

橡胶的光老化

绝大部分橡胶制品在贮存、使用中都要面对光(包括自然光和人工光)的照射。在长期的光照下,它们的老化历程会加快(指与不受光照时相比),表面逐步老化。这种老化的特征为表面逐步脆硬并出现龟裂,弹性下降。和热老化、臭氧老化等相似,光老化也由氧化引发并伴随,在光和氧相互激活和迭加的条件下,导致橡胶的大分子结构破坏,性能下降,最终丧失使用价值。这种由光和氧共同作用下形成的老化历程被称为“光老化”。

1 光老化的形成机理

光是自然界中源自太阳的能源,光波中因各波段波长不等而具有不同的能量。不同光的波长如表 1 所示。

表 1 不同类型光的波长

光的类别	波长/nm
远红外	≥ 1 000
红 外	800 ~ 1 000
可见光	400 ~ 800
紫 外	≤ 400
远紫外	≤ 200

光的波长越短,蕴涵的能量越大,对被照射物的破坏也越强,所以紫外光的破坏力度最大,它们会对高分子材料(包括橡胶)造成危害。太阳光是自然光的总源头,尽管它在到达地面之前已经通过大气层的过滤,剩余的紫外线仅为原来的 5% ~ 6%,但仍具有相当大的破坏力,特别在高海拔地带,因为空气稀薄,危害性更大,对橡胶的破坏作用也更甚。各种波段自然光的有效辐射能量可按式进行计算:

$$E = hc/\lambda$$

式中 h 为普朗克常数 (6.62×10^{-34} J/s); c 为光速; λ 为光子。

根据上式计算,不同波段的有效能量值(单位 kcal/J) 如下:远红外 40.9; 红外 71.3;

可见光 71.5; 紫外 98.7; 远紫外 143。为了证实上述机理,曾经作过对比试验。同一胶料的 4 组试片被置于不同温度与有无光照的条件下作如下对比:比较 4 组试片的吸氧速度(以结合氧含量的大小为依据):第一组 55 °C 无光照(曲线 1);第二组 95 °C 有光照(曲线 2);第三组 55 °C 无光照(曲线 3);第四组 95 °C 有光照(曲线 4)。对比结果(见图 1)表明:在光照和 95 °C 两种条件兼备的情况下,吸氧速度最快(结合氧量最高,见图 1 中的曲线 4);而 55 °C 无光照的情况下(见曲线 1)吸氧速度最慢,老化的程度最轻微。

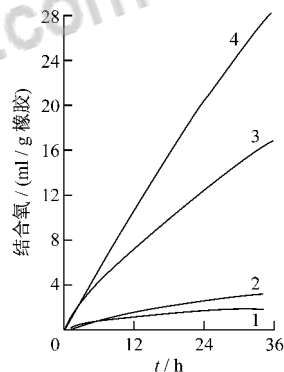


图 1 四组试片的吸氧试验

从更深层次来理解,橡胶老化是一定强度的光(自然光或人工光)在氧的引发和加速下对橡胶的破坏历程。其结果是使生胶或硫化胶的表面老化(具体表现为硬化、脆裂或发黏,取决于断键的状况)。各种键的断裂能量(单位 kcal/J) 如下: C-C, 83.4; C-H, 79.5; C-S, 65 ~ 75; S-S, 72。进而由表及里地向纵深延伸,使橡胶逐步丧失弹性体的各项特性。

2 橡胶光老化的特点

根据以上描述,把橡胶光老化的特点归纳为以下三点:

1. 光老化以光照为前提,以氧化为引发契机,从橡胶的表层开始,先在橡胶表面形成薄

膜,接着进一步产生裂纹而向纵深发展;

2. 因为橡胶表面首先与光、氧接触,所以光照为必要条件,待表面形成裂纹后,再由表及里地向纵深发展;

3. 浅色胶的光老化快于黑色、深色胶,这是因为炭黑进入橡胶基质后能产生屏蔽作用,起到吸光、滤光的效果,从而延迟紫外光的透射。

3 光老化的防止措施

要防止光老化,可以从主体材料选择及配方设计改进等方面着手。

1. 选用饱和度高的主体材料。光从理论上考虑这是可以的,但考虑到加工要求,真正要做到兼顾两方面比较困难,所以这类措施缺乏现实意义。

2. 配加多量炭黑(特别是槽法炭黑),起到

屏蔽、滤光作用,可有效地吸收可见光,并减少紫外线的透射,但只适用于黑色制品。当然某些浅色填料也能起到同样的作用,如钛白粉和立德粉。不过它们的作用机理与炭黑不同,其不在于吸收而在于反射紫外光,故具有“拒敌于国门外”的味道。

3. 添加紫外线吸收剂,通过“能量转化”使光能转换为热能,以释放热量的方式来消耗光能,也能起到防止光老化的作用。紫外线吸收剂的结构中都带有吸收紫外线的基团如 $C=N$ 、 $-N=N$ 、 $N=O$ 等,如二苯甲酮和苯并三唑等紫外线稳定剂都具有此类基团。它们能有效地防止橡胶的光老化,延长使用寿命,而所需的用量则很少,仅 0.1~0.5 份。应用最广的紫外线吸收剂品种有 UV-9 和 UV-P。

(君 轩)

信息传真

朗盛宣布扩大比利时丁基橡胶工厂产能

全球最大的合成橡胶制造商朗盛集团宣布,将扩大其位于比利时兹韦恩德雷赫特(Zwijndrecht)的丁基橡胶工厂 10% 的产能,以满足市场上不断增长的常规丁基橡胶和卤化丁基橡胶的需求。公司将投资约 2 000 万欧元,每年将新增产能 14 000 t,而目前该工厂年产橡胶 135 000 t。朗盛公司预计将在 2011 年第三季度开始对工厂进行扩建,2012 年第二季度完工。该工厂将生产品质优异的丁基橡胶产品,突显了朗盛在全球合成橡胶生产领域的技术领先地位。

朗盛集团管理董事会主席贺德满博士说:“今年市场对丁基橡胶的整体需求已经恢复到经济危机前的水平。在未来 10 年内,我们预计该需求将进一步增长。朗盛位于安特卫普的丁基橡胶生产基地以及新加坡的新工厂的产能将会完全被市场所吸收。”

新工厂将能满足日益增长的轮胎需求,该需求由全球交通方式发展的大趋势所促成,特别是受到来自中国、印度等新兴市场上不断增长的中产阶级群体的消费推动。同时,性能卓越的丁基橡胶亦可应用于制药行业,尤其是服务于亚洲市场。

今年 5 月,朗盛位于新加坡裕廊岛的新型丁基橡胶厂举行了奠基仪式,年产 10 万 t 橡胶。该厂于 2013 年第一季度正式投产,堪称亚洲最为现代化的橡胶厂,投资额高达 4 亿欧元,是过去五年历史中最大的一笔投资。朗盛集团另一丁基橡胶生产基地位于加拿大萨尼亚(Sarnia),年产能约 15 万 t。目前,设立在比利时兹韦恩德雷赫特(Zwijndrecht)和加拿大萨尼亚(Sarnia)的两座朗盛公司橡胶厂均达到了高产能。

(刘 静)

2010 年 9 月 17 ~ 19 日,上海市科学会堂,不见不散

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. 木材光老化的研究进展](#)
- [2. 针刺对光老大鼠皮肤组织中Bcl-2、Bax表达的影响及意义](#)
- [3. 无机填料对橡胶光老化的影响](#)
- [4. 橡胶的光老化](#)
- [5. 用EIS法研究丙烯酸聚氨酯涂层的光老化性能](#)
- [6. 人工加速老化试验方法评述](#)
- [7. 新疆强紫外线地区橡胶沥青的光老化研究](#)
- [8. 黑木耳多糖对ICR小鼠皮肤光老化的保护作用](#)
- [9. 异戊二烯橡胶光老化的化学影响](#)
- [10. 黄檗丝织物的光老化及展陈光照研究](#)