

## 原材料·配方

## 轮胎用橡胶防护蜡

王大全

(化工部科学技术研究总院 100013)

刘燕生

(北京轮胎厂 100085)

刘润祺 傅彦杰 龚怀耀

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

**摘要** 鉴定 HY-1 型橡胶防护蜡,并与国内外产品进行对比。结果表明,YH-1 型橡胶防护蜡的碳数分布、正异构烷烃含量与进口产品相当,符合引进子午线轮胎生产线的技术要求。

**关键词** 橡胶,防护蜡,轮胎,臭氧试验

橡胶防护蜡的开发已有多年历史,我国较早的产品 RP-3 是由抚顺石油化工研究院开发的。随着子午线轮胎生产技术的引进,开发了 D 型和 P 型蜡<sup>[1]</sup>。随后,荆门石油化工总厂研究总院又开发出优质橡胶防护蜡<sup>[2]</sup>。化工部科学技术总院组织,抚顺石油一厂、北京轮胎厂、化工部北京橡胶工业研究设计院等单位自 1990 年开始进行橡胶防护蜡的开发,开发出的 HY-1 型防护蜡,现已有产品供应。

国外橡胶防护蜡都是根据用户提出的技术要求而生产的。用户不同,要求各异,因而就有各种牌号,并形成了系列化产品。我国引进的子午线轮胎生产技术来源于德国密兹勒公司、英国登录普公司、意大利皮列里公司 and 美国费尔斯通公司。本文重点试验了抚顺石油一厂 HY-1 型防护蜡,并与国外蜡样进行了对比。

## 1 橡胶防护蜡的指标

橡胶防护蜡的最重要指标是正异构烷烃含量和碳数分布,它们直接影响熔点的高低。因而熔点是表征橡胶防护蜡的重要指标。表 1 示出了国内外橡胶防护蜡的熔点和正异构烷烃含量。

**表 1 国内外橡胶防护蜡的熔点和正异构烷烃含量**

| 产品指标               | 冻凝点<br>℃ | 凝固点<br>℃ | 滴熔点<br>℃ | 直链烷烃<br>含量, % |
|--------------------|----------|----------|----------|---------------|
| 引进技术要求             |          |          |          |               |
| A 公司               | 60—66    | —        | —        | —             |
| B 公司*              | —        | 60—66    | —        | 50—70         |
| B 公司*              | —        | 61—67    | —        | 56—66         |
| 国外产品指标             |          |          |          |               |
| Antilux654         | —        | 63—67    | —        | —             |
| Antilux660         | —        | 63—67    | —        | —             |
| Antilux111         | —        | 64—68    | —        | —             |
| Riowax721          | —        | 62—67    | —        | —             |
| Okerin1868/1H      | —        | 60—64    | —        | —             |
| Okerin1875         | —        | 60—63.7  | —        | —             |
| Okerin1987         | —        | 64—66    | —        | —             |
| Okerin1987/1H      | —        | 61—67    | —        | —             |
| 国内产品指标             |          |          |          |               |
| RP-3               | —        | —        | 62—66    | —             |
| D                  | 60—66    | —        | —        | —             |
| P                  | —        | 60—66    | —        | —             |
| 荆门                 | —        | —        | 66—74    | —             |
| 抚顺石油一厂<br>(YH-1 型) | —        | —        | 60—68    | 56—66         |

注:引进时间不同。

2 橡胶防护蜡的特点

橡胶配合中采用石油蜡作为抗臭氧和天候老化的物理防护剂。固特里奇开发中心以“橡胶的抗臭氧保护”为题从理论到实际对其进行了全面的阐述<sup>[3]</sup>。橡胶硫化时溶于其中的石蜡冷却后能逐渐迁移到橡胶表面,形成一层致密、柔韧的蜡膜,从而隔离空气中的臭氧,起到保护作用。

石油炼油厂生产的蜡一般分为三类<sup>[4]</sup>。第一类是碳数为 18—50 的直链烷烃,呈线型,较规整,易结晶且晶粒较大。随着分子量的增加,其支化度也增加,但通常增量很小(最多不超过 30%或 35%)。第二类有少量支化或异构烷烃,称中间蜡,碳数为 20—50,随平均分子量的增加,直链烷烃逐渐减少(约从 70%减到 30%),结晶能力也相应降低。第三类为碳数是 30—80 的微晶蜡,平均分子量相当高,直链烷烃含量很少(0—30%),大部分为支链烷烃,随着分子量增加,结构更复杂,异构增多。

图 1 示出了不同熔点石蜡的碳数分布<sup>[4]</sup>。不难看出,石蜡是由分子量和支化度不同的烷烃及其异构物组成的。碳数及支化和异构的复杂化直接影响蜡迁移到橡胶表面的速度和保护膜的特性。蜡的迁移速度、喷出量取决于温度、蜡的组成、聚合物类型、填充剂类型、油含量和交联程度等因素,其中温度和

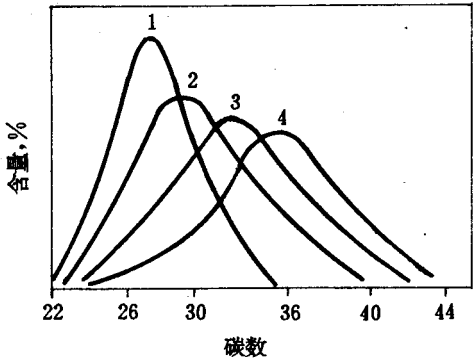


图 1 不同熔点石蜡的碳数分布  
1—52/54℃;2—57/60℃;3—  
63/66℃;4—66/68℃

蜡的组成起主要作用。在给定温度下,测定 72h 后迁移到橡胶表面蜡膜中含量最大的烷烃碳数,结果列于表 2。由表 2 可见,在不同的使用温度下,蜡膜的组成不同,使用温度愈高,愈需要碳数高和支化、异构更复杂的蜡。

表 2 不同温度下蜡膜中含量最大的烷烃碳数

| 温度,℃ | 烷烃碳数  | 温度,℃ | 烷烃碳数  |
|------|-------|------|-------|
| 0    | 23/24 | 40   | 32/33 |
| 10   | 25/26 | 50   | 38/39 |
| 25   | 27/28 |      |       |

3 橡胶防护蜡的选用

试验证明,对于单纯未混合过的石蜡,最适宜的迁移温度比其熔点低 20—30℃;臭氧对橡胶侵蚀的敏感温度为 40—50 和 0℃左右。这是因为温度太高,臭氧分解;温度太低,臭氧活力不足以反应。40—50℃时,蜡的溶解度大,迁移到橡胶表面的量小;0℃左右时,蜡迁移速度慢,而且由低碳数直链烷烃形成的蜡膜致密性差,故易遭受侵蚀。

选择防护蜡最主要的依据是产品的使用条件。在国外,防护蜡生产厂都有系列产品,轮胎厂可采用几家产品,但在碳数、正异构上却差不多。图 2 示出了国外一公司允许使用的 3 个品种蜡与国产蜡的碳数分布。从图可见,国外 3 个厂家蜡的碳数分布相近,而国产蜡也与其相近。由此可见,选择防护蜡,主要是看碳数分布和正异构体。

橡胶行业中所称的“微晶蜡”,实质是普通石蜡与微晶石蜡的混合物。试验证明,只要在石蜡中加入 5%的支链烷烃,就可使晶粒变细,从而改善蜡膜与橡胶的附着力和柔韧性。这就是要选用微晶蜡的缘故。

4 橡胶防护蜡的性能实验

我国开发的油田中,原油含蜡的有大庆、沈阳、河南古城和南阳、江汉油田,这些油田

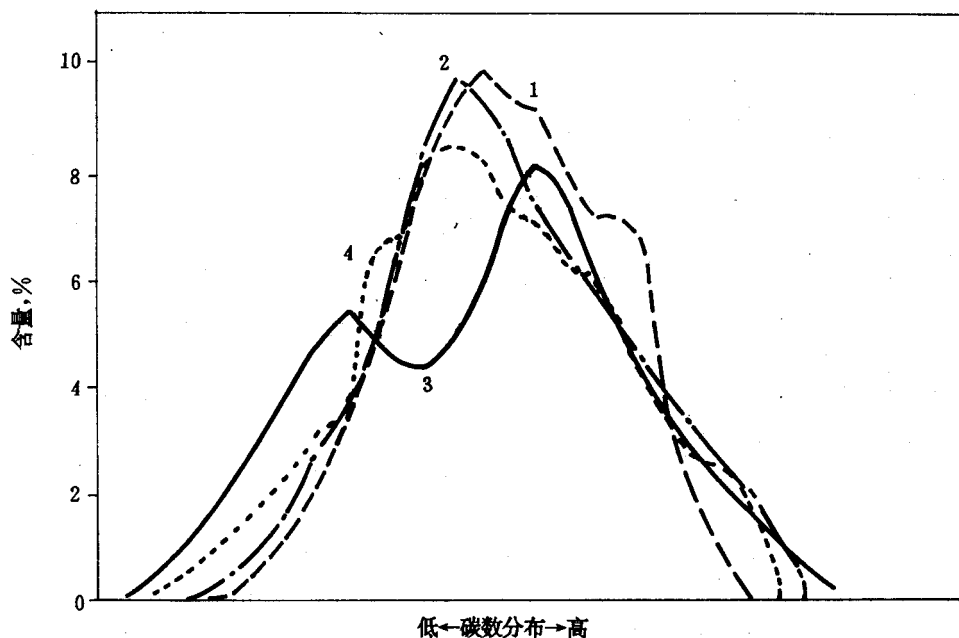


图2 国外一公司允许使用的3个品种蜡与国产蜡的碳数分布

1—蜡样2;2—蜡样3;3—蜡样8;4—蜡样10

原油含蜡/微晶蜡分别为26.6/0.58, 46.1/12.6, 12.4/0.30, 7.7/5.2和18.1/3.51<sup>[5]</sup>。主要加工沈阳原油的抚顺石油一厂,最具有开发橡胶防护蜡的优越条件。在橡胶防护蜡中,该厂的远航牌石蜡的产量占全国总产量的1/7,出口占全国出口量的1/4。我们对该厂的两批蜡样进行了鉴定。

#### 4.1 蜡样与配方

第1批蜡样编号4,5和6,第2批蜡样编号7(未试验,略)和8。为了对比,取国外蜡样编号为:1(天蓝色),2(白色),3(绿色),9(粉色),10(黄色)。

鉴定配方(胎侧胶):天然橡胶 60;顺丁橡胶 40;硬脂酸 2;氧化锌 4;防老剂 3;防护蜡 2;N375 炭黑 25;N660 炭黑 25;芳烃油 6;硫黄和促进剂 2.6。硫化温度为151℃。

#### 4.2 结果与讨论

混炼胶焦烧特性、硫化特性和辊筒行为等工艺性能及硫化胶基本物理、力学性能,试

验蜡样与对比蜡样基本一致,在此从略。

##### 4.2.1 臭氧试验

两次试验条件相同,即:温度 40℃,臭氧浓度  $4 \times 10^{-6}$ ,伸长率 30%。取试样中间暴露面计算裂纹条数和长度。表3和4分别为试验27和13h的结果。从表3可以看出,蜡样4,5和6结果不甚理想(碳数偏低)。表4表明,蜡样8在试验条件下抗臭氧能力较高,达到了国外先进公司的水平。

表3 第1次蜡样臭氧试验(27h)结果

| 蜡样 | 老化系数 $f_t/f_0$ |      | 静态裂纹条数/<br>长度,条·mm <sup>-1</sup> |
|----|----------------|------|----------------------------------|
|    | 静态             | 动态   |                                  |
| 1  | 0.79           | 0.93 | 75/2                             |
| 2  | 0.90           | 0.90 | 0                                |
| 3  | 0.86           | 0.89 | 0                                |
| 4* | 0.86           | 0.92 | 7/4                              |
| 5* | 0.84           | 0.92 | 0                                |
| 6* | 0.84           | 0.94 | 20/4                             |

注: \* 根部裂。

表 4 第 2 次蜡样臭氧试验(13h)结果

| 蜡样 | 静态裂纹条数/长度,条·mm <sup>-1</sup> |          |
|----|------------------------------|----------|
|    | 1mm 厚试片                      | 2mm 厚试片  |
| 3  | 50/3—5                       | —        |
| 5  | 100/1—2                      | 70/1.5   |
| 8  | 0                            | 0        |
| 9  | >200/0—1                     | >150/2—4 |
| 10 | 0                            | 0        |

4.2.2 天候老化试验

(1)按 ASTM D158 方法 A(伸长 20%)和 B(环形试样)进行试验,将试样置于屋顶、面南成 45°角,结果列于表 5。从中可以看出,蜡样 8 的性能较好。

(2)将北京轮胎厂臭氧试验剩余试片,以及 1993 年试片进行天候老化。除原有蜡样外,又增加国外蜡样 11(白色小粒)、国内某

表 5 天候老化试验结果

| 时间,年.月                          | 方法 | 蜡 样 |   |    |   |   |   |    |   |   |   |    |  |
|---------------------------------|----|-----|---|----|---|---|---|----|---|---|---|----|--|
|                                 |    | 1   | 2 | 3  | 4 | 5 | 6 | 3  | 5 | 8 | 9 | 10 |  |
| 1992.9—1993.5                   | A  | 0   | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 | —  | — | — | — | —  |  |
| 1992.9—1993.5                   | B  | 0   | 0 | 0  | 0 | 0 | 0 | —  | — | — | — | —  |  |
| 1992.10—1993.11                 | A  | —   | — | —  | — | — | — | 0  | 0 | 0 | 0 | 0  |  |
| 1992.10—1993.5                  | B  | —   | — | —  | — | — | — | 0  | 0 | 0 | 0 | 0  |  |
| 1992.11—1993.5                  | B  | 0   | 0 | —  | — | — | — | 0  | 0 | 0 | 0 | 0  |  |
| 1993.8—1993.9<br>(1992 年 9 月试片) | A  | 裂   | 0 | 微裂 | 裂 | 裂 | 0 | 微裂 | 裂 | 0 | 裂 | 0  |  |

表 6 天候老化出现裂纹时间

| 时间,年.月.日   | 方法              | 蜡 样  |      |      |      |      |      |      |      |      |   |    |  |
|------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|----|--|
|            |                 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 3    | 5    | 8    | 9 | 10 |  |
| 1994.5.18  | A               | —    | —    | —    | —    | 6.13 | —    | —    | 6.13 | —    | — | —  |  |
| 1994.5.18  | B               | —    | 6.21 | —    | —    | 6.16 | —    | —    | 6.16 | —    | — | —  |  |
|            |                 | 2    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |   |    |  |
| 1993.11.13 | A <sup>1)</sup> | —    | —    | —    | —    | 6.21 | 6.13 | 6.23 | —    | 3.15 |   |    |  |
| 1993.11.13 | A <sup>2)</sup> | 6.17 | —    | 6.14 | 6.27 | 6.9  | 6.9  | 6.21 | —    | 4.7  |   |    |  |
| 1993.11.8  | B <sup>1)</sup> | —    | —    | 6.9  | —    | 5.3  | 6.9  | 6.14 | —    | 3.15 |   |    |  |
| 1993.11.8  | B <sup>2)</sup> | —    | —    | 6.10 | —    | 6.9  | 6.9  | 6.14 | —    | 4.7  |   |    |  |

注:1)采用天然橡胶;2)采用合成橡胶。

厂蜡样 12 及其改性蜡样 13,以及熔点较高的蜡样 14 和普通石蜡蜡样 15。试验结果列于表 6。从中可以看出,蜡样 8 性能较好。

4.2.3 轮胎厂试验

辽宁轮胎厂在小试中将蜡样 8 与国外蜡样进行了比较;在车间大料试验中,将蜡样 8 与国外其它厂牌蜡样进行了对比,结果表明,天候老化试验结果均优于对比样品。

5 结语

试验结果表明,抚顺石油一厂的蜡样 8(现称 YH-1 型)符合引进子午线轮胎生产线的技术要求,与进口产品相当,可以满足使用要求。从油源和生产规模上看,可以保质保量供应。

参考文献

1 张润清. D型和P型橡胶物理防护蜡的研制. 橡胶工

业,1991;38(2):77

2 张洪钧等. 优质橡胶防护蜡——混晶蜡的试生产. 合成橡胶工业,1993;16(1):16

3 Layer R W. Protection of rubber against ozone. Rubber Chemistry and Technology, 1990;63(3):426

4 Jowett F. The role of petroleum waxes in the protection of rubber. Rubber World, 1989; 200(5):36

5 苗天楫. 开发石蜡加工技术和新产品. 石油炼制, 1993;24(2):20

1994 年全国轮胎技术研讨会论文