

MMA 型橡胶防护蜡的开发与性能研究

郝树俭 李贵宁

(北京燕山石化公司炼油厂 102503)

摘要 通过气相色谱仪考察防护蜡的碳原子数分布。本研究新产品 MMA 选择石蜡 B 为主要原料。MMA 的结晶形态为混晶形,吸热特性与国外样品 S-240 和 A-111 类似。MMA 与国外样品对比应用试验结果表明,动态和静态抗臭氧性能与国外样品接近,大气曝晒达到或超过国外样品。

关键词 橡胶防护蜡,抗臭氧剂

橡胶防护蜡作为一种物理抗臭氧剂在轮胎,尤其是子午线轮胎中的应用越来越受到重视。本文研究了以石蜡 B 为主要原料的 MMA 型橡胶防护蜡的结晶形态、吸热特性、抗臭氧性能和对硫化胶的影响,并同国外同类产品 A-111 和 S-240 作了对比。试验证明, MMA 型橡胶防护蜡的性能可与国外同类产品媲美,价格却低得多,现简介如下:

1 MMA 型橡胶防护蜡的开发

1.1 石蜡的选择

石蜡的滴点、针入度、粘度和晶体大小对橡胶制品的抗臭氧能力有至关重要的影响。诸多影响因素归根到底取决于石蜡的碳原子数分布和异构烷烃含量^[1]。

通过气相色谱仪考察德国 Rhein Chemie 公司的 Antilux 111 蜡、美国 Witco Chem 公司的 Sunolite 240 和 Uniroyal 公司的 Sunperroof Improved 蜡(以下分别简称 A-111, S-240 和 SI)碳分布。

A-111, S-240, SI 和石蜡 B 的碳原子数分布气相色谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看到,石蜡 B 的碳分布与 A-111 接近,因此,选择了以石蜡 B 为原料的开发路线。

1.2 MMA 型橡胶防护蜡的结晶形态

采用放大 200 倍的偏振光显微照相,研

究 MMA 型橡胶防护蜡同参比样品的结晶形态,如图 2 所示。从图 2 可以看出,普通石蜡结晶颗粒较大,以石蜡 B 为主要原料的 MMA 型橡胶防护蜡与石蜡 B 相比,结晶要小得多;S-240 结晶最小, MMA 型橡胶防护蜡与 A-111 的结晶相似。

1.3 MMA 型橡胶防护蜡的热性能

据文献^[2]介绍,采用差热分析仪可研究不同类型石蜡同喷霜量的相关性,用差热分析可选出最适合于给定温度的石蜡。因此,将 MMA 同普通石蜡、A-111 和 S-240 的吸热特性进行对比,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, MMA 型橡胶防护蜡的吸热特性与 A-111 和 S-240 类似。

1.4 MMA 型橡胶防护蜡的基本性能

MMA 型橡胶防护蜡的质量指标见表 1。

表 1 MMA 型橡胶防护蜡的质量指标

项 目	质量指标	试验方法
滴点, C	64—70	GB270
含油量, %≤	3	GB3554
针入度(25 C), 10 ⁻¹ mm	10—14	GB4985
机械杂质和水分, %	无	GB511

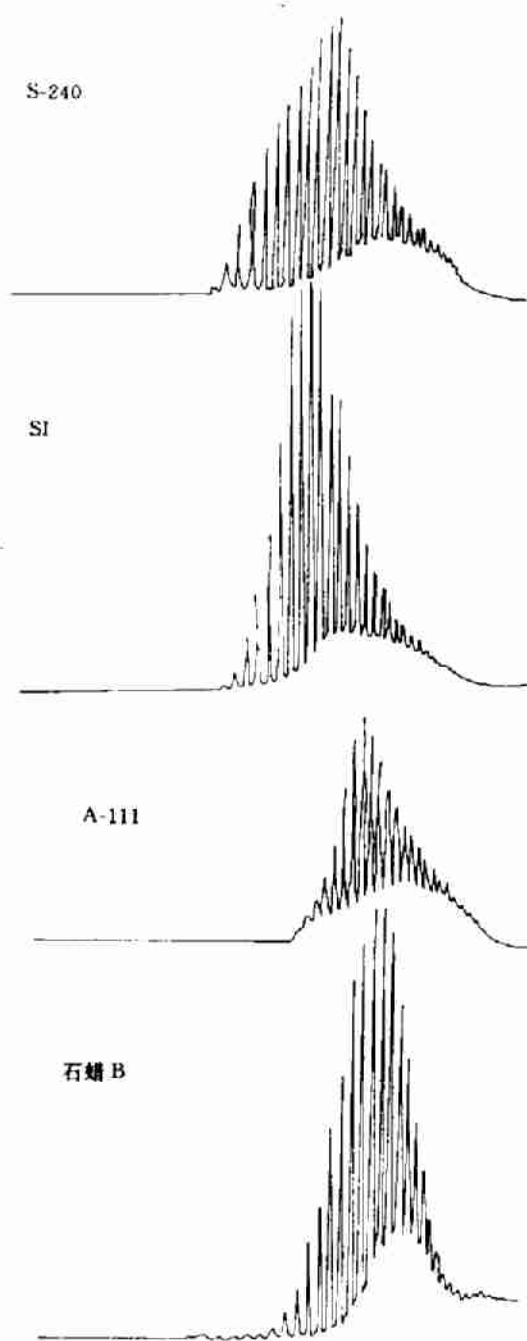


图1 石蜡碳分布气相色谱图

2 对比应用试验

试验采用斜交轮胎 9.00-20 胎面(全天然橡胶)和胎侧(NR/BR/SBR = 50/30/20)胶实用配方。MMA与A-111, S-240和56[#]

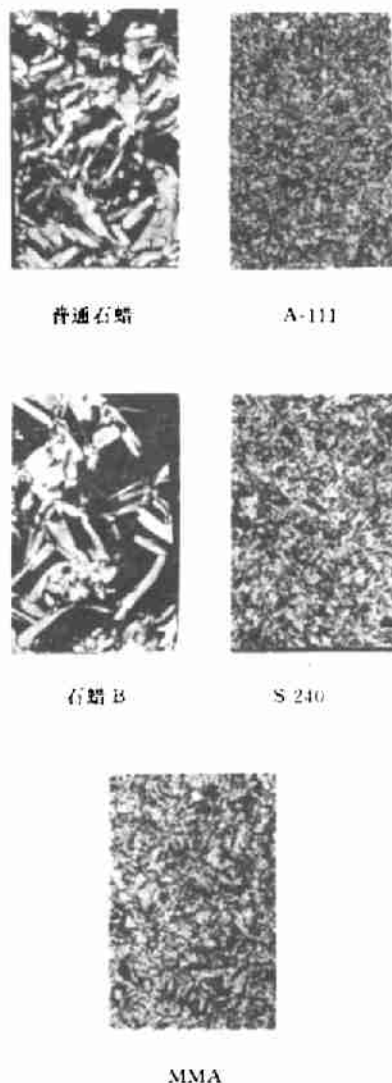


图2 石蜡晶体照片

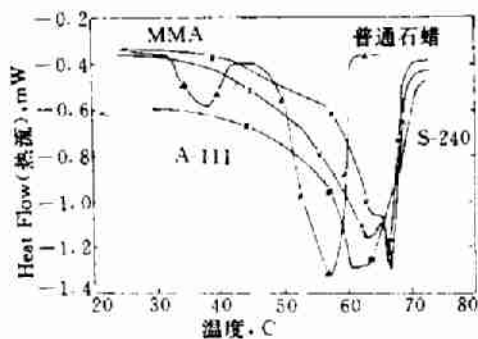


图3 石蜡的吸热特性

普通石蜡进行对比。

2.1 对硫化性能的影响

采用硫化仪测试全天然橡胶混炼胶的硫化特性,结果如表 2 所示。从表 2 看,普通石蜡胶料 t_{10} 和 t_{90} 较短,其它 3 个样品接近和一致,因此可见,MMA 型橡胶防护蜡对混炼胶的硫化特性无不良影响。

表 2 混炼胶的硫化性能

对比产品	$M_L, N \cdot m$	$M_H, N \cdot m$	t_{10}, min	t_{90}, min
普通石蜡	0.84	5.44	4.4	11.4
MMA	0.88	5.44	4.8	12.6
A-111	0.90	5.43	4.6	12.6
S-240	0.96	5.44	4.8	12.6

注:试验温度为 143℃,摆动角度为 3°,摆动频率为 3 次·min⁻¹。

2.2 对硫化胶应力-应变性能的影响

全天然橡胶硫化胶的应力-应变性能测试结果见表 3。从表 3 看,MMA 型橡胶防护蜡对硫化胶的应力-应变性能无不良影响。

表 3 硫化胶应力-应变性能

项 目	普通石蜡	MMA	A-111	S-240
硫化条件:143℃×30min				
邵尔 A 型硬度,度	72	72	72	72
扯断伸长率,%	474	513	484	513
拉伸强度,MPa	26.7	27.6	27.0	26.8
300%定伸应力,MPa	16.1	15.3	16.8	24.8
500%定伸应力,MPa	—	26.8	—	25.4
扯断永久变形,%	30	31	28	32

2.3 对硫化胶屈挠龟裂的影响

全天然橡胶硫化胶的屈挠龟裂试验采用德墨西亚屈挠试验机,每屈挠 1.5 万次记录 1 次龟裂等级,以 3 个试样中有 2 个试样的裂口达到 3 级以上裂口等级的屈挠次数作为试验结果,试验结果见表 4。从表 4 看,MMA 型橡胶防护蜡的屈挠龟裂性能优于 A-111 和 S-240。

表 4 硫化胶的屈挠龟裂性能

项 目	普通石蜡	MMA	A-111	S-240
屈挠次数,万次	9	10.5	7.5	7.5
裂口等级	3,3,2	3,3,4	3,3,3	4,1,3

2.4 对橡胶抗臭氧能力的影响

采用室温和 40℃的动态和静态抗臭氧试验及天候老化试验评价防护蜡对橡胶抗臭氧能力的影响。

(1)40℃条件下,全天然橡胶硫化胶的动态和静态抗臭氧老化系数如表 5 所示,从表 5 可见,MMA 型橡胶防护蜡的动态和静态抗臭氧性能优于普通石蜡,与 A-111 和 S-240 相当。

表 5 40℃下抗臭氧系数

试 验	普通石蜡	MMA	A-111	S-240
静态	—*	0.95	0.94	0.95
动态	0.81	0.74	0.78	0.75

注:试验条件:拉伸 40%,放置 10d,臭氧浓度 300pphm,动态 35h,静态 123h。

* 静态样品产生裂口,55h 断裂。

(2)室温(27—28℃)条件下,NR/BR/SBR 硫化胶的动态和静态抗臭氧老化系数如表 6 所示。从表 6 可见,MMA 型橡胶防护蜡的动态和静态抗臭氧性能优于普通石蜡,接近对比样品。

表 6 室温下抗臭氧系数

试 验	普通石蜡	MMA	A-111	S-240
静态	0.91	0.99	1.0	0.99
动态	0.49	0.59	0.47	0.58

注:试验条件:拉伸 40%,放置 7d,臭氧浓度 400pphm,动态 27h,静态 90h。

(3)大气中的臭氧在紫外线的作用下会加速对橡胶双键的侵袭,所以大气老化试验能很好地反映防护蜡对橡胶耐老化性能的影响。

NR/BR/SBR 硫化胶天候老化试验条
(下转第 172 页)

(上接第 143 页)

件:试样拉伸 40%,面向南倾斜 45°放置。试验于 1995 年 6 月 28 日开始,历时 120d,试验结果如表 7 所示。从表 7 可见,普通石蜡基本没有防护能力,MMA 的防护能力优于 A-111,与 S-240 相当。

表 7 天候老化试验结果

项 目	普通石蜡	MMA	A-111	S-240
试样断裂时间	5d 裂,110d 断	未裂	60d 裂	未裂

3 结语

(1)MMA 型橡胶防护蜡的碳原子数的分布与 A-111 类似,为混晶型,吸热特性与 S-240 和 A-111 相似。

(2)MMA 型橡胶防护蜡的动态和静态抗臭氧性能与对比样品相近,天候老化和屈挠龟裂性能达到或超过进口样品,而对混炼胶的硫化性能和硫化胶的应力-应变性能无不良影响。

综上所述,MMA 型橡胶防护蜡是一种性能优异的物理抗臭氧剂,可替代进口产品用于轮胎。

参考文献

- 1 Jowett F *et al.* The production of rubber from ozone attack by use of petroleum waxes. Rubber World, 1983; 188(2):24-27
- 2 Dimauro P J *et al.* Wax protection, Rubb. Chem. Technol., 1979; 52(5):973-984