二胺>烷基芳基对苯二胺>二芳基对苯二胺。就同一类的对苯二胺而言,挥发性的高低主要取决于分子量:分子量愈大,挥发性就愈低。

图 3 示出了 3 类抗臭氧剂的相对挥发性。该热量分析(TGA)曲线表明,二芳基对苯二胺的挥发性要低得多。IPPD 和 77PD 虽属不同类别的对苯二胺,但是 77PD 的分子量(304)比 IPPD 的分子量(226)大,因此二者的挥发性非常接近。

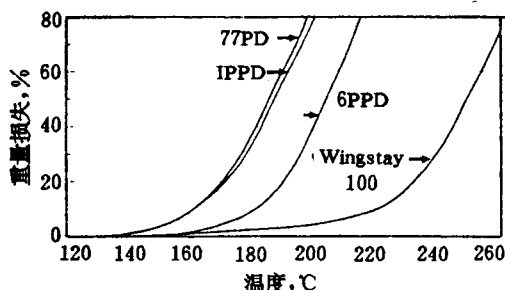


图 3 对苯二胺类的挥发性

氮气氛中, TGA, $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

2.4 水沥滤作用

过去 20 年中有不少科研人员研究了水对胶料中对苯二胺抗臭氧剂的沥滤(漂洗)作用。现在这一问题已经众所周知^[7,8]。

业已证明,水对对苯二胺沥滤作用的大小与这些化合物的分子量、取代基的特性以及水的酸度有关。它们的影响可以归纳如下:

(1)抗臭氧剂分子量增大,其抽出量就减小,当分子量超过 330 时,则几乎不发生沥滤作用;

(2)二烷基取代物的沥滤量高于烷基芳基取代物,后者又高于二芳基取代物;

(3)对称取代的对苯二胺的沥滤量比非对称取代物大;

(4)沥滤量随水的 pH 值减小而增加。

图 4 是对两种常用的烷基芳基对苯二胺 IPPD 和 6PPD 与一种二芳基对苯二胺的水沥滤损失量进行的对比。该试验是几年前在作者的实验室内进行的^[8],将含有 2 份抗臭氧剂的 NR 浸在酸性($\text{pH}=4$)水中,时间不等,最长的达 15 d,用紫外光谱仪测定水抽出的抗臭氧剂量。因为以前我们收集的天然水(从雨水或雪中取得)pH 值范围为 3.7—7.1^[7],所以试验用水的 pH 值选为 4。3 种抗臭氧剂的抽出量大小的排列顺序为:IPPD>6PPD>Wingstay100,经过 15d 浸泡后的损失率分别为 72%,43%和 1.3%。

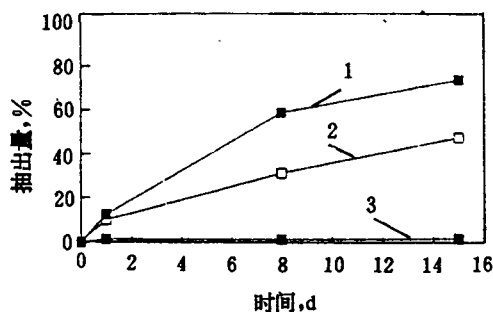


图 4 含 2 份对苯二胺 NR 胶料水沥滤的比较

水的 pH 值为 4; 1-IPPD; 2-6PPD;

3-Wingstay100

2.5 迁移速率

鉴于为了确保免受臭氧的侵袭,橡胶表面上必须有足够量的抗臭氧剂喷出,即抗臭氧剂必须从橡胶的内部迁移到表面。

但是,过量的迁移对保持抗臭氧剂的长效性是不利的,因为抗臭氧剂到达表面愈快,因挥发作用或水沥滤作用而损失得愈快。

几乎没有看到过有关对苯二胺纯粹迁移速率的可靠试验数据,因为一旦抗臭氧剂达到橡胶表面,就会受到诸如挥发作用等其它

因素的干扰,所以很难测定它。不过,二芳基对苯二胺迁移最慢,二烷基对苯二胺迁移最快的说法仍为人们广泛接受。

2.6 持久性

表 1 综合了 3 类对苯二胺上述性能。该表表明,在轮胎中经受到热、气流、水、氧等作用的抗臭氧剂的综合持久性能由好到差的排列顺序是:二芳基对苯二胺>烷基芳基对苯二胺>二烷基对苯二胺。

表 1 各类对苯二胺的综合性能

项 目	二烷基 对苯二胺	烷基芳基 对苯二胺	二芳基 对苯二胺
与臭氧反应的活性	优	优	好
化学稳定性(氧)	良	良-好	好
挥发性	良	好	优
抗水抽提性	良	好	好-优
迁移速率	高	中	慢
持久性能	差	中	好

图 5 比较了每类对苯二胺中具有代表性的对苯二胺在静态下曝置于室外后的损失量,从而说明了它们持久性的差异。

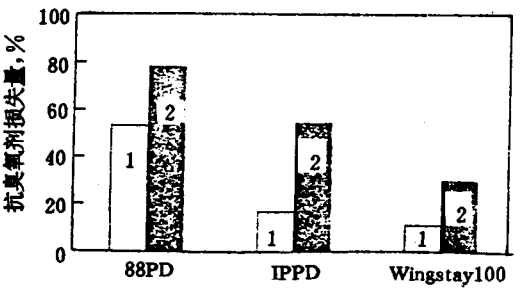


图 5 在静态下曝置于室外后 SBR 胶料中对苯二胺的持久性

1—贮存 6 个月;2—室外曝置 6 个月

IPPD 的损失量为 50%,该数值与最近俄罗斯研究人员所发表的 6PPD 在 IR/BR 胎侧胶料中在莫斯科室外静态曝置 130d 后的损失量为 50%极为相符^[9]。

至此所得出的结果都是将胶料在静态下曝置的,而轮胎胎侧却要经受动态应力。另外还有一些研究报告曾证实机械应力会影响硫

化胶中配合剂的转移^[10]。因此有必要比较在动态下曝置于室外的胎侧胶料中各种对苯二胺的持久性。为此,以 NR/BR 为基料,分别加入 2 份 IPPD,6PPD 和 Wingstay100 制成 3 种试验胶料,用作者实验室的屈挠试验设备进行室外曝置试验。每两周取出一个样品,经丙酮抽提后,用色谱法测定其抗臭氧剂的剩余量。

图 6 示出了这一研究的结果:抗臭氧剂损失量与曝置时间的关系。结果表明,二烷基对苯二胺的损失速度为二芳基对苯二胺的 2 倍。还应注意到,与以前的试验结果相比,本试验所测得的损失量高得惊人,仅仅曝置 10 周后,烷基芳基对苯二胺就不复存在了。这一方面可能是由于在动态条件下试验的缘故,另一方面也可能是由于这些试验正好碰上了 3—6 月份的大雨季节。

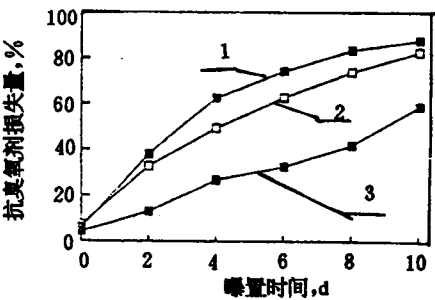


图 6 含 2 份对苯二胺的 NR/BR 胎侧胶料经受室外动态曝置试验时对苯二胺的持久性

1—IPPD;2—6PPD;3—Wingstay 100

可以得出如下的结论:对苯二胺经受静态和动态曝置的两组持久性能对比数据表明,二芳基对苯二胺的持久性较好,与烷基芳基对苯二胺相比,它在轮胎胶料中的消耗时间要长 2—3 倍。

3 室外动态屈挠试验

历史上,各轮胎制造厂用来评价轮胎胶料抗臭氧性能好坏的试验方法主要有两种:

实验室臭氧舱试验和对试验轮胎进行直接试验。

虽然进行实际行驶试验有其明显的优越性,但是在新体系的早期开发阶段对它却不甚感兴趣。因为行驶试验的周期长(长达5年之久),而且耗资大。

反之,臭氧舱试验所用的臭氧浓度为 $(50-200) \times 10^{-6}$ 的范围,大大高于大气中的臭氧浓度,后者的臭氧浓度一般为 $0-7 \times 10^{-6}$ 。因此臭氧舱试验的周期非常短,通常只要几天就能结束,但它与实际行驶条件下的试验结果的相关性可能相当差^[11]。而且还发现,抗臭氧剂体系在 $(12-25) \times 10^{-6}$ 的低臭氧浓度下试验,与在臭氧浓度提高到 100×10^{-6} 以上的试验相比,结果存在差别^[11]。

实际上,这种普通臭氧舱试验的缺点延误了长效持久性抗臭氧剂(例如二芳基对苯二胺)的开发。原因很清楚,因为二芳基对苯二胺的迁移速率低,在这些不真实的条件下来不及迁移到橡胶表面上起到良好的防护作用。这也正是它的高持久性的原因。特别是当胶料硫化后立即就进行试验,情况更突出。

为了模拟长期自然老化的条件,先将长效性抗臭氧剂的胶料经受烘箱老化后再进行臭氧舱试验,这样就首次体现了长效性抗臭氧剂的优越性^[1,12]。

面对需要对轮胎胶料进行加速天候老化试验,又要使它与实际行驶条件有良好相关性的情况,在多年评价轮胎配方中抗臭氧剂好坏经验的基础上,固特异公司开发了一种代替臭氧舱试验或轮胎直接行驶试验的方法。该方法使轮胎胶料经受模拟轮胎真实使用条件的室外间歇屈挠试验。

根据上面的介绍,本方法有两大优点:

(1)被评价的试样曝置在室外,所遇的条件与轮胎在实际使用中所遇到的情况相一致(屈挠、曝置在真实浓度的氧和臭氧气氛、阳光和雨水中等);

(2)试验周期不算太长,通常为4—8个

月,时间周期合理,但足以评价对苯二胺的长效性。

然而,只有在同一时间内对比一系列胶料的抗臭氧剂体系时,所获得的试验结果才有意义。

图7(略)示出了室外动态屈挠试验的设备。它有两个固定框架,在其中间置一圆柱形振荡鼓。

将每种待评价胶料的12个哑铃状(裁刀C)试样装到机器上,每个哑铃状试样的一端与固定的框架相连,另一端则与振荡鼓相连。经过适当的调节,可以使夹具分离得最小与最大,这样可以使这些试样相对于原长(95mm)屈挠40%和拉伸20%。试验的频率为 $50 \text{次} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

机器放置在巴黎地区的室外,坐北朝南,试样有一 45° 的角度。一周开机5d,每天从上午11时到下午7时(格林威治时间)运转8h,这段时间正是白天臭氧浓度最高之际。

胶料的屈挠寿命用达到破坏所需的屈挠次数来表示,删去零星不规整的数据,计算平均值(由局外人用Nalimov试验进行统计检验)。

4 标准胎侧配方试验

4.1 NR/BR胎侧胶——第一次研究

试验选用50/50的NR/BR并用作为标准胶料,因为它是胎侧中使用最广泛的一种胶料。

与前面讨论的一样,把IPPD和6PPD作为标准抗臭氧剂,第一组试验是要考虑用二芳基对苯二胺来取代部分IPPD和6PPD所带来的后果。

在这些试验中,选择了两个独立变量:并用抗臭氧剂中二芳基对苯二胺的百分比和抗臭氧剂的总用量。这些变量中的每一种又有3个水平:二芳基对苯二胺的百分比分别为0,20%和50%,抗臭氧剂总用量分别为2,3和4份。

二芳基对苯二胺的百分比限于 50% 以下,是因为抗臭氧剂总用量为 4 份时,这一比例接近了二芳基对苯二胺在 NR/BR 并用胶中的喷霜点(在纯 NR 中二芳基对苯二胺的喷霜点估计为 1 份左右)。

对两个系列 9 个胶料分别进行了试验,一系列用 IPPD,另一系列用 6PPD。

本研究使用的是标准子午线轮胎胎侧配方,含有 50 份炭黑,1 份并用蜡,除对苯二胺外无其它抗臭氧剂。

在本伯里密炼机上制备添加抗臭氧剂的母炼胶,在开炼机上加促进剂。在 150℃ 下测定每种胶料的流变仪数据,然后压成厚 2.5mm 左右的薄片,在 150℃ 下硫化至正硫化点。对未老化的硫化胶试片和 70℃×7d 热老化后的硫化胶试片进行了应力应变性能测定。按照前面所述的方法,对每种胶料进行了室外屈挠寿命性能测定。

表 2 列出了所有 IPPD 胶料的试验结果,表 3 列出了所有 6PPD 胶料的试验结果。

表 2 IPPD /Wingstay100 并用体系的 NR /BR 胎侧胶料性能(第一次研究)

配方特征与性能	A	B	C	D	E	F	G	H	I
抗臭氧剂体系,份									
IPPD	2.0	1.6	1.0	3.0	2.4	1.5	4.0	3.2	2.0
Wingstay100	0	0.4	1.0	0	0.6	1.5	0	0.8	2.0
正硫化时间(150℃),min	19.0	19.0	19.0	18.0	18.0	19.0	17.5	18.0	18.0
老化前物理性能									
邵尔 A 型硬度,度	56	57	56	55	55	55	55	54	55
拉伸强度,MPa	19.0	20.0	19.8	18.6	19.2	18.6	19.7	19.6	19.3
扯断伸长率,%	500	510	515	510	510	500	530	535	515
300%定伸应力,MPa*	10.8	10.8	10.4	9.8	10.4	10.2	9.8	9.7	10.1
70℃×7d 老化后性能保持率,%									
拉伸强度	101	94	97	105	93	101	96	97	98
扯断伸长率	88	81	82	88	79	87	86	85	83
室外屈挠寿命性能									
至破坏的屈挠次数,kc	2630	2502	2224	3435	3660	3477	3374	3793	4055

* 原文为%,有误——译注。

所有抗臭氧剂并用体系的抗臭氧防护性能均相当,未发现热老化后防护性能有何区别。

图 8 和 9 示出了室外屈挠寿命的试验结果。两个系列的试验结果十分类似:

(1)抗臭氧剂用量高,其屈挠寿命就长。

(2)烷基芳基/二芳基对苯二胺的并用体系优于单用烷基芳基对苯二胺,在总用量为 4 份的胶料中尤为明显。它的防护效果非常好,是因为二芳基对苯二胺的长效性防护作

用在发挥作用。例如,在用量为 4 份时,6PPD/二芳基对苯二胺并用的屈挠寿命要比单用 6PPD 的高 30%—40%。

(3)相反,在使用低用量(2 份)抗臭氧剂的情况下,长效性的二芳基对苯二胺并不能提高屈挠寿命,因为在二芳基对苯二胺迁移到橡胶表面之前,橡胶已经破坏。

(4)就研究的系列而言,烷基芳基/二芳基对苯二胺并用量为 4 份时所获得的使用性能最佳。

表 3 6PPD /Wingstay100 并用体系的 NR /BR 胎侧胶料性能(第一次研究)

配方特征与性能	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
抗臭氧剂体系,份									
6PPD	2.0	1.6	1.0	3.0	2.4	1.5	4.0	3.2	2.0
Wingstay100	0	0.4	1.0	0	0.6	1.5	0	0.8	2.0
正硫化时间(150℃),min	18.5	18.5	18.5	18.0	18.5	18.5	16.5	18.0	18.5
老化前物理性能									
邵尔 A 型硬度,度	58	59	58	57	56	57	55	57	56
拉伸强度,MPa	18.2	15.5	16.0	18.5	16.4	16.6	16.2	16.9	16.3
扯断伸长率,%	495	410	420	520	460	455	515	480	450
300%定伸应力,MPa*	10.1	10.7	11.0	9.6	10.0	10.2	8.2	9.9	9.8
70℃×7d 老化后性能保持率,%									
拉伸强度	84	101	93	91	95	99	98	92	91
扯断伸长率	73	91	77	75	77	80	81	77	82
室外屈挠寿命性能									
至破坏的屈挠次数,kc	1227	1280	1218	1991	1856	1952	2165	3020	2781

* 原文为%,有误——译注。

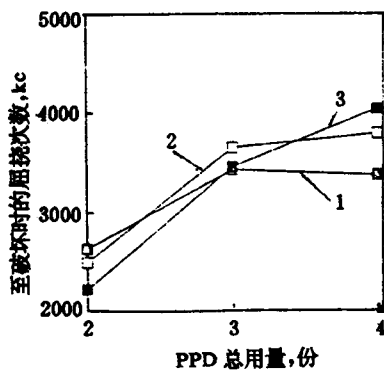


图 8 IPPD /Wingstay100 并用体系 NR /BR 胎侧胶料的屈挠寿命(第一次研究)

1—IPPD;2—IPPD/Wingstay100=80/20;
3—IPPD/Wingstay100=50/50

(5)将单用烷基芳基对苯二胺的用量从 3 份增加到 4 份,使用性能几乎没有提高。而用量为 4 份的烷基/芳基对苯二胺并用体系的使用性能比用量为 3 份的并用体系高得多。在这一点上,看来二芳基对苯二胺是可以 通过增加抗臭氧剂的用量来提高胎侧的抗臭氧性能最有效的材料。

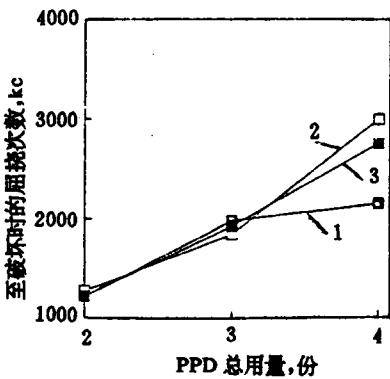


图 9 6PPD /Wingstay100 并用体系 NR /BR 胎侧胶料的屈挠寿命(第一次研究)

1—6PPD;2—6PPD/Wingstay100=80/20;
3—6PPD/Wingstay100=50/50

4.2 NR /BR 胎侧胶——第二次研究

尽管第一次研究中两个系列试验结果严格地讲可比性尚差,因为两组试样不是同时曝置在相同的天候条件下的,但是含 6PPD 胶料的屈挠寿命试验结果意外地低。

此外,6PPD 是使用最广泛的抗臭氧剂,因此有必要评价一下 6PPD/二芳基对苯二

胺抗臭氧剂各种并用比例的功效。

为此,第二次研究仍采用 NR/BR 配方,抗臭氧剂的总用量固定为 3 份,6PPD/二芳基对苯二胺的并用比例从 100/0 一直到 0/100.总用量选为 3 份代表了当今轮胎胎侧胶

中所用的平均用量,而且可以防止二芳基对苯二胺用量过高,出现喷霜现象。

与第一次研究的试验步骤一样,对 10 种胶料进行了评价.表 4 和图 10 列出了试验结果。

表 4 总用量为 3 份的 6PPD /Wingstay100 并用 NR /BR 胎侧胶料性能(第二次研究)

配方特征与性能	配方号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
抗臭氧剂体系,份										
6PPD	3.0	2.7	2.4	2.1	1.8	1.5	1.2	0.9	0.45	0
Wingstay100	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.55	3.0
正硫化时间(150℃),min	18.0	18.0	18.0	17.5	17.5	18.0	17.5	18.0	17.5	18.0
老化前物理性能										
邵尔 A 型硬度,度	56	55	55	55	55	55	55	55	56	56
拉伸强度,MPa	17.8	17.8	17.9	17.8	17.3	17.2	17.5	17.5	17.2	17.7
扯断伸长率,%	500	500	505	505	495	490	495	490	490	485
300%定伸应力,MPa*	9.3	9.6	9.3	9.4	9.2	9.2	9.2	9.6	9.6	10.2
70℃×7d 老化后性能保持率,%										
拉伸强度	96	97	92	92	99	94	96	92	85	88
扯断伸长率	80	82	79	77	80	76	81	79	73	86
室外屈挠寿命性能										
至破坏的屈挠次数,kc	2906	3074	3088	3281	3224	3368	3305	3194	3224	2900

注: * 原文为%,有误——译注。

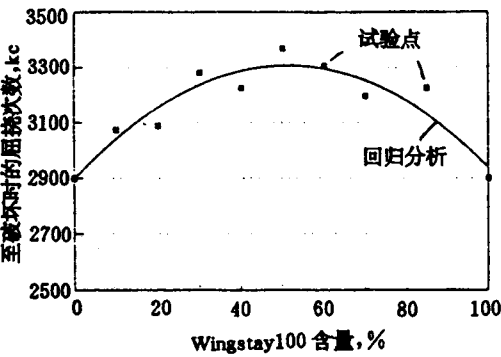


图 10 总用量为 3 份的 6PPD /Wingstay100 并用体系 NR /BR 胎侧胶料的屈挠寿命(第二次研究)

这一系列的平均屈挠寿命试验结果与第一系列中 IPPD 的试验结果更为一致。

烷基芳基/二芳基对苯二胺并用体系的

协同效应明显地体现在图 10 中,并用比例为 50/50 时所得到的最佳屈挠寿命要比单用 6PPD 的高 15%。

应该注意到,在第一次研究中,抗臭氧剂总用量为 3 份时,采用同样的胎侧配方未观察到此协同效应.可以认为,这是因为屈挠寿命差(不是 300 万次,而是 200 万次),时间太短,还体现不出二芳基对苯二胺的防护效应.在其它参数不变的条件下,屈挠寿命的差异只能是由于天候条件的不同所引起的。

此现象的出现暴露了室外试验的不足,因为它不能得到绝对值,而为了体现二芳基对苯二胺的长效防护作用又非做周期较长的天候试验不可。

4.3 NR /BR /SBR 胎侧胶研究

对长效性的抗臭氧剂来说,迁移所起的

作用十分重要,而迁移的快慢又主要取决于聚合物的类型,因此在第二种聚合物并用中进行了烷基芳基/二芳基对苯二胺的并用研究。

选择了第二种继 NR/BR 后最常用的 NR/BR/SBR(50/25/25)配方。

三元并用配方基本上与 NR/BR 二元并用配方相同,只是以 SBR 半量替代 BR。

在抗臭氧剂总用量固定为 3.6 份,并用比例变化范围为 100/0—0/100 的条件下,测试了 IPPD/二芳基对苯二胺和 6PPD/二芳基对苯二胺两种并用体系的胶料。表 5 和 6 及图 11 列出了研究结果。

试验结果与 NR/BR 配方的试验结果相仿,使用烷基芳基/二芳基对苯二胺并用物后屈挠寿命提高。但是在三元并用胎侧胶中,最佳的并用比例需稍稍提高二芳基对苯二胺的并用比(从 50%增加到 70%)。

5 烷基芳基/二芳基对苯二胺抗臭氧剂并用体系——一种经过考验的体系

过去 15 年我们曾用屈挠试验机测试了 300 余种不同的胶料,对烷基芳基/二芳基对苯二胺并用体系和经典的烷基芳基对苯二胺抗臭氧剂所起的防护作用进行了广泛的屈挠寿命性能对比。

用该设备所进行的大量研究,强化了整个欧洲轮胎制造厂在这方面概念。这些研究用的大部分胶料,不是由我们实验室设计的,而是由轮胎厂提供的。

虽然在大多数情况下,这些对比性的评价是盲目的,不过在有些场合,还可以得到足够信息来确定。除了标准胶料单用烷基芳基对苯二胺抗臭氧剂体系(不管是 IPPD 还是 6PPD)、其它胶料使用抗臭氧剂总用量相等的烷基芳基/二芳基对苯二胺体系外,这些胶料是完全相同的。

表 5 总用量为 3.6 份 IPPD /Wingstay100 并用体系 NR /BR /SBR 胎侧胶料性能

配方特征与性能	配方号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
抗臭氧剂体系,份										
IPPD	3.60	3.24	2.88	2.52	2.16	1.80	1.44	1.08	0.54	0
Wingstay100	0	0.36	0.72	1.08	1.44	1.80	2.16	2.52	3.06	3.60
正硫化时间(150℃),min	21.0	21.5	21.0	21.5	22.0	22.5	23.0	23.0	23.5	23.0
老化前物理性能										
邵尔 A 型硬度,度	55	55	55	55	56	56	56	56	56	55
拉伸强度,MPa	16.7	15.6	16.3	16.6	17.5	16.7	17.4	16.7	15.9	16.3
扯断伸长率,%	475	430	465	470	485	445	495	460	440	450
300%定伸应力,MPa*	10.4	10.4	10.4	10.4	10.7	11.0	10.5	10.7	10.6	10.7
70℃×7d 老化后性能保持率,%										
拉伸强度	99	101	97	88	87	98	83	93	92	94
扯断伸长率	76	78	74	66	68	80	62	73	72	76
室外屈挠寿命性能										
至破坏的屈挠次数,kc	3252	3294	3475	3695	3735	3830	不详	3876	3852	3677

注: * 原文为%,有误——译注。

表 6 总用量为 3.6 份的 6PPD /Wingstay100 并用体系
NR /BR /SBR 胎侧胶料性能

配方特征与性能	配方号										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
抗臭氧剂体系,份											
6PPD	3.60	3.24	2.88	2.52	2.16	1.80	1.44	1.08	0.72	0.36	0
Wingstay100	0	0.36	0.72	1.08	1.44	1.80	2.16	2.52	2.88	3.24	3.60
正硫化时间											
(150℃),min	24.0	24.0	23.0	23.0	23.5	23.5	23.5	23.5	23.0	23.0	23.0
老化前物理性能											
邵尔 A 型硬度,度	55	55	56	55	55	56	56	56	56	55	55
拉伸强度,MPa	16.7	16.6	15.9	16.9	16.2	16.2	16.7	17.5	16.6	16.4	16.3
扯断伸长率,%	480	465	445	490	450	445	470	505	470	460	450
300%定伸应力,MPa*	9.9	10.7	10.5	10.3	10.7	10.9	10.4	10.5	10.2	10.4	10.7
70℃×7d 老化后性能保持率,%											
拉伸强度	97	96	104	92	98	85	92	89	91	95	94
扯断伸长率	76	73	83	68	74	66	73	67	68	75	76
室外屈挠寿命性能											
至破坏的屈挠次数,kc	3551	3636	3793	3873	3928	3874	3898	3874	3877	3902	3677

* 原文为%,有误——译注。

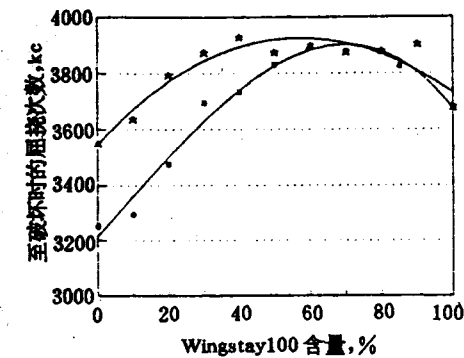


图 11 抗臭氧剂总用量为 3.6 份 NR /BR /SBR
胎侧胶料的屈挠寿命

★—6PPD/Wingstay100; ■—IPPD/Wingstay100

表 7 和 8 综合了 30 种此类研究的屈挠寿命性能对比试验结果,代表了广泛的典型轮胎胶料(不同的轮胎部位、聚合物并用、抗臭氧剂总用量)。必须注意到,虽然在这些对比评价中烷基芳基/二芳基对苯二胺的比例不是固定不变,而且往往是未知的,但是在大部分研究中二芳基对苯二胺的含量范围为

30%—50%。

表中最后一列的数据是将单用烷基芳基对苯二胺改成烷基芳基/二芳基对苯二胺并用后屈挠寿命提高的百分数。鉴于屈挠寿命试验再现性的允许误差为 5%—6%左右,若烷基芳基/二芳基体系的屈挠寿命比烷基芳基对苯二胺的高 7%以上,则我们认为烷基芳基/二芳基对苯二胺体系明显优于烷基芳基对苯二胺体系。30 个试验中有 18 个试验(即 60%)的屈挠寿命提高超过 7%,11 个试验只能说防护效果相当(屈挠寿命的差异低于 7%),另外还有一个烷基芳基/二芳基对苯二胺并用的防护效果反而差。

最后考察这些试验结果表明,在所有的对比试验中,只有一个胶料屈挠寿命低于 250 万次,余者均高于 250 万次,从而证明了烷基芳基/二芳基对苯二胺体系防护作用的长效性。同时,只有一个胶料的结果是负的,其屈挠寿命性能相当差,还不到 150 万次。

表 7 IPPD /Wingstay 100 并用体系室外屈挠性能研究结果

轮胎部位	橡胶	对苯二胺 总用量,份	屈挠寿命,kc		增量, %
			IPPD	IPPD/Wingstay 100	
胎面	未知	不详	1580	1760	+12
胎面	BR/SBR	2.5	2470	2670	+8
胎体	IR/SBR	2.5	1600	1760	+10
胎侧	NR/SBR	2.5	930	960	+3
胎面	IR/BR/SBR	2	1360	1170	-13
未知	NR	1.8	1060	1400	+31
胎侧	NR/BR/SBR	2.5	1550	1460	-6
胎侧	未知	不详	3650	4240	+16
翻新胎面	SBR	1.5	1700	2050	+21
胎面	NR	1.5	1020	1000	-2
胎侧	NR/BR	2.5	1750	2080	+19
翻新胎面	BR/SBR	1.5	1150	1180	+2
胎侧	NR/BR	1.8	1770	1810	+2
胎侧	NR/BR/SBR	1.1	1150	1350	+18
胎面	BR/SBR	0.8	1080	1100	+3
胎体	IR/SBR	1.4	700	760	+9
未知	未知	4	3380	3590	+6
胎侧	NR/BR/SBR	3.6	3250	3830	+18
胎侧	NR/BR	4	1490	1790	+20
胎侧	NR/BR	4	3370	4050	+20
胎侧	NR/BR	3	3440	3660	+7

试验结果与标准胎侧的试验结果相当吻合,这说明由并用抗臭氧剂所提高的屈挠寿命性能在使用期长的胶料上更为明显。

6 结论

20 年来,烷基芳基对苯二胺,不管是 IPPD 还是 δPPD 已成为防护胎侧的标准化学抗臭氧剂,正取代着易损耗的二烷基对苯二胺。

至今,随着子午线轮胎使用寿命的延长,对胎侧的耐老化性能,特别是长效性地耐臭氧引起的降解作用提出了更高的要求。

本文全面评述了现有工业化的各种对苯

二胺的化学和物理性能,并且证明了二芳基对苯二胺是一类性能最好的长效性抗臭氧剂(迁移慢、不易挥发、不易经受水的沥滤,而且不易受直接氧化作用的破坏)。胶料在静态和动态条件下经受室外曝置试验,损耗量的试验数据证实了这种抗臭氧剂的长效性。

动态室外曝置试验的结果表明,烷基芳基/二芳基对苯二胺并用,是提高胎侧胶使用寿命最好的抗臭氧体系。抗臭氧性能提高的原因是两种类型的对苯二胺具有协同效应。烷基芳基对苯二胺在早期提供必要的短期防护作用,而二芳基对苯二胺则起到长期的防护作用。

表 8 6PPD /Wingstay100 并用体系室外屈挠性能研究结果

轮胎部位	橡胶	对苯二胺 总用量,份	屈挠寿命,kc		增量, %
			6PPD	6PPD/Wingstay 100	
胎侧	NR/BR/SBR	3. 6	3550	3930	+11
胎侧	NR/BR	4	1840	2010	+9
胎侧	NR/BR/SBR	2. 6	2240	2180	-3
胎侧	NR/BR/SBR	2. 1	1790	2170	+21
胎面	NR/SBR	2	780	880	+14
胎面	BR/SBR	2	1610	1500	-7
胎侧	NR/BR	4	2170	3020	+39
胎侧	NR/BR	3	1990	2090	+5
胎侧	NR/BR	3	2910	3370	+16

此外,研究还表明,从烷基芳基对苯二胺抗臭氧剂体系出发,为了提高其抗臭氧和抗天候能力,通过增加二芳基对苯二胺用量来提高抗臭氧剂的效果要比增加烷基芳基对苯二胺用量的效果更好。

参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International 1993”,48—56



我国“八五”公路建设突飞猛进

据统计,到目前为止,全国新增公路 11 万多 km,是“七五”期间增加里程的 133%;全国公路总里程达到 114 万多 km,其中 5 年新增高速公路 1880 余 km,增长速度超过发达国家的发展水平;实现了全国县县通公路的梦想。目前全国 98%的乡和 80%的村通了公路。

公路建设的成就,集中反映在以下 4 个方面:

(1)高等级公路发展迅速,建成了一大批重点工程。“八五”期间,新增二级以上高等级公路 4.4 万余 km,二级以上公路在路网中的比例比“六五”末净增 3.5 个百分点。京津塘、京石、济青、成渝、宜黄、合宁、开洛、西宝等一大批有影响的高速公路和东明、三门峡、风陵渡、黄石、铜陵、汕头海湾等大型桥梁的建设,

促进了公路运输的大发展,改善了经济建设与环境,带动了沿线经济的发展。

(2)公路密度提高。“七五”末期全国公路密度为 107m·km⁻²,1995 年年底将提高到 120m·km⁻²,全国有近千个乡镇在 5 年中修通了公路;口岸公路、陆岛运输公路的建设和改造也得到了加强。

(3)公路技术水平、路面质量及综合服务水平提高。“八五”期间增加等级公路 15 万 km,高级、次高级路面里程增加 11 万 km 以上,以沥青混凝土、黑色碎石和水泥路面为主的公路,提高了公路网的通行能力。公路的行车速度、行车舒适性都有很大提高,较好地发挥了公路网的综合服务水平。

(4)国道主干线建设速度加快,为“九五”期间贯通“二纵二横和三条干线公路”的建设打下了基础。

(摘自《中国汽车报》,1995,11,13)