

# 老化问题评述

聚合物老化是人们关心的一个问题。橡胶制品也必须解决老化的问题。在老化过程中，最大的问题是要避免氧化。氧会与聚合物分子反应，并使聚合物改变了我们原先所希望的性能，也许会变软，也许会变硬，但总是要变化的。

橡胶所面临的氧的问题很早就被人们认识到。伴随着其它工业的发展，在我们早期的先辈们真正明确所存在的问题是什么之前，这个问题的解决办法已经有一些效果了。早期的办法是用沥青、杂酚油，甚至用粉状玻璃。鉴别出氧是橡胶的主要危害成份后，不久就发现取代的酚类能改善橡胶的老化性能。此后，发现胺化合物也能改善橡胶老化。

随着橡胶工艺的进步，用户对橡胶制品提出新的要求。今天，用户对产品的要求更严格。如今轮胎经常要使用4~5年，而不久之前只能使用1~2年。在某些应用方面要求工业产品寿命达20年或更长时间。当我们试图延长这些产品的有效使用寿命时，我们需要更多地关心氧对橡胶作用的防护问题。

## 橡胶老化时发生什么变化

橡胶老化时会发生各种各样的变化，这些变化大多可能追溯到聚合物链上受到氧的侵害。这种侵害可能来自氧（大约为人们吸入的1/5）或臭氧（大约为空气的0.0001%），臭氧的问题与氧有所不同，本文不进行讨论。应当注意，所有的抗臭氧剂可有抗氧剂的功能，而所有抗氧剂没有必要具备抗臭氧剂的功能。

氧与橡胶反应只发生在橡胶受到某些类型的能量作用之后。这通常来自光（紫外线），热或机械能（如曲挠）。这种能量从橡胶分子中移去一个氢原子导致游离基的形成（图1）。在某些情况下，这种反应可被存在的金属离子所催化。如图中所示的反应结果，即使形成一种氢过氧化物后达到了稳定，但已改变了原来的橡胶分子形式。就天然橡胶和丁基橡胶而言，氧化后，链断裂并且材料会软化，实际上由于链传递反应，所有其它的合成橡胶会硬化。一般反应均为自动催化。

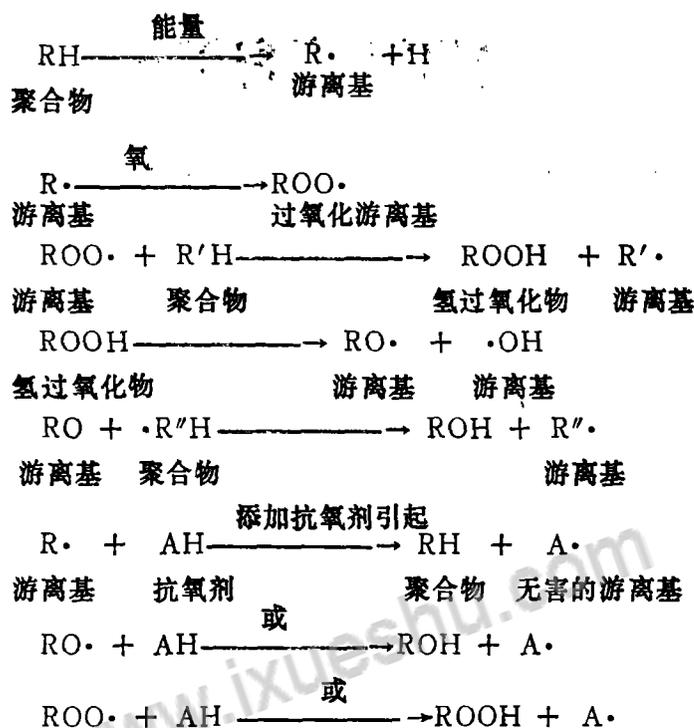
---

$$1985年, (115825 - 115279) \div 115825 \approx 0.5\%$$

变角Q比理想角仅少0.5%以内，已经十分接近了，反过来证明了变角度试验法是行之有效，值得提倡的，同时每年每月辐射出现最大值的角度由于天气千变万化不一定均在同一月同一角度，这说明理想角仅是“理想”而难以实施的。

我场多已改用国际型单腿可调角曝晒架，所以变角度试验法也是可行的。

图1、氧化作用机理



为了阻止这一作用，必须加入一种材料到胶料中（这一效果在图1可看出）阻止链的反应。配方设计者一般是将两种品级的防老剂（胺类或酚类）配入胶料。需根据下列问题来决定所需的抗氧剂以及选用特殊的抗氧剂。

### 颜色稳定性如何？

用作抗氧剂的许多化学药品能给被添加的材料带上颜色。有时颜色会立即改变；有时颜色的变化是抗氧剂与氧或其它材料反应的结果。如果造成颜色的化学药品能自由移动，那么与其接触就会引起表面变色。根据颜色移动难易情况，也许只在接触范围变色，也可能扩大到接触范围外也变色。

对任何颜色胶料，使用酚类抗氧剂效果很好。因酚类防老剂颜色最稳定。但它们有缺点，是最容易挥发的抗氧剂，易被炭黑吸附。

双酚和氢醌属轻度污染型，但一般耐热，耐曲挠性好。可以料想，改善的性能使得此类防老剂的价格也普遍较高。

强的胺类如萘胺（PBNA或PANA）和对苯二胺可提供最好的氧化作用的防护。它们大多也会变色。当然，在许多炭黑胶料中是不成问题的。但如果要使用的话，必须注意其场合应不存在迁移污染问题。萘胺由于有潜在的毒性问题，近年来大大地被别的品种取代。

### 挥发性？

防老剂的挥发性关系到它滞留在胶料中而长期不会汽化逸失的能力。当部件的表面

有显著空气流动或该部件有较大的暴露面时，这一问题可能特别重要。通常，化学药品的分子量越大，其挥发性越低。但材料不同，挥发性也有显著差别。

胺类抗氧化剂的挥发性要比相同分子量的酚类要低。就酚类而言，双酚类是最不易挥发的。

聚合的对苯二酚是广泛使用的一般性的防老剂，因为它是聚合的，所以它们的挥发性和污染性较低。相反，它们的活性相当高，使得它能适合许多应用场合。它们的缺点之一是使氯丁胶料焦烧和降低其贮存稳定性。

大多数二苯胺的衍生物相当好，而在它们的污染问题上有很大的不同。如某些烷基化的二苯胺，其持久性非常好，只是稍有点污染性，虽然活性不如聚合氢醌那样足够，但它们不会使氯丁胶料焦烧和影响贮存稳定性。

## 溶解性？

理想的抗氧化剂在橡胶中应具有高度溶解性而在橡胶所接触的各种溶剂和液体中不溶解。抗氧化剂在橡胶中可溶性取决于橡胶类别、温度以及抗氧化剂的化学性能等许多因素。

如果抗氧化剂在橡胶中的可溶性差，表面就会产生喷霜，同时不可能约束在橡胶中所产生游离基。相反，如果抗氧化剂在水、油或溶剂中溶解性非常好，在执行防老化任务前就会被浸出，这可成为产品暴露于自然环境时的一种特殊问题。

一般酚类抗氧化剂在橡胶中具有相当高的溶解性。胺类，尤其是二芳基对苯二胺，在橡胶中的溶解性较低。

对于抗氧化剂被化学介质诸如油类所抽出的问题，最新的解决办法是使抗氧化剂连结在聚合物上。虽然这一工艺可能用于许多弹性体，但至今只是用于工业化的丁腈橡胶。已有文章评论了这一工艺，所举优点在于抗氧化剂的不抽出性，缺点在于流动性较差。从可靠的资料来看，这种解决办法在选用的范围内似乎具有一些长处。

## 价 格？

如上所述，防老剂性能提高，随之其价格也上升。BHT（丁基化的羟基甲苯）其价格属于较低到中等范围。它比许多替代品种更易挥发。另外，选用材料的实际价格应根据防护的需求来决定所付费用多少。材料的成功配合所得到的防护效果并不和抗氧化剂的添加量成正比。如果一种胶料含有一份特殊抗氧化剂，再添加第二份抗氧化剂不会有双倍的抗氧化作用。

在某些情况下，配料者根据各种合成聚合物中用过的抗氧化剂情况来配制出具有某些防护效力的胶料。虽然在有些情况下可以这样做，但配料者必须检查用于聚合物中抗氧化剂的类型。有些非污染性聚合物使用磷酸酯或其它抗氧化剂，在未硫化的弹性体中效果很好，可是在硫化过程中被破坏了，这可能会给胶料造成抗氧化剂的亏缺。



论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [老化问题评述](#)
2. [1992~1999我国经济学领域实证研究成果评述](#)
3. [方便米饭研究现状及问题应对探讨](#)
4. [OPGW结构分类及特性分析](#)
5. [1992—1999我国经济学领域实证研究成果评述](#)
6. [写给妹妹们——保湿学分班](#)
7. [过程能力指数的若干评述](#)
8. [人工加速老化试验方法评述](#)
9. [山西省农业气候资源的综合开发与区划](#)
10. [大学生“灵活就业存在的问题、利弊”研究评述](#)