

橡胶的老化现象及其老化机理

李 昂

(西北橡胶塑料研究设计院, 陕西 咸阳 712023)

摘 要:橡胶或橡胶制品,在使用或贮存过程中,由于受到热能、机械能、光能和辐射能的作用,加上氧、臭氧、水分和变价金属、金属离子参与的化学反应,致使橡胶产生了老化现象,失去使用价值。本文阐述橡胶或橡胶制品产生的老化现象及其老化机理。

关键词:橡胶;老化现象;老化机理

中图分类号:TQ330.7+5 文献标识码:C 文章编号:1005-4030(2009)05-0056-12

橡胶或橡胶制品在贮存和使用过程中,表面逐渐发生变色、喷霜、发粘变软、裂纹、发脆变硬等,同时橡胶的物理机械性能降低,强力、伸长率等大幅下降,透气率增大,介电性能减弱,以致失去使用价值。这些现象称为橡胶的老化。

橡胶老化的实质是橡胶分子链的主链、侧链、交联键断裂反应占优势,老化表现为橡胶变软、表面发粘,因为分子链断成小分子和链段了,如NR、IR、IIR、PU、CHR等。橡胶分子链,先是断裂反应,同时以新的交联反应占优势,老化呈现出表面变硬、发脆产生裂纹等,因为分子链产生很多新的交联,如BR、SBR、NBR、EPDM等。

一般橡胶分子链在老化过程中,按照3种基本机理完成所有的化学反应^[1]:

异裂:当单键断裂时,在一个断片上留下两个电子,而另一个断片上是带有两个电子空穴。对碳-碳键来说,将碳原子作为基质,起化学反应的组分作为反应物。一个反应物一般携带一对电子(供体),或需要获取一对电子(受体)。供体叫亲质子体或者称反应亲质子体;受体叫亲电子体或称反应亲电子体。

均裂:又称游离基机理,当单键断裂时,在每个断片上均留下一个电子。此机理在橡胶老化过程体现的最多。

环化反应是第3个基本机理。

橡胶老化从热化学上说,橡胶体系反应自由能 G 小于反应物的自由能才能进行反应^[1]。自由能等于体系的焓(H)减去温度(T)与熵(S)的

乘积,即 $G = H - TS$

通常碳骨架橡胶具有负的 G 值,故老化过程中的化学反应是必然的,是容易发生的。

橡胶体系的熵等于体系的热量(Q)除以温度的商, $S = Q/T$

橡胶体系的焓与内能(U)的关系为^[1]:

$$H = U + PV$$

式中 P -压力; V -体积。

当压力恒定时, $H = Q$,这里的 Q 为恒定压力下的热容量。

自动催化氧化的老化机理,饱和烃与不饱和烃橡胶的老化,从化学反应的角度看,多数是一种氧化反应。饱和烃如EPDM、FPM、PE、PP等;不饱和二烯类如NR、BR、SBR、NBR等。这些物质的氧化在形式上有很多相似之处,其主要共同点如下:

氧化是一种游离基连锁反应,既能为已知产生游离基的物质催化,也能为已知游离基抑制剂所抑制。

氧化的主要产物是氢过氧化物,它是自动催化起作用的主要物质。

设RH表示橡胶烃分子,氧化反应按下述方式进行:

引发: $RH \rightarrow R \cdot$

增长: $R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$

$RO_2 \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$

$ROOH \rightarrow RO \cdot + ROO \cdot$

终止: $2 R \cdot \rightarrow R-R$

$R \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR$

$2 ROO \cdot \rightarrow$ 非游离基型产物

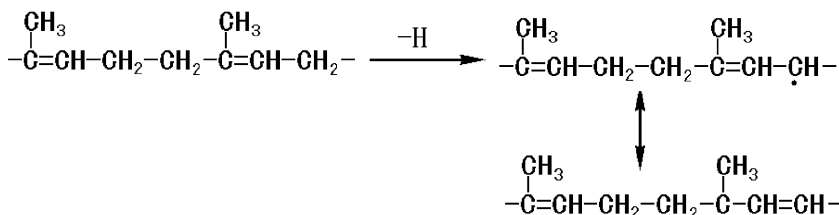
整个氧化过程的重要特征是:整个氧化过程是连锁反应;每一个增长期形成一个分子的氢过氧化物,并通过氢过氧化物的分解,成为游离基的主要来源;终止可以引起交联,如 2R· 生成 R - R;也可以生成断链,如 2ROO· 生成非游离基型产物。

由于具有多重不饱和性、双键之间的距离短可以产生分子内反应^[2]。异戊二烯类橡胶或制品的老化主要是断链反应和交联反应,并且断链反应占优势,致使老化后的橡胶变软发粘。其老化机理如下:

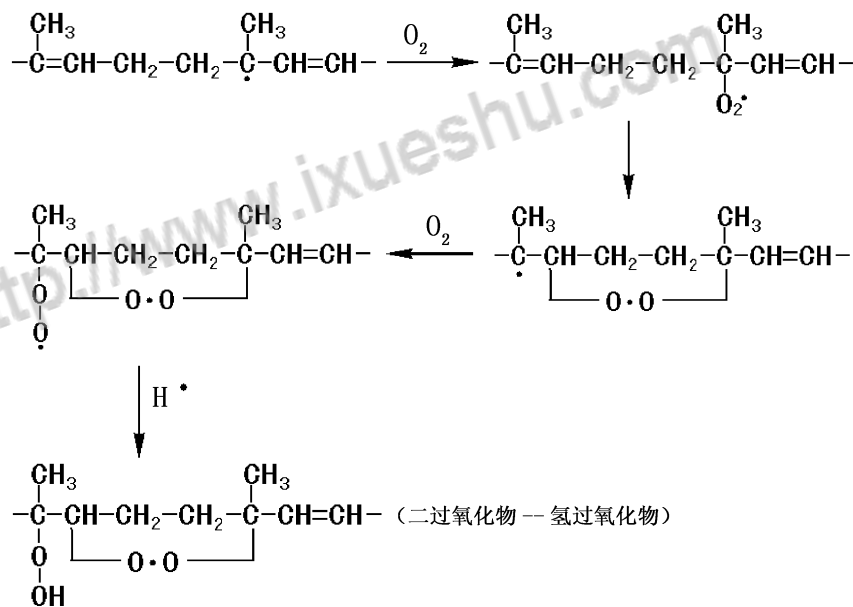
二过氧化物 - 氢过氧化物的形成
游离基的产生

1 NR、IR(天然橡胶、聚异戊二烯橡胶)

NR、IR 等异戊二烯类聚合物与单烯烃不同,



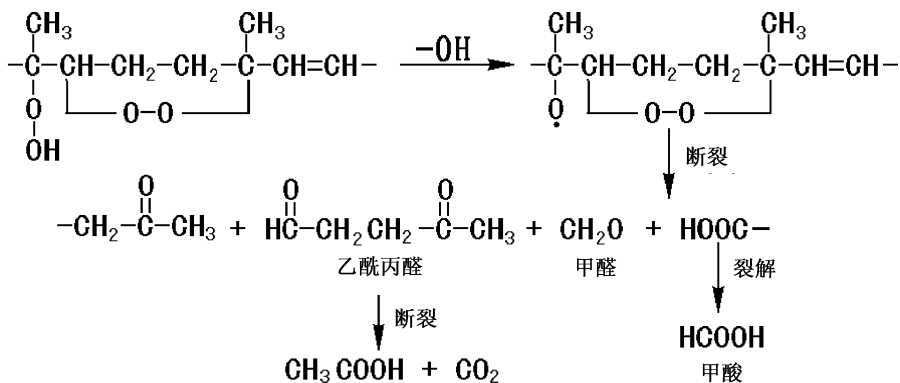
氧化



乙酰丙醛的形成

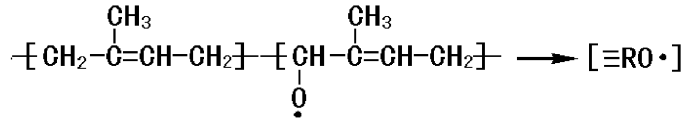
(HCOCH₂CH₂COCH₃)、乙酰丙酸等,这些产物是由二过氧化物 - 氢过氧化物经过过氧 - 烷氧游离基的转化、链断裂而产生的。

NR、IR 老化过程中的氧化反应产物,经分析鉴定有 CO₂、HCOOH、CH₂O、乙酰丙醛

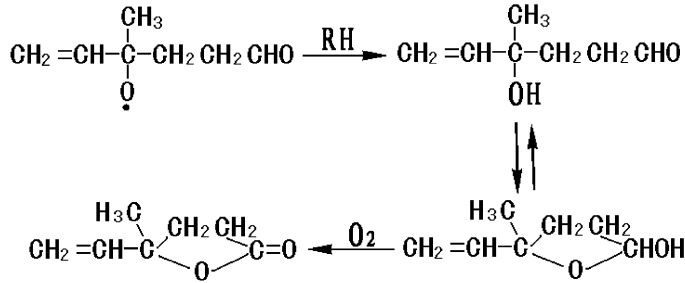


七碳原子烷氧游离基及分解产物

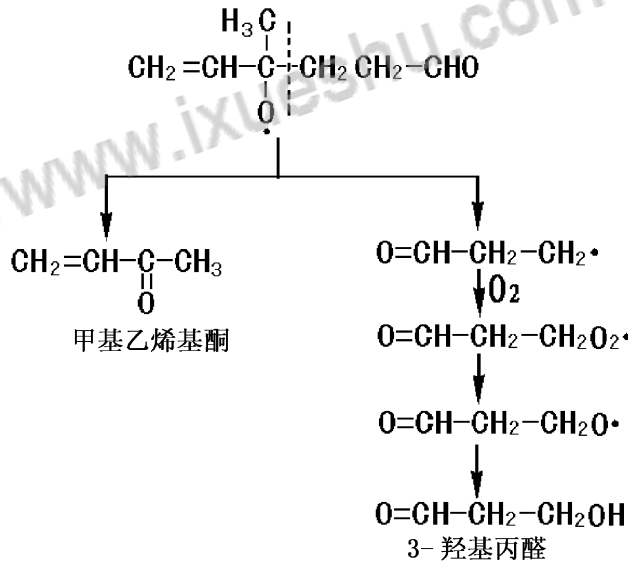
烷氧游离基 - 断裂:



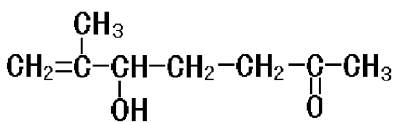
在烷氧游离基 - 断裂的过程中还出现一种七碳原子的烷氧游离基,是一种中间产物,它可以按上述机理继续进行反应变化:



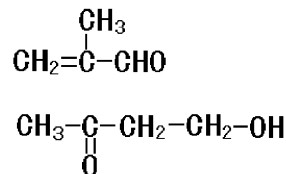
七碳烷氧游离基进行 - 断链可以产生甲基 乙烯基丙酮和 3 - 羟基丙醛:



七碳烷氧游离基与 RH 继续反应时将夺取氢而生成 2 - 甲基 - 3 - 羟基 - 6 - 酮庚烯,结构式如下:

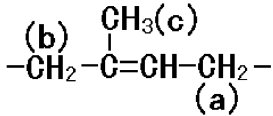


这种产物再进行 - 断裂时,则生成 2 - 甲基丙烯醛和 4 - 羟基 - 2 - 丁酮,结构式如下:



NR、IR 老化主要是氧化分解反应,使分子链、交联键断裂,生成复杂的低分子含氧化合物。聚异戊二烯单元上的键能(离解能)低,是容易老化的主要原因。

| 位置 | 离解能, kcal/ mol |
|----|----------------|
| a | 77.1 |
| b | 80.2 |
| c | 84.0 |



但是由于结构不同, BR 老化表面不是变软发粘而是变硬发脆。BR 在热氧化过程中, 分子链、交联键的断裂分解反应和新的交联反应同时存在, 并且新的交联反应或称结构化占优势^[3,4]。

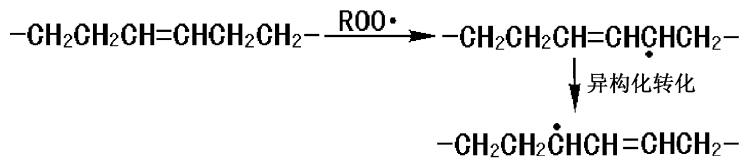
(1) 氧化反应

当氧袭击 - 亚甲基位置时, 在初期阶段活化过程中有顺反异构化的转化。氧化反应的过程如下。

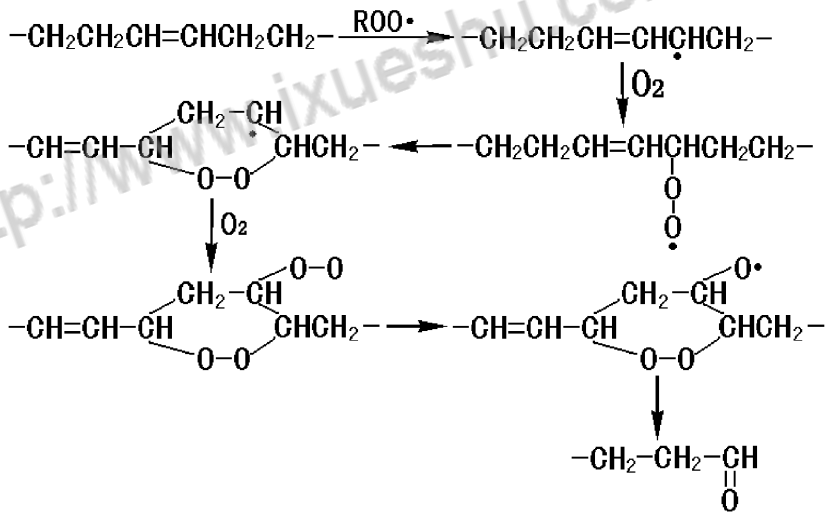
游离基的产生:

2 BR(顺丁橡胶)

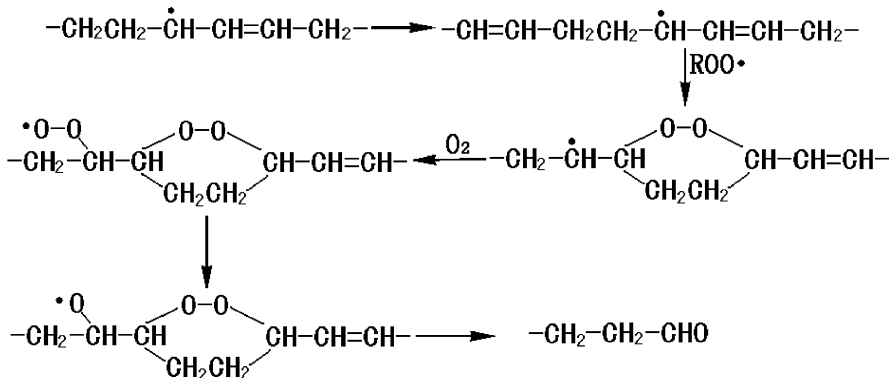
BR 的老化和 NR 一样, 也是自动催化氧化,



顺式链节的氧化反应:



反式链节的氧化反应:

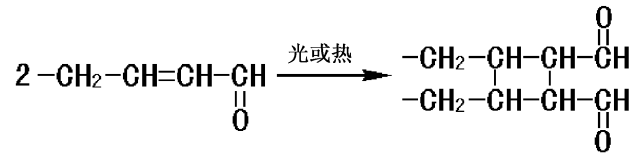


(2) 断裂分解反应

聚丁二烯橡胶的热氧老化与光氧老化的氧化断

裂分解, 都会生成、不饱和的羰基, 顺式和反式 1,4-结构聚丁二烯的氧化断裂分解都是相同的。

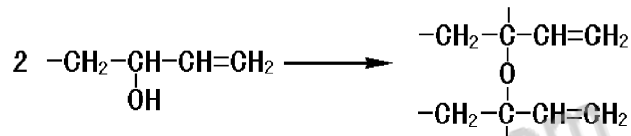
1,4 - 链节氧化产物的交联



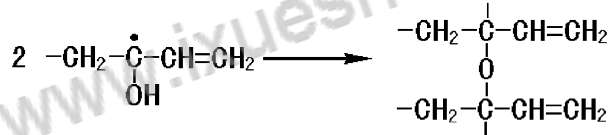
1,2 - 链节氧化产物的交联



醚式交联



或

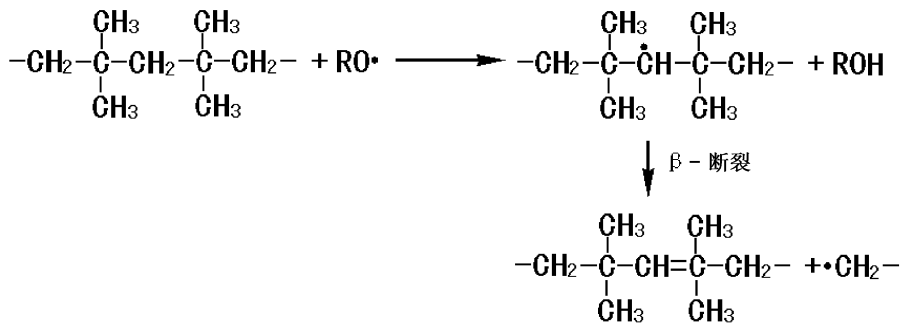


3 IIR(丁基橡胶)

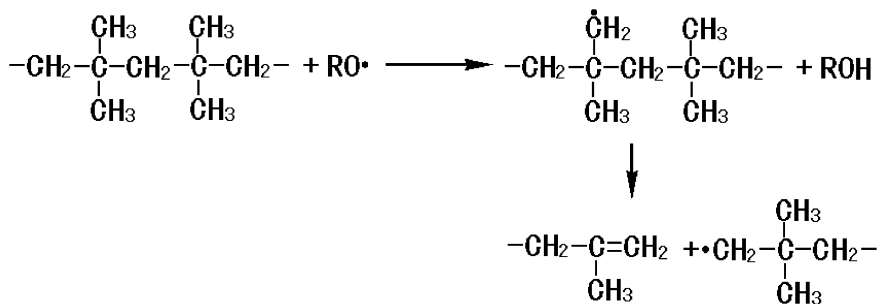
基,极易发生 - 断裂使橡胶老化。其老化反应机理如下:

聚异丁烯分子链,由引发产生的不稳定游离

引发游离基



或者



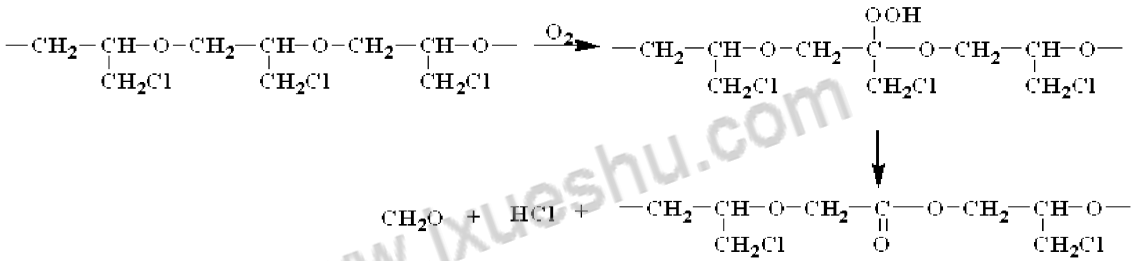
丁基橡胶的老化和天然橡胶相似,以分子链断裂为主,故老化后橡胶变软发粘而失去使用性能。

4 PU(聚氨酯橡胶)

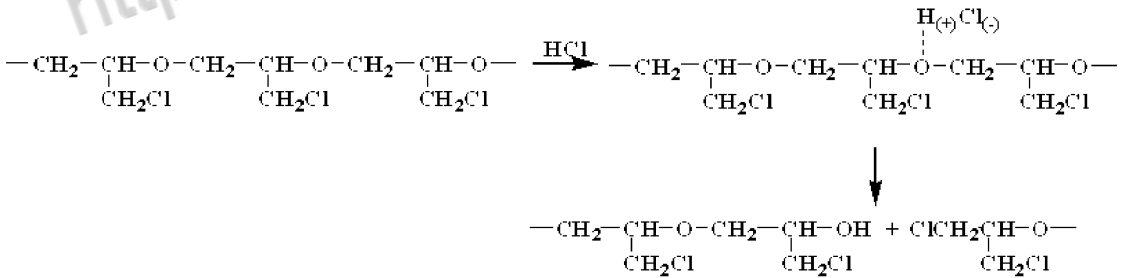
PU 的结构复杂,异氰酸酯基和羟基反应生成氨基甲酸酯结构是主要的,可能还会有以下两种结构:

- a) 氨基甲酸酯键继续和异氰酸酯基反应,生成脲基甲酸酯结构;
- b) 异氰酸酯基本身进行三分子反应生成环状三聚体。

以上三种结构在水的存在下,均发生水解反应,分解断裂,生成二取代尿素及缩尿等。若将



b) 氯化氢催化分解——离子型分解



初期老化通常是自动氧化脱出 HCl,分解比较缓慢;后一阶段估计是由于氧化分解生成氯化氢,导致切断聚合物的分解双重反应,分解是急剧的,这一过程断链占优势,断裂的主链由于缺少可以再键合的双键不能相互结合,最后使高分子链变成低分子碎片,从而使橡胶变软发粘,硬度及其

PU 浸泡在 100 的沸水中,则 PU 的强度及伸长率等物理机械性能急剧下降;长期置于空气中的 PU,在空气中水分的作用下,逐渐老化,发生水解反应,使 PU 变成蜡状物质失去使用性能。

PU 的耐水性差,是由于水解反应,使交联点上的酰胺键断裂造成的。

5 氯醚橡胶

氯醚橡胶的老化分解分两个阶段进行,即较缓慢分解的初期阶段和急速分解的第二阶段。在老化过程中,氯醚橡胶以断裂为主,新的交联反应较少。氯醚橡胶的老化反应如下:

- a) 氧化分解,产生氯化氢

他物性下降。

6 EPDM(乙丙橡胶)

EPDM 在空气中老化时,首先发生氧化分解,类似于 IIR 的 - 断裂。反应式如下:

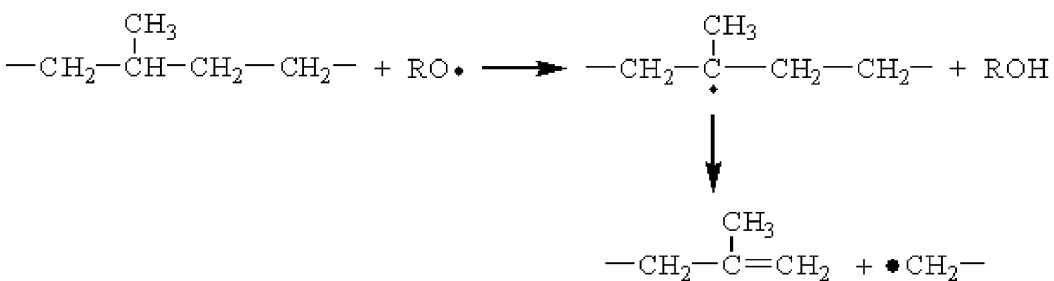


表 1 氧化硬壳层厚度

| 老化温度, °C | 老化时间, d | 硬壳层厚度, mm | 颜色 |
|----------|---------|-----------|-----|
| 100 | 10 ~ 20 | 表面有一层粘稠液 | 浅黄 |
| | 30 | 0.1103 | 黄 |
| | 50 | 0.2256 | 浅桔黄 |
| | 80 | 0.2850 | 桔黄 |
| | 120 | 0.3242 | 棕 |
| 120 | 3 ~ 6 | 表面有一层粘稠液 | 浅黄 |
| | 10 | 0.2168 | 黄 |
| | 20 | 0.2445 | 浅桔黄 |
| | 30 | | 桔黄 |
| | 50 | 0.3535 | 棕 |
| | 80 | 0.5151 | 棕 |
| | 120 | 0.6882 | 深棕 |

但是,随着老化时间的延长,老化程度的加深,表面出现粘稠液,进一步被氧化形成结构化硬壳。EPDM 的老化,有两种化学反应:一是链断裂反应,表现在开始老化阶段;二是交联反应,表

现在进一步老化,致使橡胶变硬变脆,使其失去使用性能。新的交联反应占主导地位。

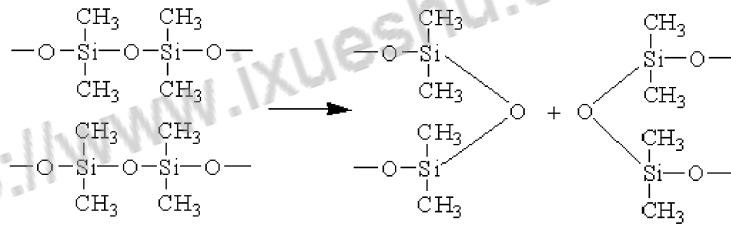
EPDM 生胶在 120 °C 隔绝空气老化 120d 后不溶于十氢萘,表明已形成凝胶。在 100 ~ 120 °C 空气中老化后,氧化硬壳层厚度如表 1 所示。

EPDM 在隔绝空气老化过程中,30d 前可塑性逐渐增大,30d 后则逐渐降低。说明老化 30d 后交联反应起主导作用。

7 硅橡胶

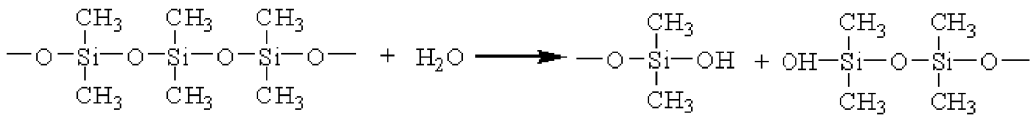
硅橡胶的老化有 3 种化学反应,分别为:

(1) 硅氧键间的交换反应。在干燥空气中或在 N₂ 气中,交换反应的活化能为 22.8kcal/mol,但在碱存在下,它被剧烈地催化,活化能降低为 5.1kcal/mol。故在碱存在下,硅橡胶易发生硅氧键间的交换反应。反应式如下:



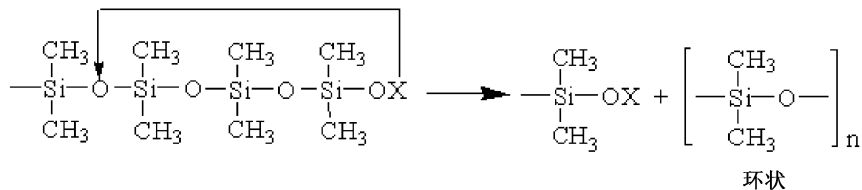
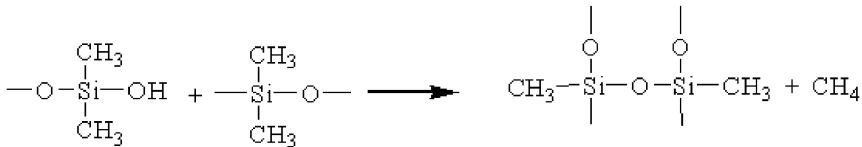
(2) 水解反应。水分由填料白炭黑带入胶料中的比空气中的要多。水解的速度与水的浓度在

一定范围内成正比。硅橡胶水解后像柔软的干酪一样而失去使用价值。水解反应按下式进行:



在原始聚合物中也可能有少量杂质,它与硅氧烷链发生反应生成末端硅醇基,进一步发生如

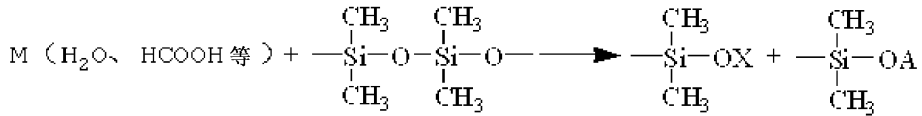
下反应:



式中 X = H、K、Na。

次级低分子产物,如 H₂O、HCOOH 等;杂

质,如 H₂O 等。它们与硅氧烷链反应也产生末端硅醇基等:

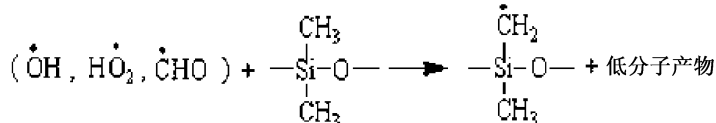
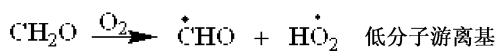
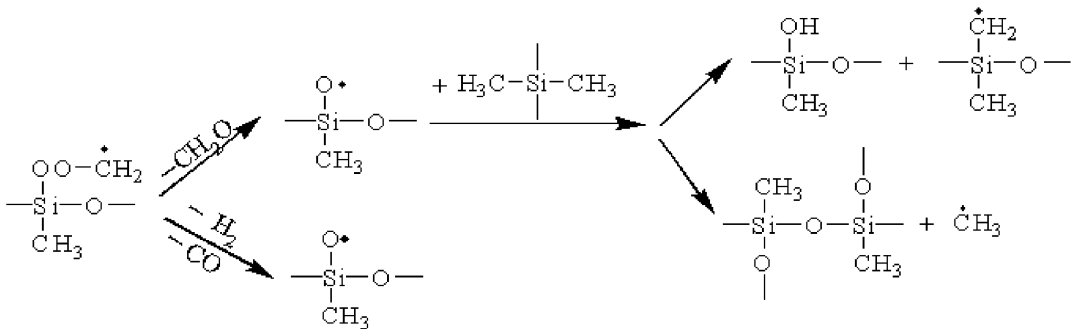
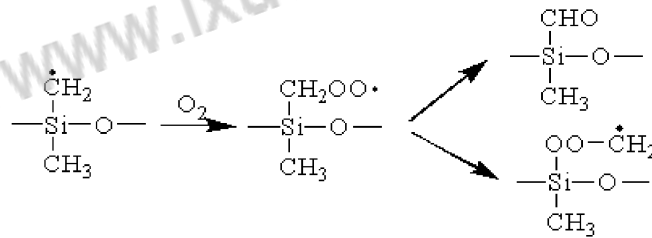
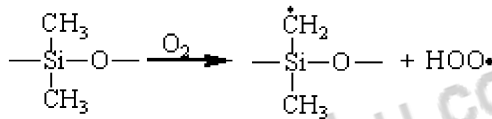
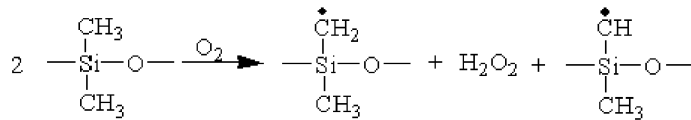


式中 A = H, C - OH 等。

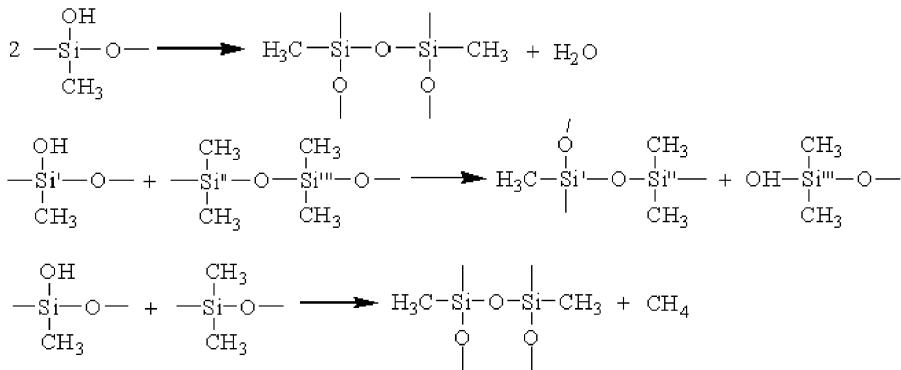
硅橡胶一般是比较耐老化的聚合物,但是原始聚合物中若有少量杂质,或在加工过程中填料带入水分、次级低分子产物,使其发生水解反应,产生末端硅醇基等而老化变质。

(3)氧化交联反应。硅橡胶若长时间暴露于200 以上的空气中,则将老化变脆,这是分子链上的甲基被氧化形成交联的缘故。

氧化游离基反应:



交联



在 250 空气中,硅橡胶的老化取决于有机侧基的氧化和链的断裂,在老化的开始阶段,是裂解占优势,减少了空间网络的密度。继续老化或在老化后期,主要是交联反应,导致拉伸伸长率降低,并最终使橡胶变为脆性材料。

在有限空气中,硅橡胶的老化,异裂占优势。这种裂解是由分解产物引起,并以比氧化速度大得多的速度进行。

8 氟硅橡胶

氟硅橡胶从结构上看与甲基乙烯基硅橡胶类似,都是硅氧链为主体架构。因此高温下的老化机理是相同的。用过氧化物硫化的橡胶其老化裂解有 3 种可能:

一是解聚成低相对分子质量的环状物;二是聚合物水解;三是烃类交联键的氧化断裂。

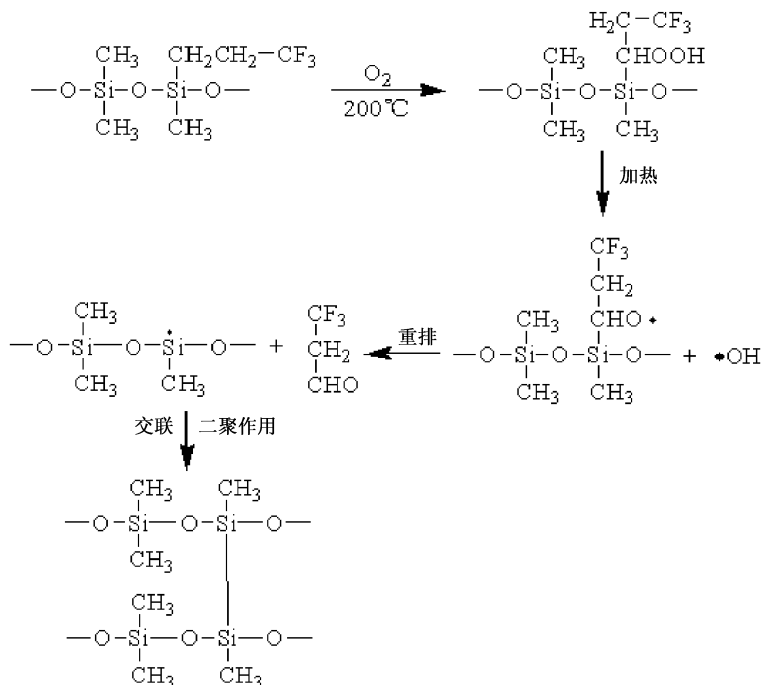
在 200 空气中,加热氟硅橡胶时,质量损失列于表 2 中。数据表明,用不同的过氧化物制备的硫化胶之间在失重方面有明显的差别。各种交联剂在最佳的用量下,其失重顺序为:DCP > BP > VX > DCBP。

耐老化性的顺序为:DCBP > VX > BP > DCP。

表 2 氟硅硫化胶在 200 空气中加热失重

| 交联剂 | 质量损失, % | | | | |
|-----------|---------|------|------|------|-------|
| | 100h | 200h | 400h | 600h | 1000h |
| 2.5 %DCP | 6.6 | 8.6 | 12.0 | 14.8 | 19.6 |
| 2.0 %BP | 4.7 | 5.5 | 6.8 | 7.3 | 10.0 |
| 1.5 %VX | 4.0 | 4.6 | 6.4 | 7.3 | |
| 1.5 %DCBP | 3.8 | 4.1 | 4.8 | 5.4 | 6.8 |

反应式如下:



测量氟硅橡胶连续应力松弛的速度,可以了解硫化胶交联网络的裂解速度。结果表明,其耐老化顺序同失重测定结果是一致的。

不同过氧化物交联的氟硅橡胶,老化机理也有很大差别。在250℃空气中老化的氟硅橡胶,用DCBP和VX硫化的橡胶,老化时变硬发脆,在老化过程中,交联和裂解反应同时存在,总的效果是交联反应占主导地位;而用DCP和BP硫化的橡胶,老化时变软发粘,在老化过程中裂解反应占主导地位。

热老化和平衡溶胀的关系表明:交联网络链节浓度的一切变化,根源在交联和裂解反应。可以确定氟硅橡胶比甲基乙烯基硅橡胶在高温时更容易氧化老化,原因是氟硅橡胶结构中存在着高比例的三氟丙基,这种基团的氧化导致反应的发生。

由于加热时形成三氟丙醛,这是反应产生失重的主要成分。

9 氟橡胶

氟橡胶的热分解链式游离基过程,引发的途径是由于弱键(分子链中的端基或异类基及未作用的催化剂分子)的断裂,或由于聚合物分子链上的C-C键断裂。在较低温度下老化时,弱键断开起主要作用;而在高温时氟橡胶分子链断裂是主要的。

氟烷基游离基在取代及加成反应中有很高的反应能力。如三氟甲基和甲基游离基从链烷烃脱氢原子的反应速度有2个数量级的差别,而与链烯烃的加成反应速度有4个数量级的差别(丁烯除外)。三氟甲基游离基从链烷烃脱氢原子的反应的活化能比甲基游离基低(8.4kJ/mol),这与 $\text{CF}_3\cdot$ 的高电负性有关。因此,在氟橡胶分解时,在含氟游离基的作用下,以明显的速度进行脱氢原子或氟原子的链转移反应。

氟橡胶23-11,在低于300℃下的老化分解,除卤化氢外,还有1%~3%的气体产物和8%的液体产物(低分子氟氢烃)。在聚合物分解产物中及聚合物残留物中有共轭双键存在。在高于

300℃时的老化分解,初始阶段链的断裂占优势;刚分解到20%~25%之后,橡胶的溶解度下降,直到生成凝胶的不溶性残留物,这是在所生成的双键物质作用下及HF的影响下发生了交联反应所致。

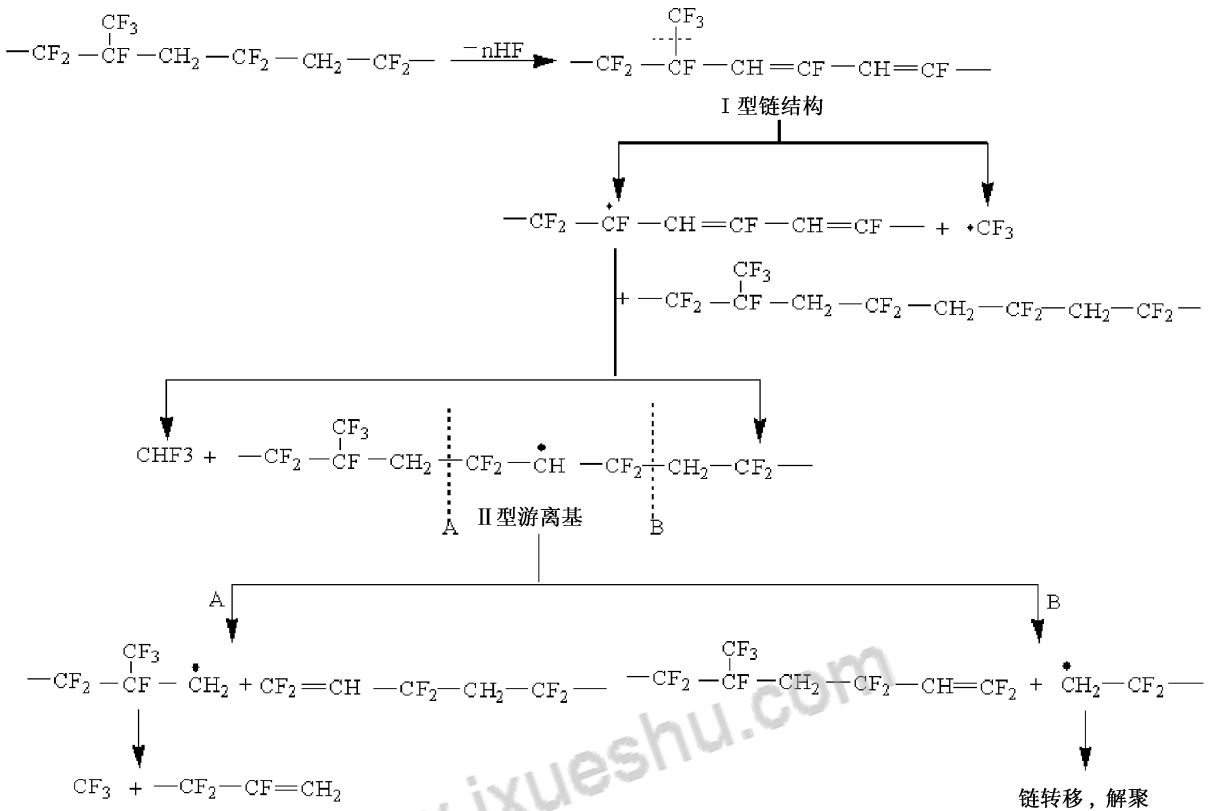
氟橡胶-26(Viton A),在高于340℃时,随着裂解程度的加大,在较大的裂解链段和残留物中,发现共轭双键物质增加,而其他双键物质的数量减少。

在360℃时,橡胶的相对分子质量从20万降到1.6万,而样品的质量仅损失3.5%。这是橡胶分子链急剧断裂的结果,直到生成分子链碎段。在橡胶分解时,除生成大的链段产物外,还生成10%的液体产物,主要是8~9个碳原子的10~12种氟碳化合物;还有20%轻组分产物,其中有HF、CO、 CHF_3 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 和7~8种氟烃化合物,既有饱和化合物,也有带双键的化合物。

与FPM23-11的分解相比,析出的HF总量较少。这是因为聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物分解时,其脱HF的速度较低,而解聚合分子内链转移的速度较高。

实验表明:FPM-26的老化分解,按照分子机理析出HF,而解聚合链转移则按照游离基机理进行。在这种状况下,对偏氟乙烯的规整性的任何破坏,都会使脱HF的链式分子过程终止,并生成I型结构。后者由于丙烯基的活化,可能分解产生 $-\text{CF}_3$ 。 $-\text{CF}_3$ 可以从邻近聚合物分子上夺取氢原子,生成 CHF_3 和II型聚合物游离基,从而引发了分解游离基过程。II型游离基在 β -位置裂解可能会导致解聚、分子间和分子内的链转移的反应。由于这些反应而生成了各种分解产物,如链断裂生成的大链段、HF、 CHF_3 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 和其他低分子氟烃。

由于共聚物中的全氟丙烯链节导致脱HF过程的终止,但是系统中产生的反应能力很强的三氟甲基游离基,又促进了引发共聚物分解的游离基过程。I型链结构及II型链游离基产生的反应式如下:



橡胶的老化现象及老化过程中的化学反应见 表 3。

表 3 橡胶的老化现象及老化过程中的化学反应

| 橡胶名称 | 老化现象 | 化学反应 | 占优势的化学反应 |
|--------------|-------|------------|----------|
| 天然橡胶 | 变软发粘 | 断链, 交联 | 断链 |
| 合成天然橡胶 | 变软发粘 | 断链, 交联 | 断链 |
| 丁基橡胶 | 变软发粘 | 断链, 交联 | 断链 |
| 聚氨酯橡胶 | 像蜡一样 | 水解断链, 交联 | 断链 |
| 氯醚橡胶 | 变软发粘 | 断链, 交联 | 断链 |
| 硅橡胶 | 像干酪一样 | 常温水解断链, 交联 | 断链 |
| | 变硬发脆 | 高温, 断链, 交联 | 交联 |
| 氯丁橡胶 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| 丁苯橡胶 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| 丁腈橡胶 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| 顺丁橡胶 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| 三元乙丙橡胶 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| 氟橡胶 23-11 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| 氟硅橡胶 | | | |
| DCBP 和 VX 硫化 | 变硬发脆 | 断链, 交联 | 交联 |
| DCP, BP 硫化 | 变软发粘 | 断链, 交联 | 断链 |

参考文献:

[1]袁正才译. 弹性体的老化[J]. 橡胶参考资料, 1995, 25(11): 27.
 [2]楚洪全编译. 橡胶的老化及其防老[J]. 橡胶参考资料, 1973, (5): 1.
 [3]J A 布莱德森(英)著, 王梦蛟等译. 橡胶化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
 [4]李生田, 等. 1, 2 聚丁二烯热氧老化的机理[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(2): 123.
 [5]张俊才, 邱应节编译. 抑制氯醇橡胶热氧老化的途径[J]. 橡胶

参考资料, 1982, (6): 1.
 [6]贡万云. EPDM 的老化[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(1): 44.
 [7]冯永海编译. 氟硅橡胶的热稳定性[J]. 橡胶参考资料, 1973, (9): 14.
 [8]朱敏. 橡胶化学与物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
 [9]A C, 库兹明斯基(俄)等著, 张隐西等译. 弹性体制造、加工和应用的物理化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
 [10]张琪. 各种橡胶的老化机理[J]. 橡胶参考资料, 1996, 26(6): 9.

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. [橡胶的老化现象及其老化机理](#)
2. [环境因素与橡皮性能的相关性研究 \(II\) 氯丁橡皮和天然橡皮试验结果](#)
3. [忠实的伙伴 韩泰OPTIMO K415](#)
4. [各种橡胶的老化机理](#)
5. [橡胶的老化现象及防老化措施](#)
6. [橡胶老化及防老化体系配合的优化设计\(三\)](#)
7. [几种合成橡胶的共混、硫化特性与性能的研究](#)
8. [橡胶的老化及其防老](#)
9. [橡胶膨胀节开裂原因分析](#)
10. [煤沥青橡胶改质道路沥青老化研究：沥青质结构与官能团变化](#)