

# 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<sup>[1]</sup>:

**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<sup>[1]</sup>。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<sup>[1]</sup>:

$$H = U + PV$$

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:  $2 R \cdot \rightarrow R - R$

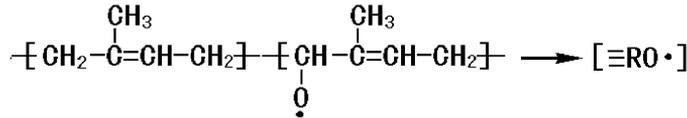
$R \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR$

$2 ROO \cdot \rightarrow$  非游离基型产物

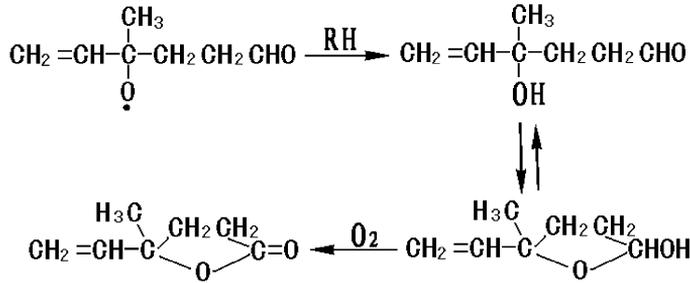


七碳原子烷氧游离基及分解产物

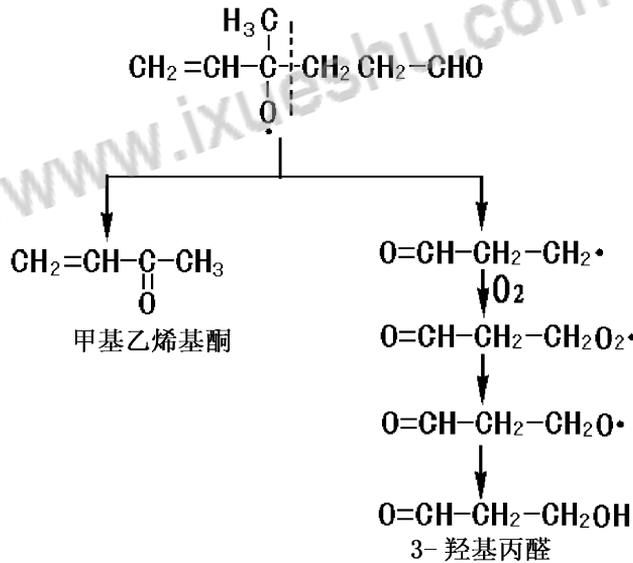
烷氧游离基 - 断裂:



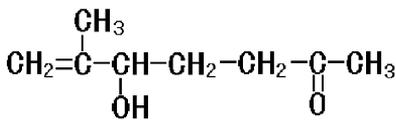
在烷氧游离基 - 断裂的过程中还出现一种七碳原子的烷氧游离基,是一种中间产物,它可以按上述机理继续进行反应变化:



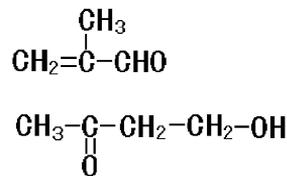
七碳烷氧游离基进行 - 断链可以产生甲基 乙烯基丙酮和 3 - 羟基丙醛:



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:

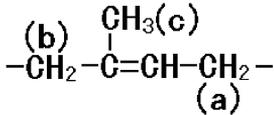


这种产物再进行 - 断裂时,则生成 2 - 甲基丙烯醛和 4 - 羟基 - 2 - 丁酮,结构式如下:



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<sup>[3,4]</sup>。

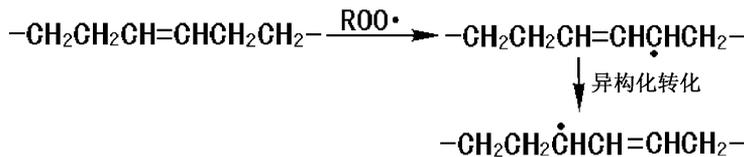
(1) 氧化反应

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。

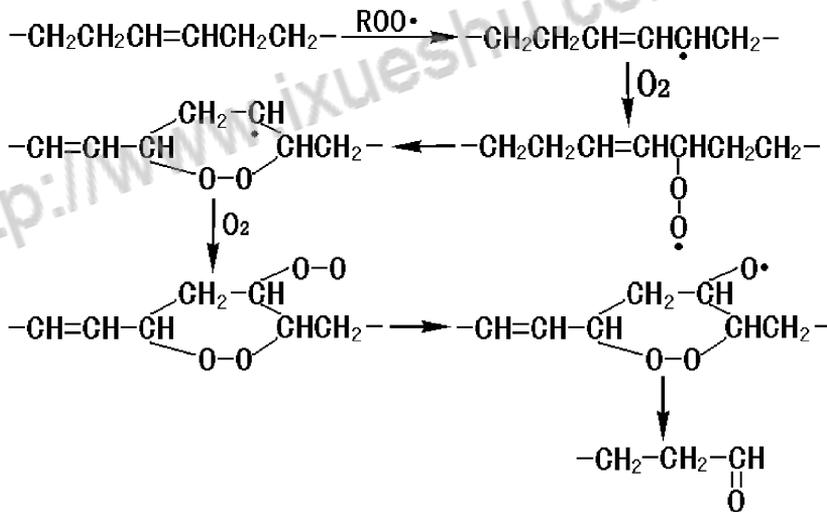
游离基的产生:

2 BR(顺丁橡胶)

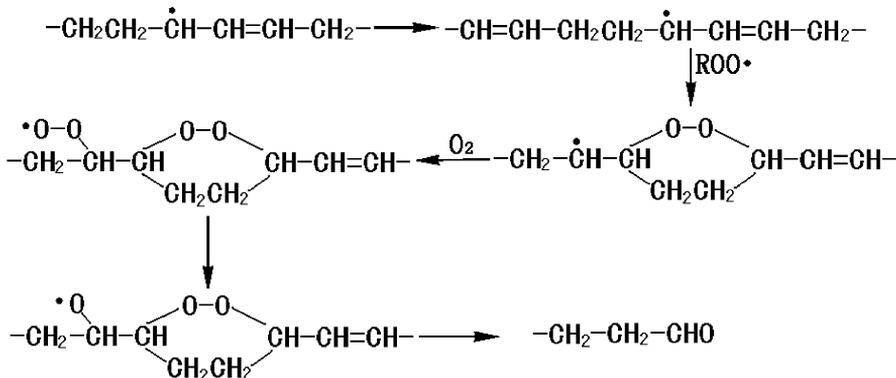
BR 的老化和 NR 一样, 也是自动催化氧化,



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。



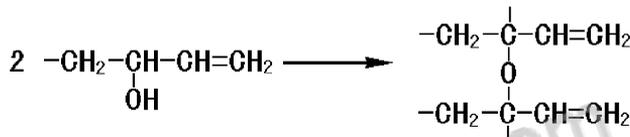
1,4 - 链节氧化产物的交联



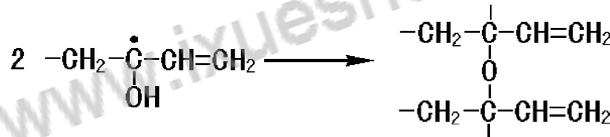
1,2 - 链节氧化产物的交联



醚式交联



或



3 IIR(丁基橡胶)

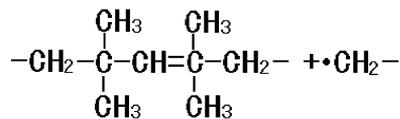
基,极易发生 - 断裂使橡胶老化。其老化反应机理如下:

聚异丁烯分子链,由引发产生的不稳定游离

引发游离基



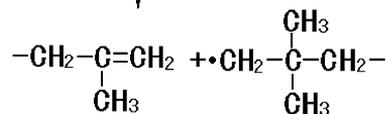
↓ β - 断裂



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。

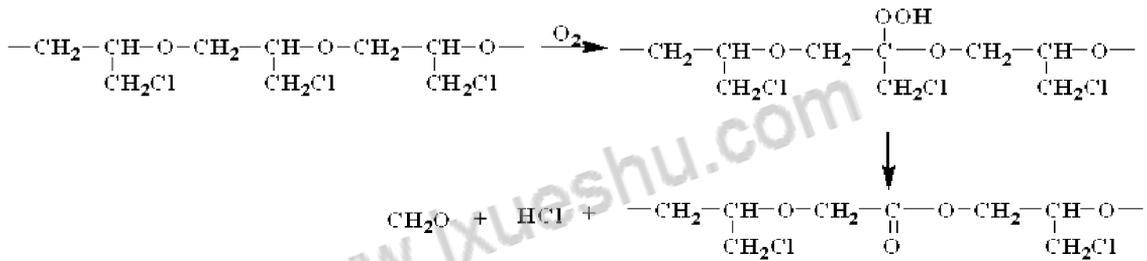
#### 4 PU(聚氨酯橡胶)

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:

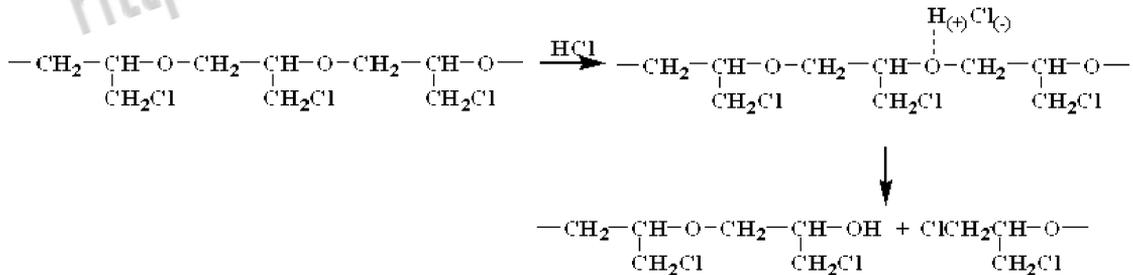
a) 氨基甲酸酯键继续和异氰酸酯基反应,生成脲基甲酸酯结构;

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

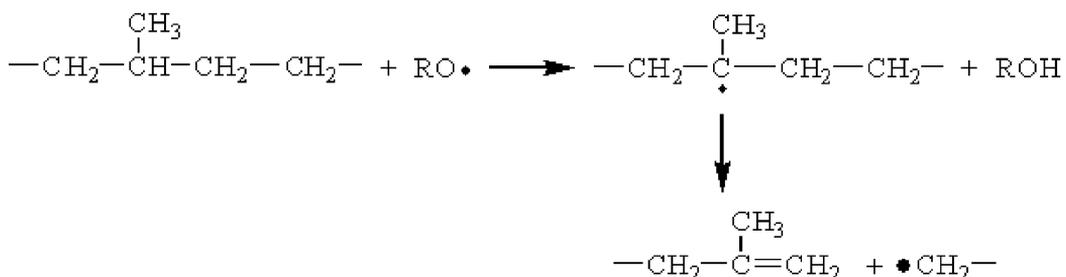
氯醚橡胶的老化分解分两个阶段进行,即较缓慢分解的初期阶段和急速分解的第二阶段。在老化过程中,氯醚橡胶以断裂为主,新的交联反应较少。氯醚橡胶的老化反应如下:

a) 氧化分解,产生氯化氢

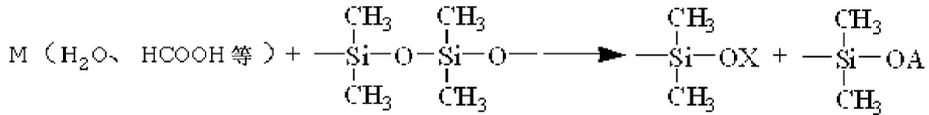
他物性下降。

#### 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:





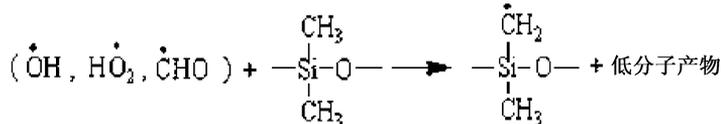
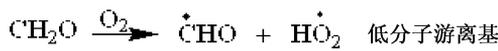
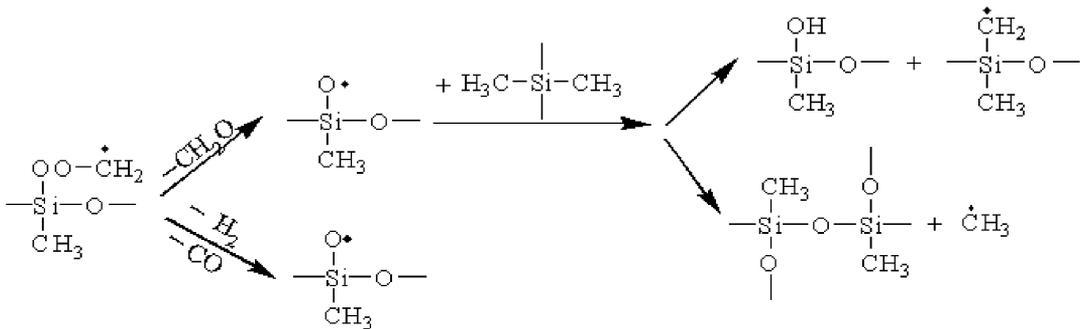
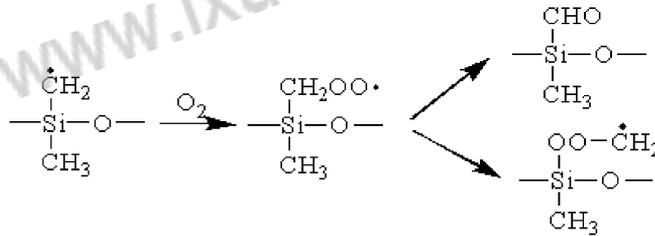
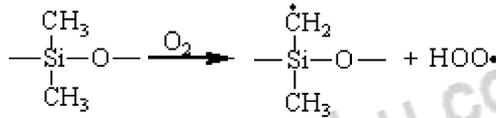
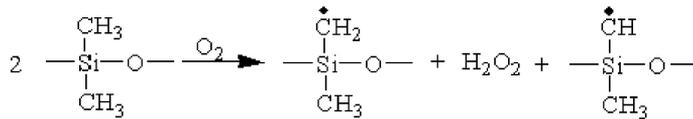


式中 A = H, C-OH 等。

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:





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有高比例的三氟丙基,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。

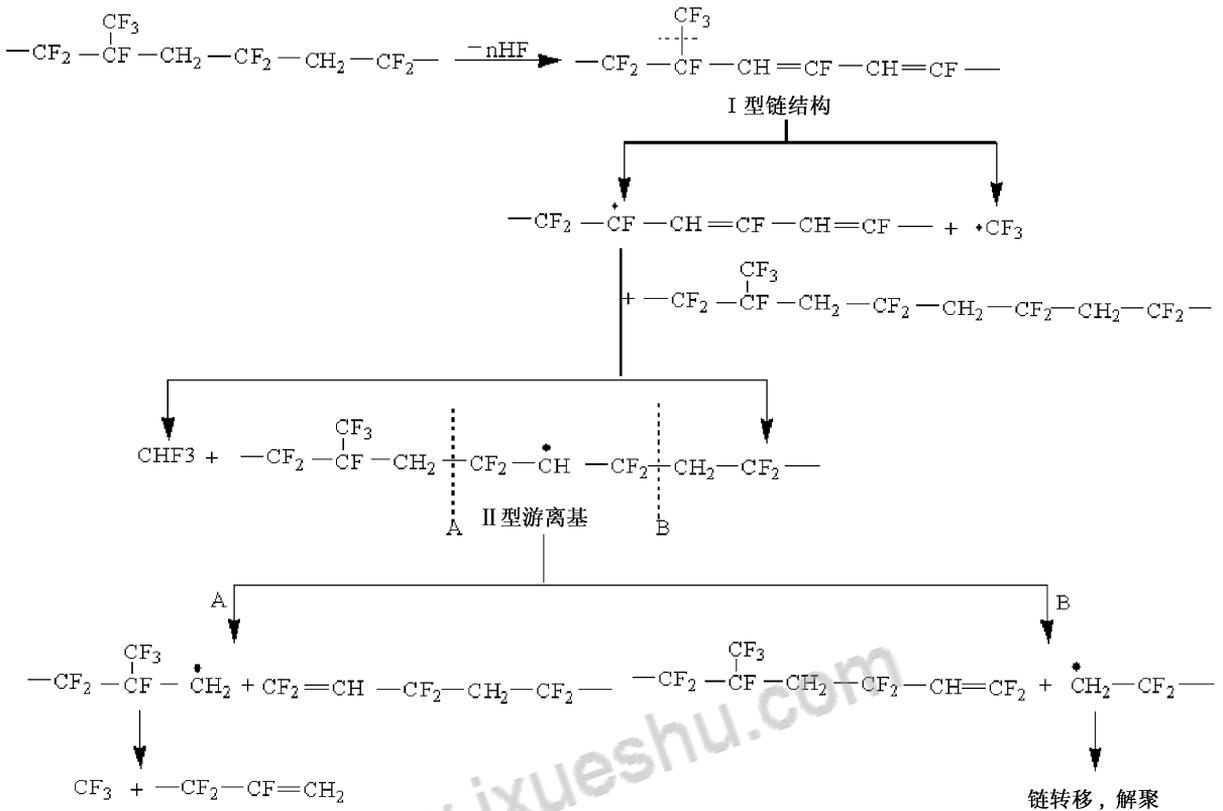
氟橡胶-26(Viton A),在高于340℃时,随着裂解程度的加大,在较大的裂解链段和残留物中,发现共轭双键物质增加,而其他双键物质的数量减少。

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、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 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 $\text{CHF}_3$ 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 $\beta$ -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、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 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](#)