

橡胶防护蜡的研究进展与应用

卢媛, 张丽杰, 贾爱瑞, 史立芹

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

摘要:介绍橡胶防护蜡的组成、防护机理、防护效果的影响因素以及研究进展与应用现状。普遍使用的橡胶防护蜡是由石蜡和微晶蜡调配而成的混合蜡;橡胶防护蜡迁移到橡胶表面形成一层致密的保护薄膜,阻挡臭氧分子对橡胶大分子的攻击;橡胶防护蜡的碳数分布和正构烷烃/异构烷烃的比例对其在橡胶表面的防护效果影响较大,其熔点和环境温度也对其迁移有影响。国内橡胶防护蜡产品虽然有了一定的进步和发展,但在产品特性和质量方面与进口橡胶防护蜡产品存在一定的差距,稳定橡胶防护蜡产品原材料的质量以及其与不同橡胶及助剂体系的综合性研究是今后橡胶防护蜡产品开发方向之一。

关键词:橡胶防护蜡;抗臭氧剂;碳数分布;正构烷烃;迁移

中图分类号:TQ330.38⁺2

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)05-0259-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.05.0259



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶防护蜡因能够在橡胶表面形成致密的保护膜,有效防止橡胶制品因接触臭氧而老化,从而起到保护橡胶制品、延长其使用寿命的作用,是橡胶制品重要的添加剂^[1-2]。随着轮胎工业的发展,橡胶防护蜡作为轮胎生产中不可或缺的物理防老剂,未来在国内市场应用潜力巨大。20世纪初期,德国莱恩公司的Antilux111蜡、英国Astor公司的Okerin系列蜡、美国Witco Chem公司的Sunolite240蜡等纷纷进入防护蜡市场^[3-4]。虽然我国对橡胶防护蜡产品的开发与研究起步较晚,但目前市场上已经出现H7075, H3241, FN-222, RW219, RW287, H7027和HB10等牌号的一批性能优异的国产橡胶防护蜡。

本文主要介绍橡胶防护蜡的作用机理、性能影响因素以及研究进展与应用现状。

1 橡胶防护蜡的组成

目前普遍使用的橡胶防护蜡是由石蜡和微晶蜡调配而成的混合蜡。石蜡是从石油、页岩油或其他沥青矿物油的某些馏出物中提取出来的一种

烃类混合物,主要由C₁₈—C₃₀的直链烷烃组成;微晶蜡主要是以石油馏分后的残渣为原料,采用精制法制得,以C₂₅—C₈₅的支链饱和烷烃为主,含少量的环状烃和直链烃。良好的防护蜡产品应同时具备较宽的碳数分布范围、适宜的迁移速度及在轮胎表面可形成致密的保护膜等特点。

2 橡胶防护蜡的防护机理

在空气中的臭氧分子与橡胶大分子发生反应前,橡胶防护蜡迁移到橡胶表面,并在其表面形成一层致密的保护薄膜,从而阻挡臭氧分子对橡胶大分子的攻击,防止橡胶大分子中的不饱和双键与臭氧发生加成反应及热作用而老化,以及避免橡胶大分子中的双键断裂、失去弹性而在轮胎或其他橡胶制品表面产生裂纹,影响使用寿命和外观质量。

3 橡胶防护蜡防护效果的影响因素

3.1 碳数分布

橡胶防护蜡的防护作用主要与其在橡胶表面的成膜速度及蜡膜质量有关,而成膜速度和蜡膜质量又与防护蜡本身的碳数分布宽度和相对分子质量有关。碳数较大且支化度高的异构烷烃相对分子质量较大,冻凝点高,迁移阻力较大,迁移

作者简介:卢媛(1985—),女,山东德州人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料的品质分析与研究工作。

E-mail:yuan_lu@linglong.cn

速度较慢,不易迁移到橡胶表面形成蜡膜;碳数较小且支化度低的链烷烃相对分子质量小,冻凝点低,比较容易从橡胶中迁移到表面,但不利于对橡胶表面起到长效的防护作用。因此在选择防护蜡产品时应重点关注正/异构烷烃比例及碳数分布宽度,确保防护蜡能够持续稳定地发挥防护作用。

3.2 正/异构烷烃含量及比例

将石蜡与微晶蜡按照一定配比制成的橡胶防护蜡,在轮胎或橡胶制品表面形成一层无定型结晶且表面致密、较厚的蜡膜,对臭氧起到一定的隔绝作用,从而对轮胎及橡胶制品起到良好的防护作用。橡胶防护蜡的异构烷烃含量(质量分数,下同)一般为25%~60%。目前市场推出的新型防护蜡的成分更为复杂。李景斌等^[5]发明的一种橡胶防护蜡,其主要成分为一定比例的石蜡、微晶蜡及少量的聚乙烯蜡,异构烷烃含量达到35%~70%,具有非常好的附着性,可以在比较宽的温度范围内对橡胶制品起到长期良好的防护作用。

3.3 熔点

熔点在橡胶防护蜡研究初期被作为产品重要检测指标,是分子结构和相对分子质量分布的外在体现,R. F. OHM等^[6]认为石蜡在高温下不能提供耐臭氧作用,且熔点低于50℃的石蜡不易迁移成膜,高熔点的石蜡虽然在高温下容易成膜,但在冬季气温较低情况下很难迁移到橡胶表面。

S. TOSHIHIKO^[7]通过研究不同碳数分布结构的橡胶防护蜡在不同温度下的迁移特性和结晶行为后发现,正构烷烃 C_{26} — C_{29} 含量高于50%的石蜡在-10~+40℃下具有优异的耐臭氧性能。S. L. AGRAWAL等^[8]研究表明,单独考察熔点对于橡胶防护蜡的开发和应用意义不大,因为在熔点相同的情况下,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。

3.4 环境温度

橡胶防护蜡在橡胶中的迁移还受到环境温度的影响,主要表现为影响防护蜡正构烷烃、异构烷烃分子的移动性和在橡胶中的溶解度。R. TORREGROSA-COQUE等^[9]研究不同环境温度(40~90℃)下石蜡在丁苯橡胶(SBR)中的迁移行为后得出如下结论:石蜡对SBR起到臭氧防护的

关键因素是石蜡中的烷烃分子的迁移性、迁移速度和烷烃在橡胶中的溶解度随温度的变化情况。此外,在一定温度下石蜡在橡胶表面的迁移随时间变化而不断变化。S. S. CHOI等^[10-11]研究发现,在含有天然橡胶(NR)的胶料中防护蜡与橡胶的相溶性降低,橡胶表面析出的石蜡薄膜组分构成随着环境温度的升高而逐渐向高碳数移动;而在环境温度降低的情况下,石蜡与橡胶的相溶性增大,逐渐被溶解到橡胶体系中,使得石蜡析出薄膜的组分构成发生了逆向的转变。

3.5 橡胶体系

在NR、SBR和顺丁橡胶(BR)等不同胶种的复合材料中防护蜡可以起到不同的防护效果。相较于SBR和BR,橡胶防护蜡在NR中的溶解度最高。这是因为石蜡中 C_{28} 以下的组分与NR的相溶性更好,而 C_{28} 以上的组分在3种橡胶中的溶解度差异不大,主要是与石蜡相对分子质量大小和橡胶的选择性溶解以及分子结构相关^[12]。

4 橡胶防护蜡的开发与应用

4.1 橡胶防护蜡产品开发

李景斌等^[5]开发出的一款具有一定比例的正构烷烃、异构烷烃含量和合适的碳数分布宽度的防护蜡,在一定的碳数范围内的异构烷烃含量决定了防护蜡的应用性能,其异构烷烃含量可达35%~70%, C_{27} 以下的异构烷烃含量为0.5%~3%, C_{27} — C_{35} 的异构烷烃含量为2%~10%, C_{36} — C_{45} 的异构烷烃含量为5%~25%, C_{45} 以上的异构烷烃含量为30%~45%。傅秀成等^[13]发明的一种高异构烷烃橡胶防护蜡,在10~70℃环境下,随着温度的升高,蜡膜析出厚度逐渐增大,蜡膜迁移性能良好,柔韧性好,密度高,臭氧防护效果好,可以改善轮胎外观,延长橡胶制品使用寿命。范汝良等^[14]发明一种含有三峰碳数分布的橡胶防护蜡,具有适宜的正构烷烃、异构烷烃含量、更高的相对分子质量、更宽的相对分子质量分布以及更高的冻凝点等特性。

I. NOBUMASA等^[15]发明的一种新型橡胶防护蜡,其中在 C_{22} — C_{30} 区间内的每个碳数的正构烷烃含量不低于总正构烷烃含量的4%,且 C_{22} — C_{30} 区间内正构烷烃总量不低于总正构烷烃含量的36%,

异构烷烃分布在 C_{30} — C_{60} 区间内,异构烷烃含量为总烷烃含量的16%~30%。谢治国等^[16]发明的一种新型防护蜡通过在配方中添加生物基蜡,可以使迁移到橡胶制品表面的蜡膜光泽透亮,不易脱落,有效改善轮胎外观发白现象,同时能够对橡胶制品起到很好的防护作用。王海燕等^[17]发明了一款全天候防护蜡,通过加入相转移剂调节防护蜡的析出晶型结构以达到在不同臭氧环境下均能够保持良好的防护作用。

橡胶防护蜡产品的开发主要以石蜡和微晶蜡为主要原料,需要通过调整防护蜡原料配比、控制正构烷烃/异构烷烃比例及碳数分布宽度,配以合适的橡胶助剂,来满足不同轮胎及橡胶制品的需求。

4.2 产品应用与品质研究

橡胶防护蜡可以对臭氧起到静态防护的作用,但在使用过程中存在橡胶防护蜡迁出喷霜而影响轮胎或橡胶制品的外观及出现动态防护效果差的问题。目前在橡胶配方的开发和使用中不仅使用防护蜡等物理防老剂,还引入了对苯二胺类的化学防老剂,这类化学防老剂可对臭氧起到很好的隔绝作用,在配方中将化学防老剂与橡胶防护蜡搭配使用对轮胎及橡胶制品在静态、动态条件下可以起到更好的防老化作用^[18]。马德龙等^[19]通过研究发现不同防护蜡迁出后,由于防护蜡晶体结构的不同在橡胶表面形成的蜡膜致密性有差异,无针状的蜡膜结晶抗喷霜和防护效果最佳。H. ZHANG等^[20-21]使用三元乙丙橡胶(EPDM)与石蜡混合体系替代对苯二胺类的防老剂6PPD应用于NR/SBR并用的胎侧胶配方中,起到臭氧防护的作用。其中,在通过由石蜡迁移形成物理防护层失去保护作用后,体系中的EPDM将会阻止橡胶表面微裂纹的进一步发展及扩张,从而起到内部防护的作用。李振峰等^[22]研究多功能防护蜡T7330对橡胶耐臭氧性能的影响,其碳数分布为典型的三峰蜡,碳型分布范围为 C_{16} — C_{60} ,使橡胶在各温度段、多种环境下的耐臭氧老化和耐全天候老化性能优异。刘晴晴等^[23]研究一种具有双峰分布的长效防护蜡,其异构烷烃含量较普通微晶蜡高,不易喷霜,且在NR/BR并用比为50/50

和45/55的胶料中耐热老化和耐屈挠疲劳性能较好。

5 结语

我国作为世界上蜡产量极大的国家,橡胶防护蜡研究起步较晚,进口橡胶防护蜡产品占据着国内主要的市场,且不同产品性能上均有差异。近年来,国内橡胶防护蜡产品虽然有了一定的进步和发展,但是在产品特性和质量方面与进口橡胶防护蜡产品还存在一定的差距。稳定橡胶防护蜡产品原材料的质量以及其与不同橡胶及助剂体系的综合性研究是今后橡胶防护蜡产品开发方向之一。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 陈建军,赵瑞青,徐凯. 冷柱头进样气相色谱法分析橡胶防护蜡的碳数分布[J]. 橡胶工业,2021,68(1):63-65.
- [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,2016.
- [5] 李景斌,韩劲松,解宁,等. 橡胶防护蜡[P]. 中国:CN 1362453A,2002-08-07.
- [6] OHM R F, VANDERBILT R T. Review of antiozonants[J]. Rubber World,1993,208(3):18.
- [7] TOSHIHIKO S. Wax composition for protecting rubbers against attack of ozone[P]. USA:USP 3 286 735,1973-07-30.
- [8] AGRAWAL S L, MANDOT S, BANDYOPADHYAY S, et al. The effect of waxes on rubber vulcanizates[J]. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology,2005,21(2):139-153.
- [9] TORREGROSA-COQUE R, ALVAREZ-GARCIA S, MARTIN-MARTINEZ J M. Migration of paraffin wax to sulfur vulcanized styrene-butadiene rubber (SBR) surface: Effect of temperature[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2012,26(6):813-826.
- [10] CHOI S S. Migration behaviors of wax to surface in rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science,1999,73(13):2587-2593.
- [11] CHOI S S, IM S H, PARK J H, et al. Analysis of wax solubility of rubber vulcanizates using wax solution in toluene and molten wax[J]. Polymer Testing,2009,28(7):696-701.
- [12] 谭德征. 石蜡在橡胶制品中的应用[J]. 杭州化工,2000,30(2):26-28.
- [13] 傅秀成,李振峰. 一种高异构烷烃橡胶防护蜡及其制备方法[P]. 中国:CN 109777128,2019-05-21.
- [14] 范汝良,李卞. 含有三峰碳数分布的防护蜡及其在橡胶制品中的

- 应用[P]. 中国:CN 107868479,2018-04-03.
- [15] NOBUMASA I, MASANORI T. Paraffin wax compositions and rubber compositions into which paraffin wax compositions are incorporated[P]. USA:USP 5 296 129,1994-03-22.
- [16] 谢治国,范汝良,董栋,等.一种新型防护蜡及其在二烯烃橡胶领域的应用[P]. 中国:CN 112552694,2021-03-26.
- [17] 王海燕,吴艳萍,张百军,等.一种基于软质微晶蜡的全天候特种防护蜡及其制备方法[P]. 中国:CN 113045988,2021-06-29.
- [18] 孙敬,秦东跃.新型国产橡胶防护蜡的使用性能及其应用研究[J]. 中国橡胶,2004,20(10):21-22.
- [19] 马德龙,赵红霞,王燕婷,等.硫化胶中防护蜡喷霜的测试方法[J]. 橡胶科技,2019,17(12):708-712.
- [20] ZHANG H, DATTA R N, TALMA A G, et al. Mixing, curing and reinforcement of NR/BR/EPDM blends for tire sidewall applications[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009, 82(3): 379-399.
- [21] ZHANG H. EPDM-rubber in blends with NR/BR-elastomers for ozone-resistant tyre sidewall applications[M]. Enschede:University of Twente, 2009:325-330.
- [22] 李振峰,范汝良.新型多功能防护蜡T7330在橡胶中的应用研究[J]. 轮胎工业,2017,37(10):609-611.
- [23] 刘晴晴,程茹,李培军.长效防护蜡在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(10):583-585.

收稿日期:2021-11-18

Research Progress and Application of Rubber Protective Wax

LU Yuan, ZHANG Lijie, JIA Airui, SHI Liqin

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd. Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The composition, protective mechanism, influencing factors of protective effect, research progress and application of rubber protective wax were introduced. The commonly used rubber protective wax was a mixed wax made of paraffin and microcrystalline wax. The rubber protective wax migrated to the rubber surface to form a dense protective film to prevent the attack of ozone molecules on the rubber macromolecules. The carbon number distribution of the rubber protective wax and the ratio of n-alkanes/isoalkane had a great influence on its protective effect on the rubber surface, and its melting point and ambient temperature also had influence on its migration. Although domestic rubber protective wax products had made some progress and development, there was a certain gap with imported rubber protective wax products in terms of product characteristics and quality. Stabilizing the quality of raw materials of rubber protective wax products and comprehensive research on different rubber and additive systems were the main development directions of rubber protective wax products in the future.

Key words: rubber protective wax; anti ozone agent; carbon number distribution; n-alkanes; transfer

通用泰国月销售额连破3 000万美元

日前,江苏通用科技股份有限公司(简称通用股份)宣布,2022年2月其泰国工厂销售额达3 300万美元,较上年同期增长309%。2022年1月,通用股份泰国工厂销售额就首次突破3 000万美元,该工厂月销售额连续超过3 000万美元,标志着海外营业收入规模和盈利能力持续提升。

据了解,通用股份泰国工厂和柬埔寨工厂是公司紧抓“一带一路”机遇,在海外建立的两大生产基地。其中,泰国工厂项目建设规模包括年产100万条全钢子午线轮胎和600万条半钢子午线

轮胎,现已进入全面达产阶段。柬埔寨工厂正在建设中。目前,泰国工厂盈利能力逐年增强,该工厂主要承接美国、欧洲、东南亚等多个海外市场订单。依托中国、泰国、柬埔寨三大生产基地,通用股份正奋力抢滩全球贸易市场。

作为通用股份的首个海外生产基地,泰国工厂自投产以来始终保持着产销两旺的势头。通用股份表示,2022年泰国基地将充分发挥产能优势,进一步增强外贸业务盈利能力,为公司业绩增长奠定坚实基础。

(摘自《中国化工报》,2022-03-21)