

# 橡胶防护蜡的开发与应用

陈春玉,李毅,肖英,李博

(西南化工研究设计院有限公司,四川成都 610225)

**摘要:**橡胶防护蜡的迁移性能是其在轮胎和橡胶制品胶料中应用的重要特性。从橡胶防护蜡的原材料质量控制、防护影响因素和改性角度出发,介绍对橡胶防护蜡的开发与应用。橡胶防护蜡的配方优化应该从轮胎和橡胶制品的使用性能出发,合理调整原材料比例,精确控制碳数分布和正异构烷烃含量,使橡胶防护蜡适应市场需求。

**关键词:**橡胶防护蜡;轮胎;橡胶制品

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>2 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2018)00-0000-03

橡胶防护蜡因客户需求不同而不同,故也称为非标准防老剂。不同于化学防老剂与臭氧发生化学反应形成惰性保护层而达到延缓橡胶制品老化的作用,橡胶防护蜡是通过物理方法,向橡胶表面迁移,喷出形成保护膜,阻止橡胶与臭氧接触<sup>[1-2]</sup>。德国最早提出橡胶防护蜡的说法,其后美国霍尼韦尔公司开发了OK1987,OK1987/1和DO3205等五大系列21个品种的轮胎和橡胶抗臭氧蜡。20世纪初,英国Astor公司的Okerin系列蜡、德国莱恩公司的Antilux111蜡、意大利的B型蜡、美国Witco Chem公司的Sunolite240蜡和Unitoyal公司的Sunperlif Improved蜡等也先后占领橡胶防护蜡的市场<sup>[3-4]</sup>。我国橡胶防护蜡起步较晚,对橡胶防护蜡的研究进展缓慢,一个重要原因是国外对产品技术的垄断。但是通过研究者们不懈的努力,研制出了新型的性能优异的橡胶防护蜡H3236(A),H3241,H3841,H7027,HB10,H7075和H7075M以及双峰橡胶防护蜡H2122B和H3240等系列产品,缩短了我国橡胶防护蜡与国际先进产品之间的差距。

## 1 橡胶防护蜡原材料

我国的蜡绝大部分做蜡烛,只有5%用于橡胶防护蜡。表1为全球橡胶防护蜡原材料产量排名。

由表1可知,我国是橡胶防护蜡原材料的生产大国,拥有全球橡胶防护蜡原材料产能的3%,但目前仍走的是低端出口道路。抓住契机,生产高附

**作者简介:**陈春玉(1983—),女,四川自贡人,西南化工研究设计院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的研究和开发。

表1 全球橡胶防护蜡原材料排名

名次	公司名称	国家	年产能/万t
1	中国石油,中国石化	中国	160
2	埃克森美孚	美国,加拿大,欧洲	87.75
3	壳牌石油	欧洲,新加坡,马来西亚	48.5
4	沙索	欧洲,南非	45
5	Luk	俄国	28.5
6	Venezuela National Petro	委内瑞拉	17.5
7	IGI Corporation	美国,加拿大	15.5
8	巴西石油	巴西	13.25
9	H&RChemical	德国	12
10	American OXY	美国	11.25
11	Calumet Lubricates Co.	美国	10.5
12	Novasans Poland	波兰	10.5
13	TOTAL Corporation	法国	10.25
14	Italy Agip Petroleum	意大利	10.25
其他			20
总计			500

加值的橡胶防护蜡刻不容缓。

## 2 橡胶防护蜡简介

橡胶防护蜡由石蜡和微晶蜡组成。石蜡较脆,而微晶蜡韧性好;石蜡主要由直链C<sub>18</sub>—C<sub>50</sub>的烷烃组成,微晶蜡含少量直链烷烃,具有较复杂的支链结构,主要由C<sub>25</sub>—C<sub>85</sub>的烷烃组成。单纯的石蜡或微晶蜡不宜作为橡胶防护蜡,良好的橡胶防护蜡产品必须具有较宽的碳数分布范围和适当的正异构烃比例。

### 2.1 橡胶防护蜡本身特性对防护效果的影响

#### 2.1.1 碳分布

不同的橡胶制品对防护的要求不同,因此应

运而生不同防护功效的橡胶防护蜡。橡胶防护蜡的防护功效主要与防护膜的形成速度和质量有关,而其形成速度和质量主要与碳的组成和分子大小有关。一般碳原子数小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;碳原子数大的烷烃相对分子质量大,熔点高,支化度高,迁移阻力较大,迁移速度较慢;当碳原子数更大时,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。这种迁移的速度和质量对防护膜的致密性、粘附性、延展性和稳定性有较大影响。由此可见,不同正碳分布中心和不同碳数分布中心的橡胶防护蜡有不同的防护效果。为了更好地了解和改善橡胶防护蜡的应用,采用先进、准确的气相色谱-质谱联用技术来测定碳数,以更好地对质量进行调控<sup>[5-6]</sup>。

### 2.1.2 正异构烃比例

石蜡与微晶蜡按照一定比例混合(即正构烷烃与异构烷烃按比例混合),其结晶会形成无定形、致密和较厚的蜡膜,可有效防止臭氧的穿透,从而达到良好的防护臭氧的目的。一般情况下,异构烷烃的质量分数为0.25~0.60<sup>[7-8]</sup>。据报道,H7075M型橡胶防护蜡由于其异构烷烃质量分数较大(占0.54),成膜韧性和粘附性好,是一款具有长效防护功能的新型橡胶防护蜡。

### 2.1.3 熔点

橡胶防护蜡研究开发初期,熔点是一个重要指标。由于橡胶防护蜡是烃类混合物,因此熔点也不同于一般纯净物所具有的严格意义上的熔点。石蜡的熔点是指在空气浴缓慢冷却的条件下,熔融石蜡缓慢冷却过程中出现停止期所对应的温度,又可以称作凝固点或滴落点。国内学者利用差示扫描量热仪降温程序来测定石蜡的熔点<sup>[9-10]</sup>。一般石蜡的熔点都在70℃以下。

石蜡熔点高意味着其高温防护性能优异,熔点低意味着其低温防护性能优异。J.S.Boyer等<sup>[11]</sup>提出熔点为60~65℃的石蜡比较适合抗臭氧橡胶防护蜡。R.F.Ohm等<sup>[12]</sup>报道熔点为52~54℃的石蜡在低温下能够提供防臭氧作用。

S. L. Agrawal等<sup>[13]</sup>发现单独考察熔点对于橡胶防护蜡的开发和应用意义不大,因为熔点相同

的情况下,橡胶防护蜡的迁移特性和防护性能还依赖于碳数分布和结构变化。

## 2.2 其他因素对橡胶防护蜡防护效果的影响

### 2.2.1 橡胶

橡胶防护蜡在不同胶料中的防护效果不同<sup>[14]</sup>。在天然橡胶(NR)/丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶中,微晶蜡的臭氧防护效果明显优于普通石蜡;在NR/氯化丁基橡胶并用胶中,微晶蜡的臭氧防护效果与普通石蜡相近。

### 2.2.2 填充剂

加入填充剂后,有的填充剂会促进橡胶防护蜡迁移,有的填充剂会抑制、减慢橡胶防护蜡的迁移。如在胶料中加入槽法炭黑、白炭黑或灯烟炭黑等活性较高的填料,会促进橡胶防护蜡迁移出橡胶表面,有利于其喷出;在胶料中加入碳酸钙填料,会使橡胶防护蜡的喷出速度明显下降,甚至低于无填料的胶料。

### 2.2.3 软化剂

在一定温度下,有的软化剂(如芳香烃油)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。如在40℃时,由于橡胶防护蜡较多地溶解于正构烷烃油中,因此喷霜量减小;而当低于30℃时,防护蜡在正构烷烃油中溶解性下降,导致橡胶防护蜡更快迁移出橡胶表面。

### 2.2.4 防护蜡用量

添加少量橡胶防护蜡到胶料中,并混炼均匀,橡胶防护蜡与橡胶完全互溶,橡胶防护蜡无喷霜现象;如继续增大橡胶防护蜡用量至过饱和状态,防护蜡会从胶料中迁移喷出;随着橡胶防护蜡的用量继续增大,过饱和度继续增大,此时橡胶防护蜡的迁移速度增大。一般来说,橡胶防护蜡用量越大,迁移速度越快,蜡膜形成速度也越快,蜡膜越厚;然而当达到饱和状态以后,由于橡胶防护蜡与橡胶互溶性差,橡胶防护蜡会在橡胶制品内产生局部应力,降低胶料的耐屈挠性能。为了解决这个问题,利用化学防老剂可以提供动态条件下的臭氧防护作用<sup>[14]</sup>。一般情况下,采用对苯二胺类化学防老剂和橡胶防护蜡二者搭配使用,在动态和静态条件下都可以对胶料起到防臭氧老化作用。

### 3 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,从橡胶表面脱落下来,从而失去防护性能。因此需要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主要技术措施之一。

与普通橡胶防护蜡相比,改性橡胶防护蜡分子结构中拥有多种有益的官能团如羧基和羟基等。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。改性橡胶防护蜡的防护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防老剂的用量,甚至不使用化学防老剂。

### 4 结语

我国是世界石蜡产量最大的国家,资源优势得天独厚。然而在当前橡胶防护蜡产能扩张过快、市场竞争日益激烈和利润空间不断压低的局势下,如何走出国门、缩短与国外的差距、实现产品多元化、保持创新性、稳定性发展是我们不得不思考的问题。无论从防护机理还是影响因素来说,橡胶防护蜡的配方优化都应该从轮胎和橡胶制品的应用环境出发,合理调整原料比例,精确控制碳数分布和正异构烷烃含量,使产品适应市场的需求,进一步开发出高端化、高水平、高质量的橡胶防护蜡产品。

### 参考文献:

- [1] 胡伟庆,李金亮,宿仕富,等. 国内外橡胶防护蜡的研究进展与市场应用状况[J]. 合成橡胶工业,2015,38(6):486-491.
- [2] 吴成魁,周强盛,吴成馨. 橡胶防护蜡生产现状和发展趋势[J]. 河南化工,2011,28(11):29-31.
- [3] 黄宏波. 橡胶防护蜡在NR/BR中的应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [4] 蒋辉. 新型橡胶防护蜡系列产品的开发[D]. 天津:天津大学,2007.
- [5] 韩德奇,邓涛,魏中琳,等. 国内外橡胶防护蜡的需求及新产品开发[J]. 精细石油化工进展,2007,8(7):40-42.
- [6] 文菊生,王永阁,禹启德. 橡胶防护蜡的研制[J]. 石化技术与应用,2002,20(6):370-374.
- [7] 李金亮,宿仕富,黄婉利. 新型橡胶防护蜡的开发与应用[J]. 轮胎工业,2015,35(8):473-476.
- [8] 张喜文,刘智,杨春雁,等. DSC法测定石蜡熔点[J]. 石油化工,2003(6):71-74.
- [9] 卞雯,何观伟. DSC法测量蜡的熔点及相变焓[J]. 化学工程,2014(9):40-41,47.
- [10] Boyer J S, Didot F E. Anti-checking Wax for Rubber[P]. USA:USP 797 291,1968-10-22.
- [11] Ohm R F, Vanderbilt R T. Review of Antiozonants[J]. Rubber World,1993,208(3):18.
- [12] Agrawal S L, Mandot S, Bandyopadhyay S, et al. The Effect of Waxes on Rubber Vulcanisates[J]. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology,2005,21(2):139-153.
- [13] 谭德征. 石蜡在橡胶制品中的应用[J]. 杭州化工,2000,30(2):26-28.
- [14] Kamaruddin S. Long-term Mechanical Properties of Rubber[D]. Southampton:University of Southampton,2013.

收稿日期:2001-08-16