

高效液相色谱法监控胎侧胶中防老剂6PPD的含量

李 威, 闫福江*, 周忠伟

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要:应用高效液相色谱法对胎侧胶中防老剂6PPD含量进行监控。结果表明:在100 ℃热氧老化条件下,放置6 d后胶料中防老剂6PPD损失殆尽;与静态放置相比,胶料中防老剂6PPD在屈挠试验过程中损失增大;轮胎胎圈耐久性试验终止时,轮胎出现裂口,胎侧胶中防老剂6PPD质量分数为0.009 7,仍可起到防护效果。

关键词:防老剂6PPD;高效液相色谱法;热氧老化;胎侧胶

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺2 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2018)-0000-04

轮胎的胎侧是指胎圈与胎面之间的外表面部分,主要用于保护胎体免受各种老化侵蚀。因此,胎侧胶配方应具备耐天候老化、耐臭氧老化、耐磨、耐撕裂和耐径向及轴向龟裂性能和良好的疲劳寿命。目前胎侧胶配方一般采用天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用,并配以炭黑、硫化剂及有效的防护体系(包括防护蜡和各种防老剂)^[1]。使用化学防老剂是提高橡胶耐老化性能行之有效的防护手段。

本工作利用高效液相色谱法测定胶料中的防老剂6PPD含量,并追踪考察了胎侧胶中防老剂6PPD在胎圈耐久性试验过程中的变化情况。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,泰国产品;BR,燕山石化公司产品;炭黑N375,山东贝斯特化工有限公司产品;工业硫磺,山东崖头新庄化工厂产品;促进剂NS和防老剂RD,荣成市化工总厂有限公司产品;芳烃油,东营鑫泉工贸有限公司产品;氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;硬脂酸,山东隆宇制剂厂产品;防老剂6PPD,山东圣奥化工股份有限公司产品;防老剂DTPD,句容兴春化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,沈阳橡胶机械有限公司产

品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;疲劳试验机,德国MonTech公司产品;TJR-2-TB1型轮胎耐久试验机,天津久荣车轮技术有限公司产品;高效液相色谱仪,日本岛津公司产品。

1.3 试样制备

将NR和BR在开炼机上薄通,依次加入其他配合剂混炼。混炼胶料在150 ℃/9 MPa×30 min条件下硫化。

胶料经溶液抽提,抽提液用聚四氟乙烯膜过滤,冷藏待测。

1.4 测试分析

高效液相色谱条件如下:流动相 甲醇/水混合溶液,紫外检测器的检测波长 300 nm,梯度洗脱。配制一系列不同浓度的防老剂6PPD溶液,并用聚四氟乙烯膜过滤,用于防老剂6PPD定量的标准曲线绘制。

胎圈耐久性能依据企业产品研发标准QJ/SJ07.02.15进行测试。具体为:轮胎需提前将胎面花纹打磨至磨耗标志为止,试验充气压力为最大单胎负荷对应充气压力的80%,速度为50 km·h⁻¹,负荷率为160%,当轮胎胎圈部位出现脱层、裂口时停止试验。跟踪监测轮胎行驶24,36,48和72 h及试验终止(84 h)时胎侧胶中防老剂6PPD含量的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 胶料中防老剂6PPD的定量测定

在仪器测定条件下,即可在29.90 min附近得

作者简介:李威(1983—),女,黑龙江穆棱人,三角轮胎股份有限公司工程师,博士,从事轮胎原材料理化性能测试研究工作。

*通信联系人

到防老剂6PPD的液相色谱峰,如图1所示。同时,由测定的标准曲线(见图2)可知,防老剂6PPD溶液的质量浓度与其液相色谱信号峰的峰面积具有良好的线性关系,可以此作为定量的依据,采用外标法绘制的标准曲线计算未知样品中防老剂6PPD的含量。线性回归处理后所得标准曲线方程为:

$$C=1.7282 \times 10^{-5}A+92.625 \quad (1)$$

式中, C 为防老剂6PPD溶液的质量浓度, A 为峰面积。曲线的相关因数为0.9997。待测胶料中防老剂6PPD质量分数(M)按下式计算:

$$M=0.1C_sV/m \quad (2)$$

式中 C_s ——胶料经溶剂抽提后所得溶液中防老剂6PPD的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;

V ——胶料经溶剂抽提后所得溶液的体积, mL ;

m ——胶料的质量, mg 。

配方中配合剂的液相色谱见图3。由图3可见:30.26 min处为防老剂6PPD的液相色谱峰;23.90, 26.68和31.01 min处分别对应防老剂DTPD的3个组分的液相色谱峰;此外在23.25和

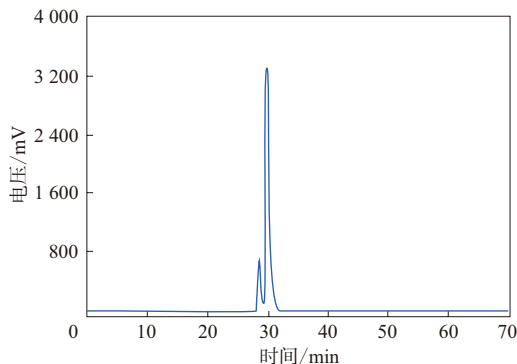


图1 防老剂6PPD的液相色谱

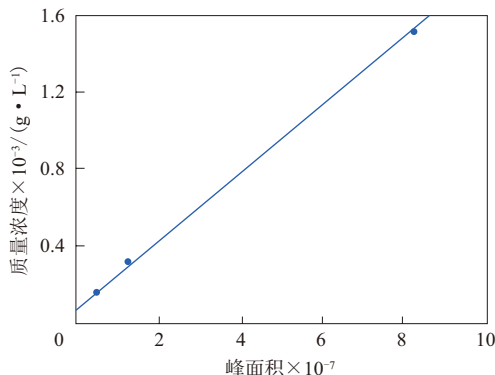


图2 防老剂6PPD含量测定的标准曲线

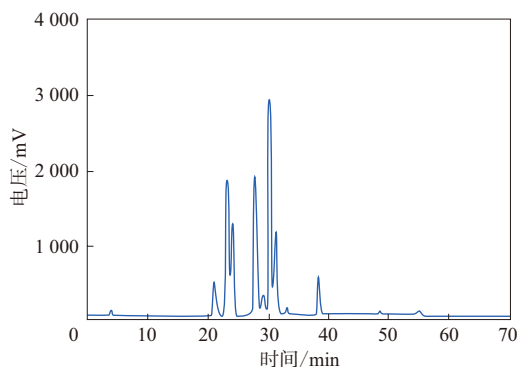


图3 配方中配合剂的液相色谱

46.12 min处观察到分别归属于促进剂NS和硫黄的液相色谱峰。值得一提的是,虽然胶料配方中添加了一定的防焦剂CTP,但是前期工作结果显示,防焦剂CTP在检测波长为300 nm时的液相应信号不强,当胶料中添加的防焦剂用量很小时观察不到明显的信号峰。经历硫化过程后,促进剂NS和硫黄相应的液相色谱峰消失。利用式(2)计算可知,混炼胶与硫化胶中防老剂6PPD的质量分数相近,约为0.0151,配方显示防老剂6PPD添加的质量分数为0.017。以上结果表明,胶料中约有质量分数为0.0019的防老剂6PPD未被溶出,这可能归因于抽提方式、胶料制备过程中的损失以及防老剂被孔材料吸附未能以游离的形式释放等。

综上所述,利用高效液相色谱法可以有效地对胶料中防老剂进行定性和定量监控。

2.2 热氧老化过程中胶料中防老剂6PPD含量的变化

2.2.1 静态热氧老化

分别考察胶料在40和100℃下防护体系的变化情况。以防老剂6PPD的含量监控评价胶料的耐热氧老化性能,结果见图4。

由图4可以看出:100℃热氧老化条件下放置1 d后防老剂6PPD的含量损失接近65%,放置6 d后防老剂6PPD完全损失;当热氧老化温度由100℃降至40℃后,防老剂6PPD含量呈缓慢下降趋势,放置10 d后,防老剂6PPD的质量分数由0.0127下降至0.0095。

2.2.2 动态热氧老化

为了综合全面地评价胶料在热氧老化环境中防护体系的变化情况,进行动态热氧老化条件下防老剂6PPD的含量变化测定,用于模拟评价轮胎

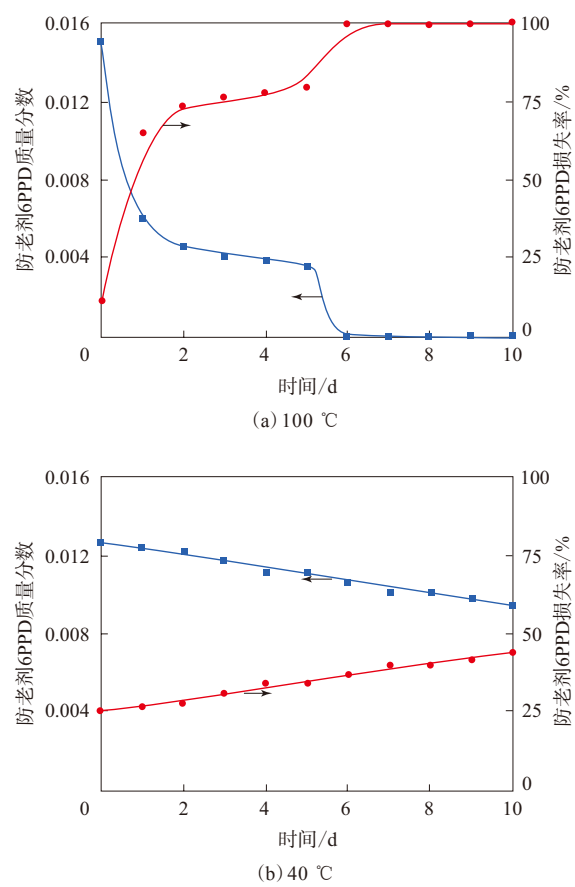


图4 硫化胶中防老剂6PPD含量随放置时间的变化
在实际行驶过程中防老体系的变化情况。屈挠试验依据GB/T 13934—2006,试验温度为40 ℃。试验结果如图5和表1所示。

由图5和表1可知:硫化胶在40 ℃热氧老化条件下静置时防老剂6PPD含量变化不大,静置2 d后防老剂6PPD质量分数为0.012 3;在40 ℃热氧老化条件下连续进行弯曲-复原-弯曲运动2 d后,硫化胶中防老剂6PPD质量分数降至0.010 6。究其

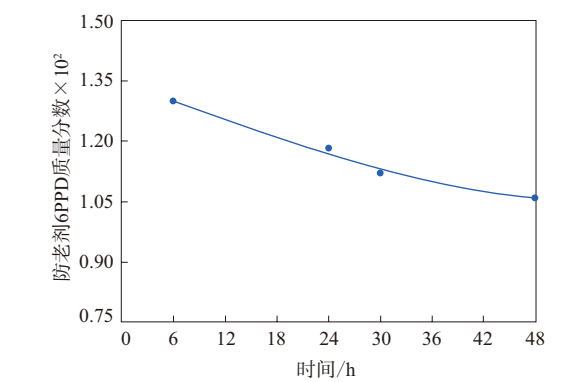


图5 屈挠试验过程中防老剂6PPD含量随时间的变化

表1 静态热氧老化和屈挠弯曲运动后 防老剂6PPD的质量分数		
时间/d	静态热氧老化	屈挠弯曲运动
1	0.012 5	0.011 8
2	0.012 3	0.010 6

原因可以归结为以下几点:在屈挠试验过程中,试样的持续运动导致胶料表面防护蜡的薄膜遭到破坏,使防老剂6PPD更多地暴露于热氧环境中;同时试样在运动过程中,会使防老剂6PPD向表面迁移的速度加快;此外,在屈挠过程中试样会产生局部生热现象。

2.3 胎圈耐久性试验
胎圈耐久性试验中胎侧胶中防老剂6PPD的含量变化如图6所示。从图6可知,轮胎在放置过程中,胎侧胶中防老剂6PPD的含量损失了28.33%;随着胎圈耐久试验的进行,胎侧胶中防老剂6PPD的含量明显降低,当轮胎任意一个部位出现裂口或脱层时(试验进行至84 h)终止,胎侧胶中防老剂6PPD的质量分数由0.012 8降至0.009 7,损失率达45.5%。胎侧胶中防老剂6PPD虽有部分损失但仍可起到防护作用。

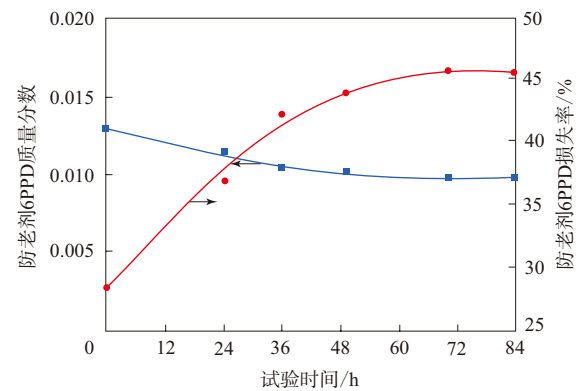


图6 胎圈耐久性试验中胎侧胶防老剂6PPD的含量变化
监测胎圈耐久性试验过程中的环境温度维持在40 ℃。而轮胎各个部位的温度呈上升趋势,其中胎侧部位的温度为80 ℃左右。胎圈耐久性试验过程中的持续运动及局部生热也是导致防老剂6PPD损失的原因之一。这一结果与40 ℃屈挠试验结果得到了相互印证。

3 结论
采用高效液相色谱法对胎侧胶中防老剂6PPD进行监控,得到如下结论。

(1) 100 ℃的热氧老化条件比较苛刻,在此试验条件下防老剂6PPD损失很快,放置6 d后胶料中防老剂6PPD损失殆尽。

(2) 与静态放置相比,胶料中防老剂6PPD在屈挠试验过程中损失增大。

(3) 轮胎胎圈耐久性试验终止时,轮胎出现裂

口,胎侧胶中防老剂6PPD质量分数为0.009 7,仍可起到防护效果。

参考文献:

- [1] 何有圣,李辉,张进,等. 防老剂S789在轮胎胎侧胶中的应用性能研究[J]. 轮胎工业,2016,36(4):221-224.

收稿日期:2017-06-12

Content Monitoring of Anti-aging Agent 6PPD in Sidewall by High Performance Liquid Chromatography
LI Wei, YAN Fujiang, ZHOU Zhongwei