

橡胶的大气老化*

陈舜娥

(广州合成材料研究院 广州 510665)

摘要: 在大气气候条件下, 温度、湿度、水、氧、臭氧、光照等因素对橡胶制品的老化速度构成重要的影响, 加速大气老化的进程, 使橡胶出现不同形态和不同程度的老化现象。

关键词: 橡胶 大气老化 影响因素 老化现象

Atmospheric Aging of Rubbers

Chen Shune

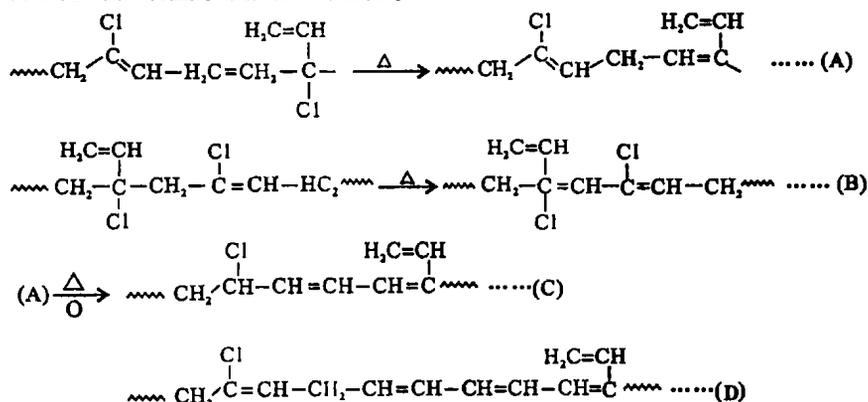
(Guangzhou Research Institute of Synthetic Materials, Guangzhou 510665, China)

Abstract: As everyone knows, many rubber products be used to the environment of all kinds after produce. Under atmospheric conditions, rubber products be subjected to effects of temperature, humidity, water, oxygen, ozone, light and topography of exposed station etc. important affected factors; quickened its aging advance; result in the rubber products appeared aging phenomenons of distinct shapes and varying degrees.

Key words: rubber atmospheric aging affected factor aging phenomenon

众所周知, 许多橡胶制品, 是在各种环境中使用的。许多事实证明, 大气腐蚀是很重要的, 由腐蚀而引起的总费用估计增加 50% 以上^[1]。大气腐蚀的进程, 取决于: 材料、大气气候条件和存在的污染物。曝露材料自身的材质以及材料制成制品的物理特性, 如形状、热容等对腐蚀速率有影响; 尤其是大气环境条件, 如: 温度、湿度、降雨量、风速和曝露地区地形等对橡胶制品的腐蚀速率有重要的影响; 存在于大气中的各种各样的污染物, 使制品存在不同程度的污染, 对腐蚀速率也有较大的影响。

下面概述橡胶老化的影响因素及其大气老化。



* 收稿日期: 2001-03-05

1 橡胶老化的影响因素

橡胶老化的影响因素, 有物理的和化学的。物理因素, 如: 拉伸、压缩、剪切、粉碎、往复变形等; 化学因素有: 热、氧化、臭氧化、光照等。下面就这些影响因素分别进行叙述。

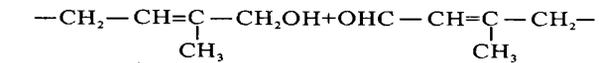
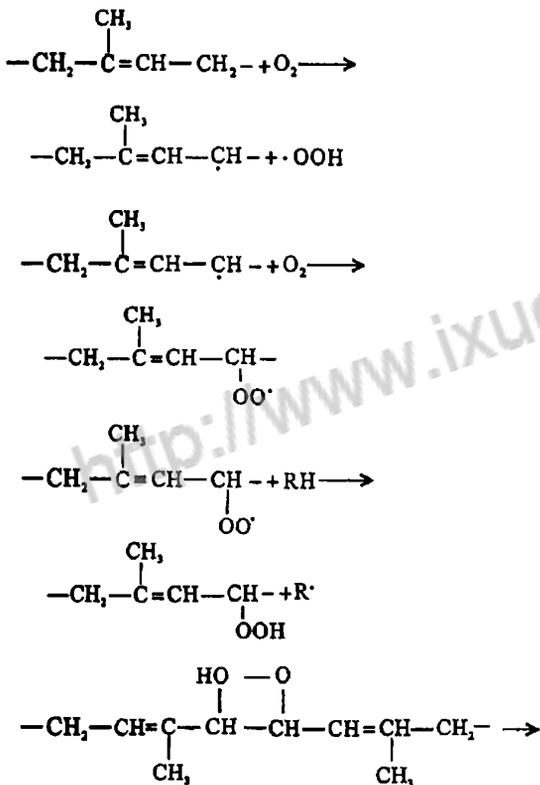
1.1 热

热能引起橡胶的物理性能和化学性能的变化, 使橡胶制品老化, 如: CR (氯丁橡胶) 热分解脱 HCl, 其热分解机理如下所示^[2]:

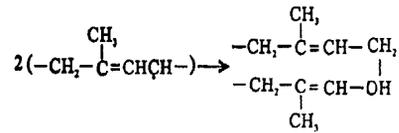
1.2 氧

大气中的氧能够对橡胶产生氧化作用，而在相当于室温情况下，这种氧化作用是十分缓慢的，但在短波紫外光和温度升高时，则大大地加速氧化作用，显然，氧化作用只发生在橡胶制品的外表层，并使表面层发生脆化。由于氧化作用的结果，使橡胶形成网状结构，如果氧化作用更严重时，导致橡胶变硬、龟裂等。其氧化作用机理可参见以下情况。

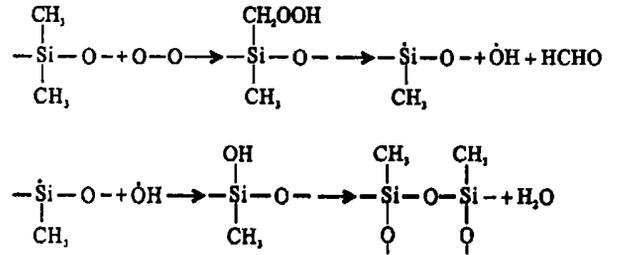
(1) 天然橡胶氧化作用机理，在氧充足的情况下的氧化作用、形式：



而在氧不充足情况下则为以下形式：



(2) 硅橡胶的氧化作用机理如下：



1.3 臭氧

由于臭氧能跟橡胶的不饱和键起作用，所以尽管地球上的臭氧浓度很低，如表 1^[6]所示，世界上大部分地区，靠近地球表面的大气中，臭氧的浓度很少超过 5ppm，实际上浓度更低，但不能忽略它的作用，因它的化学腐蚀大约比大气中的氧的腐蚀性大 200~500 倍^[5]，Burstroem 发现，只有 2ppm 的臭氧浓度，也能对聚硫橡胶的腐蚀产生大的影响^[5]，在老化过程中，臭氧攻击橡胶分子，使橡胶膨胀，致使其表面产生裂纹。尤其在张力条件下，对暴露在户外的制品来说，不饱和橡胶的臭氧龟裂，是气候老化中最严重的问题，图 1^[3]表示橡胶在不同臭氧浓度下发生龟裂的时间，臭氧与橡胶的反应机理如图 2^[3]所示。

表 1 世界各地臭氧浓度的测量结果 单位：pphm

国家	地点	户外	汽车内机罩下	座位下	密闭房间	通风房间
澳大利亚	墨尔本	1.1	0.4	0	0.05	0.1
		1.8	—	0.03	0.5	—
马来西亚	吉隆坡	0.4	0.1	0.02	—	0.25
印度	孟买	0.4	0.6	0.3	0.15	0.25
		0.1	0.3	0	0	0.2
奥地利	维也纳	1.2	0.3	0.04	—	0.15
意大利	米兰	1.8	0.2	0.04	—	—
德国	法兰克福	—	0.8	—	0.03	0.3
		0.6	0.4	0.05	—	0.1
西班牙	马德里	2.8	2.3	0.02	0.02	—
		1.7	—	—	—	—
		0.6	—	—	—	—

表 2 橡胶老化现象的分类

	老化现象	老化机理	发生条件 (老化试验机)	发生的橡胶种类	
化学的变化	变色, 表面伴有小龟裂 (网状裂纹)	光氧作用, 进行交联反应的结果	曝露在有光和氧的气候试验机中	天然橡胶, 氯丁橡胶, 丁基橡胶	
	表面变化	出粉	橡胶和配合剂的表面氧化造成的老化	在无应变状态下, 与臭氧混合作用	天然橡胶, SBR (丁苯橡胶)
		起霜	配合剂用量在溶解度以上, 在表面析出, 与老化无关		
	表面变软	遇水分解及表面解聚	曝露在高温、高湿条件下	丙烯酸酯橡胶, 聚氨酯橡胶	
	外层变化	臭氧龟裂 (与应变成直角深入的龟裂)	由于大气中存在有臭氧等酸性物质引起的特种老化	在臭氧条件下, 橡胶发生应变 (臭氧曝露试验)	天然橡胶, SBR, 丁晴橡胶
		外层变硬及变软	高温作用下, 外层氧化	氧气在高温条件下 (高压氧气老化)	天然橡胶, SBR, 丁晴橡胶
			遇水分解	在蒸汽条件下	丙烯酸酯橡胶, 聚氨酯橡胶
	橡胶体全部变化	强度降低	一般氧化老化	长期存放于室内, 在黑暗的室温条件下	天然橡胶, SBR
		变硬、变软	一般氧化老化或者进行交联反应, 以及进行解聚反应	热空气老化	天然橡胶, SBR
		变软	遇水分解	曝露在高温蒸汽中 (蒸汽老化)	丙烯酸酯橡胶, 聚氨酯橡胶
物理的变化	溶胀	变软, 强度降低, 体积增加	溶解现象	与膨化液接触	天然橡胶—汽油 丁晴橡胶—甲酮
	抽提挥发	变硬, 耐寒性、耐老化性降低	增塑剂、防老剂被抽提挥发	与抽提介质接触, 高温	橡胶中含有软化剂、增塑剂、防老剂
	蠕变应力缓和	永久变形	塑性变形	在压缩、拉伸外力作用下	聚硫橡胶, NBR (丁晴橡胶)
其他	疲劳	发生龟裂	弯曲疲劳	往复弯曲	氯磺化聚乙烯, NBR
	环境龟裂		在应变条件下与特种液体接触		NBR, 氟橡胶

2 橡胶的大气老化

曝露于大气的橡胶制品, 在各种老化因素的作用下老化, 出现各种形式的老化现象。据报导, 陆地上大气曝露和海上曝露; 大气曝露与室内贮存和人工气候试验以及陆地上不同地点的大气曝露, 所出现的大气腐蚀速率是不同的。

2.1 陆地上大气曝露与海上曝露的对比

海上曝露的橡胶样品, 由于受到海风的调节, 没有像陆地上户外曝露那样的热度, 相对来说, 光降解和热氧化的速度也比较慢。在海上的样品, 受到海洋生物 (如藻类) 的污染, 这些海洋生物是不透明的, 于是限制了光降解。

例如, 胶乳橡皮球, 在北卡罗来纳州 (North Carolima) 进行试验, 大气温度为 $7.2 \sim 37$ 。

7 , 海水温度为 $4.4 \sim 30.5$, 试验结果为: 在陆地上的大气中曝露 2 个月, 橡皮的极限延伸率失去 59%, 而同一时期, 在海上曝露的橡皮, 其极限延伸率只失去 11%, 继续曝露, 12 个月后, 海水上曝露的样品, 其极限延伸率只失去 48%, 而在大气中曝露 6 个月后, 其极限延伸率便失去 94%, 而且样品已经很脆, 很容易破损, 致使不能再继续试验下去^[8]。

2.2 大气曝露与室内贮存和人工气候试验的对比

2.2.1 各种环境的大气曝露与室内贮存试验的对比

关于橡胶的耐候性, 桑山力次等在巴拿马运河进行长期的曝露试验, 结果如表 3^[9]所示。经长期曝露的样品, 各项老化指标都发生了变化, 从表 3 中可看出: 氯磺化聚乙烯的耐候性比氯丁橡胶和三元乙丙胶的耐候性要好。

表 3 橡胶老化的比较

评价项目	橡胶种类	在巴拿马曝露后 (2年、5年、10年) 的评价			
		室内	地下	密林	原野
粉化	氯磺化聚乙烯	2-5-10年	2-5-10年	2-5-10年	2-5-10年
	氯丁橡胶	10-10-10	10-10-10	10-10-10	10-8-4
	三元乙丙胶	10-10-10	10-10-10	10-10-10	5-3-4
龟裂	氯磺化聚乙烯	10-10-10	10-10-10	10-10-10	10-8-4
	氯丁橡胶	10-10-10	10-10-10	10-8-7	10-10-10
	三元乙丙胶	10-10-10	10-10-10	10-10-5	7-7-7
霉菌	氯磺化聚乙烯	8-8-7	10-10-10	6-3-4	10-10-10
	氯丁橡胶	8-6-8	8-8-8	6-4-1	10-10-10
	三元乙丙胶	6-6-6	6-6-8	8-8-4	10-10-7

注 (1): 粉化——10 (优良), 9、8 (十分良好), 5 (可以), 4、3 (坏的), 2、1 (严重坏), 0 (完全破坏)
 龟裂——10 (无裂纹), 9、8、7 (10 倍放大镜看到小裂纹), 6、5、4 (在 30 厘米距离内肉眼可见细裂纹), 3、2、1 (在 1 米内肉眼可见大裂纹), 0 (完全破坏)
 (2): 样品 45 朝南曝露

2.2.2 大气曝露与人工气候试验的对比

众所周知, 大气中少量的臭氧, 便能对橡胶的老化起到举足轻重的作用, J. Boruta 等人做过如下的实验^[10]:

试样橡胶类型: NR (天然橡胶), SBR (丁苯橡胶), NBR (丁腈橡胶)。

烘箱热氧化试验: 40, 50, 60, 70。

时 间: 1~100 天

贮存试验: 25, 暗室贮存试验。

大气试验: 在 Bzemec (捷克斯洛伐克) 老化站进行大气腐蚀试验。

试验结果表明: 橡胶在热氧老化的时间和温度与抗臭氧剂 IPPD (N-异丙基-N-苯基对苯二胺) 的依赖关系, 可用 (1) 式和 (2) 式^[10]表示:

$$(1) \quad \text{Int} = \frac{E}{R} \frac{1}{T} + A$$

A: 选择温度 60 时的参照值;

Int: 变换系数,

T、E 和 R 分别表示橡胶热氧化 (K) 的温度、活化能和通用气体常数。

$$(2) \quad \text{TS} = \frac{K}{t^n}$$

TS: 界限应变

K, n: 参数

t: 在臭氧老化的时间

经老化以后, 橡胶的性能发生了变化, 如图 3^[2]所示, 图 3 是氯丁橡胶进行人工气候机试验与

户外曝露的对比。

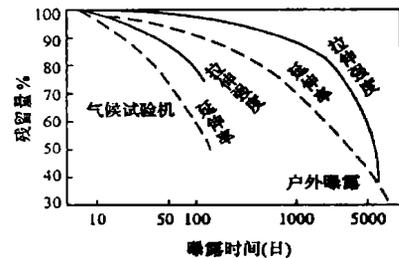


图 3 氯丁橡胶在气候试验机中试验与户外曝露的对比

2.3 陆地上不同地点的大气曝露

橡胶的户外大气曝露是很重要的, 是考察橡胶耐候性的一个极为重要的指标。橡胶的耐候性能尽管由于品种不同而有所不同, 但总的来说, 其耐大气腐蚀的性能是优良的, 如氟橡胶, 将它进行 2 年的户外曝露试验, 其物理性能几乎没有变化^[11]。又如用氯磺化聚乙烯橡胶制成的电线, 在特拉华州和佛罗里达的户外实际使用 26 年后, 其性能减少不多, 还可继续使用, 其中黑色电线, 经曝露 20 年后, 其延伸率还保持初期的 74%^[9]。

由于各种橡胶的材质不同, 制品的配方和加工工艺不同, 在进行户外大气曝露试验的时候, 大气腐蚀速率也各有不同。

综上所述, 橡胶进行大气曝露, 由于受到光、热、氧、臭氧、水、腐蚀性气体的侵蚀和周期性的机械应变等因素的单独作用或联合作用, 发生了老 (下转第 49 页)

增长 90.2%，预计全年进口量可达到 1.5 万 t 左右，占国内市场需求量的 40% 左右。

近年来，我国氨纶走私进口较为严重，以加工贸易为主，在国内加工后，滞留在国内市场消费，国外尚有边境小规模走私。1998 年估计走私量在 0.6 万 t 左右；1999 年在国家严厉打击走私的情况下，仍走私进口约 0.8 万 t；2000 年走私的情况更为加剧，全年走私量约为 0.9 万 t 以上，由于大量的氨纶从非正常渠道进入我国市场，严重扰乱了市场秩序；加速了我国氨纶行情的下滑，如果加上氨纶走私进口量，则 2000 年国外氨纶占到我国氨纶

市场需求量的 65% 以上。

目前，我国生产氨纶的主要原料 PTMG 全部依靠进口，如果一旦世界 PTMG 原料供应趋紧，将会从根本上制约我国的氨纶生产。加入 WTO 后，我国氨纶行业还将面临全球化的竞争，特别是周边的日本、韩国、新加坡及台湾等国家与地区的竞争，竞争的加剧很可能会诱发氨纶产品的倾销行为，会给我国的氨纶生产带来很大的隐患，我国氨纶的小规模生产、工艺技术落后的局面已到了非得进行重大结构调整的地步。

(以上信息由南京化学工业集团公司氨肥厂江镇海提供)

(上接第 33 页)

- 37 Liu Xiaohui, Wu Qiuju, Berglund L A, et al. *Polymer*, 2001, 42: 8235 ~ 8239
- 38 Oya A, Kurokawa Y, Yasuda H. *J Mater. Sci.* 2000, 35: 1045 ~ 1050

- 39 Kurokawa Y, Yasuda H, Kashiwagi M. *J Mater. Sci.*, 1997, 16: 1670 ~ 1672
- 40 梁国栋, 徐卫兵. *中国塑料*, 2002, 16 (4): 20 ~ 24

(上接第 38 页)

化，在外观上有各种形式的变化，产生粉化、裂纹、变色和物理机械性能变化等，使橡胶变脆、变软、变硬、最后完全老化失去使用价值，为此，应采取各项有效的办法，如：添加受阻胺光稳定剂或 UV 吸收剂等配合剂，以延长使用寿命。

参考文献

- 1 《Problems in service Life Prediction of Building and construction Materials》p. 229 ~ 252.
- 2 《日本 ゴム协会志》Vol. 58, No. 12 (1985) 800-813
- 3 《日本 ゴム协会志》Vol. 58, No. 12 (1985) 754-773

- 4 《日本 ゴム协会志》Vol. 58, No. 12 (1985) 832-841
- 5 《Polymer Degradation and stability》23 (1989) 135-163
- 6 橡胶的臭氧龟裂与防护. 《塑料和橡胶的气候老化》，老化所译，328-329
- 7 《日本 ゴム协会志》Vol. 58. No. 12 (1985) 789-799
- 8 《Polymer Degradation and stability》26 (1989) 333-345
- 9 《日本 ゴム协会志》Vol. 58. No. 12. 781-788
- 10 《Polymer Degradation and Stability》24 (1989) 341-348
- 11 《日本 ゴム协会志》Vol. 58. No. 12. 774-780

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. 橡胶的大气老化](#)
- [2. 橡胶大气腐蝕\(老化\)试验研究](#)
- [3. 炭黑对橡胶大气老化的影响](#)
- [4. 忠实的伙伴 韩泰OPTIMO K415](#)
- [5. 汽车用橡胶的大气老化](#)
- [6. 氯丁橡胶的臭氧大气老化与防护](#)
- [7. 几种合成橡胶的共混、硫化特性与性能的研究](#)
- [8. 氯丁橡胶光大气老化的防护及配方设计](#)
- [9. 橡胶膨胀节开裂原因分析](#)
- [10. 对机车车辆用橡胶软管老化的调查和性能评价](#)