

产品应用

抗氧化剂 PCT 在轮胎胎侧配方中的应用研究

徐世传, 张 明

(杭州中策橡胶有限公司新安江轮胎厂, 浙江 新安江 311607)

摘要: 研究表明, 配合剂与防老剂的类型及用量影响轮胎的外观质量和轮胎表面的老化龟裂性能。研究还显示, 抗氧化剂 PCT 和再生橡胶能改善轮胎表面的黑度与外观质量, 抗氧化剂 PCT 还能改善胶料的耐臭氧老化龟裂性能; 抗氧化剂 PCT 的用量为 0.5~2 份。

关键词: 配合剂; 外观质量; 抗氧化剂; 老化龟裂

随着轮胎市场销售的竞争越来越激烈, 用户对轮胎外观质量的要求也越来越高, 有些销售人员甚至将轮胎的外观质量作为销售的卖点之一。

由于轮胎在使用过程中长期遭遇光、热、氧和臭氧的侵蚀, 轮胎表面容易引起因聚合物主链断裂而产生的表面龟裂。解决轮胎表面龟裂的有效方法是在胶料中加入防老剂或抗氧化剂。加入防老剂或抗氧化剂的目的是利用防老剂能连续不断地从胶料内部迁移至胎侧的表面与胎侧接触到的臭氧发生反应, 从而阻止臭氧与组成胎侧的不饱和聚合物的反应, 进而达到保护胎体的目的。

通常在一定用量范围内, 胶料中加入的防老剂或抗氧化剂越多, 胶料的抗氧化龟裂性能越好。一方面, 防老剂或抗氧化剂含量越多, 迁移到轮胎表面的防老剂或抗氧化剂也越多, 由于大部分防老剂或抗氧化剂的颜色呈红褐色或深褐色, 加上防老剂在胎侧表面发生氧化反应的产物也是呈红褐色, 造成胎侧表面略带红棕色或不同于黑色的外观, 从而影响了轮胎的视觉外观质量; 另一方面, 防老剂或抗氧化剂价格昂贵, 防老剂本身在生产过程中污染较大, 增大防老剂或抗氧化剂的用量既不利于环境保护亦不利于轮胎生产企业降低成本。

本文从配方角度, 探讨了防老剂、配合剂对轮胎胎侧胶的表面外观和耐老化龟裂性能的影响, 以期以最低的成本、最小的防老剂配合量达到最佳的外观与耐老化龟裂效果。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR) SIR20, 印尼产; 顺丁橡胶(BR), 上海高桥石化公司产品; 丁苯橡胶(SBR), 吉化公司产品; 再生橡胶, 宁波再生胶厂产品; 抗氧化剂 QDI, 美国 Flexsys 公司产品; 抗氧化剂 PCT, 大连天宝化学工业有限公司产品; 防老剂 6PPD, 韩国产; 防老剂 J01, 长春产; 防老剂 A, 南化公司产品; 微晶石蜡, 德国产品; 其它材料均为市售工业级原料。

1.2 性能测试

胶料各项物理机械性能测试均按相应国家标准执行。

1.3 试样制备

老化试片分两种: 一是将 $145 \times 115 \times 2\text{mm}$ 的抗张试片拉伸 100%, 固定在不锈钢架子上, 进行全天候日光老化试验; 二是将抗张试片拉伸 100%, 固定在热氧老化架上, 进行臭氧老化试验。

成品胎天候老化试验分两种, 一是同模同面的成品外胎在未充气的情况下, 进行同条件日光老化试验; 二是同模同面的成品外胎在充入标准气压的情况下, 进行同条件日光老化试验。

2 结果与讨论

2.1 防老剂类型与用量对胎侧胶老化龟裂性能与外观黑度的影响

防老剂 6PPD 是目前最有效和最广泛使用的抗臭氧剂, 但由于防老剂 6PPD 易迁移到轮胎表面, 并同空气中的臭氧发生反应, 使轮胎外观呈棕

色,从而限制了防老剂 6PPD 在胎侧中的用量。如何组合几种优异性能的防老剂,使轮胎外观与抗老化龟裂两方面性能达到最佳效果是轮胎配方

设计人员始终在考虑的问题。表 1 是不同防老化体系的胎侧胶配方的外观效果、耐老化龟裂情况与胎侧胶的物理机械性能。

表 1 不同防老剂对胎侧胶性能的影响

配 方	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
防老剂 6PPD	3.7	3.5	2.0	2.0	2.0	1.0	2	2
防老剂 77pd	1.1							
防老剂 QDI		1.0						
防老剂 J01			1.0	1.0	1.0			
防老剂 A						1.0		
防老剂 RD							1.0	
抗氧化剂 PCT								1.0
微晶蜡 3205 H	2.5	2.5	1.0	1.5	0.7	1.0	1.0	1.0
143℃×45min 硫化后物理机械性能								
硬度/度	58	57	60	59	60	60	61	61
300%定伸应力 /MPa	7.5	7.0	8.0	8.7	8.8	8.5	8.8	9.0
拉伸强度 /MPa	17.3	16.5	19.5	18.7	18.8	18.0	18.3	19.7
扯断伸长率 /%	590	610	545	565	590	591	535	549
扯断永久变形 /%	17	17	12	15	15	16	18	19
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	70	69	83	78	75	73	79	80
密度 /($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
试片日光老化结果								
30 天	无龟裂	无龟裂	细小龟裂	同左	同左	同左	同左	无龟裂
60 天	无龟裂	无龟裂	裂纹加深	同左	同左	同左	同左	细小龟裂
外观质量	差	差	中 ⁺	中	良	中 ⁻	中	良 ⁺

注: 表 1 配方为生胶 100; 炭黑与填充剂 70; 硫磺与促进剂 2; ZnO 5; 硬脂酸 2; 软化剂 10; 防老剂 变量。

从表 1 可以看出, 防老剂或抗氧化剂用量越大, 耐老化龟裂性能越佳, 如表 1 中的 1[#]、2[#] 配方。即使在温度高达 60℃ 的烈日下暴晒 60 天, 也未见龟裂现象。但防老剂用量大容易产生因防老剂迁移引起的表面变色。从表 1 的结果看, 化学防老剂用量超过 4 份时试样表面的外观质量不够理想, 如其中的 1[#]、2[#] 配方。

此外, 防老剂类型也对外观产生影响, 如防老剂 A, 其迁移性比其它防老剂大, 反映在外观上, 黑度较其它防老剂差, 如表 1 中的 6[#] 配方。

物理防老剂的作用是利用其迁移性, 在轮胎表面形成一层薄膜, 以阻隔臭氧对聚合物的侵蚀。但从表 1 的结果看, 用量低于 1.5 份时, 其用量多少对耐老化龟裂性能影响不大, 如 3[#]、4[#]、5[#]、6[#]、7[#]、8[#] 配方。而当用量超过 2 份时, 因其析出在表面的量太多, 对外观产生不利影响; 同时, 因表面上的物理防老剂易粘附空气中的尘埃, 使轮胎在储运过程中引起表面的二次污染, 进一步影响外观质量, 因此, 胎侧配方中的物理防老剂用量不宜过高, 宜控制在 1.5 份以下。

2.2 抗氧化剂 PCT 与再生橡胶对胎侧胶外观与龟裂性能的影响

在研究硫化橡胶耐臭氧老化性能时, 笔者注意到在胎侧配方中加入少量抗氧化剂 PCT, 对提高轮胎表面的黑度与耐老化龟裂性能有明显的效果, 见表 2。此外, 再生橡胶对改善胎侧胶的外观性能亦有一定的作用, 见表 2。

从表 2 可以看出, 配合部分抗氧化剂 PCT 能改善胎侧胶的耐臭氧老化龟裂性能。从图 1、图 2 也可以看出, 抗氧化剂 PCT 对耐臭氧老化有较好的效果。由于抗氧化剂 PCT 能显著改善胶料外观性能, 这就为在配方中减少防老剂的用量打下基础, 同时, 也给轮胎胎侧配方降低生产成本、提高外观质量创造了条件。从表 1 可以看出, 3 份防老剂的胎侧外观比 4.5 份防老剂的胎侧外观质量好, 特别是用了抗氧化剂 PCT 后, 其外观色泽与抗臭氧龟裂性能是所有配方中综合表现最好的。

在胎侧配方中掺用再生橡胶, 最初的目的是降低配方成本。但在后来的研究中, 我们发现, 再生橡胶能改善胎侧胶的外观质量, 因此, 我们对其用量进行了进一步的探索, 发现其用量在 6 份左右时, 配方的综合性能比较理想。因此, 我们在配方中选用了配合量为 5 份的轮胎再生橡胶, 收到了较理想的效果, 见表 2。

表 2 抗氧化剂 PCT 与再生橡胶对胎侧胶外观、老化龟裂性能及物性的影响

配 方	9 [#]	10 [#]	
抗氧化剂 PCT	1	1	
再生橡胶	-	5	
143℃×45min 硫化后物性			
邵尔 A 型硬度 /度	65	65	
300%定伸应力 /MPa	9.1	8.6	
拉伸强度 /MPa	19.4	18.5	
扯断伸长率 /%	549	526	
扯断永久变形 /%	19	20	
臭氧老化 50pphm×24h	无龟裂	无龟裂	
全天候老化试验			
30 天	老化龟裂情况	无	无
	外观	优	优
60 天	老化龟裂情况	无	无
	外观	优	优

注: 配方为生胶 100; 炭黑与填充剂 70; 硫黄与促进剂 2; ZnO 5; 硬脂酸 2; 防老剂 6PPD 2; 防老剂 RD 0.5; 石蜡 0.7; 软化剂 10; 抗氧化剂 PCT 与再生胶 变量。

图 1、图 2 为拉伸 100% 试片在 50℃、臭氧浓度 100pphm、16h 后的照片。

2.3 结果对比

综合上述防老剂、配合剂品种与用量的选择,

我们从一系列的试验配方中, 优选出中试配方, 并制作出一批试验胎, 进行自然状态下与充气状态下的全天候老化试验, 与此同时, 也进行试片的全天候老化试验, 结果如表 3。

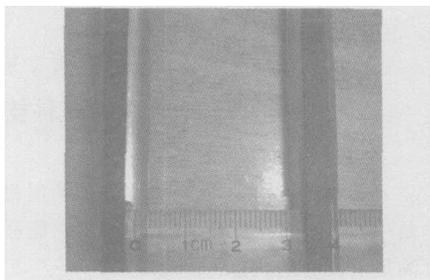


图 1 左边为 7[#] 配方, 右边为 8[#] 配方

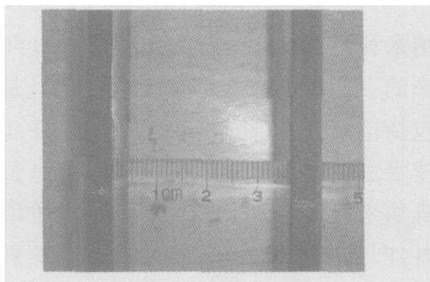


图 2 左边为 7[#] 配方, 右边为 8[#] 配方

表 3 成品胎全天候老化试验结果

日晒天数	30 天		60 天		720 天	
	成品外观	同配方试片外观	成品外观	同配方试片外观	成品外观	同配方试片外观
常规配方(成品未充气)	表面泛棕色	表面泛棕色, 轻微龟裂	表面泛棕色	表面泛棕色, 较深的龟裂	表面泛棕色,	
中试配方(成品未充气)	表面未变色	表面未变色, 无龟裂	表面未变色	表面未变色, 无龟裂	表面未变色	
中试配方(成品充入标准气压)	表面未变色, 无龟裂		表面未变色, 无龟裂		表面未变色, 少量龟裂纹	

注: 中试配方为生胶 100; 炭黑与填充剂 70; 氧化锌 5; 硬脂酸 2; 硫黄与促进剂 2; 再生橡胶 5; 软化剂 10; 防老剂 2.5; 抗氧化剂 PCT 0.5; 石蜡 1。

从中试结果看, 改进后的胎侧配方, 轮胎外观有了明显的改进, 耐老化龟裂性能大大提高, 而配方设计成本与常规胎侧配方相比有所下降, 因此, 本中试配方在配方成本与外观性能上有较明显的优势。

3 结论

1. 并用抗氧化剂 PCT 可提高胎侧胶的耐臭氧老化龟裂性能, 用量 1 份即可达到一定效果。

2. 化学和物理防老剂在提高胎侧胶耐老化龟裂性能的同时, 会对胎侧表面产生污染, 影响轮胎胎侧的外观质量。化学防老剂的用量不宜大于 4

份, 物理防老剂的用量不宜大于 2 份。

3. 用部分抗氧化剂 PCT 替代防老剂 RD, 其协同作用使胎侧胶的外观色泽与抗臭氧龟裂性能最佳。本工作中胎侧胶的防护体系推荐为: 防老剂 6PPD 1.5~2.5 份; 防老剂 RD 0.5~1 份; 抗氧化剂 PCT 0.5~1 份。

4. 配合轮胎再生橡胶在降低配方成本的同时, 对改善轮胎表观黑度有一定帮助作用, 但再生橡胶对轮胎老化龟裂性能不利, 用量不宜过大。

参考文献: 略