

橡胶防护蜡

张建雨 朱丽实 徐建航

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要 介绍了制备橡胶防护蜡的主要原料, 分析了橡胶防护蜡的主要成分。论述了橡胶防护蜡的作用机理及影响橡胶防护蜡防护性能的主要因素(包括橡胶防护蜡的碳数分布、正异构烷烃比例、使用温度、交联度、胶料种类、载荷、填料、软化剂等)。

关键词 橡胶, 防护蜡

随着我国汽车工业的发展, 子午线轮胎的需求量日益增长^[1], 用于生子午线轮胎的原材料需求量也呈现出快速发展的势头^[2]。橡胶防护蜡是生子午线轮胎的重要原材料, 最初橡胶防护蜡需要进口, 目前我国抚顺石油化工研究院、荆门炼油厂、抚顺石油一厂等单位已先后研制成功可以替代进口的橡胶防护蜡。但与国外相比, 我国橡胶防护蜡的品种和质量还有待于开发和提高。

国外著名的橡胶防护蜡生产厂家有莱茵公司、ASTOR 公司和 ENICHEM 公司^[3]。其中莱茵公司进行了大量的基础研究, 该公司根据不同碳原子数的石蜡在不同温度下向橡胶表面迁移的速度, 设计了在 0, 5, 25, 35, 40 和

50 使用温度下抗臭氧作用的橡胶防护蜡品种^[4]。前苏联已成功开发出改性橡胶防护蜡。这种防护蜡性能优异, 使用它可以减小化学防老剂的用量。

1 橡胶防护蜡主要成分

橡胶防护蜡主要分为普通石蜡和微晶蜡两种。石蜡是以减压馏分油为原料, 经过溶剂精制、溶剂脱蜡脱油、精制、成型和包装等工艺而得到的^[5]。石蜡分为皂蜡、粗蜡、半精炼蜡和全精炼蜡等, 每一类又根据熔点的高低分为多种牌号, 常用的有 54 和 58 号两种石蜡^[6]。我国全精炼石蜡主要质量指标(一级品)见表 1。

表 1 我国全精炼石蜡主要质量指标(一级品)

项 目	牌 号									
	52	54	56	58	60	62	64	66	68	70
熔点/	52~54	54~56	56~58	58~60	60~62	62~64	64~66	66~68	68~70	70~72
油的质量分数 $\times 10^2$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
颜色/号	+25	+25	+25	+25	+22	+22	+22	+22	+22	+22
光安定性/号	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5
针入度(25 ,100 g)/ (0.1 mm)	19	19	19	19	17	17	17	17	17	17
臭味/号	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
水溶性酸与碱	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
机械杂质及水	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无

石蜡的相对分子质量较微晶蜡低, 一般在 300~500 之间, 碳原子数为 20~35, 相对密度为 0.86~0.94, 熔点为 30~70 , 呈大片状结晶。商品石蜡主要成分是正构烷烃, 另外还含

有异构烷烃、单环环烷烃、双环环烷烃、单环芳烃和双环芳烃。表 2 为 3 种典型石蜡的化学组成。

微晶蜡是以减压残渣油为原料, 经过溶剂脱沥青、溶剂精制、溶剂脱蜡脱油、精制、成型和包装等工艺而得到的。我国微晶蜡主要质量指标(一级品)见表 3。

作者简介 张建雨, 男, 38 岁。工程师。1996 年毕业于华东理工大学石油加工系, 硕士学位。主要从事石油蜡工艺、特种蜡、石油沥青和炼油添加剂的研究。已发表论文 4 篇。

表2 3种典型石蜡的化学组成 %

项 目	蜡 样		
	A	C	F
石蜡熔点/	52.8	58.1	63
正构烷烃	94.0	81.9	66.5
异构烷烃	2.6	10.4	17.9
单环环烷烃	3.4	7.4	13.4
双环环烷烃	0	0.3	1.9
单环芳烃	0	0	0.3
双环芳烃	0	0	痕量

表3 我国微晶蜡主要质量指标(一级品)

项 目	牌 号				
	70	75	80	85	90
滴熔点/	67~72	72~77	77~82	82~87	87~92
针入度(25 ,100 g)/ (0.1 mm)	40	30	18	16	14
油的质量分数	0.05	0.05	0.03	0.03	0.02
颜色/号	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0

微晶蜡结晶细小,相对分子质量在500~700范围内,碳原子数为35~55,滴熔点为60~90。微晶蜡的分子结构比石蜡更复杂,正构烷烃类的质量分数较小,异构烷烃和长侧链环烷烃质量分数较大。微晶蜡化学性质比较活泼,与发烟硫酸发生剧烈的反应并产生泡沫和发热。微晶蜡还可以与氯磺酸发生反应。而石蜡与发烟硫酸和氯磺酸不起反应,其化学性质不活泼^[7,8]。

2 橡胶防护蜡的作用机理

橡胶与橡胶防护蜡形成一种固体溶液,在较高温度(如硫化温度)下,橡胶防护蜡完全溶解于橡胶;在较低温度下,由于橡胶防护蜡与橡胶溶解性差,此时橡胶防护蜡在橡胶中呈过饱和状态,故橡胶防护蜡从橡胶内部连续不断地迁移到橡胶的表面,形成一层均匀的蜡膜,此蜡膜隔绝了大气中臭氧与橡胶表面的接触。

石蜡作为橡胶防老剂时,其迁移到橡胶表面喷霜而成的蜡膜结晶成松散的、具有孔隙的、与橡胶的附着力较小的脆性蜡膜,此蜡膜容易呈片状从橡胶表面脱落,因而臭氧容易穿透此蜡膜与橡胶分子双键进行反应而发生橡胶老化现象。

微晶蜡分子中含有较多的相对分子质量较高的异构烷烃和带有长侧链的环烷烃,其熔点高、韧性好、结晶细小、致密、粘度大,因此用微

晶蜡作为橡胶防老剂时,其迁移到橡胶表面的速度较慢,形成的蜡膜韧性好、致密、附着性好且不易脱落。但因微晶蜡迁移速度较慢,故形成蜡膜的时间较长、蜡膜较薄。

若石蜡与微晶蜡按一定比例混合(即正构烷烃与异构烷烃按比例混合),结晶会形成无定形的、致密的、较厚的蜡膜,可有效防止臭氧的穿透,从而达到良好的防护臭氧的目的^[9]。一般情况下,正构烷烃与异构烷烃的比例为25%~45%。

3 影响橡胶防护蜡防护性能的主要因素

橡胶防护蜡的防护性能受许多因素的影响,其中主要的影响因素有橡胶防护蜡的碳原子数分布、正异构烃比例、使用温度、交联度、配合剂、胶料种类、载荷、填料和软化剂等。其中碳原子数分布和正异构烃比例是关键因素,对橡胶防护蜡的防护性能有决定性影响。

3.1 橡胶防护蜡的碳原子数分布

碳原子数低的烷烃相对分子质量小、熔点低、支化度低,易从橡胶中迁移到橡胶表面,但温度升高后此低碳原子数烷烃会溶解于橡胶中,因此高温时过饱和度下降导致迁移速度减慢,甚至迁移速度为零。

碳原子数高的烷烃分子量大、熔点高、支化度高,因此其迁移阻力较大,迁移速度较慢。当碳原子数更高时,则迁移速度更慢,产生的蜡膜很薄,不能形成保护层,对橡胶几乎无保护作用。

3.2 橡胶防护蜡的化学组成

橡胶防护蜡主要由正构烷烃(直链烷烃)、异构烷烃(支链烷烃)及环状烃类(带有长侧链的环烷烃和芳香烃)组成。

相对分子质量相同时,正构烷烃迁移速度比异构烷烃快,异构烷烃支链越多,迁移速度越慢。带有长侧链的环状烃类迁移速度更慢。

正构烷烃结晶为大片状、松散,大气中的臭氧容易穿透蜡膜侵蚀橡胶表面。把一定量的异构烷烃加入到正构烷烃中后,由于破坏了结晶分子的规律性,故可以获得结晶细小、无定形、致密的蜡膜,从而增强其防臭氧侵蚀的能力。

3.3 使用温度

橡胶的使用温度在-5~55℃时,臭氧对

橡胶具有老化作用;当使用温度低于 -5°C 时,由于活化分子稀少,因此二者不能发生化学反应,即橡胶不会因臭氧的作用而产生老化现象;使用温度在 55°C 以上时,臭氧会发生分解生成无害的氧气,因而橡胶也不会因臭氧产生老化现象。

在低温时,橡胶防护蜡的每一种组分的迁移率均降低,喷出的蜡膜是低碳原子数的烷烃,此晶状蜡膜多孔且松散。由于迁移速度慢,蜡膜形成速度慢而薄,臭氧在蜡膜形成之前就开始侵蚀橡胶的表面,因此橡胶防护蜡低温抗臭氧防护较为困难。

在较高温度时,由于低碳原子的烃类溶解于橡胶中,形成蜡膜的速度较慢且薄,因而也较难形成适当的防护膜。特定温度与迁移速度最大的烷烃碳原子数关系如下^[10]:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	具有最大迁移速度的烷烃碳原子数
0	23 ~ 24
10	25 ~ 26
25	27 ~ 28
40	32 ~ 33
50	38 ~ 39

因此应该控制适宜的橡胶防护蜡碳原子数的组成,否则在 $0 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 范围内的任何温度点下,不能保证防护蜡起到应有的防护作用^[11,12]。

3.4 胶料

胶料不同对防护蜡的防护效果适应性也不同,如在 NR/SBR/BR 体系中,臭氧试验表明微晶蜡防护效果明显优于普通石蜡。在 NR/CI-IR 体系中,实验室臭氧老化箱中的试验表明,微晶蜡的作用效果与普通石蜡相近^[13]。

胶料不同,曝晒结果有时会是相反的。如 NR/CIIR 体系的试验结果表明,普通石蜡优于微晶蜡,而 NR/SBR/BR 体系的试验结果表明,微晶蜡明显优于普通石蜡。

3.5 填充剂

加入填充剂后,有的填充剂会促进防护蜡迁移,如槽法炭黑、白炭黑、灯烟炭黑等;有的填充剂会抑制、减慢防护蜡的迁移。若加入碳酸钙填料,会使喷出速度降至完全无填料的胶料之下。填料的活性愈高,蜡喷出愈多。

3.6 软化剂

有的软化剂(如芳香油)会延缓石蜡的迁移

喷出,而有的软化剂(如正构烷烃)会加快石蜡的迁移喷出。迁移喷出与温度有关:升高温度(如 40°C),由于防护蜡较多地溶解于正构烷烃油,因此喷霜量减小;降低温度,正构烷烃油会增强防护蜡的迁移性。

3.7 防护蜡添加量

少量防护蜡添加到橡胶中,经过混炼二者完全互容,防护蜡无喷霜现象。若继续增大防护蜡用量,由于防护蜡在橡胶中的溶解度较低,添加 1 份防护蜡即达到过饱和状态,此时防护蜡会从橡胶中迁移喷霜,随着防护蜡的添加量继续增大,过饱和度继续增大,此时防护蜡的迁移速度加大。一般地说,防护蜡添加量越大,迁移速度越快,蜡膜形成速度也越快且蜡膜越厚。然而,添加量达到饱和状态以后,由于防护蜡与橡胶互容性差,防护蜡会在橡胶制品内产生局部应力,降低橡胶的动态屈挠性能。

4 改性橡胶防护蜡

普通未改性的橡胶防护蜡,迁移到橡胶表面后,形成的蜡膜有结团倾向,与橡胶表面附着性差,易产生蜡碎片,从橡胶表面脱落,从而失去防护性能。因此应该采取必要技术措施改善橡胶防护蜡的物理性能,提高其对橡胶表面的附着力。对橡胶防护蜡进行改性是采取的主要技术措施之一。

改性橡胶防护蜡与普通橡胶防护蜡相比,分子结构中拥有多种有益的官能团羧基、羟基等。试验表明,改性橡胶防护蜡的防护效果取决于含氧官能团的质量分数及原料组成。改性防护蜡的性能比一般橡胶防护蜡高 1.5 ~ 3 倍。使用改性橡胶防护蜡可以减小化学抗臭氧剂的用量,甚至不使用化学抗臭氧剂。

5 结语

随着我国子午线轮胎产量的增长,作为主要原料的橡胶防护蜡也将快速发展。目前我国石蜡生产量过剩、价格回落是发展橡胶防护蜡的大好时机。

橡胶防护蜡的性能受到多方面因素的影响,因此有必要研制多种规格的橡胶防护蜡以适应不同使用条件的要求。改性橡胶防护蜡性

(下转第 111 页)

(上接第 79 页)

能优异,应该大力开发。

参考文献

- 1 赵金荣. 我国轮胎工业现状和“九五”规划设想. 橡胶技术与装备,1995,21(6):3~17
- 2 李明东,余传文. 中国橡胶助剂工业近况. 橡胶工业,1994,41(1):109~114
- 3 刘燕生. 国内外橡胶助剂发展概述. 橡胶工业,1998,45(1):45~54
- 4 陈根度. 橡胶用防护蜡. 特种橡胶制品,1993,14(1):5~11
- 5 Hobson G D. Modern Petroleum Technology. 4th Edition. England:Applied Science Publishers Ltd,1975. 782~803
- 6 James G S. The Chemistry and Technology of Petroleum. New York:Marcel Dekker,Inc.,1980. 449~451

- 7 侯祥麟. 中国炼油技术. 北京:中国石化出版社,1991. 618~625
- 8 SBP 技术咨询委员会. 工业蜡及其配方. 北京:烃加工出版社,1986. 199~200
- 9 Chikamune. Hydrocarbon waxes as antioxidants for rubbers. Germany,DE 3 840 202. 1989
- 10 Jowett F. The role of petroleum waxes in the protection of rubber. Rubber World,1989,200(5):36~42
- 11 Shimada. Rubber composition. The United States of America,English,USP 5 284 896. 1994
- 12 Chikamune. Antioxidant wax for rubber. The United States of America,English,USP 4 877 456. 1989
- 13 杨俊平,马维德,周静芝. 石蜡对胶料防护作用的研究. 橡胶工业,1988,35(5):272~275

第十届全国轮胎技术研讨会论文