

橡胶防护蜡的作用机理及影响其防护性能的因素

吴国江

(抚顺石油·厂研究所 113008)

摘要 结合橡胶防护蜡的作用机理说明橡胶制品环境温度、石蜡化学组成、硫化胶交联度、石蜡内部迁移、胶料配合剂和石蜡浓度是直接影响防护蜡性能的因素。指出改性防护蜡是今后橡胶防护蜡的一个发展方向。

关键词 橡胶防护蜡·防护机理

橡胶制品在加工、贮存和使用过程中,尤其是在动态使用过程中,受到空气中的氧及臭氧的“侵袭”,同时受到光、热、辐射、机械力等物理因素和其它化学因素的综合作用,结果会使橡胶制品发生发粘、变硬和发脆或龟裂等一系列老化现象。在橡胶制品中加入一定比例的防护蜡可以延长橡胶使用寿命,增强橡胶抗氧化性能,有效地抑制老化现象的发生。

1 橡胶防护蜡的提出

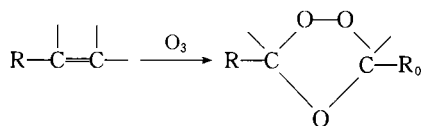
橡胶工业用石油蜡的历史由来已久。石油蜡按其组成为普通石蜡、中间蜡和微晶蜡。以往人们一般使用普通石蜡,直到70年代中期才在德国出现“橡胶防护蜡”的说法。近几年来,常有人把微晶蜡称为橡胶防护蜡,笔者认为这是不妥当的(至少在子午线轮胎胶料中是这样的)。这是因为它们的组成和在橡胶中所起的作用是不同的。单纯的微晶蜡组分复杂($C_{30}-C_{80}$,支链烷烃约占70%—80%),松散且支化程度高,而迁移速率低,对橡胶几乎不起防护作用,即使在一些产品中使用也不是单独使用^[1]。实际上人们所指的微晶蜡就是中间蜡($C_{20}-C_{50}$),其支链烷烃含量随着分子量提高由30%左右升至70%。这种蜡能在较高温度下对橡胶起防护作用。橡

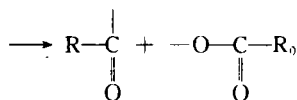
胶防护蜡是直链烷烃和支链烷烃各占一定比例,既能在高温下对橡胶起防护作用,也能在低温下(0℃以下)对橡胶起防护作用的石油蜡混合体。确切地说,橡胶防护蜡是以普通石蜡为基本组分,再加入少量活性支链含量少,且有良好迁移特性的中间蜡所组成的一个能在较宽温度范围内提供最佳防护效应的石油蜡混合体。我国子午线轮胎引进技术所用的国外橡胶防护蜡虽然在显微镜下观察时呈微晶状,但其组成上绝非微晶蜡,属于混合型(如英国登录普公司生产的橡胶防护蜡,直链烃与支链烃比例为70:30)。

2 橡胶防护蜡的作用机理

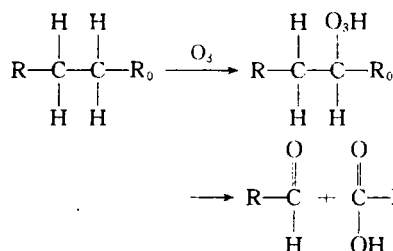
对于含有不饱和键的橡胶,不饱和键在臭氧及光、热等综合作用下容易断裂,使橡胶丧失弹性,产生老化现象。防护蜡分子也具有与臭氧作用的功能。防护蜡在橡胶表面形成的蜡膜先与臭氧反应,这种反应阻止了臭氧以及光、热对橡胶的侵袭,这就是防护蜡起到保护作用的真正原因。

橡胶分子与臭氧反应过程如下:





防护蜡分子与臭氧反应过程如下:



防护蜡通过在橡胶中迁移并在表面“喷霜”形成一层厚薄适中、结构致密、弹性好、粘附性强的薄膜来阻止臭氧的侵入,以达到防护作用。许多文献都对防护蜡喷霜现象有过解释,其中 Crank 理论和 Nah 理论比较富有说服力^[2]。Crank 理论指出,由于浓度梯度的存在,防护蜡由橡胶内部向橡胶表面迁移。喷霜速度由以下公式求出:

$$M_t/t^{1/2} = 2(W_0 - S_0) \cdot (D/\pi)^{1/2}$$

式中 M_t ——经过时间 t 后单位面积上喷霜的石蜡量;

W_0 ——防护蜡在橡胶中的起始浓度;

S_0 ——平衡后防护蜡在橡胶中的浓度;

t ——迁移时间;

D ——防护蜡的扩散系数。

用 Docosane(二十二烷)石蜡做试验,发现按上述公式计算的 M_t 理论值与实测值相差很大(见表1)。鉴于此,Nah 提出了新的理论。其主要内容是:假设高出溶解度以上的过剩石蜡在橡胶中的伤痕和杂质周围以球状析出,随着球状石蜡的析出,石蜡开始结晶,同时使结晶蜡与橡胶及杂质之间产生互应力,互应力的结果使受力的石蜡重新溶解在橡胶中,无应力的石蜡析出表面。Nah 认为蜡的喷霜不是由于浓度梯度而是由于自由能梯度所引起。他提出以下的喷霜速度公式:

$$M_t = (24fD_T S_0 V G / RT)^{1/2} \cdot (d\lambda/d\mu)_0 t^{1/2}$$

式中 f ——析出在伤痕上的防护蜡量;

表1 Docosane(二十二烷)石蜡喷霜速度^[2]

试样序号	喷霜速度($M_t/t^{1/2}$), $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	
	实测值	计算值
A	3.5	20.0
B	3.9	20.1
C	4.7	18.8

V ——防护蜡体积分数;

λ ——空隙周围的伸长比;

μ ——自由能;

G ——弹性剪切模量。

仍用 Docosane 石蜡做试验,发现按上式计算的 M_t 的理论值与实测值比较一致(见表2)。尽管如此,防护蜡的析出机理仍有待于进一步研究和探讨。

表2 Docosane(二十二烷)石蜡在 22℃ 天然橡胶中的喷霜速度^[2]

试样序号	石蜡浓度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	喷霜速度($M_t/t^{1/2}$), $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	
		实测值	计算值
A	0.30	0.7	1.0
B	0.30	0.8	1.0
D	0.30	0.9	1.1
A	0.12	3.5	3.1
B	0.12	3.9	3.4
C	0.12	4.7	3.9
A	0.19	3.9	4.3
B	0.19	4.7	4.5

3 影响橡胶防护蜡性能的因素

橡胶防护蜡的性能主要取决于它的化学组成因素,该因素有两个限定参数,即蜡分子的碳数分布和正构与含支链烃的比例。如果这两项指标达不到,其它物理性质如熔点、密度、颜色、闪点等均无意义。影响橡胶防护蜡性能的因素包括温度、蜡的化学组成、交联度、蜡的内部迁移、配合剂、浓度等,其中温度和蜡的化学组成是最重要的影响因素^[3]。

3.1 温度

防护蜡在橡胶中向表面喷霜形成的蜡膜的实际组成和数量在很大程度上受到所处的环境温度的影响。温度对防护蜡性能的影响

包括3个方面^[1]:

(1)在50℃以下时,臭氧对双键的破坏能力会随温度的提高而增加;在50—55℃时,臭氧开始分解成氧气。另外,还存在一个临界温度。低于此温度时,产生的活化能不足以使臭氧与双键之间发生化学反应,此临界温度为-5℃左右。

(2)石油蜡的各组分都以其各自特有的速率迁移。对于任何特定的烃来说,其迁移速率均随温度的升高而增大。

(3)对橡胶表面起保护作用的烃分子必须存在于橡胶的表面而不是橡胶的内部,也就是说,在特定的时刻,它必须不溶于橡胶。

由此可见,橡胶表面蜡膜的组成是随温度变化而变化的。如在0℃或接近0℃时,只有C₁₈—C₂₄这样碳原子数较少的烃才能以一定的扩散速率出现在表面。当温度在40℃或40℃以上时,这些低碳原子数的烃几乎完全溶解在橡胶中,析出在橡胶表面的是C₃₀以上的烃。表3示出的是在特定受控温度下72h之内具有最大迁移速率的烷烃的碳原子数。由表3可以看出,在橡胶表面起主要作用的烃的碳原子数随温度升高而增加。

表3 具有最大迁移速率的烷烃的碳原子数^[1]

温度,℃	碳原子数
0	23/24
10	25/26
25	27/28
40	32/33
50	38/39

温度对防护蜡性能的影响还可以通过橡胶在不同温度下对臭氧作用的灵敏性体现出来(见图1)。由图1可以看出,橡胶在15—25℃时对臭氧作用的灵敏性较低。当温度升高时,橡胶对臭氧作用的灵敏性也提高。重要的原因是低碳原子数组分重新溶解或不再出现在橡胶表面。值得一提的是图中有两个敏感区,即0℃左右和35—45℃。这两个敏感区对防护蜡具有重要的实际意义,因为常规试

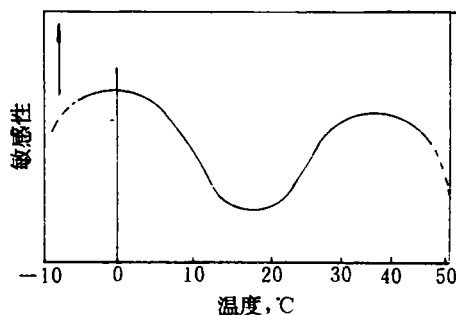


图1 对臭氧侵蚀的敏感性^[1]

验往往是在20—30℃这一臭氧最不敏感区进行的,这种条件下获得的防护性能不可能保证在0℃或45℃下起到保护作用。

3.2 防护蜡的化学组成

防护蜡是普通石蜡和中间蜡的混合物,化学结构有直链、支链、环状3种。烃分子溶解性越大,扩散到橡胶表面的量越少,蜡膜厚度越小;增大烃类分子量,则蜡膜厚度也增大。烃类分子结构中支链越多,分子越不容易扩散,蜡膜厚度也受到影响。因此,在研制橡胶防护蜡时必须考虑分子组成这一因素。

3.3 交联度

有人曾推测交联度过高会对防护蜡表面迁移造成立体障碍而导致扩散降低,而且在硫化不足的状态下,会增加防护蜡的溶解度,从而减少石蜡的喷霜量。为验证这种说法,Nah用Docosane(熔点为43.5℃)石蜡进行了试验。他在100份天然橡胶中分别添加1份(A)、1.6份(B)、2.0份(C)和3.0份(D)的石蜡,硫化后制成厚度为0.25mm的试片。测定其弹性剪切模量、扩散系数和溶解度时,发现4种试样在交联程度相差很大时,其扩散系数和溶解度的差异却相当小。把溶解度测定试验过程即喷霜速度示于图2中,发现在喷霜初期阶段,喷霜量 M_t 与时间的均方根 $t^{1/2}$ 之间成直线关系。因此,上述推测被否定。

3.4 防护蜡内部迁移

防护蜡不仅向橡胶表面扩散喷霜形成保

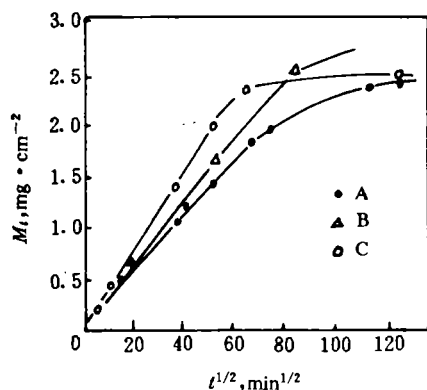


图2 Docosane(二十二烷)石蜡在配合浓度为 $0.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的天然橡胶中的迁移速度^[2]

护膜,而且也向橡胶内部迁移扩散,尤其在轮胎胶料中更是如此。在轮胎中,橡胶龟裂老化现象常出现在轮胎覆盖胶——胎面和胎侧处,也就是说,防护蜡一般添加在覆盖胶中。轮胎内部一些部件因不受臭氧侵蚀而不加防护蜡,那么,覆盖胶中防护蜡在向表面喷霜的同时是否也向内部(如缓冲层)迁移呢?对此,前苏联做过大量试验。试验结果(见表4)表明,防护蜡从覆盖胶向不含蜡的轮胎内层胶料的迁移速率比向橡胶表面迁移速率要高出几倍。尽管如此,如果防护蜡用量适当,防护蜡内部迁移对外表面喷霜成膜并无影响,因为胎面的重量要比内部组件的重量大得多。如果防护蜡用量不足,则会因为胎面胶料中防护蜡的浓度梯度小于计算值而严重影响防护蜡的性能。

3.5 配合剂

由于橡胶表面蜡膜耐屈挠性差(尤其在动态条件下),因此在橡胶中不只是单独加入防护蜡来达到防臭氧目的,而是与其它一些配合剂一起使用。大量试验表明,防护蜡与胺类防老剂 HPPD 一起加入到轮胎胎侧胶配方中会使耐臭氧性显著提高,并且对蜡的喷霜起到促进作用。在不同 HPPD 配合量试验中各加入 1 份防护蜡,然后将试片置于 40°C 的环境条件下测定防护蜡喷出速度,见图3。

表4 在温度为 $(295 \pm 2)^\circ\text{K}$ 时防护蜡从胎面胶向缓冲胶的迁移^[4]

石蜡型号	胶片厚度 mm	扩散速率 $M_t/t^{1/2}$ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	扩散系数 D $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-6}$
3B-1	1	5.1	5.0
	2	5.1	4.9
AΦ-1	1	4.2	4.7
	2	4.6	4.6
《OMCK · 10》	1	3.9	4.6
	2	3.9	4.4

从图3中不难发现,随着防老剂 HPPD 用量的增加,防护蜡喷出速度也增加。一般情况下,防老剂 HPPD 与防护蜡用量比为 1/2 或 1/3 时,防护效果最佳,且成本最低。

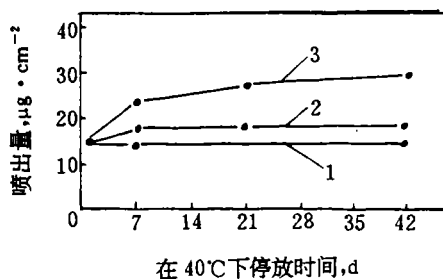


图3 防老剂 HPPD 用量对防护蜡喷出速度的影响^[5]

1—0 份; 2—1 份; 3—3 份

3.6 防护蜡浓度

防护蜡的浓度对其在橡胶中喷出的影响是明显的。在蜡的浓度超过了它在橡胶中的溶解度的前提下,喷出程度会随浓度的增大而提高。防护蜡用量低于其在橡胶中的溶解度时不会产生喷霜,起不到防护作用;防护蜡用量过高时,防护蜡会在橡胶制品(如轮胎胎侧胶)内产生局部应力,这种应力会导致橡胶在动态条件下产生早期破坏,而且喷出的蜡膜也厚,容易脱落,影响抗臭氧效果。因此,一般防护蜡用量不宜超过 2 份。不过应该说明的是,蜡的喷出最终取决于蜡的迁移性和溶解度。

3.7 其它因素

除了上述因素外,聚合物类型、填料、操

作油等因素也会对防护蜡性能产生影响。同一种防护蜡,不同种类聚合物,防护效果也不同。如在天然橡胶/顺丁橡胶/丁苯橡胶的并用体系与单独的全天然橡胶中分别加入份数相同的防护蜡(如登录普防护蜡),结果表明在天然橡胶中防护效果优于并用体系^[6]。非活性填充剂不利于防护蜡喷出,而活性填充剂对喷出有利。对操作油而言,芳烃油有减缓喷出速度的倾向,而石蜡油或环烷油因曝露温度不同而可能提高或降低喷出速率。

4 结语

随着我国橡胶工业的发展,橡胶防护蜡的使用将会日趋普遍。仅就轮胎工业而言,预计到2000年轮胎总产量将达8600万条,其中子午线轮胎为2978万条,用于子午线轮胎的橡胶防护蜡约4370t。

为适应将来橡胶工业的发展需求,今后的橡胶防护蜡研制工作不仅要考虑上述的影响因素,还要考虑橡胶防护蜡的改性问题。因为,无论是普通石蜡、中间蜡,还是防护蜡,它们在橡胶表面都有“结团”倾向。这种倾向会导致产生蜡碎片,从而降低制品的使用性能。

前苏联在橡胶防护蜡改性方面做过不少富有成效的工作。他们主要采用氧化法对防护蜡进行改性。试验表明,改性防护蜡的作用效果取决于含氧官能团的含量、被氧化的原料的比例以及试验条件。这种改性防护蜡的性能比一般的橡胶防护蜡提高1.5—3倍,并且可使化学抗臭氧剂的用量大大减少,甚至可以用不用抗臭氧剂。因此,改性问题是今后橡胶防护蜡研制工作中的一项重要内容。

参考文献

- 1 Wovett J. The role of petroleum waxes in the protection of rubber. *Rubber World*, 1989; 200(5): 36—42
- 2 占部诚亮. 崔寿南译. 石蜡喷霜机理. 橡胶译丛, 1987; (5): 1—6
- 3 Jon Menough. Waxes' role in rubber. *Rubber World*, 1989; 199(5): 14—16
- 4 Матвеев АВ и др. 李美霞译. 轮胎橡胶中防护石蜡从一种橡胶向另一种橡胶扩散时的扩散特性的研究. 橡胶译丛, 1989; (3): 1—3
- 5 占部诚亮. 论配合剂并用对喷霜的影响. 橡胶文摘(日文), 1985; (11): 81—90
- 6 马维德, 杨俊平. RPW型防护蜡的性能研究. 橡胶工业, 1992; 39(10): 589—592

收稿日期 1994-12-19

Protection Mechanism of Rubber Protecting Waxes and Influence Factors of Their Protection Effect

Wu Guojang

(Fushun No. 1 Petroleum Factory 113008)

Abstract The protection mechanism of rubber protecting waxes was described. The environmental temperature of rubber products, wax composition, cross-linking density of vulcanizate, internal migration of waxes, compounding ingredients of compound, wax concentration were direct influence factors of wax protection effect. It was pointed out that the modified waxes were the prospective rubber protecting waxes.

Keywords rubber protecting wax, protection mechanism

本刊第9期第520页(右栏)倒数第一行“余裕廷”应为“佟裕廷”,特此更正。