

橡胶的老化与防护

韩 效

橡胶的老化是多种因素诸如氧、热、光机械疲劳、臭氧、铜锰的作用。因而欲防止橡胶的老化，最重要的是要尽量避免橡胶接触氧、勿使其受热，勿使其混入有害杂质。在实用上更重要的是要正确选择使用橡胶防老剂，这样可以十分有效地改善制品性质，防止橡胶的老化，提高橡胶制品的使用寿命。因此，合理的选择防老剂在生产技术上和经济上都有重要意义。

在选择防老剂时应针对产生的老化原因来选择。现就如何针对所产生老化的因素选用适当的防老剂分述如下：

一、抗氧化老化作用防老剂的选择

氧化作用是橡胶最普遍的、最根本的老化因素。所以选择抗氧化防老剂是最重要的。实际上，所有的防老剂，对氧化都有不同程度的防止作用。其防护效果因防老剂的化学结构不同而异。表一以天然胶使用不同化学结构的防老剂为例看其防护效果：

二、抗热氧老化作用防老剂的选择

热老化作用也是橡胶老化的最常见的的重要因素。在空气中，热老化作用常伴随着氧化反应。此外，在绝氧的情况下，在动态条件使用时，橡胶制品内部所发生的热老化作用是非常有害的。

几种常用的耐热防老剂见表二。其中最早广泛采用的是苯基- α -萘胺（防老剂A）。三羟基丁醛- α -萘胺（防老剂AP）。当

AP与防老剂MB或MBZ并用，可获得高效的耐热作用。非污染性防老剂可采用双酚化合物。如4,4'-二羟基联苯（防老剂DOD），用量1~2份，有良好的耐热作用。防尘、防震橡胶制品的内部生热老化作用，采用2份防老剂RD和1份防老剂DBHQ并用，效果明显。

表一。各种防老剂的抗氧化效能比较

防老剂名称	老化条件	
	老化箱老化， 70℃×7天后的 扯断强度，kg/ cm ²	臭氧老化，70℃ 3×00lbs，O ₃ ×48小时后的 扯断强度kg/ cm ²
未使用防老剂	120	60
β -萘酚	125	68
对苯二酚	160	125
对苯二酚-萘胺	170	155
M-苯二胺	175	65
PPf'-二胺二苯甲烷	135	65
P-氨基酚	160	120
乙醚-萘胺缩合物	140	120
三羟基丁醛-萘胺缩合物	180	145
苯基- β -萘胺	190	175
N·N'-二- β 萘基对苯二胺	240	200
二-p-甲苯胺	245	200
N·N'·二-萘基对苯二胺	245	320
二-萘基次乙基-二胺	140	90
二-o-甲萘基次乙基二胺	135	135
苯基- β -萘基亚硝基胺	170	185
硫代二苯胺	220	180

注：防老剂用量0.5份，未经老化的硫化胶扯断强度为230~2500kg/cm²

表二.常用的耐热老化防止剂

防老剂	化学名称	性能及用途
AP	4-氨基-2,6-二叔丁基苯酚	适用于天然胶,丁苯胶,丁腈胶及氯丁胶中,用于电线,电缆,轮胎,内胎,运输带胶鞋,工业用橡皮膏,修补胶料等,一般在天然胶用量为0.4~1.5份,合成胶中1.0~0.25份
D	N-苯基-2-萘胺	重要的通用型防老剂,适用于各种通用型橡胶。有污染性,对氧的防护性能良好,对热和屈挠老化防护性能比防老剂A更为优越。由于溶解度较小,故用量过多,较易产生喷霜现象。
DNP	N,N'-二-2-萘基-对苯二胺	本品为天然,氯丁,丁苯,丁基,顺丁,丁腈等通用型橡胶防老剂与防老剂DOD,MB,AW,RO并用时具有最大的防老效能。在胶类防老剂中是污染性最小品种之一,但遇光或氧化剂变红。其用量0.5~2份
AW	3-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉	用于轮胎,电缆,胶鞋,工业制品等。一般用量1~2份,也可用3~4份,最多6份。
SP	苯乙稀化苯酚	本品为低污染性防老剂。主要用于胶鞋,胶布,胶乳海绵,白色,艳色及透明制品,用量0.5~2份。
BHA	丁基化羟基苯甲醚	本品用于浅色制品,工业橡皮膏和外科用胶布及橡皮膏,也可用于丁基胶的胶粘剂,丁苯胶乳及与食品接触的橡胶制品。
RD	2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物	本品适用于天然,丁苯,丁腈,氯丁等橡胶及其胶乳中,用量0.5~2份,宜用于受热设备及热带地区使用的橡胶制品,各种轮胎自行车外胎等。
2246	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-特丁基苯酚)	低污染性防老剂,适用于通用合成橡胶,还是多种塑料的抗氧化剂。
H	N,N'-二-2-萘基对苯二胺	本品为天然,丁苯,顺丁,异戊等橡胶及胶乳通用型防老剂。用于制造轮胎及各种工业橡胶制品,还可做ABS,聚甲醛和聚酰胺类工程塑料的耐热防老剂,还可解决室外使用的聚乙烯制品耐候问题。

三 抗臭氧老化作用

防老剂的选择:

研究橡胶制品的抗臭氧老化作用,是当前最重要的课题之一。目前还没发现不受臭氧作用的橡胶。臭氧化结果使橡胶出现龟裂。物理机械性能遭列破坏,甚至失去使用价值。天然胶、丁苯胶的臭氧老化防护剂的效果见表三。其中优秀的抗臭氧化剂是防老剂AW、4010NA。AW不使橡胶硬化。4010NA对生胶稍有硬化倾向。因此,制品在动态使用时,希望有小的永久变形,采用这种防老剂颇为有效。腊类物质如微晶腊,促使橡胶制品表面松弛且有覆盖表面屏蔽臭氧的作用。这三者并用(即AW+4010NA+腊类物质)可以发挥出相乘的防护效果,其用量为AW和4010NA各0.5~1.0份。腊1~2份若要求耐臭氧强时,使用4010NA或腊类物质增至3份以上,效果显著提高,但喷出现象增大。其次,亦可采用AW或RD等2份和防老剂H 1份的并用体系,能有效的阻止臭氧龟裂。与防老剂4010的等量并用也具有相同的防护效果。防老剂RD对动态下的抗臭

氧龟裂无大效果。氯丁胶本身即具有较优越的抗臭氧化作用,若再使用抗臭氧化剂可使橡胶制品抗臭氧化性再进一步提高。污染性抗臭氧化剂如4010NA, 4010、DAPD、NBC等都具有极优越的抗臭氧化效果。非污染性的防老剂如DBHQ也有卓越的耐臭氧化作用,这是由于抑制氯丁胶热氧化分解的结果, DBHQ对氯丁胶也有防止变色作用,用于氯丁胶浅色制品颇为合适。4010, DAPD, DBHQ等用量为2~3份与腊类物质1~2份并用效果极佳。

对于丁腈胶耐臭氧化防止剂以4010NA为最有效。在生产实际中,制造丁腈胶抗臭氧化制品,也多采取与聚氯乙烯并用途径同时也采用DBHQ或酮一芳胺缩合物等,用量为1份。若同时也要求有一定的耐热老化作用时,可采用20~40份的聚合性可塑剂,它同时也可提高耐臭氧化作用,这是因为降低了体系中的双键,增多了橡胶结构中的网状结构的结果。

对于丁基胶,其本身就具备优越的抗臭氧化作用的物质。一般可采用烷基萘一甲醛缩合物10~20%能较强的提高其抗臭氧化作用。

常用的耐臭氧老化防老剂见表三。

表三. 常用的耐臭氧老化防老剂

防老剂	名称,结构式	性能及用途
4010NA	N'-甲基-N-异丙基-对苯二胺	适用于天然橡胶及各种合成橡胶。主要用于,制造承受动态和静态应力,较高的制品。轮胎,胶管,胶带,电缆,弹簧配件,胶辊、深色工业制品,也适用于再生胶用量较高的制品,一般用量1~4份
4010	N'-甲基-N-环己烷基-对苯二胺	应用效果与4010NA相近,用于制造飞机、汽车、自行车、马车零件、电缆及其它工业橡胶制品为宜,亦可用于燃料油中。
DIOPD	N,N'-二-(1-甲基-2-庚基)对苯二胺	用于制造轮胎、胶管、胶鞋及颜色要求不太苛刻的橡胶制品。特别适用于氯丁橡胶、丁腈橡胶。

接上表

NBC	二丁基二硫代氨基甲酸酯	氯丁、氯磺化聚乙烯、聚乙烯、丁苯、丁腈胶用抗臭氧剂,也可做聚酯型氨基甲酸酯的防老剂,也可做高分子材料的光稳定剂和抗臭氧剂。
-----	-------------	---

四、抗机械疲劳老化作用防老剂的选择:

橡胶制品在长期机械疲劳作用下,如反复的屈挠、伸张或压缩等,表面上发生裂纹和永久变形,在橡胶内部由于分子间摩擦,使硬度发生变化。这种机械疲劳的劣化与氧化作用有极密切关系。实验表明,丁苯胶在真空体系中的屈挠龟裂作用较在空气中优越达5倍。因此,可结论出疲劳劣化,氧化起到基本作用。此外,也有人试验指出,橡胶在疲劳变形时,在其表面上发生静电,有可能产生臭氧化作用。所以,作为疲劳龟裂防止剂,采用抗氧化剂或抗臭氧化剂会获得良好效果。

有效的屈挠龟裂防止剂有AW, RD, H, ETDHQ, 4010NA, 4010, BA等。除AW、RD和BA外,其它均有喷霜的缺点,故用量限在1份左右。为避免这个缺点,多采取以上两类防老剂为主体,并与H, 4010或4010NA等并用,效果更好。例如,酮一芳胺缩合物(AW或RD)2份+H1份或BA1份+H0.5或防老剂D1份+H0.5份。非污染性屈挠龟裂防止剂,可采用DBHQ1份+SP0.5份能获得较好效果。橡胶在多次伸长和压缩的状态下,易发生疲劳、产生永久变形为减退这种倾向,可采取提高橡胶弹性模数的途径。此时所采用的防老剂以DHQ或4010最为理想。其用量为2~3份。特别是采用噻唑类促进剂的硫化体系效果更佳。

五、抗光老化作用防老剂:

天然橡胶及其些合成橡胶在光照射下,很快发生氧化作用和日光龟裂,分子结构发生明显变化,表现出硫化胶变色,表面层发粘或变硬。在硫化胶表面上出现规则的网状裂纹。

在生产实际中,必须采取强抗氧剂或紫外线吸收剂或聚和稳定剂。并常与脂类物质并用。有效的抗光老化的防老剂有DPPP, NBC, DBHQ等。其用量为1~2份。紫外线吸收剂有UV-9 UV-P等。其用量为0.1~0.5份。光老化与臭氧老化有密切关系,所以采用抗臭氧化剂,也有利于抗光老化。

常用的抗光老化作用防老剂见表四。

表四. 常用的抗光老化作用防老剂

防老剂	名称,结构式	性能及用途
DPPD	N,N'-二苯基对苯二胺	用于天然、丁苯、顺丁、异戊等橡胶、胶乳,能较好地防止日光龟裂。
HIO	苯酚及其衍生物混合物	本品是一种防晒裂廉价防老剂,有突出的日光龟裂保护作用,能大大延长白色或浅色橡胶曝晒后,保持良好光洁度的时间。

六、抗铜害老化作用防老剂:

橡胶制品与铜、铁、锰等金属接触时,如电线、电缆等,在光、热等因素作用下会明显地促进橡胶老化。一般叫做铜害作用。防止铜害作用,首先要提高耐热老化作用,

采用防老剂AP、DNPD、DMBPPD 等都有卓越的效果。但具有抗臭氧效果的防老剂对抗铜害无大效果。酮—芳胺缩合物（防老剂AW或RD等）对抗铜害亦有效果，且兼具抗疲劳及耐候性。防老剂AP用量在2份以

上时效果较好，其它均在2份左右，超过此量效果不再提高。非污染性防老剂BHT具有优越的抗铜害作用。常用的几种优秀的抗铜害作用防老剂见表五：

表五. 常用的抗铜害作用防老剂

防老剂	名称, 结构式	性能及用途
DNPD	$N,N'-(\alpha-\beta\text{-萘基})\text{-对苯二胺}$	本品具有优异的耐热老化和天候老化性能及抗变价金属作用,与防老剂DOD、MB、AW、FD合用,具有最大的防老效能。
DMBPPD (4020)	$N-(1,3\text{-二甲基丁基})\text{-}N'\text{-萘基}\text{-对苯二胺}$	本品可防护热氧和光—臭氧老化以及抗多次变形破坏,对铜、猛有害金属有良好的防护作用,用于轮胎、胶帘及一般工业制品。

上面所讲的是按简单的老化因素,讨论其有效的防老剂。但实际上橡胶制品的老化作用决不是一个单一的因素所引起的,而是依使

用条件、加工条件等多种因素综合作用的结果。所以在选用防老剂时应综合考虑。

世界合成胶需求量预测

根据国际合成胶工业研究院测算:世界合成胶消费量1985年比1984年增加3%,而至1990年将增加15%。合成胶和天然胶(不算再生胶)的总消费量1985年为12.8百万吨,

1990年将增至14.7百万吨。最大增加量将在亚洲和拉丁美洲,至1990年亚洲各国的需求最大年增长率为19%。80年代末,西欧的橡胶消费量将增加10%,而北美仅增加5%(表1和表2)。

表1. 资本主义国家合成胶天然胶和胶乳(不算再生胶)消费量预测

聚合物类型/年消费量 千吨	1984	1985	1986	1990
丁 苯 橡 胶	2467	2404	2441	2652
丁 苯 胶 乳	301	317	325	351
丁 二 烯 橡 胶	999	993	1008	1102
乙 丙 橡 胶	408	430	444	513
氯 丁 橡 胶	250	254	256	270
丁 腈 胶 和 胶 乳	193	196	199	219
其 它 合 成 胶	813	767	770	870
合成橡胶和胶乳合计	5401	5351	5443	5997
天 然 橡 胶	3310	3514	3610	3972
全部橡胶和胶乳	8717	8865	9053	9949
合成胶和胶乳百分比%	62.0	60.4	60.1	60.1
羧 基 丁 苯 胶 乳	743	799	804	887

• 包括丁基胶和异戊二烯胶

Europ. Chem. News 46, 1214, 8(1988)和 Petrochem. News 24, 7, 3(1988)

(下转47页)

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. 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](#)
- [2. 忠实的伙伴 韩泰OPTIMO K415](#)
- [3. 橡胶老化及防老化体系配合的优化设计\(三\)](#)
- [4. 几种合成橡胶的共混、硫化特性与性能的研究](#)
- [5. 橡胶膨胀节开裂原因分析](#)
- [6. 对机车车辆用橡胶软管老化的调查和性能评价](#)
- [7. 橡胶老化及防老化体系配合的优化设计\(四\)](#)
- [8. 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](#)
- [9. 橡胶老化及防老化体系配合的优化设计\(一\)](#)
- [10. 橡胶老化及其防护技术的研究概况](#)