

新型橡胶防护蜡的开发与应用

李金亮, 宿仕富, 黄婉利, 罗望群

(中国石化炼油销售有限公司, 上海 200050)

摘要:介绍 3 种新型橡胶防护蜡 XJL 系列产品的开发及其应用性能。结果表明:在轿车子午线轮胎胎侧胶中加入新型橡胶防护蜡,硫化胶的物理性能变化不大,耐臭氧老化性能明显提高;当新型橡胶防护蜡用量为 2 份时,胶料成本较低和产品外观质量较好;10[#] 和 30[#] 橡胶防护蜡的耐臭氧老化性能优于或相当于国内外同类产品。

关键词:橡胶防护蜡;轿车子午线轮胎;胎侧胶;耐臭氧老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;U463.341⁺.4/.6 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2015)08-0473-04

石蜡是由原油蒸馏中的润滑油馏分经溶剂精制、溶剂脱蜡和加氢精制等工艺加工后得到的,其主要成分为饱和烷烃和少量环烷烃。石蜡在燃料、防水防潮和气体阻隔等方面具有优良的性能,可广泛应用于蜡烛蜡膜制品及包装防水、橡胶行业等领域。中国是世界石蜡产量最大的国家,2013 年中国石蜡总产量为 115 万 t,约占世界总产量的 35%。目前,中国石蜡的生产和质量已与国际市场全面接轨,但是石蜡尤其是特种蜡,在应用开发方面还与国际先进水平有一定的差距。

橡胶防护蜡主要起防止橡胶臭氧老化、延长橡胶制品使用寿命的作用,其广泛应用于轮胎及其他橡胶制品的生产加工中。2012 年国内橡胶防护蜡市场需求量约为 8 万 t,产量约为 7 万 t。随着未来几年汽车保有量的不断增加,轮胎市场也将得到快速发展,橡胶防护蜡作为轮胎生产不可缺少的防老剂,预计 2015 年国内需求量将达到 12 万 t。

本工作结合橡胶臭氧老化机理,重点介绍新型橡胶防护蜡 Sinopec XJL 系列产品的开发及其应用性能评价。

1 产品技术开发

1.1 橡胶防护蜡的作用机理

橡胶的臭氧老化是指在一定的外界条件下,

臭氧能够与橡胶表面的不饱和键发生反应,导致双键断裂,在橡胶表面形成反应络合物。臭氧老化后的橡胶表面易产生裂纹,在高出特定环境的临界应力下,表面裂纹会逐渐发展为明显的龟裂,从而影响轮胎的外观和安全舒适性^[1]。

在轮胎生产过程中添加橡胶防护蜡可以预防臭氧老化。这是因为在胶料的混炼以及硫化成型时,橡胶防护蜡会溶解在橡胶基体中,随着温度的降低,橡胶防护蜡逐渐由橡胶基体内部向表面迁移^[2-3]。迁移的过程是由小分子在特定环境下自由运动的动态平衡所引起,迁移完成后橡胶表面形成一层致密柔韧的薄膜,从而防止臭氧老化。

橡胶防护蜡在橡胶中的迁移过程受到外界和内部因素的影响,归纳起来主要有环境温度、橡胶体系特性、石蜡结构与性能^[4-5]三个方面。环境温度是决定蜡分子的溶解状态和不同碳数蜡分子迁移性的关键因素。橡胶体系特性主要体现在橡胶基体种类和交联密度等方面,蜡分子的迁移行为因橡胶基体的变化而变化。在环境温度和橡胶体系组成一定的情况下,蜡分子结构是迁移过程的主要影响因素。直链烷烃分子结构规整,迁移阻力较小,相对于支链较多的烷烃更容易形成迁移喷霜,但是由于直链烷烃分子链过于规整,迁移之后容易形成脆性且阻隔性能欠佳的结晶薄膜,影响轮胎的长期耐臭氧老化性能。因此,理想的橡胶防护蜡是由直链烷烃和支链烷烃石蜡等组分复配组成,通过在直链烷烃中添加少量的支链烷烃,降低石蜡分子链规整性,破坏致密的结晶结构,

作者简介:李金亮(1985—),男,山东临朐人,中国石化炼油销售有限公司工程师,硕士,主要从事炼油新产品的技术开发与应用服务工作。

从而形成无定型、阻隔性能良好、柔韧的非晶薄膜。

1.2 技术开发与应用性能评价路线

新型橡胶防护蜡开发所用材料:56[#]~64[#]精炼和半精炼石蜡,中国石化高桥分公司产品;70[#],80[#]和85[#]微晶蜡,中国石化荆门分公司产品;助剂A,自制。

应用性能评价试验配方(国内某轮胎企业轿车子午线轮胎胎侧胶配方,材料由上海橡胶制品研究所提供):天然橡胶 70,丁苯橡胶(1502) 30,炭黑 N550 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,机油 4,防老剂 4010NA 1.5,硫黄 2.1,促进剂 CZ 1,促进剂 DM 0.35,橡胶防护蜡 变品种、变量。

技术开发与应用性能评价路线如图 1 所示。

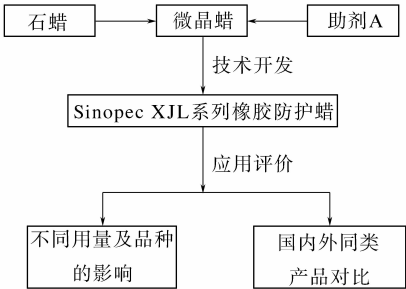


图 1 技术开发与应用性能评价路线

1.3 产品性能指标

根据国内某轮胎企业对橡胶防护蜡的要求以及轮胎种类和工艺条件所限,我们开发出 Sinopec XJL 系列 10[#],20[#]和 30[#]橡胶防护蜡产品,其性能指标如表 1 所示,碳数分布如图 2 所示。

从表1可以看出,10[#],20[#]和30[#]橡胶防护

表 1 Sinopec XJL 系列橡胶防护蜡产品的性能指标

项 目	10 [#]	20 [#]	30 [#]
外观	白色	白色	白色
密度/(Mg·m ⁻³)	0.924		
滴熔点/℃	64	69	66
运动粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	5.672	5.934	6.213
折射率(80℃)	1.432	1.433	1.436
灰分质量分数×10 ²	≤0.1	≤0.1	≤0.1
油质量分数	≤0.01		
正构烷烃质量分数	0.74	0.66	0.63
机械杂质及水分质量分数	0	0	0
碳数分布主峰	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃

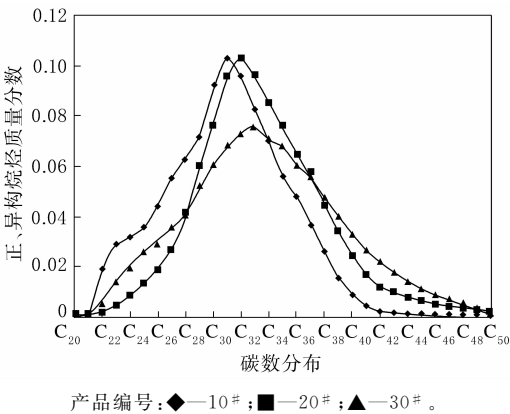


图 2 Sinopec XJL 系列橡胶防护蜡的碳数分布

蜡的碳主峰分别为 C₃₁,C₃₂和 C₃₃,依次增大,但是滴熔点的变化没有呈递增趋势。

从图 2 可以看出,3 种产品的碳数分布呈现不同的趋势。10[#]产品的组分相对较轻;20[#]产品的组分分布集中;30[#]产品的组分分布较宽,其中 C₂₈以下的轻组分含量要明显高于 20[#]产品。

2 应用性能评价

2.1 不同用量橡胶防护蜡的影响

为了进一步考察新型橡胶防护蜡对臭氧老化的防护效果,首先以 20[#]橡胶防护蜡为例,研究其用量对胶料物理性能和耐臭氧老化性能的影响,试验结果如表 2 所示。

表 2 20[#]橡胶防护蜡用量对胶料性能的影响

项 目	20 [#] 橡胶防护蜡用量/份			
	0	1	2	4
邵尔 A 型硬度/度	67	68	66	66
拉伸强度/MPa	22.1	22.4	22.6	21.5
拉断伸长率/%	405	421	431	425
臭氧老化试验 ¹⁾				
24 h	轻微裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
48 h	显著裂纹	轻微裂纹	无裂纹	无裂纹
72 h	显著裂纹	临断裂纹	无裂纹	无裂纹
96 h	显著裂纹	临断裂纹	无裂纹	无裂纹

注:1)臭氧体积分数 50×10⁻⁸,老化温度 40℃,试样拉伸率 20%。硫化条件为 160℃×10 min。

从表 2 可以看出:加入橡胶防护蜡可以明显提高硫化胶的耐臭氧老化性能,而对物理性能影响不大;随着橡胶防护蜡用量的增大,胶料的耐臭氧老化性能逐渐提高。当 20[#]橡胶防护蜡用量为 2 份时,96 h 内橡胶表面没有裂纹;当 20[#]橡胶防

护蜡用量为 4 份时,96 h 内橡胶表面也没有裂纹,但是静置 48 h 后其表面产生明显喷霜,影响了橡胶表面外观。因此,考虑到经济成本和产品外观质量,后续应用性能试验中橡胶防护蜡的用量均选择为 2 份。

10[#] 和 30[#] 橡胶防护蜡对胶料耐臭氧老化性能的影响如表 3 所示。

表 3 两种橡胶防护蜡对胶料耐臭氧老化性能的影响		
臭氧老化试验 ¹⁾	10 [#] 产品	30 [#] 产品
24 h	无裂纹	无裂纹
48 h	无裂纹	无裂纹
72 h	无裂纹	无裂纹
96 h	无裂纹	无裂纹

注:同表 2。

表 4 10 [#] 和 30 [#] 橡胶防护蜡与国内外同类产品的耐臭氧老化性能对比					
项 目	10 [#] 产品	30 [#] 产品	国内产品	国外产品 1	国外产品 2
臭氧老化试验 1 ¹⁾					
72 h	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
臭氧老化试验 2 ²⁾					
6 h,中心部位	轻微裂纹	无裂纹	轻微裂纹	严重裂纹	轻微裂纹
6 h,边缘部位	严重裂纹	轻微裂纹	严重裂纹	严重裂纹	严重裂纹

注:1)臭氧体积分数 200×10⁻⁸,老化温度 40 ℃,试样拉伸率 20%;2)臭氧体积分数 500×10⁻⁸,老化温度 40 ℃,试样拉伸率 20%。

的防臭氧蜡膜,这与其具有较宽的碳数分布结构和合理的正、异构烷烃含量有直接关系。此外,10[#] 橡胶防护蜡与国内产品(牌号 088S)和国外产品 2(牌号 1987)的耐臭氧老化性能相近,且均优于国外产品 1(牌号 517P)。

3 结论

(1)臭氧老化主要发生在橡胶表面,臭氧与不饱和聚合物分子发生反应,导致表面变脆,在一定的应力条件下产生裂纹,并进一步发展为龟裂。

(2)10[#],20[#] 和 30[#] 橡胶防护蜡均能够满足轿车子午线轮胎胎侧胶的耐臭氧老化性能,当橡胶防护蜡用量为 2 份时具有较低的经济成本和较好的产品外观质量。

(3)相对于其他国内外同类产品,30[#] 橡胶防护蜡具有更优的耐臭氧老化性能,能够形成更加致密和柔韧的防护膜,这与其碳数分布结构和正、异构烷烃含量组成有关。10[#] 橡胶防护蜡与国内

从表 3 可以看出,2 份 10[#] 和 30[#] 橡胶防护蜡在该配方体系中均具有明显的耐臭氧老化效果。

2.2 与国内外同类产品对比

为了验证 10[#] 和 30[#] 橡胶防护蜡的应用效果,选择国内某轮胎企业在用的橡胶防护蜡样品进行比较,试验结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出:当臭氧体积分数为 200×10⁻⁸时,5 种橡胶防护蜡样品均满足应用要求,具有良好的耐臭氧老化效果;当臭氧体积分数增大至 500×10⁻⁸时,经过 6 h 老化后,5 种样品已经出现较大差别,除 30[#] 产品外其他 4 种样品均已产生明显裂纹,30[#] 产品的中心比较光滑,四周边缘产生轻微裂纹,这说明与其他几种产品相比,30[#] 橡胶防护蜡更容易形成表面柔韧、致密性高

产品和国外产品 2 具有相当的耐臭氧老化效果。

(4)橡胶防护蜡的开发应注重石油蜡中的烷烃分子在橡胶基体中的溶解性和迁移性,从橡胶的适用环境和工艺要求出发,通过正、异构烷烃及碳数分布的合理设计,开发耐臭氧老化性能良好的橡胶防护蜡产品。

参考文献:

[1] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

[2] Jowett F. The Role of Petroleum Waxes in the Protection of Rubber[J]. Rubber World,1989,200(5):36-38.

[3] Ansarifar A,Critchlow G W,Guo R,et al. Assessing Effect of the Migration of A Paraffin Wax on the Surface Free Energy of Natural Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009,82(1):113-120.

[4] Dimauro P J, Paris H L, Fath M A. Wax Protection[J]. Rubber Chemistry and Technology,1979,52(5):973-984.

[5] Ohm R F, Vanderbilt R T. Review of Antiozonants[J]. Rubber World,1993,208(3):18.

Development and Application of New Rubber Protective Waxes

LI Jin-liang, SU Shi-fu, HUANG Wan-li, LUO Wang-qun

(Sinopec Refinery Sales Limited Company, Shanghai 200050, China)

Abstract: The development and application of three new rubber protective waxes, XJL series products were introduced. The results showed that, by adding new rubber protective waxes in the sidewall compound of passenger car radial tire, the physical properties of the vulcanizates changed little, and the ozone aging resistance increased significantly. When the addition level of new rubber protective waxes were 2 phr, the compound cost was low and the product appearance quality was better. The ozone aging resistance of 10[#] and 30[#] rubber protective waxes were superior or equivalent to that of existing domestic and foreign products.

Key words: rubber protective wax; passenger car radial tire; sidewall compound; ozone aging resistance

诺基亚推出优质全天候轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年4月24日报道:

诺基亚在北美推出了 eNtyre 2.0 优质全天候轮胎,如图1所示。该公司表示,新的白炭黑配方增强了胎面花纹强度并提高了轮胎的操控性能。胎面标有诺基亚的专利行车安全指示(DSI)符号,提示注意水滑危险。



图1 eNtyre 2.0 优质全天候轮胎

该公司表示,轮胎设计旨在给车手提供终极驾驶安全性、舒适性和环保性。

eNtyre 的换代产品 eNtyre 2.0 轮胎采用内/外胎面花纹、新型沟槽设计、最新的白炭黑配方和降噪技术,在不影响冬季抓着力性能的同时大大提高了干燥路面操控性、抗水滑性能和湿地抓着力,并可降低噪声水平,提高轮胎寿命。

诺基亚公司称,该优质旅行轮胎同样具有令人印象深刻的低滚动阻力,可以节省燃料和减少碳排放。此外,生产过程使用环保性原材料,有助于减少轮胎对环境的影响。

eNtyre 2.0 轮胎现有 46 个规格,11 个为 2015 年新款,轮辋直径为 381~493 mm(15~19 英寸),速度等级为 T、H 和 V。大多数规格于 2015 年春天上市。

诺基亚 eNtyre 2.0 轮胎具有以下几方面特性:

- * 与超高性能轮胎一样,高模量胎面胶可在不牺牲轮胎耐久性和湿、雪地抓着力,的情况下,提高操控性能;

- * 舒适的胎面基部胶配方可在颠簸行驶时提供无与伦比的舒适性,同时减少轮胎生热并提高耐磨性能;

- * 光滑的横向和内部花纹沟有助于更有效地排除大量的水和泥浆,减少打滑和空转;

- * 无声胎侧技术可通过独特的胎侧胶配方吸收声波和振动,以降低车内噪声等级;

- * 静音槽通过小锯齿状沟壁设计将空气旋转导入主花纹沟,降低令人不愉快的口哨噪声,使车内达到令人愉悦的噪声等级,同时有助于轮胎冷却和减少磨损。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)