

石蜡在橡胶制品中的应用

谭德征

(杭州中策橡胶有限公司 310008)

摘要 探讨了影响石蜡在橡胶制品中防护功效的因素。认为石蜡迁移到硫化胶表面形成防护膜,其防护功效主要与防护膜的形成速度和质量有关。影响防护膜形成速度的因素主要有石蜡的组成结构、用量、相对分子质量分布及温度、胶料配方等。防护膜必须致密均匀,与硫化胶有较强的粘附性,应有适当的刚度和一定的厚度,并具有相应的抗高、低温能力。

关键词 石蜡,防护膜,碳分布,延展性

橡胶制品在使用或贮存过程中,由于受到氧、臭氧、光、热、机械应力等的作用,会引起老化,特别是在氧、臭氧的作用下,易引起橡胶制品表面龟裂。因此,在橡胶制品中除使用化学防老剂 4010NA, RD 和 4020 等外,还常常在裸露的部件配方中使用物理防老剂石蜡。石蜡是从石油精炼制得的一种固体烃混合物,是无色或白色、近乎半透明的物质,具有结晶结构,无臭、无味,触摸时稍有油脂感。目前橡胶制品中使用的石蜡主要有普通石蜡、微晶蜡和橡胶防护蜡 3 种。

石蜡在胶料硫化过程中并没有参与反应,而只是游离在硫化胶中,由于硫化胶表面蜡的浓度较低,蜡就慢慢地迁移到硫化胶表面,随着时间的推移,逐渐地形成一层保护膜,它避免了硫化胶与氧和臭氧的直接接触,因而起到防老化的作用。不同品种的石蜡,其防护功效不同,主要与防护膜的形成速度和质量有关。本文就这些影响因素进行具体分析。

1 防护膜形成速度的影响因素

石蜡在橡胶中的迁移速度是指石蜡从硫化胶中向表面迁移的能力,其影响因素主要有石蜡的组成结构、用量、相对分子质量分布及温度、胶料配方等。

1.1 石蜡组成结构

(1)普通石蜡

普通石蜡是通过一个比较简单的过程从石

蜡馏分油中分离出来的,主要成分是 $C_{18}H_{38} \sim C_{32}H_{66}$,直链烷烃结构。它在硫化胶中的迁移速度相对较快,能较早地迁移到硫化胶表面,形成一层保护膜,如 54[#],56[#]和 58[#]白蜡。

(2)微晶蜡

微晶蜡是通过一系列复杂的溶剂分离法从留在蒸馏釜里的渣油中分离出来的,主要成分是 $C_{34}H_{70} \sim C_{80}H_{162}$ 。它既有直链烷烃,也有支链烷烃或环烷烃。其在硫化胶中的迁移速度相对较慢,形成保护膜的时间较长,但防护功效期长,如 P 型石蜡。

(3)橡胶防护蜡

橡胶防护蜡是由精选的各种石蜡组分和改性添加剂调合而成的混合物,主要成分是 $C_{20}H_{42} \sim C_{57}H_{116}$ 。它既有正构烷烃(即直链烷烃),又有异构烷烃和环烷烃,根据不同型号,各种烃的含量也不同。其在硫化胶中的迁移速度介于普通石蜡与微晶蜡之间,如 SFC 型橡胶防护蜡。

1.2 石蜡用量

不同品种的石蜡在同一种硫化胶中的溶解度并不相同,普通石蜡的溶解度最大,橡胶防护蜡次之,微晶蜡最小。只有当石蜡的用量超过其溶解度后才会迁移到硫化胶表面。石蜡在硫化胶中的溶解度与迁移是一对矛盾:一方面,溶解度大的石蜡由于其分子链相对较短,大部分为直链烷烃,其在硫化胶中的迁移速度相对较快,有利于防护膜的形成;另一方面,溶解度大的石蜡易溶于硫化胶中,这又不利于防护膜的形成。而溶解度小的石蜡,由于其分子链较长或支链较多,在硫化胶中迁移较困难,不利于防

作者简介 谭德征,男,1966 年出生。工程师。1987 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)橡塑工程专业。长期从事轮胎配方设计和研究工作。已发表论文 2 篇。

护膜的形成。因此,不同的石蜡,根据其在硫化胶的溶解度及分子结构的不同,各自存在一个最佳用量,使其能较快地形成防护膜。

1.3 石蜡的相对分子质量分布

熔点相同的石蜡,其相对分子质量分布不一定相同。这是因为石蜡熔点是从以各种方式相互影响着各组分的熔点得来的,因而其在硫化胶中的溶解度也不同。相对分子质量分布越宽,其在硫化胶中的溶解度越大,用量也越大,反之则溶解度相对较小,用量也较小。

1.4 温度

当温度升高时,一方面会增大石蜡的溶解度,不利于石蜡的迁移;另一方面,温度的升高又有利于蜡分子在硫化胶中的迁移。因此,温度的高低直接影响防护膜的形成。而轮胎等橡胶制品在使用过程中无法控制其温度,只有通过使用不同性能的石蜡来调节,才能获得比较理想的防护效果。如冬季可选用熔点较低的 N-3 型石蜡,夏季可选用熔点较高、分子链较长、异构化程度较高或含有环状烃结构的 ND-6 型石蜡。N-3 型和 ND-6 型石蜡的组成和碳型分布如表 1 所示。每种石蜡都有一个适宜的温度范围,在此范围内蜡迁移到硫化胶表面能形成比较理想的保护膜。

表 1 N-3 型和 ND-6 型石蜡的组成和碳型分布

项 目	N-3 型	ND-6 型
正构烷烃质量分数	0.72~0.82	0.45~0.61
异构烷烃质量分数	0.18~0.28	0.39~0.55
正构烷烃碳型分布/%		
C ₂₆ 以下	6.0~12.0	0.5~3.5
C ₂₆ ~C ₃₂	37.0~51.0	16.0~26.0
C ₃₃ ~C ₄₄	19.0~27.0	23.0~33.0
C ₄₄ 以上	0~2.0	0~4.0
异构烷烃碳型分布/%		
C ₂₆ 以下	0~0.5	0~1.5
C ₂₆ ~C ₃₂	5.0~10.0	2.0~6.0
C ₃₃ ~C ₄₄	11.25~17.25	22.0~32.0
C ₄₄ 以上	0~2.0	10.5~20.5

1.5 胶料配方

根据空间位阻效应,石蜡在具有大分子基团的橡胶中迁移速度较慢,同一种石蜡在不同橡胶中的迁移速度为 BR>NR>SBR,形成防护膜的速度也是 BR>NR>SBR。

2 防护膜质量的影响因素

石蜡迁移到硫化胶表面形成防护膜。防护膜必须具备以下条件。

(1)防护膜必须致密均匀,才能起到隔离作用。

不同品种的石蜡所形成的防护膜的致密性各有差异。普通石蜡是直链烷烃结构,分子链为线型且较规整,迁移到硫化胶表面后结晶,晶粒较大,故防护膜的致密性较差;橡胶防护蜡和微晶蜡中大部分为异构烷烃结构,迁移到硫化胶表面后结晶,晶粒较小,故防护膜的致密性较好。通过显微镜直接观察防护膜的致密性来选定石蜡品种。

(2)防护膜必须与硫化胶有较强的粘附性,以免脱落。

防护膜与硫化胶的粘附性除了与石蜡本身的碳型分布和添加物有关外,还与胶料配方有很大关系。冬季气温较低,防护膜会收缩,若收缩率过大,易造成防护膜与硫化胶主体脱离或裂口,故在石蜡中加入添加剂来减小收缩率。通过屈挠,再用显微镜观察硫化胶表面的防护膜,就可初步判断防护膜的损坏情况,从而了解其粘附性。

(3)防护膜应有适当的刚度,以免受外力作用而碎裂。

防护膜的刚度可用延展性来度量,蜡的延展性取决于碳型分布和温度,碳型分布较宽的延展性较好。碳型分布的均匀性对延展性也有较大影响,碳型分布非常均匀的石蜡具有更好的延展性。一般来说,石蜡的延展性随温度的升高而增大,在熔点以下的某一点达到最大值,超过此点延展性将随温度的升高而减小^[1]。在给定温度下,熔点较低的石蜡,其延展性一般要好于熔点较高的石蜡。冬季气温较低,轮胎在高速运转时,胎侧里外易产生较大的温差,若防护膜的延展性差,则防护膜易产生裂口,影响防护效果,故冬季轮胎一般选用延展性较好的防护蜡。

(4)防护膜必须具有相应的抗高、低温能力。

橡胶制品特别是轮胎,其使用条件较为苛刻,为了使防护膜能在寒冷的冬季和炎热的夏

季都起到有效的防护作用,防护膜应具有抗高、低温的能力。夏季气温较高,轮胎表面温度高,若石蜡的熔点低于此温度,则蜡易溶于硫化胶中,起不到防护作用。而当气温较低时,由于分子链迁移速度相对较慢,可选用迁移速度相对较快、正构烷烃含量较高的石蜡,使防护膜保持一定的厚度。另外,异构烷烃由于没有转变点,其对温度的变化不敏感。因此,有的轮胎厂往往同时使用两种石蜡或特种石蜡,以获得各方面性能的平衡,提高防护膜的抗高、低温能力。如费尔斯通使用的SFC型橡胶防护蜡,其碳型分布呈“驼峰”形,在 C_{24} 和 C_{32} 上有2个峰,其所形成的防护膜对高、低温的适应能力均较强,应用范围较广。

(5)防护膜的稳定性要好。

石蜡中一般都含有一定量的油,油质量分数越高,石蜡的拉伸强度越小,防护膜更易破裂,且油易被氧化,引起变色,影响制品外观。因此,为了提高防护膜的稳定性,除了加入一些添加剂外,还必须控制石蜡中油的质量分数(一般在0.005以下)。

(6)防护膜必须具有一定的厚度。

防护膜的厚度对防护效果至关重要。防护膜太薄,起不到防护作用;防护膜太厚,则在受

到屈挠、压缩、拉伸等力的作用下,易裂开并脱落,因此防护膜的厚度存在一个临界厚度。当臭氧浓度为 0.25×10^{-6} 及以下时,大多数防护蜡的防护膜厚度约为 $0.5 \mu\text{m}$ 或更小^[1]。临界厚度对石蜡类型的选取非常重要。当蜡的熔点低于 50°C 时,尽管其迁移速度较快,但溶解度也相应较高,很难形成达到临界厚度的防护膜;而当蜡的熔点超过 75°C 时,其迁移速度较慢,也不能在硫化胶受到臭氧、氧、阳光等作用前达到临界厚度,故一般选用熔点在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间的防护蜡。

3 结语

在橡胶制品中使用石蜡时,应根据制品本身的使用特点(如轮胎的受力较复杂,胶管主要受屈挠和膨胀的作用,电缆基本上是以静态为主),综合各方面的因素,从形成有效防护膜的速度和防护膜质量两方面入手,选取最佳方案,以获得理想的防护效果。

参考文献

- 1 贝内特 H 工业用蜡. 田春芸, 唐士焯译. 北京: 石油工业出版社, 1982. 314

收稿日期 1999-04-07