

硫化胶中防护蜡喷霜的测试方法

马德龙, 赵红霞, 王燕婷, 李云峰*

(山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300)

摘要:介绍硫化胶中防护蜡喷霜的机理及其测试方法。防护蜡喷霜的测试方法主要包括目测法、蜡膜厚度计算、蜡膜碳数分布分析和防护蜡晶型分析。硫化胶表面需要形成厚度适中、致密均匀、防护效果佳的蜡膜,可以通过计算来确定蜡膜厚度,采用显微镜观测来确定蜡膜均匀度和致密度,通过分析蜡膜碳数分布来确定适宜的防护蜡碳数分布,采用目测法来测定防护蜡的抗喷霜性能。

关键词:防护蜡;喷霜;蜡膜;碳数分布;晶体结构

中图分类号:TQ330.38⁺4

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)12-0708-05

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.12.0708



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶防护蜡(以下简称防护蜡)一般是由特定的石蜡以及微晶蜡混合而成,也称为微晶石蜡。防护蜡可以在橡胶制品表面形成一层保护膜,有效屏蔽臭氧对橡胶制品的破坏,达到保护橡胶制品和延长其使用寿命的目的,是橡胶制品重要的添加剂^[1-2]。早在20世纪30年代,防护蜡就已经作为橡胶加工助剂使用,但真正实现大规模工业化生产是在其被发现具有抗臭氧龟裂效果以后,我国从80年代末开始在橡胶工业中大量应用防护蜡。

英国阿斯托公司最早研究防护蜡防护机理,其保护膜形成机理、各种防护蜡在不同温度和不同胶料中的防护效果等理论至今仍发挥着重要的指导作用。目前市场上常见的防护蜡的很多技术指标都源于该公司,且几十年来变化不大^[3]。随着橡胶工业的不断发展以及轮胎生产技术的不断进步,新型橡胶、填料、操作油等应用于轮胎生产中,这也导致轮胎对防护蜡有了更新的要求,既要满足更高温度的防护,又要减少喷霜,以保证轮胎的外观质量。

传统的防护蜡理论已经不能完全解释防护蜡容易喷霜的问题,更新的理论及更高技术要求的防护蜡急需面世。我公司研发的HG系列抗喷霜防

护蜡利用了全新的防护机理和成膜机理,可以大幅度减小轮胎的喷白几率和发红变色几率,满足高档轮胎的需求。本文将防护蜡新理论研究过程中涉及的硫化胶中防护蜡喷霜测试方法介绍如下。

1 喷霜机理

在较高温度(如硫化温度)下,防护蜡完全溶解于橡胶;在较低温度下,由于防护蜡在橡胶中的溶解性差,防护蜡呈过饱和状态,因此其从橡胶内部连续不断地迁移到橡胶表面,形成一层蜡膜,隔绝了空气中臭氧与橡胶表面的接触^[4]。

最理想的防护膜需要具备厚薄适中、结构致密、弹性好和粘附性强等特点,既可以阻止臭氧对橡胶的攻击,以达到臭氧防护效果,又可以降低过度喷霜几率,以保持橡胶制品良好的外观。

防护蜡成膜厚度主要受迁移速度和成膜驱动力的制约。一般来说,防护蜡溶解度越大,活动性越强,迁移速度越大,但成膜驱动力下降;防护蜡溶解度越小,活动性越弱,迁移速度越小,但成膜驱动力增强。溶解度和迁移速度与温度息息相关,因此蜡膜厚度与这三者的关系如图1所示。

防护蜡形成的防护膜质量(厚度、致密度、柔韧程度和均匀性等)既受到碳数分布、正异构烷烃含量和结晶致密度等的影响,又受到防护蜡用量、环境温度、配方中橡胶品种、交联剂、填料和软化剂等因素的影响,最终形成过量而喷霜,影响橡

作者简介:马德龙(1986—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司高级工程师,学士,主要从事新型绿色高性能橡胶助剂的制备与应用研究。

*通信联系人(lyf@yghuatai.com)

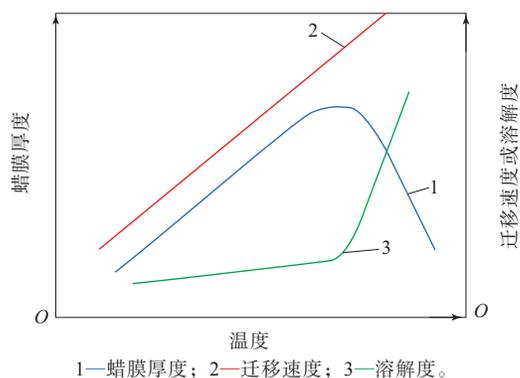


图1 温度对蜡膜厚度、迁移速度和溶解度的影响
胶制品外观。喷霜的原因比较复杂,在此不逐一讨论^[5]。

2 防护蜡喷霜的测试方法

2.1 喷霜目测分析法

喷霜目测分析法是最直观的测试方法。将待测硫化胶试样在一定条件下存放一定时间后缓慢拉伸100%~200%,再恢复到自然状态,观察表面喷霜,喷霜现象不明显时可以延长存放时间,再次拉伸后观察喷霜。

硫化胶试样存放一定时间后表面形成一层防护蜡膜,拉伸前蜡膜与硫化胶紧密结合,无法确认喷霜状态;拉伸后蜡膜从橡胶表面脱落,如果蜡膜较厚且致密性较差,试样表面就可以观测到非常明显的喷霜发白现象。

根据不同的试验方法,一般硫化胶试样需要存放30 d以上才能观测到喷霜现象,可以选择不同的温度进行试验。为加速喷霜现象的产生,可以在一定浓度的臭氧条件下进行试验,也可以使用动态拉伸条件。

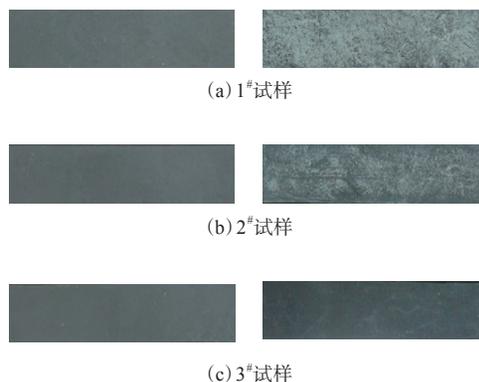
下面介绍自然停放和动态拉伸两种试验方法及其应用效果,试样规格为100 mm×10 mm×2 mm(下同)。

2.1.1 自然停放

(1) 将试样放置在室温[(23±2) °C]环境下,停放30, 60或90 d,然后观察试样表面。

(2) 将试样自然悬挂在一定温度和臭氧浓度的LRHS-101-NDO3型臭氧老化试验箱中,一定时间后观察试样表面。一般情况下,试验条件为:试验温度为40 °C,臭氧体积分数为 50×10^{-8} 或 100×10^{-8} 。

图2所示为添加3种不同系列防护蜡的硫化胶试样在室温下停放60 d的喷霜现象,1[#]—3[#]试样分别添加常温防护蜡、高温防护蜡和阳谷华泰抗喷霜防护蜡,防护蜡用量均为2.5份。



左图为拉伸前试样,右图为拉伸后试样。

图2 试样自然停放60 d的喷霜现象

从图2可以看出,拉伸前试样表面的蜡膜与橡胶结合紧密,是薄薄的一层防护膜,肉眼很难分辨。经过拉伸100%~200%后,蜡膜与橡胶脱离,试样表面泛白。如1[#]和2[#]试样拉伸后均出现不同程度的喷霜现象,其中1[#]试样喷霜严重,防护膜厚而松散,臭氧易侵入,防护效果差,并严重影响试样外观;2[#]试样次之;3[#]试样喷霜不明显,表面平整,防护膜薄而致密,臭氧防护效果好。

2.1.2 动态拉伸

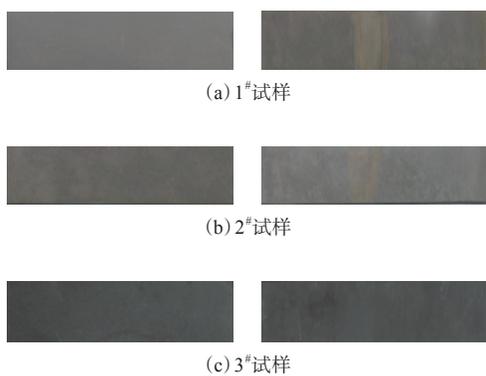
将试样夹持在GT-7011-LHD型橡胶伸张疲劳试验机内,拉伸20%,动态拉伸频率为60次·min⁻¹,试验温度为0, 10或40 °C,一定时间后观察试样表面。

图3所示为1[#]—3[#]试样在试验温度为40 °C、动态拉伸20 d的喷霜现象,其表面中间部位为刮痕。

从图3可以看出,1[#]和2[#]试样表面均呈现不同程度的土黄色(经测试为防老剂4020和3100的混合物^[6]),这是因为试样在动态疲劳状态下,在加速蜡喷出的同时,还会夹杂着其他物质的喷出,如防老剂或操作油,这些物质的喷出会使试样颜色变深,从而掩盖蜡膜泛白的现象。

2.2 蜡膜厚度计算

(1) 取一个带有一定厚度蜡膜的试样(放置在洁净的特制玻璃柜中形成防护蜡膜,以避免灰尘等杂物影响),采用高精度电子天平称其质量



注同图2。

图3 试样动态拉伸20 d的喷霜现象

(m_1), 精确到0.1 mg;

(2) 计算试样的表面积(S);

(3) 用脱脂棉蘸取环己烷, 擦拭试样表面, 在60 °C烘箱中放置4 h, 取出后常温放置在干燥箱中24 h, 称其质量(m_2);

(4) 计算蜡膜厚度(d)。

$$d = (m_1 - m_2) / (S \times \rho)$$

式中, ρ 为防护蜡的密度, 为0.92 g · cm⁻³。

以目测喷霜法中的3种防护蜡为例, 测试试样自然停放60 d形成蜡膜的厚度, 结果见表1。

表1 试样自然停放60 d形成蜡膜的厚度

项 目	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
m_1 /g	2.344 4	2.338 6	2.330 1
m_2 /g	2.334 3	2.331 0	2.326 5
$m_1 - m_2$ /g	0.010 1	0.007 6	0.003 6
蜡膜厚度/cm	0.000 7	0.000 5	0.000 2

从表1可以看出, 1[#]试样的蜡膜厚度最大, 3[#]试样最小, 结合喷霜目测分析结果, 说明蜡膜过厚, 更容易引起喷霜, 因此蜡膜厚度是表征防护蜡是否容易喷霜的一个重要参数。

2.3 蜡膜碳数分布分析

采用高温气相色谱法测定蜡膜的碳数分布。选用DB-1HT型高温毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.1 μm)及冷柱头进样技术, 进样口和柱温采用程序控温, 利用Agilent OpenLAB工作站对测量数据进行处理, 测试步骤如下: (1) 取一个带一定厚度蜡膜的试样; (2) 用脱脂棉蘸取环己烷, 擦拭试样表面, 将擦拭下来的蜡膜完全溶解于环己烷溶液中(可轻微加热或超声处理); (3) 取上述

溶液1 μL, 并注入Agilent 7890B气相色谱仪内, 将其分离成按碳数增加的烃类组分。柱温呈线性增大, 直至样品全部从色谱柱中流出; (4) 流出组分经氢火焰离子化检测器检测并用计算机系统记录, 每个碳数的烃类采用定性标准物的保留时间与蜡样的保留时间相比较进行定性, 采用面积归一法定量。

图4所示为气相色谱分析得到的蜡膜样品的碳数分布。

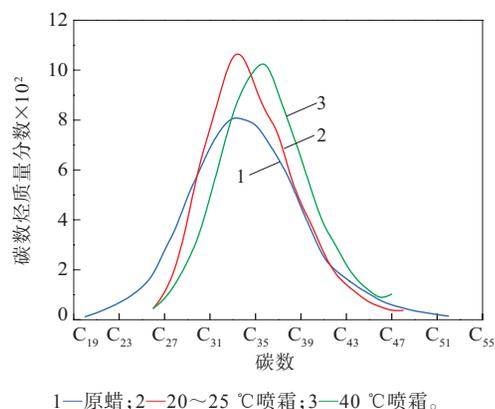


图4 蜡膜样品的碳数分布

从图4可以看出: 相同原蜡在不同温度下喷霜蜡的碳数分布有差异; 温度越高, 喷霜蜡的碳数越大; 直链烷烃的蜡更易喷出, 高温下形成防护膜的异构烷烃含量远小于原蜡的异构烷烃。通过对喷霜蜡的碳数分布进行分析, 结合各种碳数分布下喷霜蜡膜的厚度, 可以对防护蜡的碳数分布进行优化, 从而使防护蜡达到最佳的抗喷霜效果。

2.4 晶型分析

显微镜观测研究防护蜡晶体结构对蜡喷霜形成的蜡膜质量的影响。采用偏光显微镜可以观察防护蜡的晶体结构; 采用金相显微镜可以观测防护蜡在硫化胶表面形成的蜡膜的均匀度和致密度。不同种类防护蜡的晶体结构和与之相对应的在40 °C下于硫化胶表面形成的蜡膜形态分别如图5和6所示。

从图5和6可以看出: 防护蜡a结晶体大、较松散, 与之相对应的硫化胶表面形成的蜡膜均匀度较差, 有液态感; 防护蜡b结晶体相对于防护蜡a略小, 但仍是片状结晶, 在硫化胶表面形成的蜡膜非

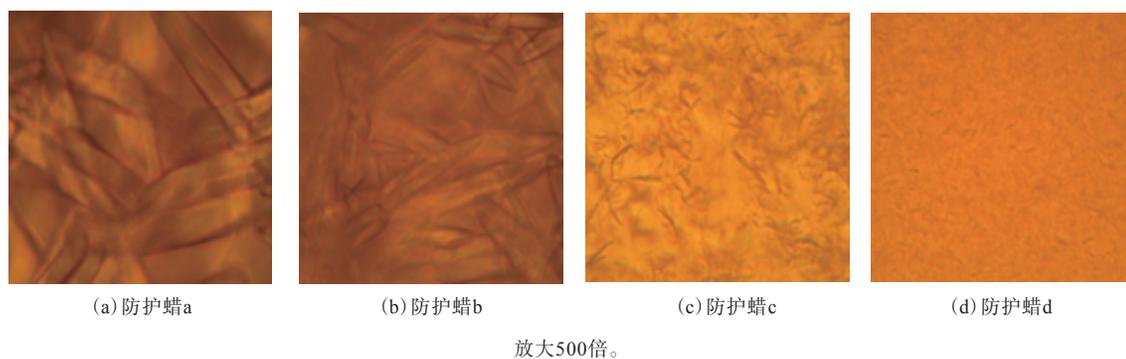


图5 不同种类防护蜡的晶体结构

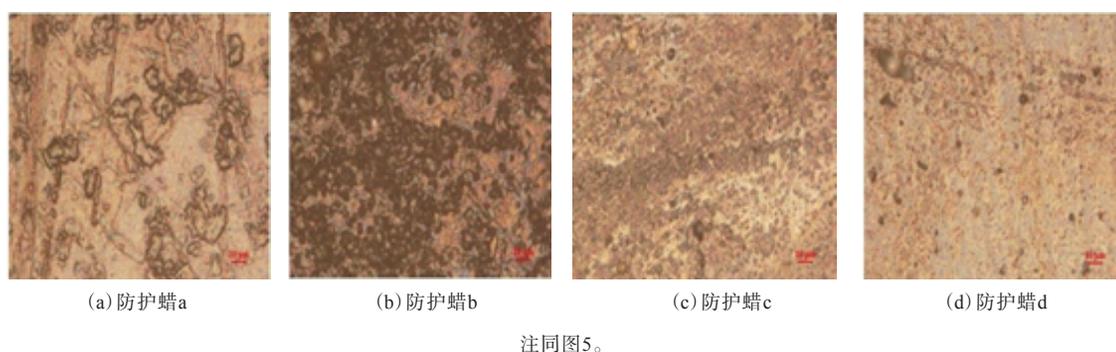


图6 40 °C下硫化胶表面的蜡膜形态

常不均匀;防护蜡c晶体为针形无规则结晶,相对于防护蜡b在硫化胶表面形成的蜡膜更均匀;防护蜡d晶体致密性最好,在硫化胶表面形成的蜡膜非常均匀,配合动态拉伸喷霜目测法进行分析,硫化胶表面几乎看不到喷霜。随着防护蜡晶体结构的致密度越来越高,其相应的抗喷霜及防护效果也越来越好。

防护蜡在硫化胶表面喷霜形成的蜡膜形态可以通过防护蜡的晶型来分析,晶型越大,在硫化胶表面形成的蜡膜越疏松;晶型越小,在硫化胶表面形成的蜡膜越致密,因此可通过晶型来表征防护蜡在硫化胶表面成膜的致密性。

3 结论

(1) 在上述4种防护蜡喷霜测试方法中,喷霜目测分析法主要用于防护蜡的定性分析,是目前最直观、常用的一种方法,也是其他3种防护蜡喷霜评价方法的前提。只有在橡胶表面形成一层适宜厚度的蜡膜,才能对防护蜡的化学组成及不同温度下蜡膜的碳数分布进行分析,从而评价防护

蜡的防护效果。喷霜目测分析法中,静态停放状态下,容易观测到硫化胶表面喷霜泛白现象;动态拉伸状态下,容易观测到硫化胶表面发红现象,故此方法也可以作为防老剂喷霜的测试方法。

(2) 蜡膜厚度计算和蜡膜碳数分布分析是对防护蜡喷霜的量化分析,可以得到蜡膜的厚度以及蜡膜的主要碳数组成,根据其测试结果可以对防护蜡的碳数分布进行优化。

(3) 晶型分析是除定性及量化分析外的一种观察防护蜡微观形态的测试方法,可以通过偏光显微镜观察防护蜡的晶体结构,通过金相显微镜观测蜡膜的均匀度和致密度。防护蜡在硫化胶表面形成的蜡膜致密度越高,柔韧性越好,其抗喷霜及防护效果越好。

(4) 硫化胶表面需要形成厚度适中、致密均匀、防护效果佳的蜡膜,可以通过计算来确定蜡膜厚度;通过显微镜观测来确定蜡膜的均匀度和致密度;通过分析蜡膜碳数分布来确定适宜的防护蜡碳数分布;通过喷霜目测分析法来评价防护蜡的抗喷霜性能。

参考文献:

- [1] 占部诚亮. 石蜡喷霜机理[J]. 崔寿南, 译. 世界橡胶工业, 1987(5): 5-10.
- [2] 陈春玉, 李毅, 肖英, 等. 橡胶防护蜡的开发与应用[J]. 橡胶科技, 2018, 16(7): 5-7.
- [3] Jon Menough. Waxes' Role in Rubber[J]. Rubber World, 1989, 199(5): 14-16.
- [4] 吴国江. 橡胶防护蜡的作用机理及影响其防护性能的因素[J]. 橡胶工业, 1995, 42(10): 625-627.
- [5] 刘练. 不同碳数分布防护蜡对胶料性能影响探讨[J]. 中国橡胶, 2014, 17: 1-3.
- [6] 李辉, 高杨, 张进, 等. 新型防老剂N3100在天然橡胶中的析出性及其机理研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 249-255.

收稿日期: 2019-07-20

Test Methods of Protective Wax Bloom in Vulcanizate

MA Delong, ZHAO Hongxia, WANG Yanting, LI Yunfeng

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The mechanism and test methods of protective wax bloom in the vulcanizate were introduced. The test methods of protective wax bloom mainly include visual inspection, calculation of wax film thickness, and analysis of wax film carbon number distribution and protective wax crystal type. The uniform and compact wax film on the surface of vulcanizate with moderate thickness provided good protective effect. The thickness of wax film could be calculated, and the uniformity and density of wax film could be determined by microscope. The appropriate carbon number distribution of protective wax could be determined by analyzing the carbon number distribution of wax film, and the bloom resistance of protective wax could be evaluated by visual inspection.

Key words: protective wax; bloom; wax film; carbon number distribution; crystal structure

全球再生橡胶市场强劲增长

北极星市场研究(Polaris Market Research)公司的报告称,受持续扩张的汽车工业和航空航天工业的推动,到2026年,全球再生橡胶市值有望达到65.3亿美元,2019—2026年年均复合增长率为12.03%。

由废轮胎制得的再生橡胶主导了再生橡胶市场,由于其加工成本低,环境影响小,耐久性能和适用性好,有望成为发展最快的再生橡胶品种。

汽车制造商对加工成本更低、可循环利用的材料或橡胶共混物的需求增长。轮胎行业的需求是再生橡胶行业发展的主要动力。屋顶覆盖层要求耐候性能和耐热性能,加上地板垫的需求增大,再生橡胶在建筑领域的消费量持续增长。再生橡胶在电子和包装等行业中的应用逐年增大,

这对其需求产生了积极的影响。资源回收再利用、可持续性发展以及合成橡胶和天然橡胶的替代需求刺激了再生橡胶消费量的增长。鞋、汽车轮胎、航空轮胎及其他橡胶产品生产商一直在大量使用再生橡胶共混物。但报告预计再生橡胶的增长将受到新型弹性体的影响。

亚太地区是再生橡胶产业的最大区域市场,这主要得益于中国、印度以及东南亚等发展中国家工业制造业的蓬勃发展。发达国家再生橡胶市场增长率或低于全球平均水平,但受汽车工业的拉动,欧洲和北美再生橡胶市场有望出现可观的增长。

由于市场较为分散,拥有众多小规模的生产企业,全球再生橡胶市场竞争激烈。

(清 风)

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿