

橡胶的老化与寿命估算

李 昂

橡胶或橡胶制品在使用或贮存过程中,表面逐渐发生变化。例如变色、喷霜、发粘、变硬发脆、裂纹等。同时橡胶的物理机械性能降低,强力、伸长率等大幅度下降,透气率增大,介电性能减弱,以致失去使用价值。这种现象称为橡胶老化。

第一章 橡胶的老化机理

橡胶的老化,在高温下比低温下快,不饱和橡胶比饱和橡胶快。

橡胶老化的实质是橡胶分子链的主链、侧链、交联键发生了断裂,同时产生了新的交联。橡胶分子链、交联键断裂反应占优势,老化表现为表面发粘,原因是分子链断裂成小分子,如天然橡胶、丁基橡胶。橡胶分子链若以新的交联反应占优势,老化则呈现出表面变硬、发脆产生裂纹等,因为分子链产生很多新的交联,如丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、顺丁橡胶等。

一般橡胶分子链在老化过程中,按照三种基本机理之一完成所有的化学反应。

异裂,当单键(两个电子)断裂时,在断片之一上留下两个电子,另一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)或获取一对电子(受体)。供体叫亲质子体或称反应亲质子体;受体叫亲电子体或称反应亲电子体。

均裂(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中体现得较多。

环化反应是第三个基本机理。

在老化过程中,有如下几种化学反应:

- (1)取代反应;
- (2)加成反应;
- (3) β -消除反应;

(4)分子重排反应;

(5)氧化还原反应;

(6)水解反应;

(7)综合反应。

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。自由能 G 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 ΔG 值,故老化过程中的化学反应是容易发生的。

橡胶体系的熵 S 等于体系的热量 Q 除以温度 T 的商。即:

$$S = Q/T$$

橡胶体系的焓 H 与内能 u 的关系为:

$$H = u + pv$$

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。

第一节 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,实际上是一种氧化反应。

饱和烃,如 PE、PP、EPDM; 不饱和烃二烯类,如 NR、BR、NBR、SBR; 低分子类似物如角鲨烯。这些物质的氧化在形式上有很多相似之处,其主要共同点是:

氧化是一种自由基连锁反应,其含意是它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,这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:



表 1 聚异戊二烯单元上 C-H 键的高解能

位置	高解能, kCal/mol
a	77.1
b	80.2
c	84.0

注: a, b, c 的位置如下:

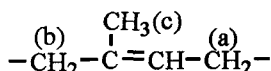


表 2 含 11%—12% 氧的 NR 硫化胶中含氧基团的浓度

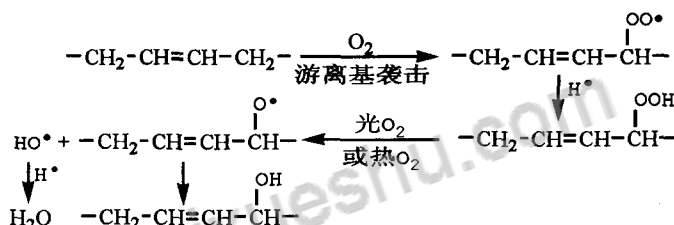
含氧基团	浓度(相对于吸氧量), %
-OOH	1
-OH	31
-COOH	4
-COOR'	18
	4
	4

2 顺丁橡胶(BR)的老化机理

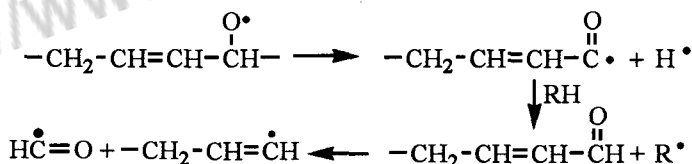
BR 的老化和 NR 一样,也是自动催化氧化。但是结构不同,BR 老化其表面不是变软发粘,而是变硬发脆。BR 在热氧化过程中,分子链的断裂分解和交联反应同时存在,并且交联反应占优势。

2.1 断裂分解

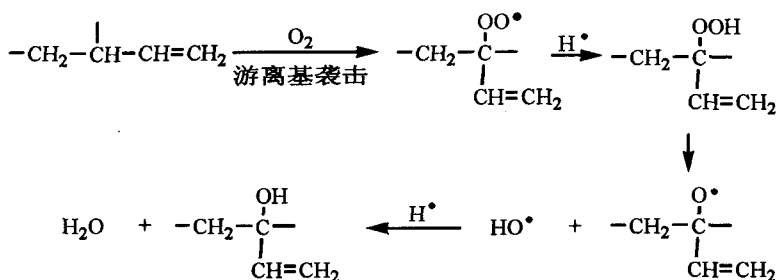
聚丁二烯橡胶的热氧老化与光氧老化的氧化断裂都会生成 α, β 不饱和的羰基,顺式 1,4-结构和反式 1,4-结构的氧化断裂都是相同的。



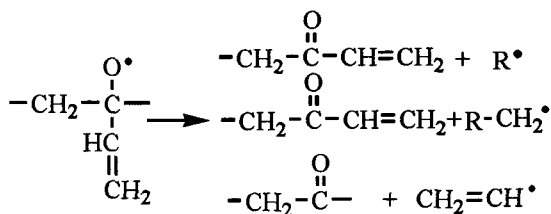
中间生成的烷氧基可以按下列方式分解:



聚丁二烯的 1,2-结构在老化过程中和前者有不同的断裂机理。



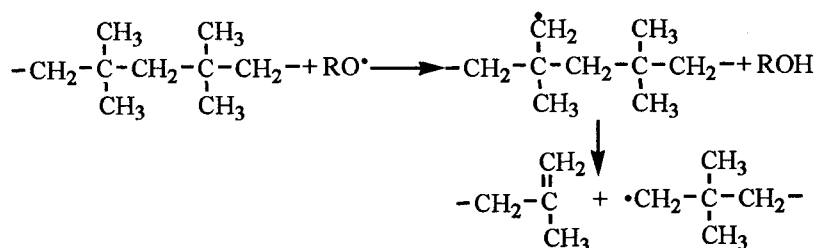
烷氧基也可按下列方式断裂:



2.2 交联反应

聚丁二烯的游离基活性大于聚异戊二烯游离基的活性。活性大的游离基容易引起对双键游离基链的加成反应。故在聚丁二烯氧化的过程中有交联反应,并且橡胶表面更为明显,产生变硬发脆。这种交联反应或称为结构化现象。交联反应按下式进行:

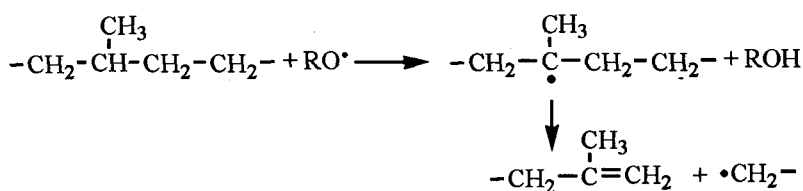
或者:



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 乙丙橡胶的老化机理

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



但是,随着老化时间的延长,老化程度的加深,表面出现的粘稠液,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,并占主导地位,致使橡胶变硬发脆,使橡胶失去使用性能。

EPDM 生胶在 120℃ 隔绝空气老化 120d 后不溶于+氢苯,表明已形成凝胶。在 100-120℃ 空气中老化后,氧化硬壳层厚度如表 3。

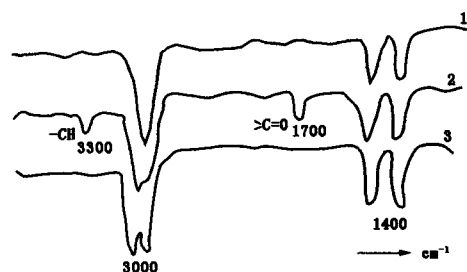
表 3 EPDM 生胶老化后硬壳厚度及颜色

温度,℃	时间,d	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

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。

从 EPDM 生胶的红外光谱(图 1)看出,未老化的生胶与隔绝空气的老化生胶的谱图基本相

同,而在 120℃ 空气中老化 20d 后谱图上出现了羟基($-\text{OH}$)和羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰,表面生胶发生了氧化反应。



1-隔绝空气 120℃ 老化 15d;
2-在空气中 120℃ 老化 20d;
3-未老化

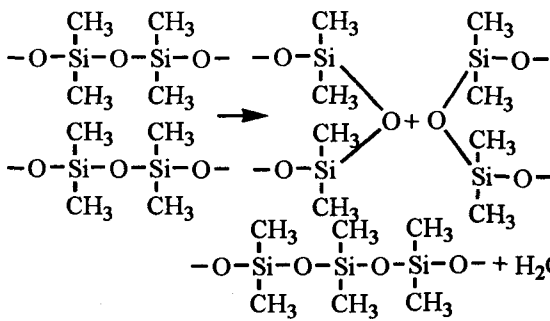
图 1 EPDM 生胶老化的红外光谱

5 硅橡胶的老化机理

硅橡胶的老化有三种化学反应,分别介绍如下:

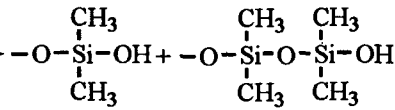
5.1 硅氧键间的交换反应

在干燥空气中或在氮气中,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:

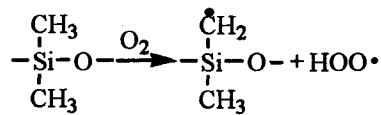
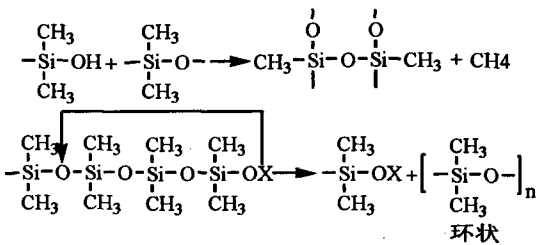
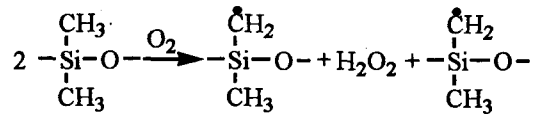


5.2 水解反应

由填料白炭黑带入胶料中的水分比空气中的要多。水解的速度与水的浓度成正比，硅橡胶水解后像柔软的干酪一样而不能使用。水解反应按下式进行：

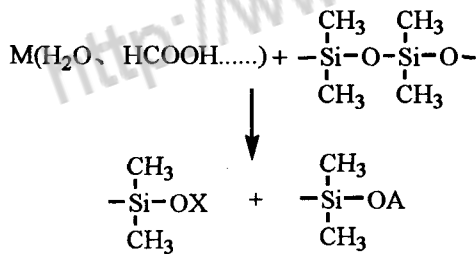
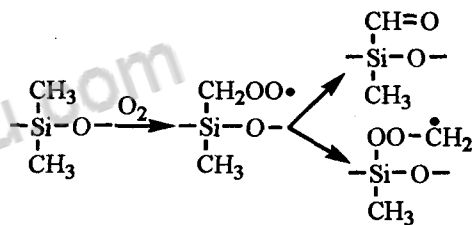


在原始聚合物中也可能有少量杂质，它与硅氧烷链发生反应生成末端硅醇基，进一步发生如下反应：



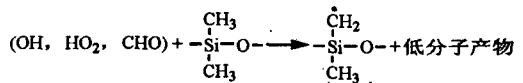
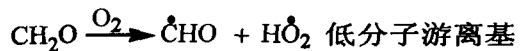
式中 x=H, K, Na

次级低分子产物，如 H₂O、HCOOH 等；杂质，如 HiO 等。它们与硅氧烷链反应也产生末端硅醇基等：

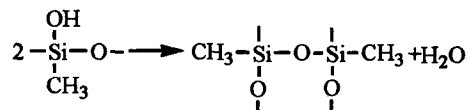


式中 A=H, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ -OH 等。

硅橡胶一般是比较耐老化的聚合物，但是原始聚合物中有若有少量杂质以及在加工过程中填料带入的水分、次级低分子产物，使它发生水解反应产生末端硅醇基等而老化。

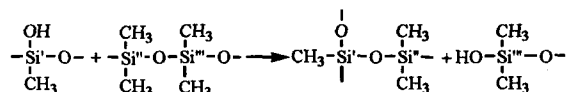


交联反应：

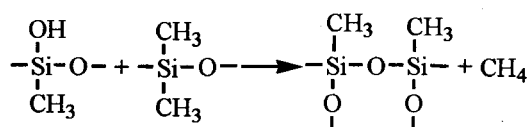


5.3 氧化交联反应

硅橡胶若长时间暴露在 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了交联的缘故。



氧化游离基反应：



在 O_2 自由进入后,于 250°C 下,硅橡胶的老化,取决于有机侧基的氧化和链的断裂,在老化过程中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,很大程度上表现是交联反应。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的,并是以比氧化速度快得多的速度进行的。

6 聚氨酯橡胶(PU)的老化机理

PU 的结构是复杂的,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)氨基甲酸酯链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,形成分解断链,生成二取代尿素缩脲。

若将 PU 浸泡在 100°C 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 变成像蜡状物质失去使用性能。

PU 耐水性差,是由于水解反应使交联点上酰胺链的断裂造成的。

7 氟橡胶的老化机理

氟橡胶的热分解是链式游离基过程,其特性由聚合物的氟化程度所决定。引发的途径是由于弱链(分子链中的端基或其他基团及未作用的催化剂分子)的断开,或是由于聚合物分子链上的 C-C 链断裂。在较低温度下老化时,弱链断开起重要作用;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两个数量级的差别,而与链烯烃的加成反应速度则有四个数量级的差别(丁烯除外)。三氟甲基游离基从链烷烃脱氢反应的

活化能比甲基游离基低(8.4 kJ/mol),这与三氟甲基游离基的高电负性有关。

因此,在氟聚合物分解时,在含氟游离基的作用下,以明显的速度进行脱氢原子或脱氟原子的链转移反应。

7.1 氟橡胶 23-11(23-21)的老化机理

在低于 300°C 下氟橡胶 23-11 的老化分解,除卤化氢外,还有 $1\% - 3\%$ 的气体产物和 $8\% - 10\%$ 液体产物(低分子氟氯烃)。在聚合物分解产物及在聚合物残留物中有共轭双键存在。

在高于 300°C 时的老化分解:初始阶段,链的断裂占优势;当分解到 $20\% - 25\%$ 之后。橡胶的溶解度下降,直到生成凝结的不溶性残留物,这是在所生成的双键物质作用下氟化氢的影响下发生了交联反应所致。

7.2 氟橡胶-26(VitonA)的老化机理

在高于 340°C 时,随着裂解程度的加大,在聚合物产物和残留物中,发现共轭双键物质的增加,而其他双键数量减少。

在 360°C 时,橡胶的分子量从 20 万减少到 1.6 万,而样品的质量仅损去 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,主要是由 8-9 个碳原子的 10-12 种氟碳化合物组成;还有 20% 轻组分产物,其中有氟化氢、一氧化碳、三氟甲烷、偏二氟乙烯和 7-8 种氟烃化合物(既有饱和化合物,也有带双键的化合物)等。

与氟橡胶 23-11 的分解相比,析出的氟化氢总量很少,这是因为聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物分解时,其脱氟化氢的速度较低,而解聚和分子内链转移的速度较大。

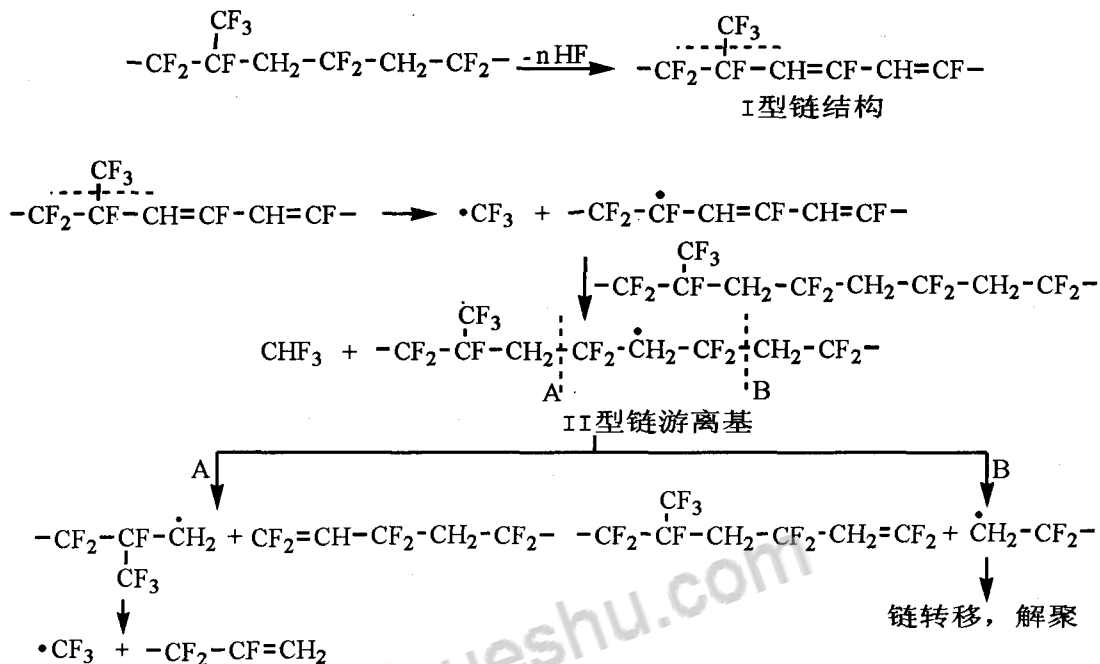
实验证明:按照分子机理析出氟化氢,而解聚和链转移则按照游离基机理进行,在这种状况下,对偏氟乙烯的规整性的任何破坏都会使脱氟化氢的链式分子过程终止,并生成 I 型结构。后者由于烯丙基的活化,可能分解产生三氟甲基,所生成的 CF_3 可以从邻近聚合物分子夺取氢原子,生成 CHF_3 和 II 型聚合物游离基,从而引发了分解游离基过程。II 型游离基在 β 位置裂解可能会导致解聚、分子间和分子内的链转移等反应。由于这些反应而生成了各种分解产物,如聚合物分子链断裂生成的大链段、 HF 、 CHF_3 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 和其

他低分子氟烃。

由于共聚物中的全氟丙烯链节导致了脱氟化氢过程的终止,但是系统中产生的反应能力很强的三氟甲游离基,又促进了引发生聚物分解的游

离基过程。

I 型链结构及 II 型链游离基产生的反应式如下:



8 氟硅橡胶的老化机理

氟硅橡胶从结构上看与乙烯基硅橡胶类似,都是硅氟链为主体架构,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以下三种可能:

一是解聚的低分子量的环状物;二是聚合物主链中硅氧键的水解;三是烃类交联链的氧化裂解。

在没有空气和湿气时加热硅橡胶,主要是导致聚合物链节的裂解,形成低分子环状物,这一过程当有碱性催化剂残余时会加速进行,这些环状物主要是硅氧烷的二聚体及四聚体,在高温时会挥发,这可由加热时累计失重测定。

在 200℃空气中加热氟硅橡胶时,所得到的重量损失列于表 4 中,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,其失重顺序是 DCP>BP>VX>DCBP;反之,其耐老化性的顺序是 DCBP>VX>BP>DCP。

测定硫化胶交联网的裂解速度的最好方法是测量连续应力松弛的速度。在 200℃湿空气中对

硫化胶进行了测定,其耐老化顺序同失重测定结果是一致的。相比之下,DCP 硫化胶不耐老化,以致不能测出松弛速度常数。表 5 为测得硫化胶的松弛速度常数。

表 4 氟硅橡胶在 200℃空气中加热时的失重

硫化用的交联剂	失重率, %				
	100h	200h	400h	600h	1000h
2.5%DCP	6.6	8.6	120	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	6.8	4.1	4.8	5.4	6.8

表 5 氟硅橡胶的连续应力松弛速度常数(K)

过氧化物重量, %	K(1/分, 在 200℃温室中的 K)			
	DCBP	VX	BP	DCP
1.0	—	—	1.2×10 ⁻³	测不出来
1.5	—	—	1.3×10 ⁻³	
2.0	4.15×10 ⁻³	—	1.35×10 ⁻³	
2.5	3.7×10 ⁻⁴	8.25×10 ⁻⁴	—	

表中数据说明,DCBP 硫化胶较耐老化,并且就 200℃时交联网的裂解来说,其耐老化的顺序为 DCBP>BP>VX>DCBP。

用 DCBP 或 VX 最适宜量硫化的氟硅橡胶与

甲基乙烯基硅橡胶相比,在 200℃ 交联网的裂解相等或稍好一点(见表 6)。

表 6 200℃ 湿空中氟硅橡胶与硅橡胶的应力松弛常数

交联剂, %	K(1/分), 连续应力松弛常数	
	氟硅橡胶,	甲基乙烯基硅橡胶
1.5 DCBP	—	9.1×10^{-4}
2.0 DCBP	4.15×10^{-4}	—
2.0 VX	—	7.6×10^{-4}
2.5 VX	8.25×10^{-4}	—

如果将甲基乙烯基硅橡胶的老化环境,从湿气中变为干燥空气中时,其裂解网的裂解速度(老化速度)有所降低,造成这种差别的原因是由于聚合物主链的水解作用。从空气和氮气中所测得的连续松弛速度变化很小,说明氧化老化的作用很小,如 1.5%BP 硫化胶在 200℃ 空气中的松弛速度常数为 1.3×10^{-3} ,而在氮气中减少为 1.07×10^{-3} 。

不同过氧化物交联的氟硅橡胶,老化机理也不同。实验表明,在空气中 250℃ 下进行老化的氟硅橡胶:用 DCBP 和 VX 硫化的橡胶变硬发脆,在老化过程中有交联反应也有裂解反应,总的效果是交联反应占主导地位;而用 DCP 和 BP 硫化的橡胶变软发粘,在老化过程中裂解反应占主导

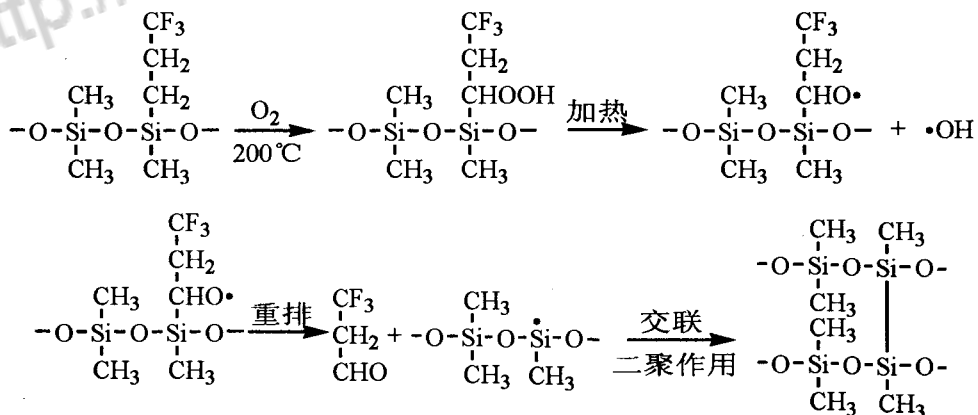
地位。

氟硅橡胶在乙酸乙酯中的溶胀实验表明,随着溶胀率的增加,总是伴随硫化胶中可溶物的增加(见表 7)。

表 7 用 1.5%DCP 交联的氟硅橡胶在乙酸乙酯中的溶胀率和可溶物的对应数据

加热时间, h (在空气中 200℃ 下)	可溶物, %	溶胀率, %
0	3.0	3.28
54	10.0	4.87
150	11.1	5.32
191	11.7	5.34
288	12.3	5.41
390	13.2	5.48
460	13.5	5.50
504	13.7	5.57
719	14.6	5.46
960	15.2	5.60

热老化与平衡溶胀的关系表明:交联网链节浓度的一切变化源于交联和裂解,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交联反应的发生,反应式如下:



由于加热时形成三氟丙烯,这个反应是导致失重的主要因素。并且氟硅橡胶在空气中的加热失重比在真空中大。但是,2%DCP 硫化的橡胶在空气中加热 53h,其相对溶胀率为 1.43,而在真空中为 2.05 以上,这一反常数据是由于高速氧化交联抵消了部分交联网的裂解。

9 氟醚橡胶的老化机理

氟醚橡胶的老化分解是分两个阶段进行的。

即:较缓慢分解的初期阶段及急速分解的第二阶段。在老化过程中,氟醚橡胶以断裂为主,新交联少,以致硫化胶而呈现逐渐老化的现象。氟醚橡胶的老化反应式如下:

第二章 橡胶结构与老化的关系

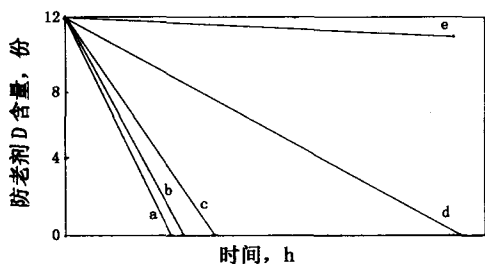
第一节 生胶结构与老化的关系

由于橡胶结构的不同,不仅橡胶的老化表现不一样,老化生成的产物、老化速度也有很大的差异。以下就橡胶分子结构与其老化的相关性进行简要介绍。

1 双键

橡胶分子键上存在双键时,由于双键的活泼性,容易发生加成反应或其他化学反应,同时由于双键的存在,与双键相邻的 α -亚甲基上的氢原子特别活泼,易被其他物质夺去,引起取代反应或形成大小分子游离基。因此含有大量双键的橡胶(即不饱和橡胶),如NR、BR、SBR、NBR等均易受氧的袭击而老化。

但是,双键所在的位置不同,它们的活性也有较大的差别。例如SBR中的侧键上的苯乙烯双键,称为外双键,比分布在主键上的双键(即1,4-结构;称为内双键)要稳定得多。不饱和度很小的丁基橡胶和三元乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶等,要比高不饱和度的橡胶稳定得多。图2为不同结构的橡胶在120℃氧化时防老剂D的消耗速度。NR、SBR、BR高不饱和度的橡胶,防老剂D的消耗速度最快,1,2-结构的BR消耗的慢,而IIR几乎没消耗。这就表明了双键结构对橡胶老化的影响。



a-NR; b-SBR; c-BR(1.4结构); d-BR(1.2结构); e-IIR

图2 不同结构的橡胶在120℃氧化时防老剂D的消耗速度

2 电子效应

橡胶在老化过程中,无论是受热、光、氧等引发,还是键增长阶段的传递反应($RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R'$),都牵涉到RH的脱氢反应。RH

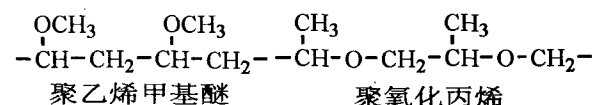
是电子给予体,脱氢的难易受电子效应的影响。因此也就影响到橡胶老化的难易和速度,在常见的极性橡胶和非极性橡胶中这种电子效应的影响是较为明显的。

CR的分子键在其双键处有一极性基团,即带负电氯原子($-CH_2-CCl=CH-$)。因为氯原子在双键的碳原子上,它吸引着双键活泼的 π 电子,降低了双键的活性与反应能力,同时也降低了 α -亚甲基上氢原子的活性,故CR在温度不太高的情况下,氧化作用进行得比较慢,比较耐老化,而NBR虽然在分子结构中也含有负电性基团($-CN$),但因它不是直接分布在双键的碳原子上,故它对双键的反应能力不会起到多大的作用。

NR分子结构中双键的碳原子上有一个甲基($-CH_3$),它是推电子的基团,由于甲基的存在和所处位置,就使NR分子中的双键和 α -亚甲基上氢原子更为活泼,使NR易与氧作用,不耐老化。

3 位阻效应

无论是RH的脱氢反应,还是活泼双键的加成反应,都要受到它们的分子结构中所处位置的影响,如聚乙烯基甲基醚和聚氧化丙烯是一对异构体,它们的叔氢原子有着相同的电子环境;但是聚氧化丙烯的氧化速度却比聚乙烯基甲基醚快3.5倍。



因为聚氧化丙烯的甲氧基在主链上,而聚乙烯基甲基醚的甲氧基在侧链上,后者位阻效应大,能缓解氧的袭击,氧化速度慢,而前者位阻效应小,易发生氧化反应。

聚苯乙烯有庞大的侧基——苯环,且又是刚性,故能屏障主链,阻碍氧的扩散,位阻效应明显,使氧攻击主链上的薄弱点有一定困难。这是聚苯乙烯较耐热老化的主要原因之一。而SBR由于侧基苯环较少,分布稀疏,位阻效应较小,故不耐热氧化。

CR的侧基氯原子也屏障着主链上的双键,加上氯原子的吸电子作用,使双键和 α -亚甲基上的氢都较稳定,这是CR在不饱和橡胶中比较耐老化的原因。

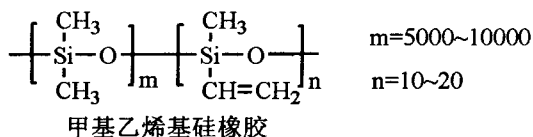
4 主链硅氧键(Si-O)结构

硅橡胶分子链为硅氧链节,硅氧键(Si-O)的键能较高(89.3kcal/mol),因此硅橡胶具的很高的热稳定性。例如适当配合的甲基乙烯基硅橡胶,经 250℃数千小时或 300℃数百小时热空气老化后,仍能保持橡胶状特性,硅橡胶用于火箭喷管内壁隔热涂层时,可以耐瞬时数千度的高温。

硅橡胶由于 Si-O 结构,具有优异的耐臭氧老化、氧老化、光老化和天候老化的性能,硅橡胶硫化胶于自由状态在室外曝晒数年后,性能无显著变化。硅橡胶与其他橡胶的耐臭氧性能比较如下:

橡胶类型	在常温和张力作用下 150ppm 臭氧中 立即破坏
丁苯橡胶	立即破坏
丁腈橡胶	1h
丙烯酸酯橡胶	1h
聚硫橡胶	8h
聚氨酯橡胶	8h
氯丁橡胶	24h
丁基橡胶	148h
氯磺化聚乙烯橡胶	296h
氟橡胶	296h
硅橡胶	3600h

硅橡胶的分子链结构:



5 键能高的碳氟(C-F)共价键

氟橡胶分子链中含有键能很高的碳氟(C-F)共价键,这种键能随碳原子氟化程度的提高而提高(见表 8);同时,分子中氟原子的存在,既增加碳碳键(C-C)的能量,也使氟化碳原子与别的元素结合的键能提高(见表 9)。这就使氟橡胶具有很高的耐热、耐氧、耐辐射和化学药品性。

表 8 碳氟(C-F)键能的变化

化合物	化学键	键能,kcal/mol
F ₃ C-F	C-F	116
XF ₂ C-F	C-F	112
X ₂ FC-F	C-F	108
X ₃ C-F	C-F	104

表 9 部分化学键的键能

化合物	化学键	键能,kcal/mol
-H ₂ C-CH ₂ -	C-C	80
-F ₂ C-CF ₂ -	C-C	86
X ₃ C-Cl	C-Cl	66.3
F ₃ C-Cl	C-Cl	80
H ₃ C-H	C-H	97
F ₃ C-H	C-H	103

注: X 为电负性比氟小的原子

氟原子的半径(0.64Å),接近碳-碳键(C-C)长(1.84Å)的一半;同时碳-氟键(C-F)的键长(1.54Å)较大,这就使它对碳-碳键产生了很好的屏蔽作用,从而保证碳-碳键具有很高的热稳定性和化学惰性。

氟橡胶的耐热老化性能可以和硅橡胶媲美,而优于其他橡胶(见表 10。)氟橡胶-26 可在 250℃下长期工作,在 300℃下短期工作,氟橡胶 23 经 200℃、1000h 老化后,仍有较高的强度,也能经受 250℃短期高温作用。

表 10 氟橡胶在各种温度下的使用寿命

温度,℃	使用寿命,h
200	长期
230	>2500
260	500
296	140
320	36

注:氟橡胶为 Viton A-HV

氟橡胶是属于耐中等剂量辐射的材料。高能射线的辐射作用会引起氟橡胶发生裂解和结构化。对 FKM-26 表现为硬度增加,伸长率下降,主要是结构化,交联占优势;对 FKM-23,裂解为主,表现为硬度、强力和伸长率均下降。26 型 FKM 允许辐射剂量为 5-10×10⁸ 伦琴,23 型 FKM 允许辐射剂量为 10⁶-10⁷ 拉德。

γ-射线与 β-射线剂量相当(如 γ-射线 10⁸ 拉德相当于 β-射线 1.1×10⁸ 伦琴)时,对氟橡胶的作用是相近的,但在辐射过程中,β-射线引起试样温度迅速上升(如辐射 100 s 温度即升至 82-99℃),而 γ-射线则无此效应(如射辐 32 h 以上,温度几乎无变化)。FKM 耐辐射性能数据列于表 11 中。

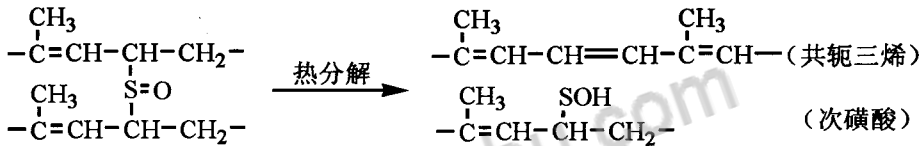
交联反应。这种橡胶受氧的攻击老化时开始比较缓慢,但接着就是加速老化,表现出自动催化氧化的特征。

辐射硫化的橡胶,在老化过程中也是游离基与橡胶分子中的游离基发生交联反应。辐射硫化橡胶的老化特征与过氧化物硫化橡胶的相同。

2 硫黄硫化的橡胶

硫黄硫化的橡胶,由于硫黄进入到橡胶的分子链,橡胶的氧化也改变了方式。橡胶交联键上的硫化物可以起到双重作用:即阻碍氧化作用与加速氧化作用。不同的硫化物,其作用情况与作用程度有差异。

硫化胶的耐老化性能不仅与交联键的类型与数量有关,也与非网络物质及硫化胶分子链的变异,

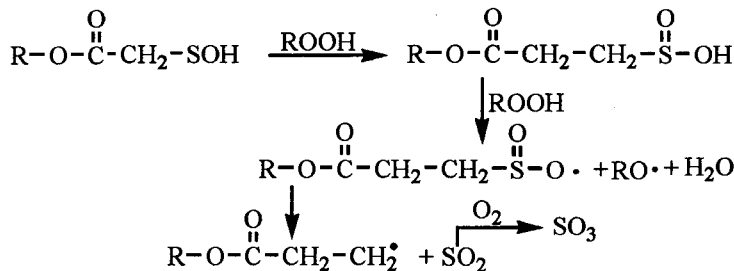


上述反应表明,单硫键在破坏氢过氧化物后也产生裂解,并且在氧的存在下,次磺酸的两个分子合并,可部分恢复被坏的交联键。



双硫键

双硫键在相同条件下也与氢过氧化物作用,生成硫代次磺酸盐,在过氧化物存在下将继续进行游离基的再分配,即产生交联键的交换:



多硫键

多硫键对于 NR 有一定的防老化作用,但在防老剂存在下,多硫键加快了吸氧速度,减弱了防老剂的效能。SBR 硫化胶及其制品,在贮存和使用过程有变硬现象,且硬度不断增加,影响使用性

如环状硫、促进剂-硫黄侧挂基团等因素有关。TMTD 无硫硫化胶含有较少的环状物,而 EV 分子网络中则含有环状物和侧挂基团残留物,能阻碍与缓解橡胶的氧化。

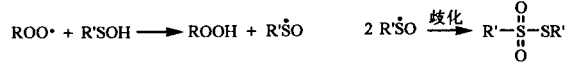
2.1 硫键对橡胶老化的影响

在用硫黄硫化橡胶的过程中或硫化及与氧作用时,均有可能生成许多硫化物,如二烷基硫化物、二硫化物、亚砷、硫代磺酸盐等,这些物质有一定的防止老化作用。

单硫键



试验证明:次磺酸是一个有效的终止剂。



次磺酸终止动力学键的能力可能是大多数硫化胶在氧化时产生诱导期的原因。在以后氧化过程中起到强烈的抑制作用,则与由次磺酸产生的路易斯酸有关。路易斯酸可能是 SO_2 或 SO_3 , SO_2 或 SO_3 在环境温度下是分解过氧化氢的有效催化剂,也是一种强防老剂。

次磺酸转变成路易斯酸的方式如下:

能,这与硫化胶的老化过程有关。变硬的重要因素就是多硫键被氧化后产生共轭双键,又促进橡胶的老化。故含多硫键越多的硫化胶,老化速度越快,硬度也越大。

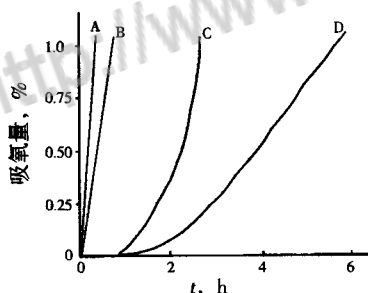
对于二烯类橡胶,随着条件的不同,硫键对硫

化胶热氧老化的影响有着双重性质,即阻滞和强化。多硫键的热稳定性差,易热解成游离基,促进橡胶的老化。单硫键、双硫键热稳定性较高,其氧化强化作用不大,较耐氧化。一般使用硫黄硫化体系在硫化胶主链上或多或少地产生一些共轭三烯,极易被氧化,这是个弱点,应尽量减少它的产生。

2.2 硫化胶分子链的变异和网外物质

硫化过程中由于各种因素的影响,导致橡胶分子链某些部分产生了变异,如生成了环硫化物、促进剂-硫黄侧挂基团、共轭三烯、顺反异构化、主链断裂等。这些变异对硫化胶的老化具有不同的影响。

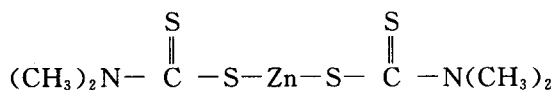
环硫化物可以降低老化速度(见图3)。由图4可见,在抽提网外物质后,TMTD硫化的橡胶显著丧失了耐氧化性能;而EV系统却几乎无变化。两种硫化胶的结构、交联键类型、交联键数量大致相同。但EV系统的总结合硫量要比TMTD系统多一倍;TMTD硫化的橡胶含有较大的环硫化物;而EV网中含环硫化物和促进剂-硫黄侧挂基团。较好的耐氧化性能与环硫化物有关。



A—没加入环硫化物;B—硫黄和2,6-二甲基-2,6-辛二烯在140℃反应5h所得环硫化物;C—2-甲基-2-乙基-5-异丙基硫代环烷;D—2,3-二甲基-6-异丙基硫代环己烷

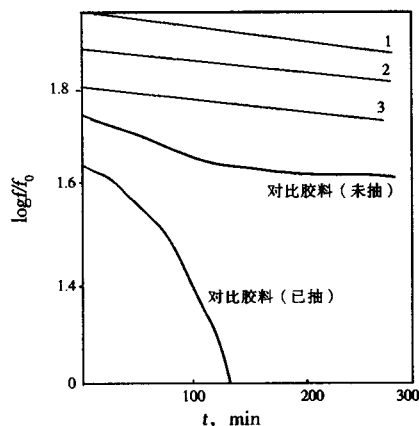
图3 环硫化物对三十碳六烯自动氧化的影响(75℃, 760mm, Hg柱气压)

网外物质对橡胶老化的影响。未抽提的TMTD无硫硫化胶耐老化性能较好,是由于秋兰姆类促进剂与氧化锌相作用生成四甲基二硫代氨基甲酸锌(ZDMC):



它强有力地阻碍氢过氧化物的氧化反应。在未抽提的硫化胶中有相当数量的ZDMC存在,故很耐老化(见图4)。若将TMTD无硫硫化胶经

热丙酮抽提8h后,胶中所含ZDMC被抽提出来,这种胶就不再是耐老化的胶了。不仅ZDMC是良好的氢过氧化物分解剂,其他许多二价金属的二烷基二硫代氨基甲酸盐,如镉、铅、铜、铋盐等也都有良好的抗氧化性能,甚至比锌盐的效果还要好许多。



1—抽提后加入二丁基二硫代氨基甲酸锌;2—抽提后加入二乙基二硫代氨基甲酸锌;3—二甲基二硫代氨基甲酸锌

图4 TMTD无硫硫化胶在100℃下的应力松弛曲线

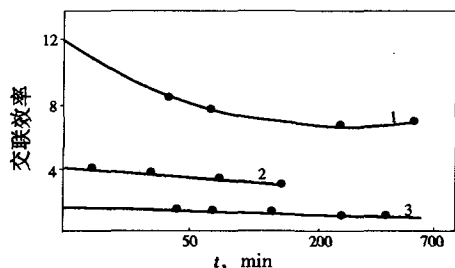
因此,在理论上引出借助于网外物质防护硫化的实用体系,如借助交联键外的硫化物除去过氧化氢,在这一反应中,过氧化氢与网外物质的反应较之与硫键反应更快,从而防护了硫化胶。

3 镉、镁硫化体系的硫化橡胶

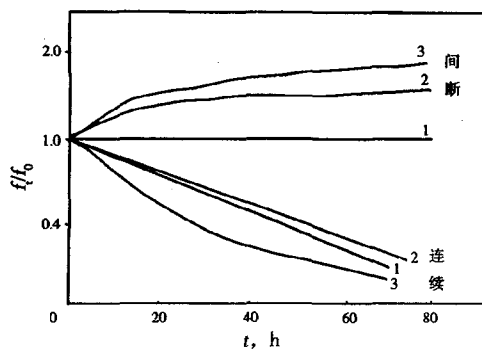
使用镉、镁硫化体系(以二硫代氨基甲酸镉和氧化镉、氧化镁作为促进剂及活性剂),在高温下硫化丁腈橡胶。交联结构表明:这种硫化体系的硫化效率很高(见图5),促进剂的侧挂基团最少,而作为硫化产物的网外物质也很少。与此相比较,TMTD硫化体系的硫化效率低,网外物质较多。图5中的MBT/D/S体系的交联效率为12-8,取决于硫化时间;TT/S体系的交联效率为3-4;镉、镁体系的交联效率为1。说明硫得到有效的利用。TT和Cd-Mg体系硫化胶中单硫键占绝大多数,而MBT体系中单硫键、双硫键及多硫键都占一定的数量。

由图6应力曲线可以看到,Cd-Mg体系硫化胶的热氧稳定性较好,它在间断松弛时的试验范围内几乎没有变化;而TT硫化胶尽管结构中也有绝大多数的单硫键,但在间断松弛中由于不断产生新的交联键,使得曲线逐渐升高。这种新

交联键的来源,是促进剂—硫黄侧挂基团与网外物质相与作用的结果。



1—MBT/D/S;2—TT/S;3—Cd/Mg
图 5 交联效率与硫化时间的关系



1—Cd/Mg;2—TT/S;3—MBT/D/S
图 6 NBR 硫化胶在 130°C 热空气中的应力松弛曲线

耐汽油性绝缘橡胶制品用胶料配方

配合(质量份):NIPOL N-21L 50;NIPOL DN002 50;氧化锌(3#)5;硬脂酸 1;轻质碳酸钙 70;硅酸镁 60;含水硅酸钠 10;HAF 炭黑 10;增塑剂 DOP 10;增塑剂 DBP 15;防 RD 1;硫黄 0.5;促 TT 2;促 CZ 1。

硫化条件:160°C×15min。

物理机械性能:硬度(JIS-A) 65;拉伸强度(MPa) 9.1;伸长率(%) 480;撕裂强度

(kN/m) 30。

压缩永久变形(%),100°C×70h 37。

耐油性(燃油 D,室温×70h):硬度变化(度) -20;拉伸强度变化(%) -4.9;伸长率变化(%) -23;体积变化(%) +23.3。

体积电阻:50V 3.3GΩ·cm;10V 4.2GΩ·cm。

燃油胶管内层胶料配方

配合(质量份):Perbunan NTVc 4370 100;热裂法炭黑 N907 60;快压出炉黑 N550 40;白炭黑 20;磷酸三甲酚酯 10;Vulkanox ZMB 2;Permanax 2;ZnO 5;硬脂酸 1;TMTD 1;Santocure MOR 1.5;二硫代吗啉 1.5;硫黄 0.5。

硫化条件:165°C×15min。

硫化胶性能:邵尔 A 硬度 82;拉伸强度(MPa) 13.8;伸长率(%) 230;100%定伸应力(MPa) 11.1;撕裂强度(kN/m) 66;压缩永久变形(%),100°C×24h 27。

耐酸性汽油防渗透层胶料配方

配合(质量份):高饱和丁腈橡胶 Therban C4367 100;快压出炉黑 N550 50;热裂法炭黑 N990 20;增塑剂 ulkanol OT 10;防 Santoflox 13 2;ZnO 5;硬脂酸 1;CBS 2;TMTD 1.25;TETD 1.25;S 0.4。

硫化条件:165°C×12min。

硫化胶性能:邵尔 A 硬度 61;拉伸强度(MPa) 17.4;伸长率(%) 540;100%定伸应力(MPa) 2.4;撕裂强度(kN/m) 66;压缩永久变形(%),120°C×22h 50。

第三章 橡胶老化的环境因素

橡胶老化与存放环境、使用状态有重要的关系。存放环境的条件如气、太阳光、辐射射线等,均能加快橡胶的老化速度;使用状态主要是机械力的作用,能大大加快橡胶的老化。本章主要介绍机械能、热能、光能和辐射能对橡胶老化的影响。

第一节 橡胶的力学化学过程

力化学是研究橡胶聚合物化学和固体物理学基础上产生的一门边缘学科。如机械降解、降解时化学流动、力学活化的氧化过程和热过程、机械的应力活化大分子的热裂解和热氧裂解、化学应力松弛、磨耗、机械破损等一系列过程,都具有共同的化学特征。因此它们也具有许多共同的规律性。

凡是机械应力引起或加速橡胶聚合物化学过程的转化都属于力化学过程。机械应力可以影响聚合物的降解和结构化两个过程的速度比,并使聚合物中生成的化学键在机械应力作用下重排。

机械降解的大分子游离基,可以进攻邻近的聚合物分子链或溶于聚合物基体中的低分子化合物而发生反应,但是在许多橡胶力化学转化中,分子链的机械断裂并不是起始因子,如降解流动的速度和降解深度与机械力作用有很大关系,但这一过程的起始因子并不是力学的,而是分子链在氧、臭氧、光和电离辐射影响下的化学降解。另外硫化胶在恒定的静态形变下会发生剩余形变增长和应力松弛。

在机械应力不大,并不能引起分子链机械降解的情况下,机械应力对橡胶及其制品的行为也常常起着决定性的作用。因为这些微小负荷引起的材料变形,由于二次化学结构化反应而被固定下来,从而导致制品的应力松弛和产生剩余形变(拉伸永久变形、压缩永久变形)。

伸长橡胶臭氧龟裂也属于力化学过程,虽然此处的机械应力仅对微观裂缝的形成和扩展产生影响。这一过程也是应力对橡胶的损坏。

1 力化学过程的一般规律

1.1 断裂与活化橡胶分子主链交联键

在机械应力作用下断裂与活化的仅仅是长分子和交联键,支链、侧基和连结侧链上的原子,并

未受到机械应力场的作用,故不受直接的活化作用。但是由于能量的重新分配,可以削弱主链与侧基及旁侧原子之间的化学键。溶于橡胶中的氧和防老剂之类低分子物质不会被活化。

1.2 力学活化的降解反应

橡胶的玻璃态、结晶态、高弹态和粘流态,均可发生力学活化的降解反应。对结晶或玻璃态的橡胶,其特点是橡胶破碎时(如在铣、刨、磨、抛的加工过程中)能在生成面上形成大分子游离基。处于粘流态的橡胶力学活化现象微弱,因为分子链在外力不大的作用下,就很容易相对位移,发生这种位移时不能造成橡胶链的力学断裂所必须的应力梯度。

1.3 增加永久变形产生应力松弛

在形变橡胶中形成了新的化学键,就能使新的形状固定下来,这就会引起永久变形的增加和产生应力松弛,还可能出现某些各向异性的性质。

橡胶中形形色色的化学效应与许多因素有关,主要因素如下:

- 橡胶聚合物的结构与组成;
- 橡胶聚合物的物理状态;
- 化学活性杂质的存在;
- 机械应力的梯度;
- 形变特性(静态恒定形变、恒定应力下的静态形变);
- 进行力化学的介质。

2 强机械应力的作用

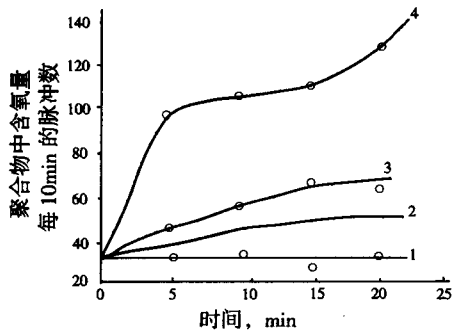
2.1 橡胶的力学降解

橡胶的机械塑炼有很大的技术意义,可以改变分子量分布,使平均分子量下降,降低流动温度。

图7为聚异戊二烯橡胶在塑炼过程中的氧化动力学曲线。在室温时橡胶中加有防老剂条件下,力学降解就能引发氧化反应的发生。力学降解速度有负的温度系数,随温度的上升而下降,但在130℃高温下,氧化的力学活化效应要比室温时高得多。力学活性与温度的依赖关系有反常现象,在机械塑炼过程中,随温度的升高防老剂的耗量明显增加。

橡胶塑炼在低于30-40℃时发生力学降解,机械力的贡献起决定作用;而在50℃到200~250℃范围内,愈来愈表现出热力学的活化作用,

热的贡献和力的贡献均显著, 高于 200~250℃ 时, 橡胶聚合物发生热氧化裂解, 此时机械力对氧化过程的影响几乎消失, 热活化起主要作用。不同活化效应的温度范围在一定程度上是设定的, 尚需在具体情况下加以确认。



1—与防老剂 D 一起共热, 25℃; 2—与防老剂 D 一起塑炼, 25℃; C—加热 130℃, 不加防老剂 D; D—不加防老剂 D, 130℃ 塑炼

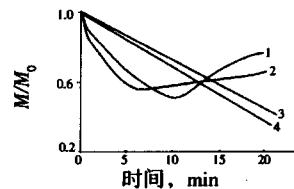
图 7 聚异戊二烯橡胶在塑炼和加热过程中的氧化动力学曲线

应力与分子链的价键力作用相反, 可引起各种化学反应和结构转化。当应力达到相当于化学键能的临界值时, 发生分子链机械断裂。较小的应力作用能够削弱化学键, 降低其热分解反应所需要的活化能。

机械应力可以显著加速氧化过程。在塑炼时氧化速度的增加, 既有机械降解的引发作用, 又有化学键的活化作用。这种活化作用是由于键角形变和反应能下降引起的。

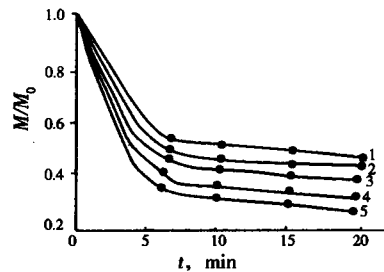
在不同条件下, 橡胶聚合物分子量的变化 (M/M_0) 可以探索橡胶塑炼时结构转化的实质。图 8 所示, 力学断裂所形成的大分子游离基显然带有剩余能量, 在没有氧的情况下, 就能打开力学活化的双键, 并同它结合形成支链, 增加 M/M_0 比值 (见图 8 曲线 1、2)。这种条件下防老剂不阻止形成支化结构, 因为它不和烃类游离基反应。

在空气中塑炼时, 大分子游离基 $R\cdot$ 与氧作用生成 $ROO\cdot$ 大分子过氧化物游离基, 它与防老剂或橡胶聚合物相互作用而稳定下来 (见图 8 中曲线 3 和 4)。在空气中 15~30℃ 时塑炼橡胶, 只有机械力作用使分子链降解, 高效防老剂也不起作用 (见图 9), 在高温下, 由于热力学活化, 氧化裂解以高速发展, 防老剂可以大大降低裂解的速度 (见图 10), 同时防老剂的作用效果的差别也可以显现出来。



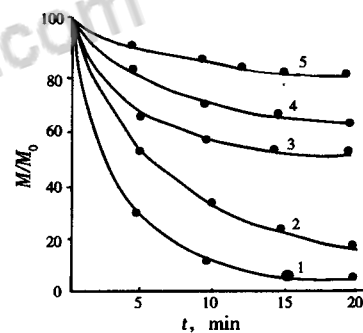
1—在氩气流中无阻化剂; 2—在氩气流中加防老剂 4010NA; 3—空气中加防老剂 4010NA; 4—空气中无阻化剂

图 8 聚异戊二烯橡胶在 15℃ 塑炼时分子量的变化



1—N,N'-苯基对苯二胺; 2—N-苯基-N'-异丙基对苯二胺; 3—N,N'-二(甲基庚基)对苯二胺; 4—防老剂 D; 5—无防老剂

图 9 30℃ 混炼时各种防老剂对橡胶分子量变化 M/M_0 值的影响



1—无防老剂; 2—防老剂 D; 3—N,N'-二(甲基庚基)对苯二胺; 4—N-苯基-N'-异丙基对苯二胺; 5—N,N'-苯基对苯二胺

图 10 130℃ 塑炼时各种防老剂对橡胶分子量的影响

发生降解时的极限分子量与聚合物链的柔性有关。对刚性链聚合物来说, 极限值很小。NR 极限值为 7 万, BR 为 4 万, 在力学活化现象中存在极限分子量 (见图 11)。例如分子量为 20~25 万的 BR 含炭黑胶料, 在开炼机上混炼时, 不产生炭黑凝胶; 但是若用分子量 40 万 BR, 就会产生相当数量的炭黑凝胶。若低于分子量的极限值, 分子链就不会被力学活化。

橡胶力学降解时, 其反应能力的提高, 不仅表现在与氧、防老剂的相互作用上, 同时也表现在橡胶与炭黑混炼时形成的炭黑凝胶这一现象上。凝胶在机械加工过程中的累积量, 在很大程度上与橡胶的性质有关。同时, 大多数橡胶只在施加机械应力时才能产生凝胶。凝胶是大分子游离基与

炭黑粒子表面相互作用的产物。

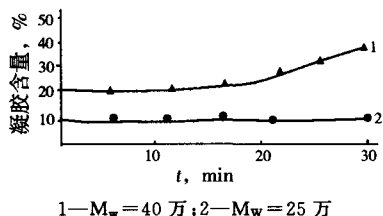


图 11 BR 炭黑胶料在开炼机塑炼时炭黑凝胶的累积量

2.2 硫化胶的力学降解

交联聚物流动的必要条件是破坏其三维空间结构。交联聚合物的流动为化学流动,这就是硫化橡胶力学降解的本质。不论交联键的类型和数量如何, NR 硫化胶总是可以通过力学降解变成可塑状,并且可以由它重新制成硫化胶。当然这种硫化胶的物理机械性能比原来的要差一些。在强机械作用下,不仅硫化胶的交联键发生断裂,而且分子链上的主价键也发生断裂;由于二次反应在硫化胶塑化时会形成支化和部分的交联结构,因此使物理机械性能下降。在上述情况下出现的完全是化学流动。

3 橡胶疲劳的化学过程

发生力学活化的化学过程,特别是氧化过程,是塑炼和疲劳过程的共同特征。但是,塑炼时由于分子链的力学降解,力学引发贡献较大;而疲劳时,在最苛刻的机械力的作用下,力学降解不大。在硫化胶的表层,力学活化的氧化过程发展得极快,因为表层上与氧的反应速度不受扩散滞留的限制。在厚度为 8-10mm 的橡胶制品疲劳过程中,由于氧的扩散滞留,优先发生力学活化的热过程,因而甚至在惰性介质中,疲劳也会导致显著加速橡胶的破坏。

通过改变硫化疲劳过程中防老剂的消耗速度,测定氧化的引发速度。测得引发速度表明:硫化胶氧化引发的活化能随形变振幅的增加而降:

形变振幅, %	0	25	50	75
活化能, kJ/mol	88.4	84.2	77.8	57
kc/mol	21.1	20.1	18.1	13.6

当然,力学活化值与硫化胶试样疲劳时的应力分布有关。试验证明:靠近夹具的应力集中处,稳定剂游离基的消耗速度最大(图 12),形变试样主要就是在这些地方损坏;在试样中部稳定剂消耗最少。

由于力学活化的结果,动态负荷将加速硫交联键的热分解。硫键的分解过程按下式进行:

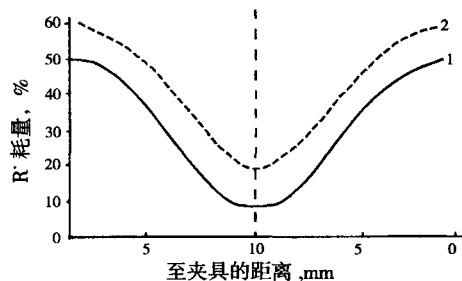
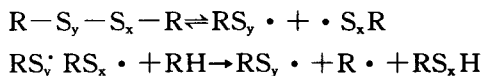
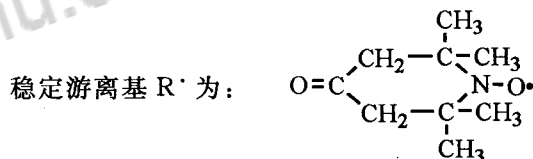
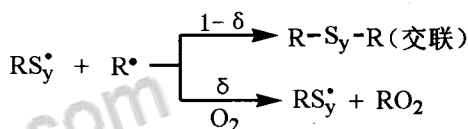


图 12 硫化及试样疲劳过程中稳定剂游离基 R· 耗量与夹具距离的关系

由于氧的存在,碳氢化合物大分子可能被氧化,因为游离基 $RS_y \cdot + R \cdot$ 在双基终止前可能与溶解于硫化胶中的氧分子相遇。



这样,多硫键断裂会引发分子链的氧化,并且由于力学活化而加速这一反应。

对于硫化胶,力学活化既会在分子的主链上发生,也会在交联横键上发生。在填充硫化胶中活性填料的粒子也会参与力化学过程。

硫化胶在惰性介质中或氧很少的情况下发生疲劳过程时,产生的是力学活化的热降解过程。表 13 数据表明:在 O_2 气介质中,硫化胶的工作寿命随温度的上升而急剧下降;而在 N_2 气介质中,则随温度的升高稍有增加。

从室温在 N_2 介质中的工作寿命下降来看,破坏性最大的是机械应力的作用。随温度的上升有两个趋势:一方面热-机械活化降解的作用增加;另一方面机械应力进行了重新分布。这两种趋势竞争的结果,在 N_2 介质中硫化胶的工作寿命不随温度而改变。

表 13 介质和温度对硫化胶工作寿命的影响

温度, °C	在 O ₂ 中, kc(千周数)		在 N ₂ 中		工作寿命的相对增长率 (N ₂ 与 O ₂ 中的对比)
	损坏前	损坏后	损坏前	损坏后	
20	90	1.4	180	—	2
40	45	—	190	0.98	4
60	20	1.5	200	0.98	10
80	7	1.7	195	1.00	28
100	2	1.91	210	0.97	105

在可比条件下,硫化胶在多次形变中的损坏比相应的静负荷破坏要快得多,这毫无疑问是由于力学活化破坏的结果。

从 60°C 起,力学活化大大加速氧化裂解的发展,使硫化胶在两种介质中的工作寿命产生极大的差别(达数十倍)。这与塑炼时的热—机械活化的氧化过程是一致的。

塑炼与疲劳时发生的力化学降解,导致形成大分子游离基,如果未偶电子在氧原子上,则氧化过程中的防老剂与其相互作用的活性同聚合物热氧化时的一样。不同的防老剂的效果,在塑炼或疲劳过程中排列次序都是一致的。

4 橡胶磨耗时的化学过程

橡胶磨耗与其三维结构的破坏有关,因此自然应该形成大分子游离基。但是关于导致橡胶表层损坏的力化学反应的机理还不清楚。NR、SBR 等在空气中的磨耗速度大大超过在 N₂ 介质中的磨耗速度。防老剂对 NR 胎面胶在空气中及 N₂ 介质中的耐磨性有很大的影响。

5 硫化橡胶在静负荷下的化学过程

5.1 化学流动

在静态外力作用不大的情况下,交联度很大的硬质橡胶、化学键很牢固的硫化胶,如空间网络由牢固 C—C 键组成的乙丙橡胶硫化胶,都会发生流动。在作用力不大时,三维网络的分解基本上不是力学降解造成的,而是由于热、氧、电离辐射或其他因素引起的。

化学流动可能是由于三维网络的力学降解引起的。强烈机械力的作用引起化学流动时,分子链或分子链片段具有相互位移的能力。因此在网络力学降解后,开始真正的聚合物物理流动,同时伴随着三维网络的破坏。只有当外力作用停止后,聚合物才能发生显著的交联。

在不大的静态形变作用下产生的化学流动与强烈机械力作用引起的化学流动有着本质的差别。这种流动,分子链或分子片段及结构不具备相互位移的能力,也就不可能出现真正的流动,因为网络分解带有局部的性质。在整个流动过程中剩余形变增加,虽然分子结构的个别区域降解,但是依然保留了三维网络的完整性。降解结果所生成的大分子游离基会松弛并再结合,在分子结构的非应力区段间形成新的化学键。发生的重排过程就好像把化学键从一个地方“倾注”到另外一个地方。剩余形变增长到 100%,应力松弛降到零,几乎都不会影响硫化胶中交联键的总数。平衡模量的变化也不明显。新形成的化学键对硫化胶在该形变条件下的形态起固定作用。新生成的化学键阻碍了分子链的位移,使试样不能恢复到起始的形状,产生的剩余变形完全是不可塑的。如果在力学引起的化学流动中化学键的形成阻碍这一过程的进行,那么在恒定形变作用下流动时新的空间结构的形成能够促进流动,并固定剩余形变。因此,这种过程应该叫做有限降解流动。

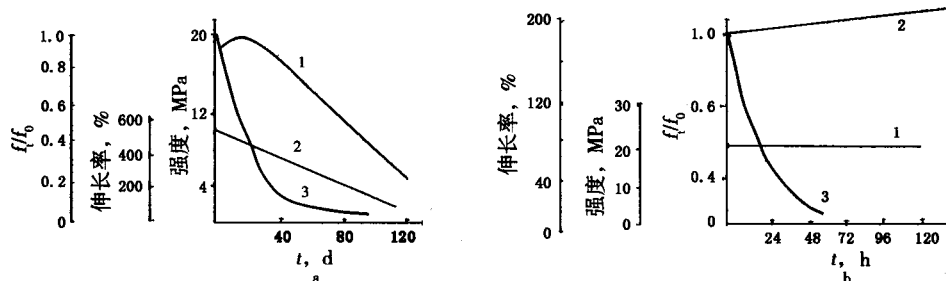
5.2 化学松弛

橡胶分子主链的化学键断裂和交联横键的断裂都会引起化学松弛。应力状态下的橡胶老化,在许多情况下均与普通力学性能指标的变化无关。静态形变试样中的应力,由于化学松弛的结果,几乎降到零,但无论是强度还是相对伸长均未来得及出现显著变化。无论是哪种硫化胶,当应力下降到临界值后,应用于真空系统都会发生泄漏。因此,探索化学松弛的基本规律性、如何控制其速度都是很重要的(图 13)。

应力状态下的硫化胶的降解反应,随聚合物的本性、交联特性及介质的差别,可以是均裂或异裂。分子链化学键和交联键的断裂,均会引起化学应力松弛。硫黄硫化胶最常见的为链式游离基氧化降解过程,在这种情况下,防老剂的作用可以

大大降低化学松弛的速度。当异裂起决定作用时或由于扩散滞留等使氧化不能进展时,防老剂就

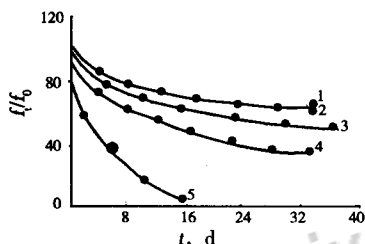
没有什么效果。



a-NR 硫化胶(压缩率 20%),b-乙烯基硅橡胶硫化胶;1-拉伸强度;2-伸长率;3-化学应力松弛

图 13 力学性能变化和应力松弛

填料对应力状态下硫化胶老化的影响。氧化是老化的决定因素,而填料同样可以加速这一过程和化学松弛。图 14 比较了各种防老剂和槽法炭黑对化学应力松弛速度的影响。

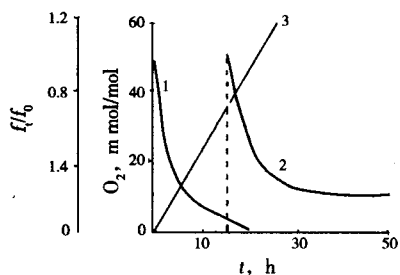


1-防老剂 D,1 份;2-防老剂 4010,10 份;3-醇醛 α -苯胺,1 份;4-无防老剂;5-醇醛 α -苯胺,1 份,槽法炭黑 40 份

图 14 防老剂和槽法炭黑对 NR、TMTD 硫化胶化学应力松弛速度的影响

硫键的影响,当应力松弛为零时,阻滞氧化过程以恒定速度进行。这说明静态应力对氧化过程没有起到显著的活化作用,硫化胶的应力状态和不受力时的氧化速度是相同的。但是重复的松弛周期却与第一个周期的速度不同。

多硫键硫化胶,松弛速度几乎降低一半,从每小时 33.5%降至 17%(见图 15)。显然,这是由于在第一松弛周期中交联键含硫量下降引起的。



1-松弛的第一周期;2-松弛的第二个周期;3-硫化胶中的 O_2 结合量

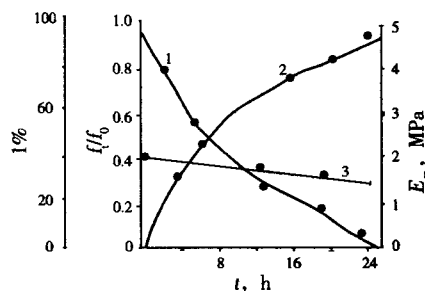
图 15 多硫键交联网络的 NR 硫化胶在 130°C 氧化过程中的化学松弛动力学

在单硫键硫化胶中可以看到另外一种现象,其重复周期中的松弛速度是增加的。下面列出了重复形变周期中化学应力弛变化的一些数据:

化学应力松弛周期	I	II	III
化学应力松弛速度, h	0.83	1.40	1.05

后面周期中化学应力松弛速度增加,可能与第一周期中过氧化物或其他不稳定产物的积累有关。

在多种硫化胶的化学松弛过程中,平衡模量及标准物理机械性能指标的变化都很小,这一事实,曾从形式上看成是硫化胶结构没有变化的证明。但是硫化胶在静态形变下老化时,化学松弛及剩余形变积累的变化速度与其他性能变化相比要高得多(见图 16)。这就可以认为橡胶形变时产生的大分子游离基通过双基终止,在硫化胶结构的非应力部分形成了化学键,这就保持了原有平衡模量的大小。化学松弛和剩余形变的积累与硫化胶化学结构的重排有关。



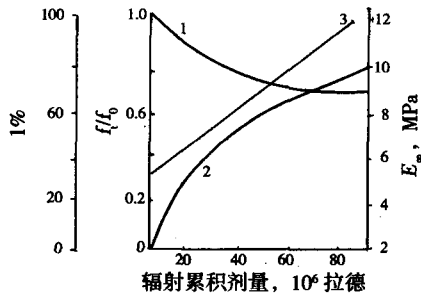
1-化学应力松弛, t/t_0 ; 2-剩余形变积累; 3-平衡模量 E_{∞} 变化

图 16 具有多硫键网络的 NR 硫化胶在 100°C 下形变时的热老化

当结构变化对硫化胶交联键的总数没有影响,并且在平衡模量上没有反映的时候,首先是分子内反应占主要地位。属于这种分子内反应的

有：阶梯形聚合物的形成反应、与氧的结合反应、双键共轭体系的环化反应、与某些挥发性氧化产物的反应、游离基的双基终止反应、分子链与配合剂的相互反应等。多硫桥键中硫原子数的改变也应包括在这类反应中。

但是，橡胶在应力状态下老化时，平衡模量保持不变的现象，不是普遍规律。辐射老化就是一个例证(见图 17)，这时新化学键的形成主要是由于从分子链上脱下的氢原子参与了二次化学反应的结果，与三维网络的破坏无关。



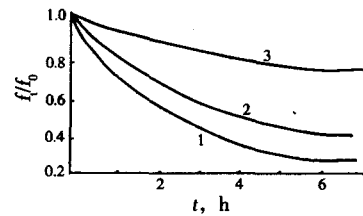
1—化学应力松弛, f_t/f_0 ; 2—剩余变形积累; 3—平衡模量, E_∞

图 17 NBR-26 硫化胶在 25°C 形变时的辐射老化

硫化胶在受力状态下老化时，聚合物的降解通常从薄弱环节开始，即从分子链结构中由于各种原因(有时是偶然因素)引起的一些原子或某些基团上开始的。在图 18 中比较了两种硫化胶的化学松弛速度，一种是 NR 硫化胶(反应活性最大的聚合物)，另一种是甲基乙烯基硅橡胶硫化胶(热稳定性最好的聚合物)。由图可见，它们的松弛速度差不多。若按加热时的失重来比较，就会发现 NR 和 VMQ 差别很大。这两种聚合物发生分解的温度不同。很明显，NR 从一开始就存在着薄弱环节，而 VMQ 仅在硫化时才产生。对于 VMQ 在辐射能作用下，其薄弱环节可能是 Si-Si 键。的确，如果将 VMQ 硫化胶预先在真空下加热处理(此时，这些键可能破坏)，那么硫化胶的应力松弛速度会大大降低(见图 18)。

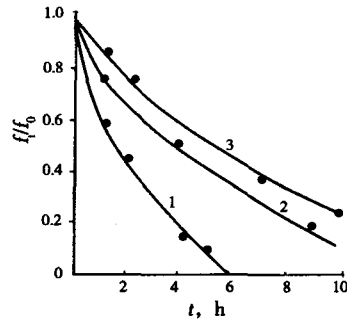
化学松弛最稳定的是聚二甲基硅氧结构中的非碳-碳型交联键。

硫黄硫化时的薄弱环节是多硫交联键，因此，欠硫和正硫化的硫化胶的化学松弛速度比过硫的要高。这种情况时，过硫相当于 VMQ 的热处理(见图 19)。



1—TMTD 硫化的 NR 硫化胶; 2—辐射硫化的 VMQ 硫化胶; 3—热处理后的 VMQ 硫化胶

图 18 硫化胶在真空下 200°C 加热时的化学松弛动力学曲线



1—硫化 5min(欠硫); 2—辐射硫化的 VMQ 硫化胶; 3—热处理后的 VMQ 硫化胶

图 19 NR(S+ 促进剂硫化)硫化时间对 150°C 高真空下的化学松弛动力学曲线

第二节 橡胶的热化学过程

橡胶的热化学过程(热能对橡胶老化的影响)，主要是橡胶的热分解。对于一个橡胶制品来说，热稳定性十分重要。制品最高使用温度和使用寿命，常取决于热和氧化两者效应的综合结果。这首先取决于橡胶的耐热性，生胶的热稳定性大致可分为三个温度区域：

- 200°C 以下
- 200°C—300°C
- 300°C 以上

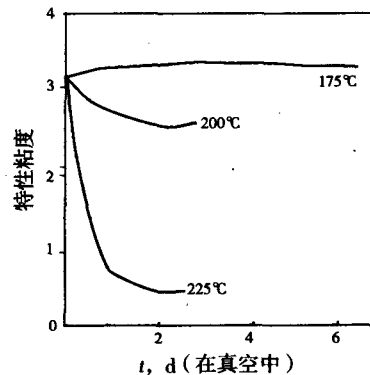
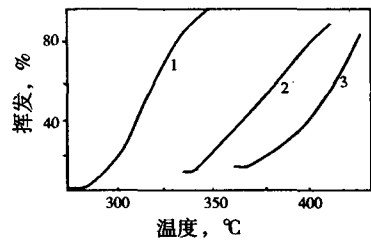


图 20 热对橡胶的效应

在低于 200℃、无氧条件下,生胶较为稳定,能保持较长的时间;而在 200~300℃时,生胶的特性粘度迅速改变,许多低分子物质逸出,残余物为不溶的干硬物;而在高于 300℃时,挥发作用迅速,当接近 400℃经 30min,生胶差不多完全被分解,挥发物随温度的升高而增多(图 20、21)。

NR 热解的挥发物,经分离鉴定发现主要是分子量约为 600 的低分子产物,其他物质也有少量的异戊二烯、戊烯和双-异戊二烯等。这说明 NR 在较高温度下,可能要经历许多裂解反应而生成了异戊二烯单体。



1-NR; 2-SBR; 3-BR

图 21 NR 在高温下的相对稳定性(纵坐标为在指定温度下 30min 内的挥发分%)

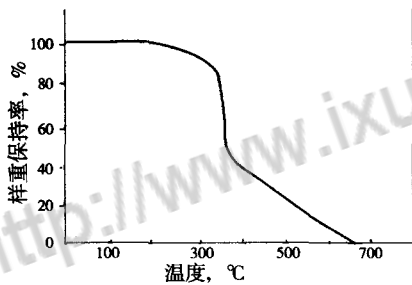
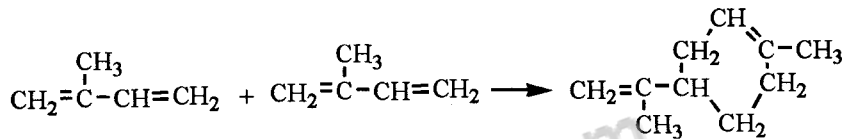
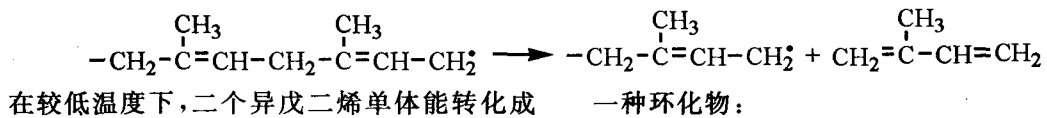
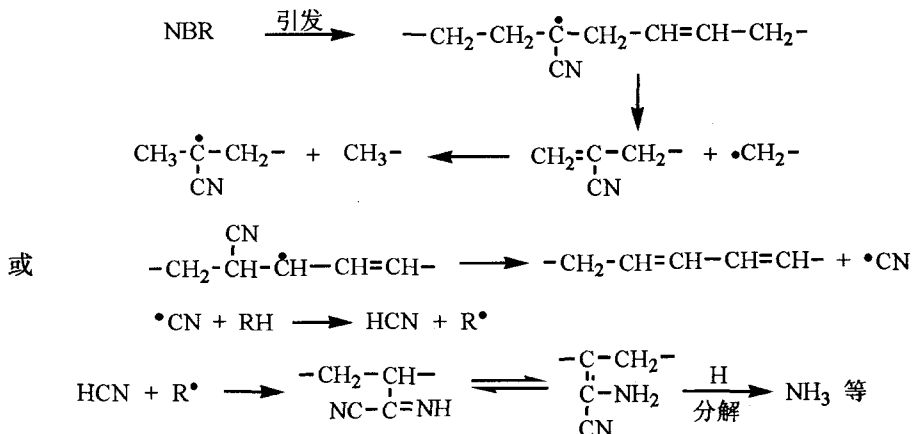


图 22 CR 的 TGA 曲线(加热速度为 50℃/min, 介质为空气)
CR 受热到 230℃时,开始产生挥发物,试样

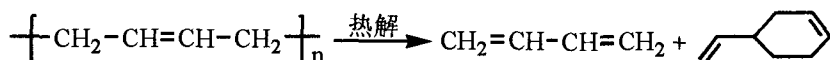
开始缓慢地损失质量。在 275-375℃时,质量损失加速;以后质量逐渐损失,直到 700℃。这些温度区域相应于最开始损失的是有机物碎片和 CO;然后迅速损失的是 HCl,最后则是残余碳的燃烧。图 22 是 CR 的热分解曲线。

NBR 在真空中由室温加热到 500℃时,NBR 受到引发生成游离基,并在薄弱的叔碳原子处引起链断裂。下式表示 NBR 的热解的主要反应过程和主要热解产物。



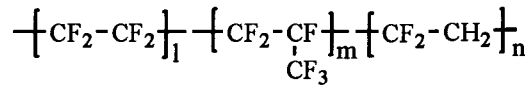
BR 于 550℃在 N₂ 气流中裂解是主链断裂,并发生解聚和自由基(游离基)链转移,主要生成

单体丁二烯和二聚体 4-乙烯基环己烯和少量的其他有机物。



氟橡胶-246 (FKM-246 或 Viton B) 于 550℃ 在 N₂ 气流中裂解是主链断裂, 生成各种产

物, 主要是单体和其他含氟的产物。由于热稳定性好, 裂解速度慢。

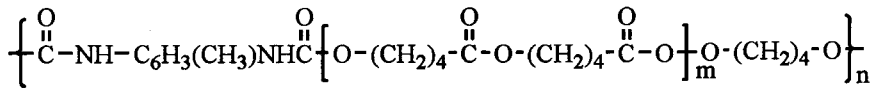


↓热解

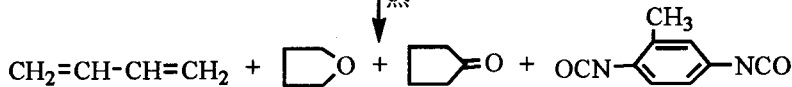


TDI 聚酯型聚氨酯橡胶于 500℃ 在 N₂ 气中裂解。由亚胺键断裂生成异氰酸酯 (TDI), 聚酯

组中酯基断裂生成丁二烯、四氢呋喃和环戊酮以及各种醇、羧酸、酯等物质。

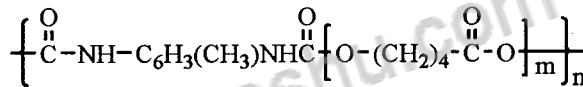


↓热

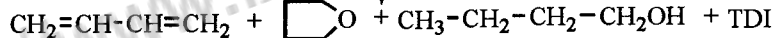


TDI 聚酯型聚氨酯橡胶受热裂解, 由亚胺键断裂生成甲苯二异氰酸酯 (TDI), 醚键断裂生成

的丁二烯、四氢呋喃、丁醇和醚等。

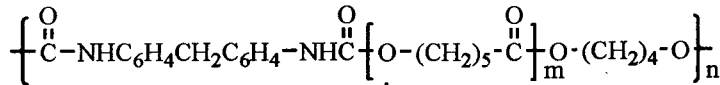


↓热

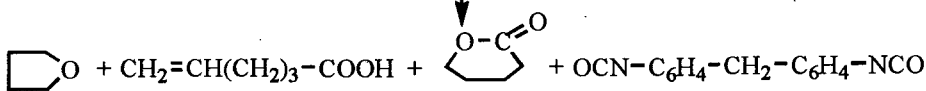


MDI·聚内酯聚氨酯橡胶受热分解时, 亚胺键断裂生成 MDI (二苯基甲烷二异氰酸酯), 聚内

酯组中酯基断裂主要生成 ε-己内酯, 还有环戊酮和 5-己烯酸等。

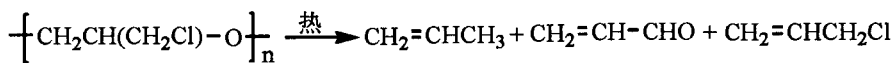


↓热



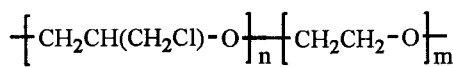
CHR 均聚氯醚橡胶受热裂解, 主要裂解产物是丙烯醛、丙烯和氯丙烯等。裂解过程是主链断

裂和脱氯化氢。

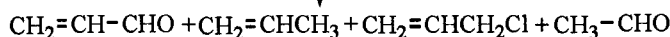


CHC 共聚氯醚橡胶受热裂解, 主要裂解产物是丙烯醛, 还有丙烯、乙醛和氯丙烯等。受热裂解

过程是主链断裂和脱氯化氢。

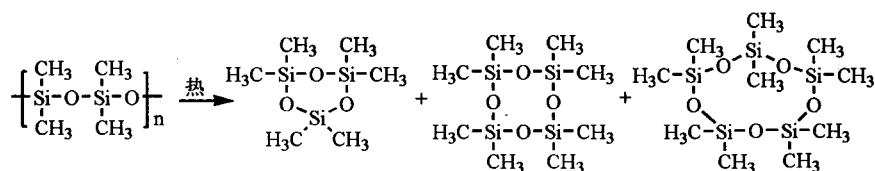


↓热



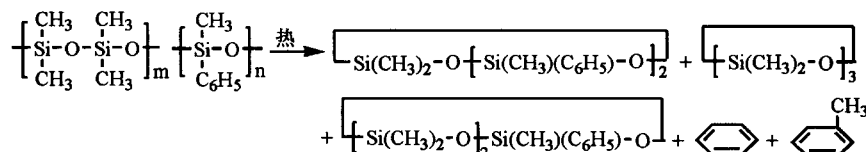
聚二甲基硅氧烷 (甲基硅橡胶 MQ), 受热裂解, 主要是主链断裂再环化, 生成三聚体以上大环

状低聚体。



二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物,受热裂解过程是主链断裂和侧链断裂,生成的产物主要有苯、甲苯、二甲基硅烷三聚环状体、2个二甲

基硅氧烷与一个甲基苯基硅氧烷的环状三聚体、一个二甲基硅氧烷与二个甲基苯基硅氧烷环状二聚体及其异构体等多种环状低聚体。



实验证明:在 200℃ 以下时,如果没有氧存在,仅只是热的作用;生胶无论是 NR 或 SBR,其性能均无显著变化;硫化胶性能的变化主要取决于其结构。硫化胶与生胶相比较热稳定性一般都要差一些。但是,在氧存在下,则无论是橡胶的主链和硫化结构都将发生变化,因为这时有热和氧的双重破坏作用,具综合效果通常是热加速氧化进度。

NR 和 SBR 硫化胶,在无氧时加热到 100℃,并持续较长时间,性能变化很小;但是,若有氧时,短时间内性能急速下降,而无使用价值。如果在 100℃ 时,热空气老化性能较好,那么这种橡胶在无氧时就可耐热到 180℃。也就是说在某温度下的热氧裂解速度相当于在比该温度高 60~100℃ 温度时的纯热裂解速度。反过来说,随着温度的升高,也就加快了氧化速度。橡胶的氧化温度、氧化速度与温度的关系见图 23。

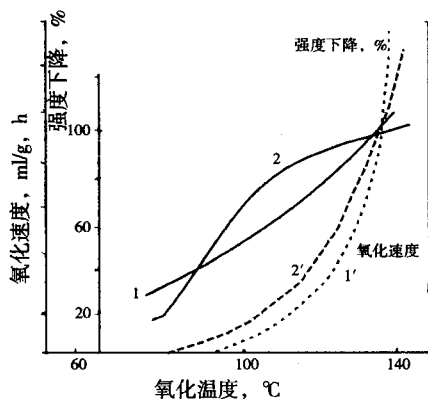


图 23 温度对橡胶的氧化速度和强度下降的影响

由于橡胶的品种不同,结构上也有很大的差别的,因此,其耐热程度也是不同的。热重分析数据表明:聚四氟乙烯、甲基乙烯基硅橡胶、氟橡胶、

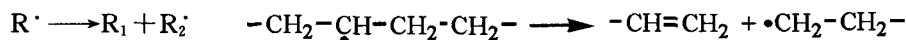
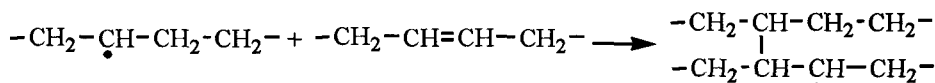
高密度聚乙烯等,最高分解速度的温度(称为峰温)为 500℃—600℃;乙丙橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、聚丙烯等,峰温为 478℃ 左右;最不耐热的是天然橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等,峰温为 390℃—432℃。常见橡胶、塑料等热重分析的峰温列于表 14 中。

表 14 常见橡胶塑料热重分析的峰温

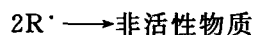
名称	商品名称或英文缩写	峰温,℃
聚四氟乙烯	PTFE	603
甲基乙烯基硅橡胶	MVQ	551
氟橡胶-26	Viton A	503
高密度聚乙烯	HDPE	500
丁腈橡胶-18	NBR	478
三元乙丙橡胶	EPDM	479
丁苯橡胶-30	SBR	471
聚丙烯	PP	477
丁基橡胶	IIR	411
天然橡胶	NR	390
顺丁橡胶	BR	393(488)
氯丁橡胶	CR	375(480)
氯磺化聚乙烯	CSM	252(393,523)
聚苯乙烯	PS	432
聚氯乙烯	PVC	310(481)
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	395

橡胶的耐热老化性及分解 50% 的温度如下:

橡胶类型	耐热老化温度,℃	热解 50% 的温度,℃
BR, IR	80	323
BR	100	407
SBR	100	375
NBR	120	360
EPDM	140	388
HNBR	160	—
ACM	160	328
CR	120	380

β 断裂反应(断裂反应)加成反应(交联反应) $R\cdot + RH \longrightarrow RRH\cdot$ 

终止反应(一般为交联反应)



二烯类橡胶与烯烃类橡胶老化过程中的化学反应相比,其共同的特征是由于引发剂不会再生,故通常从外部不给以很强的能量(高温、辐射线等)的话,引发反应就不可能继续进行。不同点就是分子断裂和交联行为及反应的场合不同,因此在表面和内部老化反应的程度也不同。

厚制品表面与内部的氧化速度与老化程度是不同的,因为氧的渗透性降低和扩散性受阻造成的。

游离基的反应性:化学反应性必须以反应体系和生成体系的全部化学能量变化的平衡为条件。对氧化反应性、游离基的反应性,一般是以反应体系的链裂解能的大小进行衡量和评定的。氧游离基、氯游离基的脱氢反应是极强的亲电子反应,吸电子的官能团相对于游离基的反应性是逐渐下降的。碳游离基的反应性与氧游离基的反应性是完全相反的。

各种化合物的氧化反应性:氧化的反应性与被氧化物的链裂解能、攻击的活化能、立体位阻、生成体系的键能、生成游离基的稳定速度有关,而且受极性作用、共轭稳定性、立体作用的影响。

烯烃类橡胶的耐氧化性的顺序如下:

FKM > HNBR > ACM > CSM > EPDM > 聚氨酯橡胶 > CO > ECO > PO。

烯烃类橡胶氧化性比烷烃类聚合物大。烯烃类的氧化性是随着放电子基(甲基等)而增大,吸电子基(腈基等)而减小的。

二烯类橡胶的氧化依次为:

NR, IR > BR, SBR > NBR > CR > IIR。

硅橡胶由于 $-O^- Si^+ O^-$ 具有极高极性,又是强的吸电子基,故有优良的耐氧化性。

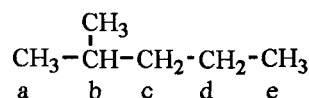
各种化合物的相对氧化反应性如下:

烯烃

辛烯₋₁ (1.4), 庚烯₋₃ (9), 4-甲基戊烯₋₃

(21), 环己烷(20), 亚油酸乙酯(160);

烷烃



a=1.9, b=18.9, c=4.1, d=2.1, e=0.8。

醇

α 脱氢的活化能, k cal/mol

异丙醇(9.0), 环己醇(9.4), 苯甲醇(7.1), α -萘满酮(3.7), 二苯甲醇(4.1);

醚

戊烷(1), 二甲醚(25), 甲基乙基醚(175), 二乙醚(2500);

酮及其他

HCOOCH₃ (1), CH₃COOH₃ (1), C₂H₅COOH₃ (6), C₃H₇COOCH₃ (350), HCOOC₂H₅ (350), HCOOC₃H₇ (2000), 正戊烷(750), 戊烷₋₂-酮(750), 戊烷₋₃-酮(3500), CH₃OCH₃ (20×10³), CH₃OC₂H₅ (130×10³);

烯烃



α 脱氢的速度

当 n 个烷基取代 X、Z 时为 3.3ⁿ 倍;

当用苯基取代 X 时为 23 倍;

当用烷基芳基取代 X 时为 107 倍;

环状烯烃相当于链状的 1.7 倍。

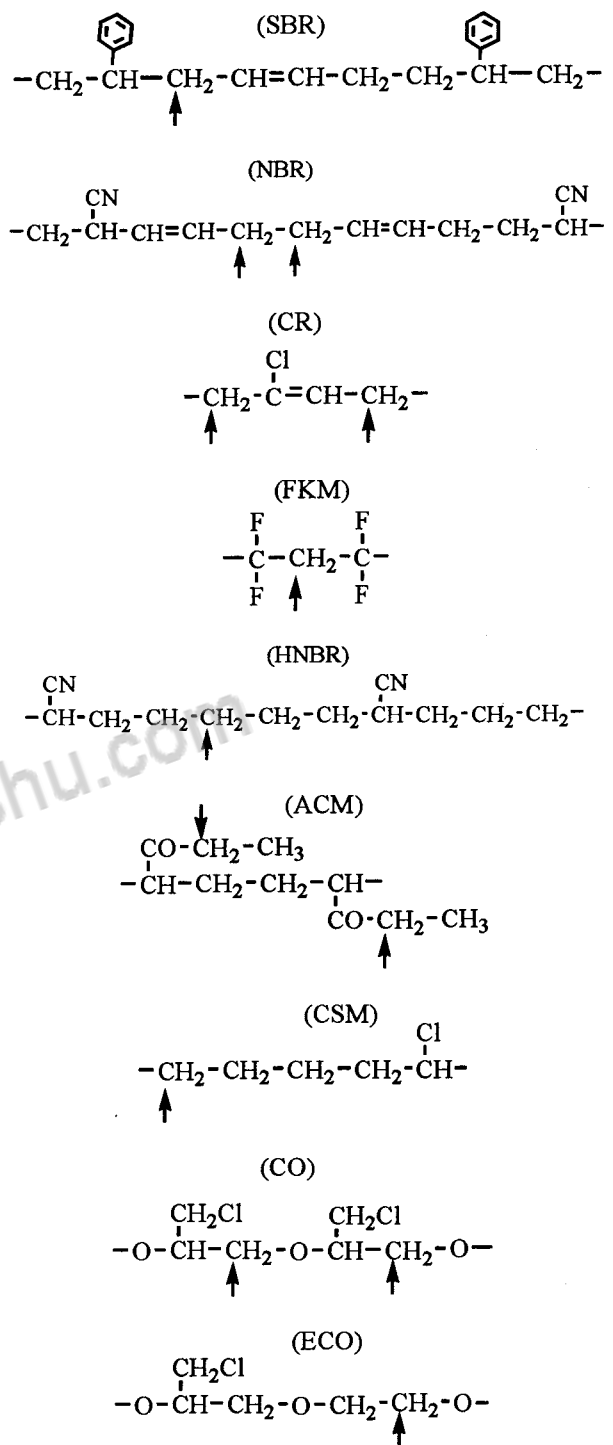
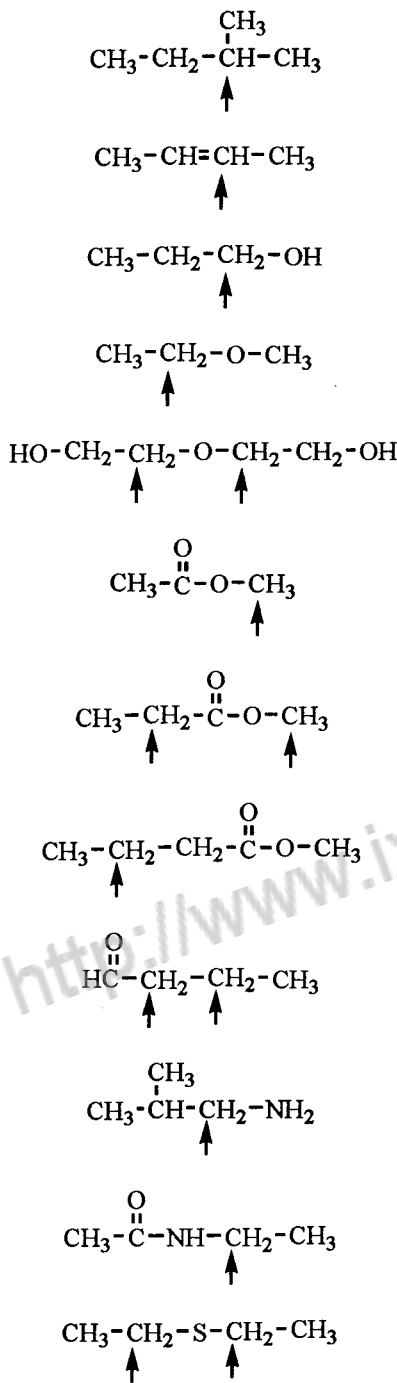
二烯类聚合物的氧化速度计算公式如下:

氧化速度 = K | 丁二烯含量% - n 共聚单体% |

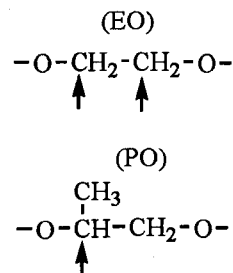
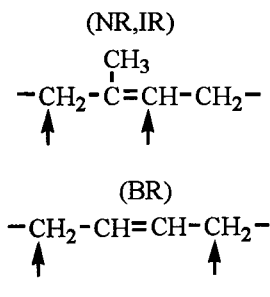
式中:当共聚单体为苯乙烯及丙烯酸乙酯时, n=1;为丙烯腈时, n=2。

各种化合物最易氧化(最初氧化)的位置为箭头所指的部位。



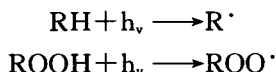


根据上述推测各种橡胶最易氧化的位置如下：



第三节 光老化

日光有很高的能量,橡胶吸收光子后被激发,生成游离基;而橡胶的氢过氧化物吸收光子后生成过氧化物游离基。由光引发的反应如下:



以后即开始链的增长与终止反应。若在无氧状态下进行光化学反应,使橡胶失去使用性能,称为光老化。光老化一般只限于表面层,开始时发粘,后来变色、变脆或增厚,并生成无规则裂纹。

太阳光是连续光谱,当光照射橡胶时,大部分光被反射、散射、小部分光被吸收而激发橡胶分子。无氧时,光化学反射使顺式聚异戊二烯和顺式聚丁二烯变为反式结构。在真空中光照天然橡胶将生成氢和简单的碳氢化合物,如甲烷等。

紫外光对高分子化合物的光老化起着重要作用。高分子材料受紫外光照射会发生光分解。波长 290—400m μ 的紫外光具有很高的能量,其能量为 97—82 kc/mol,它足以切断有机物的化学键。

在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下,用过氧化二异丙苯硫化的聚异戊二烯橡胶,在各种波长光线照射下的应力松弛曲线如图 24 所示。图中曲线说明约在 370—380m μ 以下波长的光线,可以大大加快橡胶老化的速度。

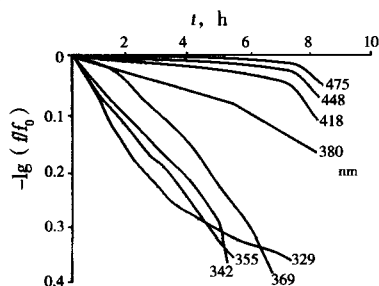
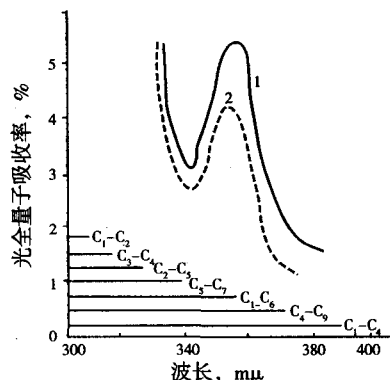


图 24 用 DCP 硫化的 NR(已脱蛋白)的硫化胶(抽提处理)在各种波长光线下的应力松弛

橡胶分子断裂的全量子吸收率 $\Phi = V_i/I_a$ 。式中 V_i 是橡胶分子链断裂的初始速度, I_a 是 cm^3 硫化胶的光量子吸收速度。如图 25 所示, Φ 值越大,橡胶分子断裂的机会也越大。图中下部横线表示相对于各种链的离解能的光波长,如异戊二烯单元结构中的 C_1-C_4 键离解能是 73 kc,它相当于 393m μ 波长的光能量,一般 C-C、C-H 键在 100~150m μ 波长的光线照射下,勉强产生直接的光分解。但是,顺式聚异戊二烯在 300—

400m μ 的波长光线照射就可以被分解,是因为 π 电子由一般状态转移到三级状态的缘故。



1—加上对光散射和反射的修正;2—加上对光反射的修正

图 25 脱蛋白切片用 DCP 硫化的硫化胶(抽提过)分子断裂的全量子吸收率与波长的关系

光也会活化氧分子,橡胶氧化时会增大氧化速度。非共轭烯烃受波长约为 254 m μ 的光线照射,吸收光子并与氧反应生成游离基,在该波长光线照射下,烯烃的光氧化除前述的引发反应外,其余与热氧化的游离基反应机理相同。

聚丁二烯光氧老化的结果,也表明光氧化与热氧化这两种自动催化可能有相同的反应机理。聚合物的光氧化分解和热氧化分解初期结果都是生成 α,β 不饱和羰基。

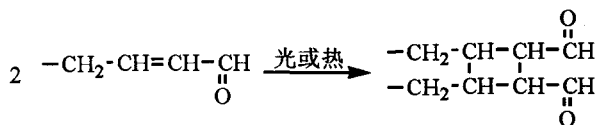


图 25 比较了聚丁二烯热氧老化和热氧老化后在真空中进行光分解的结果。热氧化时在 1685 cm^{-1} (α,β 不饱和酮)、1699 cm^{-1} (α,β 不饱和醛)、1704 cm^{-1} (羧酸) 等有羧基吸收光谱。在 2720 cm^{-1} 处有醛的 C-H 吸收光谱,在 3450 cm^{-1} 处有醇的 OH 吸收光谱等。特别是羧基产物在热氧化和光氧化中也都是相同的。

在随后的真空中光分解后,可以看到失去不饱和羧基的 1685、1699、1704 cm^{-1} 的波长,而产生饱和的羧基 1720、1730、1739 cm^{-1} 的波长等等,说明在热氧化时产生的 α,β 不饱和羧基在光反应中生成了相应的化合物,失去 1699 cm^{-1} 而产生 2720 cm^{-1} 的吸收,并增加了 OH 的吸收。这都表明热氧化结果的产物和光氧化结果的产物是相似的。

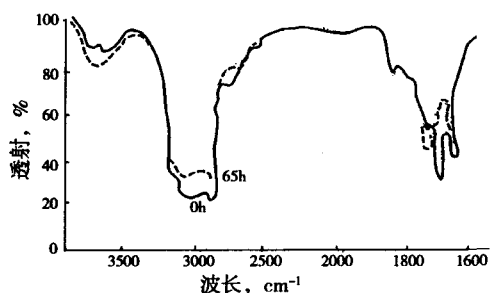


图 26 聚丁二烯在热氧老化后(——)和随后将热氧老化后的薄膜在真空中光分解 65h(……)的红外光谱

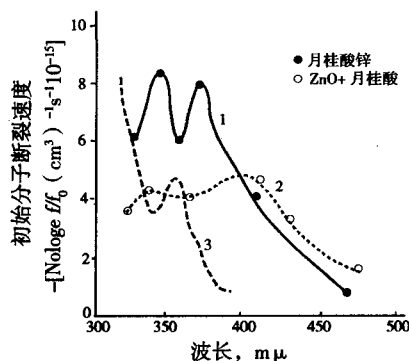
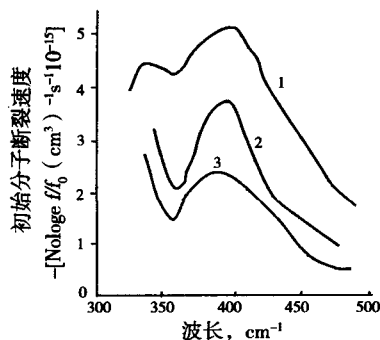


图 27 NR 用促进剂 M 和硫黄硫化胶(抽提过)的初始分子断裂速度与波长的关系(虚线为采用 DCP 的硫化胶)

硫化及对光的吸收特性随硫化剂种类而变化。图 27 是将特定波长光线照射天然橡胶硫化胶(用促进剂 M 和硫黄硫化)的应力松弛换算为分子链的初始反应速度的曲线。由图可见,有锌氧化物存在时,对光氧化有较大影响。曲线因有不能被抽出的氧化锌,故能较好防止 340~370mμ 范围光线对橡胶分子的破坏。硫黄硫化的天然橡胶在大约 400mμ 的光线照射下,能引起较大的分解,特别是在达到 500mμ 的可见光的照射下被分解。而用过氧化物的硫化胶在这种较长

的波长时,则较为稳定(见图 26 的虚线)。

由图 28 可见,天然橡胶中的非胶组分及硫化胶中的非网物质都能显著地延缓橡胶的光老化。

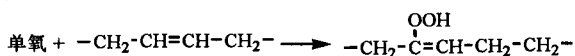


1—NR 硫化胶(抽提);2—NR 硫化胶(未抽提);3—烟片未抽提处理的硫化胶

图 28 非橡胶组分及硫化产物对硫化胶的光分解的影响(用促进剂 M 和硫黄硫化系统)

橡胶的光老化主要的三个重要反应:

(A) 多核芳香族 + O₂ → 单氧
通过与其他羧基的反应而生成:



与单氧反应的橡胶: IR、BR、SBR、NBR 等二烯类橡胶。不与单氧反应的橡胶: EPM、CSM、ACM 等饱和类橡胶。用作单氧的非活性剂,最有效的是防老剂 NBC。

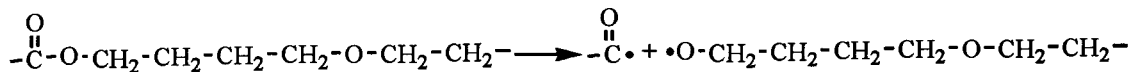
(B) 过氧化物因光而会显著地加速分解。

(C) 羧基极易通过光而活化,并随着主链断裂生成自由基。以聚酯聚醚为例,在热老化与光老化中其活性位置是不同的。

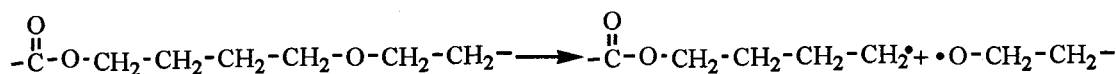
热老化:



光老化:



热分解:



第四节 辐射老化

由于橡胶分子吸收了电离辐射能量,其结构发生如下变化:

聚合物分子链交联生成空间网络,同时聚合物分子链发生断裂;如果是硫化胶,将加速橡胶的老化。结果会放出辐射反应的气体产物,产生不饱和度和特性的改变及顺反式异构化和环化。辐射化学过程有以下特点:

A)多数橡胶有高不饱和度,因此一方面比饱和的聚合物游离基的产率低,辐射反应的气体产物也少;另一方面则急剧地进行有双键参与的反应,如顺反式结构的异构化、环化和交联反应。

B)橡胶的特征是分子链的柔性高(玻璃化温度在 $-120^{\circ}\text{C}\sim-40^{\circ}\text{C}$),因此在高于室温时,由“冻结”的聚合物游离基所引发的后辐射过程,不会有明显的作用。

C)由于工业用橡胶,特别是胶料为多组分的多相体系,可以肯定橡胶的辐射反应伴随着能量聚合物向低分子添加剂传递能量的过程。

D)橡胶的固有特性是含氧基团参与辐射化学反应,这些含氧基团由于生胶对氧的高反应能力而会逐渐积累在生胶中,使橡胶分子链发生交联和裂解。

1 交联与裂解

橡胶受到辐射能的作用,发生交联和裂解。这种化学反应能力,取决于聚合物分子链的化学结构、聚合物的形态和辐射条件。交联键的形成过程与聚合物的主链裂解是同时进行的。辐射交联的速度取决于裂解与结构化作用几率之比(β/α)。

在一般情况下,不饱和度高的橡胶(NR),交联速度最快,而含芳香基的橡胶生成交联键的能力最低。硅橡胶虽然不含双键,但它极易交联。含侧乙烯基的橡胶(不管其主链的性质如何)的特征是交联的倾向性高,随着这种基团数量的增加,而 $G_{\text{交联}}$ (键/100eV)也增高。对于氟橡胶-32和二元乙丙橡胶等饱和橡胶及不饱和橡胶NR,它们的特点是交联效率低。丁基橡胶和聚硫橡胶在辐射能作用下则是分子链裂解。

橡胶的物理状态不影响辐射化学的进程,NR和古塔波胶辐射交联没有明显的差别。但结晶

CR的交联产率较无定型CR为低。橡胶在结晶区域发生分子内交联,而在无定型区内却有效地进行着交联反应。

表 15 在真空中聚合物的辐射交联与裂解产率值

聚合物	$G_{\text{交联}}$ 键/100eV	β/α	$E_{\text{交联}}$ eV	辐射条件
PE	3.0	0.18-0.20	17	γ 射线, 20°C
PP	2.5	0.8-1.0	39-83	γ 射线, 0°C
NR	1.7	0.9-1.0	40-50	同上
BR(无规)	3.6-4.0	—	12.5-14	γ 射线, 20°C
SBR-30	0.045-0.06	—	—	同上
MQ	2.5-3.0	0.1	17-20	同上
BR(有规立构)	3.0	0.05	—	同上
EPM	2.8	0.26	35.6	同上

交联过程的强度与辐射条件有关。在空气中对橡胶进行辐射,会剧烈地促进辐射化学氧化过程。随着橡胶本质的差别,还伴有橡胶链的交联和裂解。如硅橡胶在空气中辐射时,化学交联键的产率较在真空中的小,其值由3降到1(键/100eV)。氧存在时,辐射NR和FKM,裂解速度特别大;而NBR在空气中的辐射交联速度大于在真空中的速度。

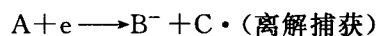
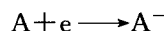
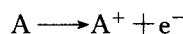
如果橡胶中含有防老剂,则辐射氧化过程的效率降低,相应地改变了裂解和结构化的速度。

在提高辐射温度时,交联产率增加;但是,由于加剧了氧化过程,也可能会加速裂解过程。SBR在空气中辐照, $20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内,交联键内5增加到27(键/100eV),NR在低于玻璃化温度($-190^{\circ}\text{C}\sim-70^{\circ}\text{C}$)内,交联速度与温度无关(交联的活化能接近于零)。

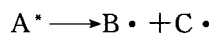
2 交联过程的基本规律

聚合物的交联反应是在不稳定的中间粒子——离子、激化分子和游离基等参与下进行的,而交联反应的最终效应也由这些粒子的特性和动力学性能所决定。

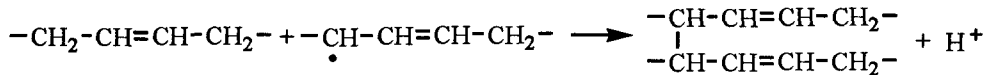
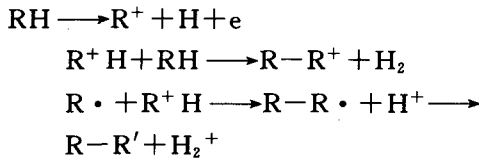
当电子获得了补充能量而转到更高的能态,即 $A\rightarrow A^*$ 时,就产生激发状态。如果原子和分子失去电子,则发生离子化;此时吸收的能量应大于或等于离子化势能。在受辐射的聚合物中同时生成了正离子和负离子:



在一次作用中或在离子中和时,生成的激发分子进行分解,生成比较稳定的中间粒子——游离基:



在研究聚丁二烯的交联机理时,提出了电荷参与交联的可能性,当正电荷与分子或游离基相互作用时就生成交联键。



由于目前尚无一个可靠的方法测定冻结样品中的交联键浓度,现在还不能确切地评价离子-分子反应在交联过程中的作用,以及确定影响这一作用的因素。

公认的是有游离基参与的橡胶交联机理,实验已确定了在辐射冻结橡胶时生成的游离基。其中一些已鉴别清楚,测定了其动力学特性、辐射产率和在橡胶聚合物基体中游离基存在的温度区间。

橡胶分子链游离基的生成取决于橡胶化学结构。在真空中-196℃下辐照不饱和和橡胶,游离基 C_R 产率为0.5~0.8 游离基/100eV;对饱和的橡胶为几个游离基;对主链或侧链芳香基的橡胶 C_R 为0.01~0.05 游离基/100eV。橡胶若在高于 T_g 温度下辐照,游离基不稳定,因为消亡的速度超过了其生成的速度。

随着辐照剂量的增加,游离基浓度增加到某一极限值(不大于 1×10^{26} 游离基/ m^2),这相当于总化学键的断裂量不大于0.1%。

由于游离基的生成,同时也有消亡,其积累动力学用下列方程式描述:

$$\frac{dN}{dt} = aj - vjN$$

式中: N ——单位体积内游离基数量;

a ——每一个电子伏特能量游离基产率;

j ——剂量系数;

v ——在射线作用下游离基消亡常数。

在真空中辐照碳链橡胶时,可能生成三种游离基:

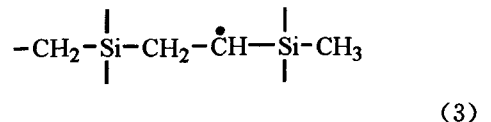
- 1) 烷基 $-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$
- 2) 烯丙基 $-CH_2-CH=CH-\dot{C}H-$
- 3) 多烯基 $-\dot{C}H=CH-CH=CH-\dot{C}H-$

如果假设不饱和分子中的电荷集中在双键处的碳原子上(因这些原子具有最小的离子化势能),则在生成交联键的每一个交联行为时,活化中心再生,它也能参与交联,即发展着电荷引发的链式过程。反应式如下:

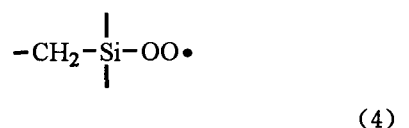
橡胶的结构及辐照条件,则决定哪一种游离基占优势。在一般情况下主要生成烯丙基游离基。在不饱和碳链橡胶中,是从 α -次甲基上脱氢而生成游离基,或是由于最弱的1,4链断裂而生成端烯丙基游离基。由于未偶电子沿共轭双键分子链分散,多烯游离基较烯丙基游离基更稳定。在-196℃下辐照橡胶时,主要生成二烯基和三烯基游离基。在空气中辐照古塔波橡胶时,生成过氧化物游离基。硅橡胶在真空中于-196℃辐照时,由于从侧甲基($-CH_3$)上脱氢及脱去整个甲基而生成游离基:



此外,在高于 T_g 温度时也存在稳定的游离基,这种游离基是从次甲基交联键上脱氢而产生的。



在氧化的聚二甲基硅氧烷中,有过氧化物游离基形成。

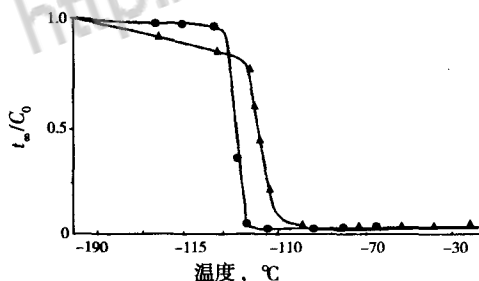


聚硅氧烷中各种游离基电子顺磁共振谱及其参数见表16。

表 16 低温辐照橡胶时生成游离基的电子顺磁共振谱及其参数

橡胶类型	游离基结构	实验谱图参数
天然橡胶	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$	五条线, $\Delta H_p=9$ 奥
有规立构聚异戊二烯	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	七条线
古塔波橡胶	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-$	四条线, $\Delta H_p=14$ 奥
二元乙丙橡胶	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\dot{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	八条线, $g=2.003$
无规 BR	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-$	单峰, $\Delta H=54$ 奥
有规立构 BR	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$	单峰, $\Delta H=40$ 奥, 奇数谱图 $\Delta H_p=13$ 奥
丁腈橡胶	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\dot{\text{C}}}-$	单峰, $\Delta H=38$ 奥, 多组分谱图 $\Delta H_p=10$ 奥

低温辐照橡胶形成的游离基较稳定, 在 -196°C 于真空中可以存在很长时间; 温度升高时其浓度减小, 而且在由玻璃化状态向高弹性状态转变的区域内游离基消亡的速度最大。辐照橡胶中游离基浓度与温度的典型关系见图 1-29。



1—聚二甲硅氧烷; 2—有规立构 1,4 聚丁二烯

图 29 -196°C 下真空辐照橡胶的游离基相对稳定浓度 (t_{∞}/C_0) 与温度的关系

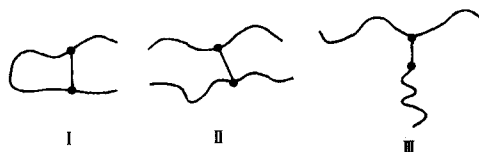
在由玻璃态向高弹态转变的温度区域内, 以及在更低的温度下, 游离基消亡的动力学不符合阿累尼乌斯方程式, 而具有“阶梯”特性 (见图 29), 即游离基浓度随时间降到一定数值, 该值实际上是不变的。当温度高于 T_g 时, 游离基消亡的动力学可由二级方程描述。辐照 BR 中游离基消亡的活化能在 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 温度范围内为 $8.4 \sim 16.8 \text{ kJ/mol}$ (2.4 kcal/mol)。

聚合物游离基可能既参与初级反应, 也参与

后辐射(次级)反应。在初级反应中生成交联键, 它是由下述过程引起的。

1) 在粒子场中形成配偶的邻近两个游离基相互化合。当两个游离基属于同一个分子链时, 它们相互化合而生成分子内键(I); 如果游离基不属于同个分子链, 则生成空间网络的四官能结点(II)。

聚合物链断裂时生成的末端游离基, 或是在网络中又相互化合而结构没有变化, 或是从网络中脱出。在后一种情况下, 断裂的末端可能被稳定, 这样就发生裂解; 如果一个末端游离基与分子链中部的游离基反应, 则生成三官能结点(III)。



2) 反应中心沿分子链或在分子链之间迁移

由于在冰冻橡胶中聚合物分子链段的活动受到限制或阻碍, 游离基扩散极慢, 游离基的消亡可能是由于反应中心沿聚合物分子链移动直到与另一个分子链的游离基相遇而生成交联键, 或是与同一个分子链的游离基生成双键。

在次级反应中, 空间网络的形成是由下列过程引起的: a) 由于聚合物链段位移而游离基相互

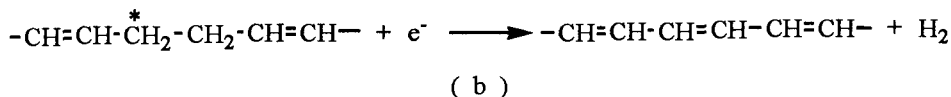
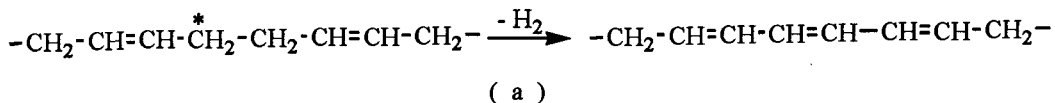
化合; b) 聚合物的游离基与双键相互反应。

3 辐射过程中不饱和度的变化

射线对聚合物作用时,既有双键的消耗,也有双键的生成。次乙烯基不饱和度在初级反应中消耗,这是因为它们参加了交联反应和顺式、反式异构化反应。在后辐射加热过程中,反式次乙烯基

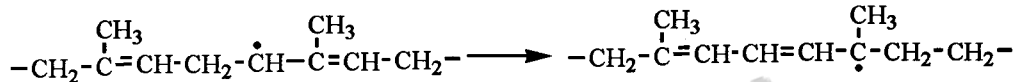
不饱和度的含量增加,而且在 NR 中较 BR 中增加的更多。

原始橡胶的乙烯基不饱和度在交联和顺式、反式异构化初级反应中也被消耗。在初级反应后辐射反应过程中,都生成共轭二烯和三烯。低温辐射时生成三烯,可能由于从激化大分子链节上脱氢(a)或是在中和分子的离子时(b)发生的:



在对称分子中,过程会有效地进行,在 BR 中的三烯产率较在 NR 中更多。

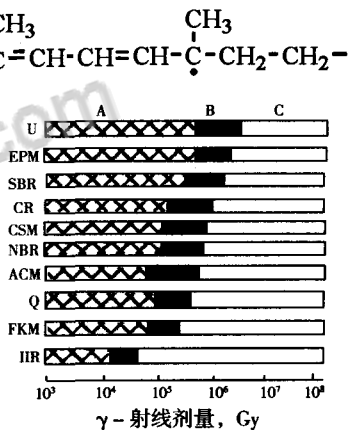
在次级反应中生成共轭二烯和三烯,这是二烯和三烯游离基反应中按下式迁移的结果:



此外,在辐照碳链不饱的橡胶时,聚合物分子链的环化,导致不饱和度的变化;发现顺式 NR 更倾向于环化。

辐射能导致橡胶分子链发生交联和裂解,导致不饱和度的变化,对生胶和硫化胶均是一种老化过程。再有热和氧的参与,将加快橡胶老化的速度。

含有共振能大的芳香环的聚合物,具有将辐射能转换成光和热,并使其到无害化的功能。聚苯乙烯比聚乙烯具的两位数以上的优良的耐辐射线性;尽管含有芳香环的聚氨酯橡胶(U)的耐热性不太好,但耐辐射线性是比较优良的。氟橡胶的耐热性极优良,耐辐射线性却很差(见图 29-1)。橡胶的辐射线化学,主要是交联反应。



A—损害轻微,通常可以使用;B—损害中等,基本可以使用;C—损害严重,不能使用

图 29-1 橡胶的耐辐射性

耐机油性软管用胶料配方

配合(质量份): NIPOL N-41 100; 氧化锌 1.5; 硬脂酸 1; FEF 炭黑 40; FT 炭黑 45; 含水硅酸钠 25; 增塑剂 DOA 7; 活化剂 ACT-ING B 0.3; 防 OD 2; 防 810NA 1; 防 MBZ 2; 防 AM 1; 石蜡 4; 硫黄 0.3, 促 TT

1.5; 促 DM 1.5。

硫化条件: 150°C × 20min。

硫化胶物性: 硬度(JIS-A) 67; 拉伸强度(MPa) 14.6; 伸长率(%) 400。

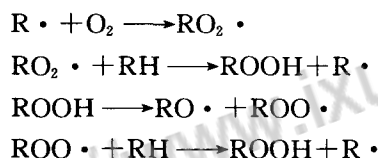
第四章 橡胶老化的物质因素

橡胶老化的外部因素除环境因素外,还有极为重要的物质因素,如氧、臭氧、水分、酸、碱和重金属等物质。这些物质一般活性大,是影响橡胶老化极为重要的因素。在很大的程度上橡胶的老化过程就是橡胶的氧化过程。如果橡胶在使用和贮存过程中没有氧、臭氧等物质的存在,橡胶的老化就非常慢或者说是困难的。

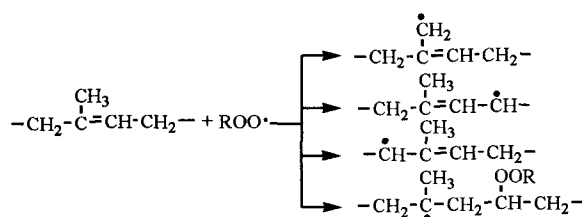
第一节 氧

1 自动氧化机理

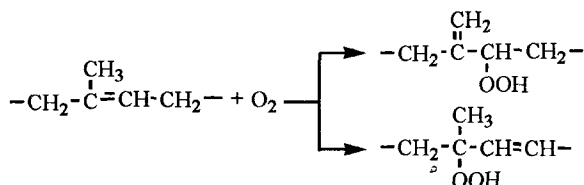
氧是碳链不饱和橡胶老化的主要因素。因为橡胶的老化,从化学反应来看,实际上是一种氧化反应。其反应的特点是一种自由基链锁反应,主要产物是氢过氧化物。氢过氧化物是起自动催化作用的主要物质。



合成橡胶和天然橡胶在空气中的氧化特别敏感,其原因就在于这些聚合物的基本单元含有活泼的 C-H 和 C=C 基团。例如,聚异戊二烯含有四个易被烷基过氧游离基攻击的薄弱环节:

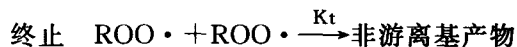
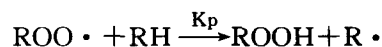
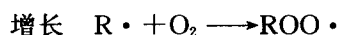


同时,它还可以和纯氧作用形成烯丙基氢过氧化物:



烃类自动氧化其最简单的形式可用下列基本反应表示:

引发 游离基产生



式中 RH 表示烃, R· 是 RH 脱去一个氢原子而产生的烷基游离基, ROO· 是由 R· 与氧分子反应而生成的过氧游离基。在这个反应历程中不包含烷基游离基的终止反应,因为大多数烷基游离基在液相中氧压超过几个 mmHg 柱就能够有效地转化为烷基过氧游离基。

在稳定状态条件下, RH 的自动氧化速度用下列动力学方程表示:

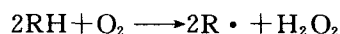
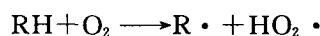
$$\begin{aligned} -d[O_2]/dt &= d[RH]/dt = d[ROOH]/dt \\ &= K_p[RH]R_1^{1/2}/(2K_t)^{1/2} \end{aligned}$$

式中: K_p 和 2K_t 是决定增长和终止反应的速度常数。-d[O₂]/dt 是对引发过程中及终止反应中进行的氧吸收做了修正后的真实的吸氧速度。显然,烃类自动氧化的速度与链的引发速度(R₁)及 K_p 和 2K_t 的绝对值有关。

分别考察引发、增长和终止反应这三种过程对总的自动氧化速度的影响。

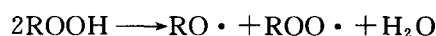
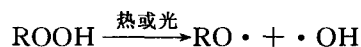
链的引发

自动氧化,可以被作用物、反应产物或外来杂质反应产生的游离基所引发。因为作用物受热按双分子或三分子与氧反应而产生游离基。

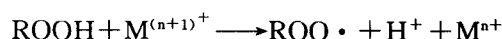
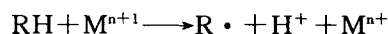


在光的作用下,游离基是作用物或作用物与氧之间的复合物发生光解而形成的。

氢过氧化物极易发生分解,在适当的温度下,氢过氧化物分解是按单分子或双分子进行分解,其分解速率明显与环境有关。



变价过渡金属离子对烃的自动氧化有较强的影响。这是由于变价金属离子能够与作用物或是与外来杂质或是与积累的氢过氧化物反应而产生游离基。



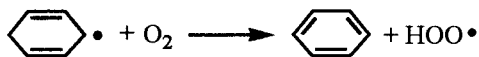
这种游离基产生的速度与样品的加工过程和

时间有关,测定是很困难的。而且,它们通常是随吸氧而增大,呈现出吸氧对时间 S 型的特征曲线。显然,如果需要增长和终止反应的动力学数据,必须对作用物进行严格的纯化,并且要采用足够大的速度分解游离基的引发剂,以掩蔽自动引发。

大多数碳核游离基在氧存在时能够按反应式 $R \cdot + O_2 \longrightarrow ROO \cdot$ 直接转化为烷基过氧游离基,这是因为该反应式的反应速度常数接近扩散的控制极限 $10^{9.5} M^{-1} S^{-1}$ 。

反应式 ($R \cdot + O_2 \longrightarrow ROO \cdot$) 的逆反应速度,也就是烷基过氧化物游离基分解为烷基游离基和氧的速度与 $R \cdot$ 的稳定性有关。但是对于特别稳定的烷基游离基 $R \cdot$,只有在适当的温度下才有意义。因此,上述反应式只是在低氧压和高温下所控制的速度进行反应。

某些烷基游离基与氧反应,生成不饱和的化合物和氢过氧游离基。在这种情况下,不饱和化合物和过氧化氢是主要的反应产物。



根据反应式 $ROO \cdot + RH \xrightarrow{K_p} ROOH + R \cdot$, 大多数自动氧化增长反应,在适当的温度下包括作用物与氧化物游离基的反应,这个反应可表示为氢原子由作用物转移到过氧化物游离基上。大多数烃均能发生这种反应,只有乙烯基的烃除外。因此,氢过氧化物是由链烷、链烯、芳基链烷、乙醇、乙醚、丙酮、乙醛、酯以及其他带有被 α 取代基活化的 C-H 键的有机化合物给出的主要自动氧化产物。

根据对非静态烃的自动氧化、共氧化以及稳态烃自动氧化的研究,测定了在氢过氧化物存在时大量的有机化合物及过氧化物游离基和与另一些烷基过氧化物游离基的绝对和相对反应速度常数。 K_p 表示均增长速度常数, K'_p 表示交叉增长速度常数。表 17 列出了具有不同结构特点的烃类的速度常数值。这些常数的测定可以得出下列结论:

(1) 带有不活泼的 C-H 键的烃,如环己烷,对过氧化物游离基无反应活性;

(2) C-H 键能被 α -苯基或 α -乙烯基活化,如 $K'_p(\text{甲苯})/K'_p(\text{环己烷})=46$;

(3) 带有伯、仲、叔氢原子的化合物与同样的过氧化物游离基的反应性按预期顺序增加,即

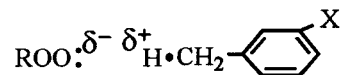
$K'_p(\text{异丙苯}) > K'_p(\text{乙苯}) > K'_p(\text{甲苯})$ 。但是,乙苯比 1-苯基乙基过氧化物游离基更有反应性。即仲烷基过氧化物游离基比叔烷基过氧化物游离基更有反应性;

表 17 在 30°C 反应每个活性氢的速度常数

[RH]	$K_p, M^{-1} s^{-1}$	$K'_p, M^{-1} s^{-1}$
环己烷	0.004	0.00026
甲苯	0.08	0.012
乙苯	0.5	0.1
异丙基苯	0.18	0.16
异丙基苯 α -d ₁	—	0.01
异戊基苯	0.07	0.07
辛基-1 烯	0.5	0.084
苯甲醛	33000	0.85
间氧基甲苯	—	0.0037

(4) 用重氢取代不稳定的氢原子,速度常数将减小 10~20 倍。这表明氢原子在反应过渡状态中均匀地与氧及碳原子结合;

(5) 将氰基置于苯环的间位上,可将甲苯的反应性减小约 70%。一般来说,给电子的环状取代基可增加芳基链烷的反应性,而吸电子基团则减小。业已证实, $\text{Log} K_p$ 、 $\text{Log} K'_p$ 与 δ^+ (取代基常数) 呈现出 Hammett 型线性关系,这个关系已由偶极结构对过渡状态的作用所证实;



(6) 苯甲醛对苯甲基过氧化物游离基比它们对特丁基过氧化物游离基的反应性要大得多,约为 4×10^4 倍。还有一些 α -取代基,如 Cl、C-O-R 增加苯甲基过氧化物游离基的反应性。显而易见,游离基的反应能力随 α -取代基吸电子能力的增加而增大;

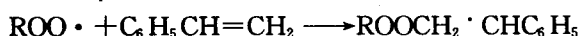
(7) 异戊基苯比异丙基苯对特丁基过氧化物游离基的反应性约小两倍。这肯定是位阻效应对氢原子转移反应影响的结果。

总之, K_p 值主要由 C-H 键断裂强度和过氧化物游离基的结构来决定;而偶极和位阻效应的影响较小,但很重要。

精确测定反应式 ($ROO \cdot + RH \xrightarrow{K_p} ROOH + R$) 的阿累尼乌斯参数 (A_p 和 E_p) 成效甚少,并未获得 E_p 与该反应的放热性之间的关系。

烷基过氧化物游离基通常从烃中获得一个氢原子,并将它加成到烯烃的双键上,从而形成非常

稳定的β-烷基过氧烷基游离基,反应式如下:



因此,聚合的烯烃自动氧化产生氧和烯烃1:1的共聚物。但是,这些过氧化物很不稳定,而且所吸收的氧很大一部分是以丙酮和乙醛的形式出现的。

在一定条件下,即低氧压下,β-烷基过氧烷基游离基可以分解成游离基和环氧化物。

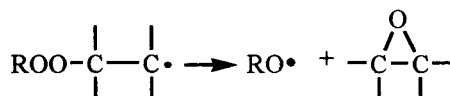


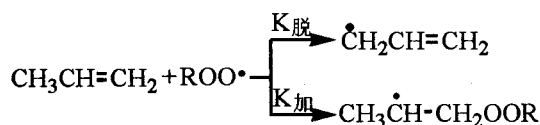
表18给出了过氧化物游离基加成到某些烯烃上的绝对速度常数。同脱氢原子的速度常数一样,加成反应速度常数主要由早期游离基的共振能和过氧化物游离基的结构所决定的,而偶极和位阻效应有较小的作用,然而这种作用是明显的。但是加成反应在动力学上比脱氢反应显得更有利,因为苯乙烯比乙基苯对特丁基游离基更易反应。

表18 过氧化物游离基在30℃时加成到烯烃上的速度常数

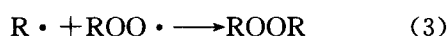
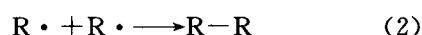
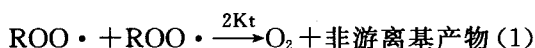
烯烃	$K_p, \text{M}^{-1}\text{S}^{-1} \text{a}$	$K'_p, \text{M}^{-1}\text{S}^{-1} \text{b}$
乙烯乙酸盐	2.5	0.002
丙烯腈	3.25	0.01
m-硝基苯乙烯	—	0.73
苯乙烯	41	1.3
p-甲氧基苯乙烯	123	2.2

a——均增长速度常数;b——与特丁基过氧化物游离基反应的速度常数。

Koelewijn测定了过氧化物游离基对各种烯烃的脱氢反应和加成反应的能力,如在150℃时丙烯的 $K_{脱}/K_{加}$ 之比为1:5。



在研究自动氧化时,应考虑三种终止反应。



反应(1)通常决定液相烃的终止反应速度,而反应(2)和(3)对聚合物材料来说是重要的。

只有短链吸收氧后,形成终止产物(甲酮、乙醇和过氧化物)的形式居多。但是,自动氧化的总

速度受 $2K_t$ 的影响十分显著。

对大量的过氧化物游离基,采用旋转光谱法研究了烃和自动氧化及电子自旋共振谱的动力学,测定了 $2K_t$ 的绝对值。表19列出了有代表性的过氧化物游离基在30℃时的阿累尼乌斯参数(A_t 和 E_t)及 $2K_t$ 值。由这些速度常数可以看出:过氧化物游离基的相对寿命与烷基取代基有关。最短和最长的游离基的寿命之间相差 $2K_t$,约为 $10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$,这表明 $2K_t$ 之差对自动氧化速度影响可以达到 10^3 倍以上。

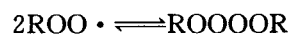
这种过氧化物游离基的寿命,由于自动氧化反应产生的巨大差异与其说是一简单的结合或歧化过程,不如说是一个复杂的过程。为了解释这种反应的复杂性,分别研究了叔烷基过氧化物游离基的仲烷基过氧化物游离基。这两种类型的过氧化物游离基按不同的机理进行反应。

表19 过氧化物游离基自动反应的阿累尼乌斯参数在30℃时 $2K_t$ 的绝对值

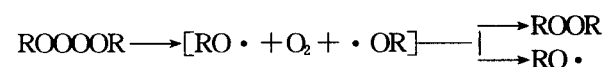
过氧游离基	$\text{Log} (A_t, \text{Mi}^{-1}\text{s}^{-1})$	$E_{tca} \text{M}^{-1}$	$10^{-6} (2K_t) \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
特丁基过氧	9.2	8.5	0.0012
异丙基过氧	10.1 ^a (10.7) ^b	9.2 ^a (9.5) ^b	0.003 ^a (0.007) ^b
仲丁基过氧	9.0	2.7	10
1-苯乙基过氧	—	—	40
苯甲基过氧	—	—	300
苯甲酰过氧	—	—	1800 ^c

*注:a——自动反应动力学数据;b——异丙苯自动氧化总终止反应的力学数据;c——在0℃

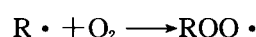
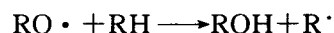
叔烷基过氧化物游离基,电子自旋共振研究表明:在低温下($< -80^\circ\text{C}$),叔烷基过氧化物游离基即过氧化异丙基游离基和过氧化特丁基游离基与四氧化物存在着下列平衡:



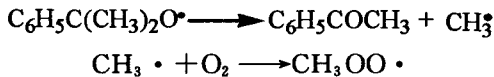
四氧化物形成每mol放热8kcal,而熵损耗为 $32\text{C度}^{-1}\text{M}^{-1}$ 。可认为叔烷基过氧化物游离基不可逆地消失,是由于四氧化物分解为烷氧游离基,该基团是彼此结合生成过氧化物或是溶剂中逸出。



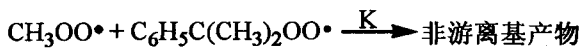
由溶剂中逸出的烷氧游离基是从作用物上获得一个氢原子,并产生一个过氧化物游离基:



烷氧游离基或是发生 β-裂解,即枯基氧游离基裂解为苯乙酮和甲基,后者进一步反应转化为甲基过氧游离基:

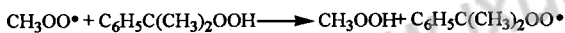


在上述反应过程中形成的这种烷基过氧游离基发生以下两种反应:与作用物发生链增长反应;或是与过氧游离基发生链终止反应。例如异丙基苯自动氧化所形成的甲基过氧游离基可以与异丙基苯反应产生链增长,或是与过氧化异丙基游离基反应导致链终止。



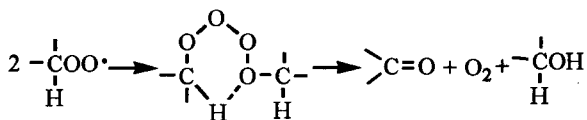
因此,异丙基苯自动氧化总的链终止速度常数包含 K 的贡献,此速度常数比枯基过氧游离基自动反应的速度常数大得多。

已知异丙基苯自动氧化的速度在枯基过氧化氢存在时要比不存在时快一些。这是因为甲基过氧游离基与过氧化氢发生链终止反应,不如发生链转移的能力。



因此,总速度的增大是总的终止速度常数减小的结果。

仲烷基过氧化物游离基,产生伯和仲烷基过氧化物游离基的烃自动氧化链终止反应的速度常数,一般比产生叔烷基过氧化物游离基的烃要大得多(~10⁴)。这主要是由于叔游离基的活化能比仲游离基活化能大 5~6kcal/mol。仲、伯烷基过氧化物游离基比叔烷基过氧化物游离基寿命短。这是因为它们能按协调的环状途径相互作用(Russell 机理),而对没有 γ-氢的叔过氧游离基是不利的。



支持这种机理的主要试验证据是:

- (1) 由某些过氧游离基的自动反应以接近相等的产率生成乙醇和丙酮;
- (2) 用重氢取代 γ-氢,速度常数小的却是明显的同位素效应;
- (3) 仲丁基过氧化物游离基的自动反应,在其单一的 δ 位置离析出气体;
- (4) 由仲丁基过氧化物游离基不能生成二仲

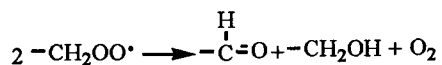
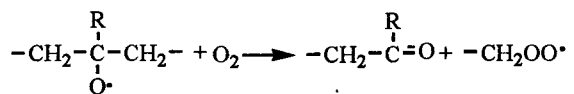
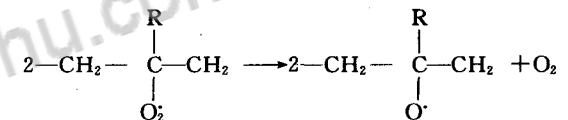
基过氧化物。

但是,Russell 机理还是不完善的,有种种实验数据不支持它。

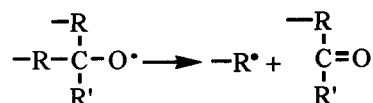
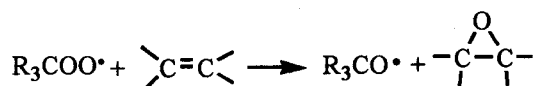
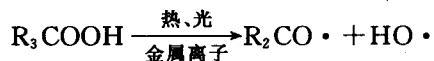
2 裂解反应

橡胶的老化应归因于氧化而发生的其他反应,这些反应包括在氧化机理中的游离基中间产物的竞争过程,或是由于最初产物而生成氢过氧化物分解引起的伴生反应。橡胶物理机械性能降低,老化变质,是链断裂和交联两种反应竞争过程的综合结果。

烃类聚合物热氧化的结果都是链断裂。在含叔氢的饱和聚合物情况下,引发氧化的裂解与动力学链长无关,每一个动力分子链的裂解数小于 1。裂解是和在这系统内叔过氧基的双分子终止反应有关。在这个反应中,生成的叔烷氧基的再裂解而生成酮和伯烷基。动力学链的实际终止是由两个伯过氧基的生成与化合的结果,其示意式如下:

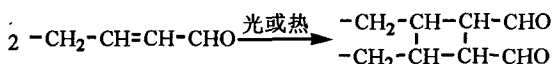


断裂是非由能引起过氧基转化为叔烷氧基的任一过程的结果,通过氢过氧化物分解的引发是夺取氢或是得到断裂的烷氧基的来源之一;通过过氧基与同一链中或另一分子中的双键反应,也能产生烷氧基;过氧基的双分子化合也能产生烷氧基。很显然,断裂反应与自动氧化机理的所有三个阶段有关。下面反应可以说明在引发、增长和终止过程中烷氧基的生成:

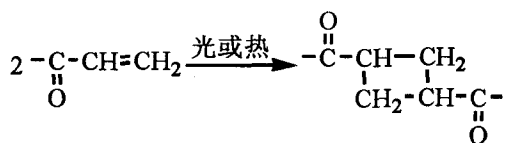


在热氧作用下,产生含氧聚丁二烯游离基,并有如下交联反应:

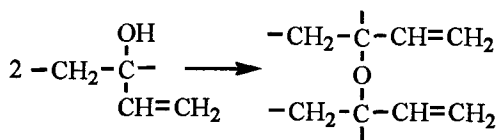
(1) 1,4-链节氧化产物的交联



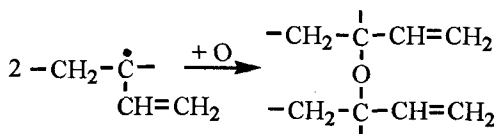
(2) 1,2-链节氧化产物的交联



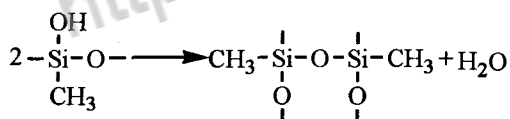
(3) 醚式交联



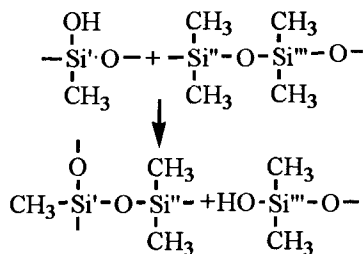
或



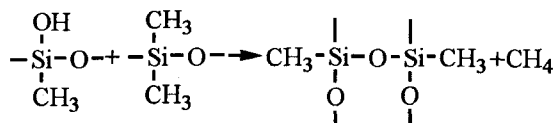
硅橡胶分子链上有大量的甲基,在 200℃ 下有一部分甲基被空气中的氧氧化并断裂生成带羟基的链段;这个链段极易发生交联反应,其示意式如下:



或



或



在橡胶老化过程中,归纳起来有如下几种交联反应:

橡胶烃的游离基与含有双键的链段发生加成

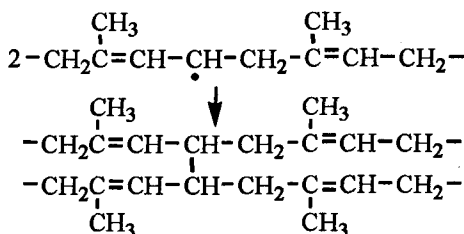
反应进行交联;

含有双键的两个链段,在光和热的作用下打开双键发生反应进行交联;

含有羟基的链段,进行醚式交联;

橡胶烃游离基与游离基的互相反应进行交联。

例如:



总之,氧是橡胶老化的关键因素,实际上老化过程就是氧化过程。氧化反应有两种主导反应就是裂解反应和交联反应。裂解反应占优势,老化表现为橡胶分子链断裂为各种不同的低分子链段,使橡胶变软发粘,失去使用性质。例如丁基橡胶、天然橡胶、聚氨酯橡胶。交联反应占优势,老化表现为橡胶变硬发脆,发生龟裂,失去使用性质。例如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氟橡胶、氯丁橡胶等。

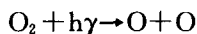
第二节 臭氧(O₃)

1 臭氧

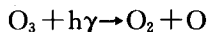
臭氧的离解能比氧要低得多。在 20~25km 高的大气层中,在太阳紫外光线作用下生成 O₃。O₃ 扩散到地表面,并随空气湍流移动。

O₃ 不仅能在大气中产生,而且也能被破坏。

当 λ < 210nm 时, O₂ 离解成氧原子。



当 λ < 210nm 时, O₃ 发生光离解,生成氧分子和氧原子:

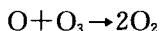


三元碰撞时生成臭氧。设 M 为第三种分子。

反应式如下:



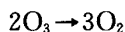
臭氧与氧原子相互作用时,生成氧分子。



氧原子相互化合为氧分子。



在阴暗处 O₃ 分解为 O₂。



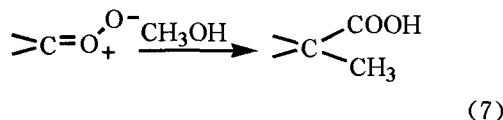
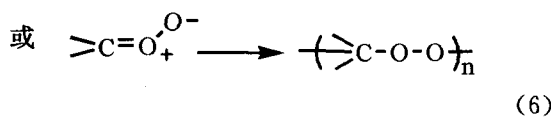
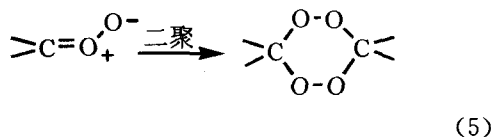
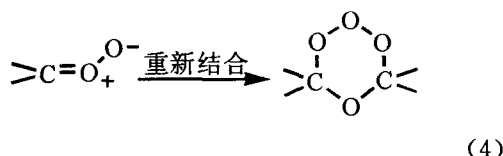
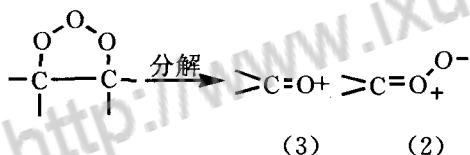
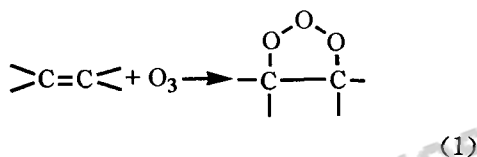
在大气中,上述反应之间建立了平衡。用最新手段(火箭与人造地球卫星)已证明 O_3 沿海拔高度的浓度分布。地表面 O_3 的浓度与季节、昼夜时间和地理纬度有很大的关系。

在城市中由于空气的污染, O_3 的浓度波动特别大。例如空气若含有 NO_2 , 它是一种强氧化剂能分解 O_3 。

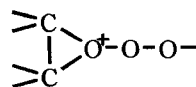
地表面 O_3 的平均平衡浓度为 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ % (质量)。虽然 O_3 的浓度很小,但它能使硫化橡胶剧烈破坏,有时甚至在使用前的贮存或运输过程中即被破坏(特别是当硫化胶产品在应力状态下保存时)。

2 臭氧与二烯类橡胶的反应

O_3 与二烯类橡胶发生亲电子加成反应:



核磁共振表明:开始的加成反应产物是一种三氧化烃结构(1);但在某些情况下,开始的反应产物有所谓的 δ -结构:



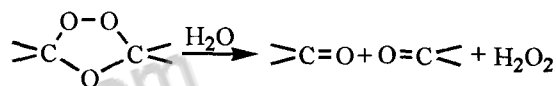
(8)

不对称的烯烃与臭氧反应,产生两种不对称的两性离子和两种不对称的羰基化合物。在适当的条件下,在理论上应当产生一种不同类型(4)臭氧化物。

这不是唯一的途径,可能还有其他反应机理。

O_3 可以和所有的有机物质进行反应,但是与不饱和化合物的反应速率要比饱和化合物快得多。对于饱和化合物, O_3 的反应与自动氧化的引发过程有关。

臭氧化物的产生本身并不能引起天然橡胶暴露在臭氧中所出现的那种急剧变化。这种急剧变化是由于以后的水解反应或还原裂解反应所致。



臭氧龟裂现象的产生,被臭氧攻击的分子产生了上述的断裂反应,断裂分子特别是两性离子变成氢过氧化物。后者作为游离基引发剂所生成的过氧化物游离基,将继续攻击其他橡胶分子,则橡胶产生树脂化现象。这时同周围橡胶分子产生应力分散,臭氧进一步同变形了的橡胶分子反应,大分子链的断裂末端的反应能引起橡胶分子的交联。胶膜愈薄,交联效应就愈大,这就导致了橡胶龟裂现象的产生。

影响臭氧龟裂生成的因素,主要有 O_3 的浓度,橡胶的化学结构和温度的高低。

O_3 浓度。不同的胶种、硫化系统等使它们有一个临界断裂能量(E_0)。例如无抗臭氧剂天然硫化胶(无填料),在静态条件下,临界变形为4%时, $E_0 > 10^{-4}$ kg/cm;而在动态条件下,在变化为0.8%的周期性作用下, $E_0 > 10^{-5}$ kg/cm,即动态时的 E_0 显著小于静态时的 E_0 。当断裂能量小于 E_0 时,则龟裂的发展速度主要是臭氧浓度的影响,浓度越大,龟裂越严重。如果断裂能量大于 E_0 时,则机械性分子断裂的龟裂起主要作用,表明动态条件下的测试条件要比静态条件下更为严格。

影响动态条件下拉断能量的因素是频率、振幅等。在频率低时,臭氧浓度的影响很重要;但在

频率很大时, O_3 的浓度就不再是重要因素。

总之, 当橡胶样品伸长变形大、频率高、 O_3 浓度大时, O_3 龟裂的速度都会加快。

橡胶的化学结构, 高不饱和度的橡胶, 例如 NR、BR、SBR、NBR 等均不耐臭氧; 不饱和度小的 IIR、EPDM、MVQ、FKM、CSM 等均较为耐臭氧。CR 是高不饱和度的橡胶, 而且 O_3 的吸收速度和 NR 相近, 但 CR 是耐 O_3 的橡胶。因为 CR 的臭氧化表面龟裂层不增长。龟裂口尖端形状呈半园形状, 龟裂生长的方向不规则, 应力分散, 龟裂增长缓慢。

温度对规整结构的橡胶, 其结晶化起着重要的作用。温度升高时, 链段活动性增大, 对耐 O_3 性不利。对有双键的橡胶, 提高温度时, 耐 O_3 性下降。

3 硫化胶的臭氧老化

在硫化胶表面, O_3 与橡胶反应是非均相的。在硫化胶内部不会发生与 O_3 反应, 是因为 O_3 在表面上很快消耗了, 并且扩散受到阻碍。

由于 O_3 与不饱和大分子的高速反应, 在硫化胶表面很快生成了臭氧化物及其分解产物的密实薄层, 该薄层是 O_3 渗透到硫化胶深处的障碍。但是, 在硫化胶变形状态下, 不会完全消除 O_3 裂缝的生成和增长, 脆质的薄膜在机械应力场中易遭破坏, 所生成的裂缝扩大, O_3 渗入裂口中, 并与尚未受到损害的橡胶分子链反应, 促进裂缝增长, 直到材料破坏。这样, 机械应力不仅对臭氧化物的裂解和异构化的单元作用的顺序有影响, 同时对裂缝的产生、张开和扩展等宏观过程也有很大影响。

在小变形下, O_3 老化过程的特点是裂缝垂直于外力作用的方向。当变形较大时, 分子定向使硫化胶增强, 能观察到纵向裂缝(沿拉伸轴)。

实际上, O_3 龟裂是 O_3 作用加速的静态疲劳的一种形式。 O_3 的破坏过程, 可以由出现裂缝的时间 $\tau_{裂}$ 和到试样断裂的时间 $\tau_{断}$ 来表征。变形值 $\tau_{断}$ 的影响由两个趋势所决定: 应力的破坏作用; 在定向影响下的硫化胶增强作用。在小变形下起决定作用的是应力的破坏作用的趋势; 随着变形的加大, 硫化胶增强的趋势开始起作用, 最后占优势。由于这两种趋向的同时作用, 裂缝增长的速度经过最大值, 而 $\tau_{断}$ 则经过最小值。出现

这些极值的变形称为临界变形值, 以 $\epsilon_{临}$ 表示。增加大分子的相互作用或加入填料, 分子链的定向就困难。从而 $\epsilon_{临}$ 移向较大变形值的方向。

当硫化胶表面层溶胀时, 裂口处的应力梯度减小, 也导致 $\epsilon_{临}$ (%) 朝着大变形方向移动。表 20 数据说明了这一情况。

表 20 不同介质对 $\epsilon_{临}$ 的影响

溶胀介质	硫化橡胶		
	聚异戊二烯 $\epsilon_{临}$	天然橡胶 $\epsilon_{临}$	丁钠橡胶 $\epsilon_{临}$
空气	30	15	25
水	70	50	70

拉伸硫化胶在 O_3 破坏过程中的活化能, 主要是由 O_3 与橡胶双键互相作用所决定的。机械应力增加时活化能随之增大, 这是因为部分分子链在应力作用下直接断裂所致。当温度降低时, 处在恒应变下的硫化胶的臭氧龟裂速度明显降低, 并趋近于零。在高于玻璃化温度 $15 \sim 20^\circ C$ 时, 由于停止或“冻结”了应力的作用而使龟裂减慢。

在很宽的 O_3 浓度范围内 ($10^{-1} \sim 10^{-6} \%$), $\tau_{断}$ 与 O_3 浓度(C)的关系用下式表示:

$$\tau_{断} = KC^{-n}$$

应力和温度对这一关系的影响很小, 但硫化胶的组分的影响却很大。

表 21 常用橡胶臭氧老化的速度

橡胶名称	臭氧老化破坏的时间*
丁苯橡胶	立即
丁基橡胶	7 天
丁腈橡胶	1 小时
聚硫橡胶	8 小时
氯丁橡胶	24 小时
丙烯酸酯橡胶	1 小时
氯磺化聚乙烯	>14 天
聚氨酯橡胶	8 小时
硅橡胶	数月
氟橡胶	>14 天

* 在常温和张力作用下 150ppm 臭氧中。

与臭氧的反应性, 不饱和橡胶比饱和性橡胶强, 并随电子给予性而增强。对各种芳香族胺也是一样, 电子给予性越高, 与臭氧的反应性就越强。作为电子给予性强的胺、醚、硫醚等, 将是与臭氧反应性更高的物质。不饱和化合物与臭氧的反应性如下:

烯烃	反应速度
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	1.0
$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	3.6
$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	
顺式- $\text{ClCH}=\text{CHCl}$	35.7
反式- $\text{ClCH}=\text{CHCl}$	591
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	1180
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	~25000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPr}$	81000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}_2$	97000
顺式- $\text{MeCH}=\text{CHMe}$	163000
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$	200000
1,3-丁二烯	74000
苯乙烯	103000

在不合稳定剂时,各种橡胶的耐臭氧性是有很大的差异。

不耐臭氧的橡胶:NR、IR、BR、SBR、NBR等二烯类橡胶。

有一定耐臭氧的橡胶:IIR、CR、HNBR、CO、ECO、聚硫醚等橡胶。

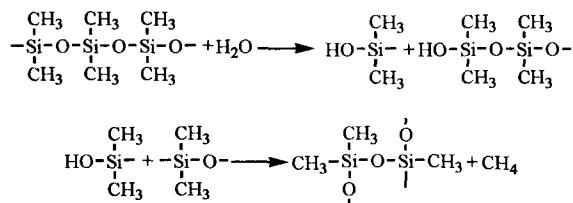
耐臭氧的橡胶:ACM、CSM、EPDM、FKM等主链是饱和碳键的橡胶,还有硅橡胶。

第三节 水分

水分对橡胶老化的影响很大,特别是聚氨酯橡胶(PU)、硅橡胶(MVQ),在一定条件下容易发生水解,使橡胶老化变质。

1 硅橡胶的水解反应

硅橡胶的水解反应速度与水的浓度在一定范围内有一定的关系。水解老化的硅橡胶像柔软的干酪一样不能使用。水解的化学式如下:



2 聚氨酯橡胶的水解反应

聚氨酯橡胶分子的主要结构是氨基甲酸酯,还有脲基甲酸酯、异氰酸酯基的环状三聚体。这些结构极易发生水解反应,形成裂解断链,生成二取代脲素及缩脲。

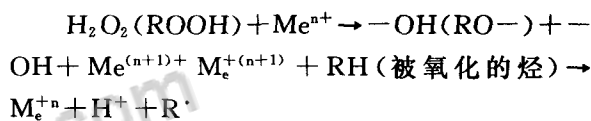
聚醚型聚氨酯橡胶的耐热水性很差,是因为

它的交联点上的酰胺键断裂造成的。

第四节 变价金属(或称多价金属)

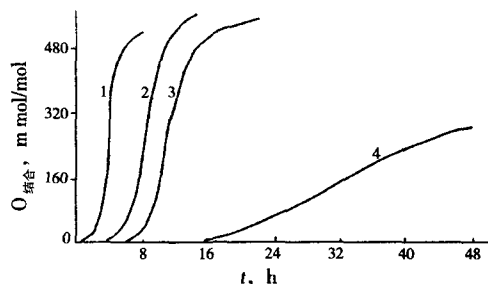
变价金属主要有铜(Cu)、钴(Co)、钛(Ti)、铁(Fe)、锰(Mn)等,变价金属明显地加快橡胶和硫化胶的老化。由过氧化物或氢过氧化物、还原剂及变价金属盐组成的各种氧化-还原体系是游离基源,在无氧时能引起交联,在有氧时能引起裂解。氧的浓度决定着交联速度和裂解速度的比例。硫化促进剂M和D等在这些反应中起还原剂的作用。

变价金属的催化作用是由其电子层结构的特殊性决定的。多价金属离子的特征是对电子的亲合性高,它们是电子的接受体。在橡胶氧化过程中变价金属盐有两个作用:一是加快氧化引发过程;二是促进过氧化物按游离基机理分解。例如:



反应式是金属离子的氧化还原反应,金属离子可以多次参与反应。橡胶可作为载体,橡胶的双键含有 π 电子,它能与多价金属离子作用生成络合物;在络合物中可以发生电子的转移,直到生成游离基。因为一些金属-烯烃络合物具有催化活性。

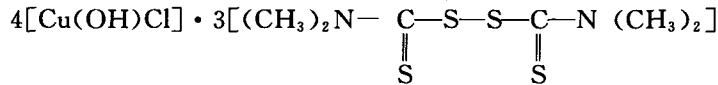
在硬脂酸铁使纯化的NR阻滞氧化时,防老剂D(苯基 β -萘胺)的消耗速度明显增加。而且铁盐的浓度愈高,消耗速度的增长也愈大。氧化时表现出两个竞争趋势:一方面由于氧化的总速度增加,而生成过氧化物的速度也增加(见图30,曲线1和4);另一方面由于多价金属离子的影响,使过氧化物的分解活化能减少,从而加快过氧化物的分解。



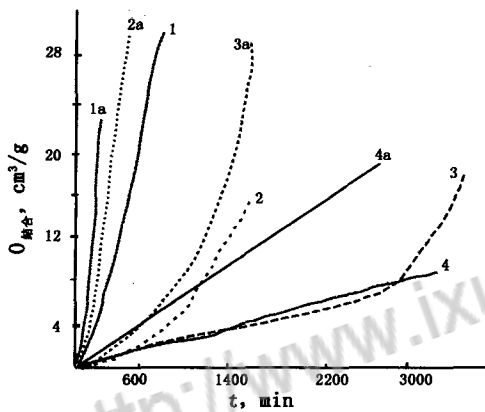
1—1.5%硬脂酸铁;2—1.0%硬脂酸铁;3—0.5%硬脂酸铁;4—无催化剂硬脂酸铁; $\text{O}_{\text{结合}}$ —与橡胶结合的氧量,mmol/mol 聚合物

图30 在防老剂D及硬脂酸铁存在时聚异戊二烯在120℃时的氧化动力学曲线

在一些情况下,两种金属盐的共同作用要比其中最活泼的单一金属盐弱。但是 Fe、Mn 和 Co 盐的三元体系,其作用并不呈现加和性,而是表现出更强的作用。虽然,在橡胶特别是在硫化橡胶中的催化作用的强化效应,并不像在低分子烃氧化时那么大,但在 Fe、Mn、Co 盐三元体系存在下,

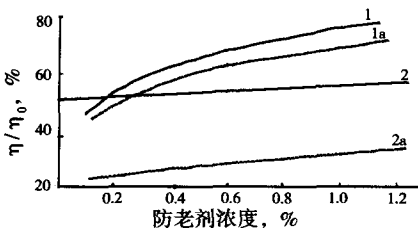


乙醇和 TiCl_3 的作用产物,即使在有 1% 防老剂时,也会明显地催化聚合物的氧化。例如含有防老剂 D 时,130℃ 的氧化诱导期减少了 1.5~5 倍(见图 31),而在 100℃ 氧化 5h 后,特性粘度减少了 25%(见图 32)。



1—1.1% 防老剂 D; 2—0.2% 防老剂 D; 3—0.5% 防老剂 D; 4—1.0% 防老剂 D; 1a、2a、3a、4a—有用乙醇处理的 0.65% TiCl_3 存在。

图 31 防老剂 D 浓度对 130℃ 下顺式-1,4-聚异戊二烯氧化动力学曲线的影响



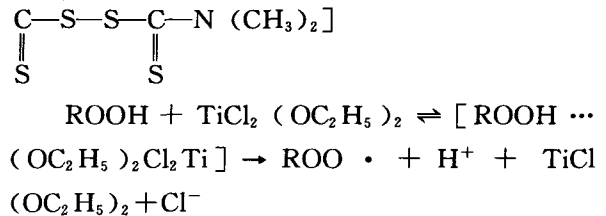
1—1a—加防老剂 264; 2—2a 加防老剂 D; 1, 2 没有钛盐; 1a, 2a—有 0.65% 乙醇处理的 TiCl_3

图 32 顺式-1,4-聚异戊二烯的特性粘度与防老剂浓度的关系(氧化条件 264 为 130℃ × h, D 为 100℃ × 5h)

TiCl_3 与乙醇相互作用的产物是 $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 和 $\text{TiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 的混合物。与没有防老剂的场合一样,这些产物催化作用最有可能的途径是按式与过氧化物相互作用:

NR 硫化胶在 70℃ 时氧化速度却增长 74 倍,这比各组分的加和影响还大两倍。

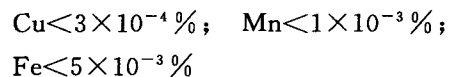
在多价金属的催化中,硫化促进剂起着重要作用。四甲基秋兰姆二硫化物与金属盐生成结晶络合物。如与氯化铜作用生成的晶体络合物结构式如下:



氢氧化钛或水合二氧化钛稍微加快了聚异戊二烯的氧化;若有 2,6-二特丁基 4-甲基苯酚存在时,则氢氧化钛使氧化速度增加 0.8~1.5 倍,而分子量减少 15%~20%。

在钛盐与电子给予体分子的络合物中,以电子给予体原子的未共用电子对和钛的 3d 电子空缺轨道,生成了配价键。红外光谱数据表明: $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 与防老剂 D 和 2,6-二特丁基 4-甲基苯酚均不生成络合物,也不与它们发生氧化-还原反应。但是, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 加快了橡胶氢过氧化物的分解,生成 $\text{RO} \cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 游离基,它们能引发氧化过程。

总之,微量的二价和三价的金属离子,如 Cu、Mn、Fe、Co 等对橡胶的氧化具有强烈的催化作用,但是其危害性取决于这些金属存在于什么样的化合物中。在硫酸盐中,微量的 Mn 也是有害的,而 Mn 在碳酸盐(CaCO_3)中,则危害较小。显然,与这些化合物在橡胶中的溶解与否有关,不溶于橡胶的盐类危害较小一些。Cu 和 Co 的盐类对橡胶的危害最大;Mn 和 Ni 的盐类的危害性较小;Fe 盐的危害性更小些。通常这些金属离子所允许的浓度极限为:

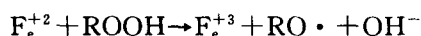


在各种橡胶中,这些金属的含量是很不相同的,与胶种的来源、混炼胶的成分、加工条件和成品使用情况等有关。NR 一般含有 Cu、Fe、Mn 等化合物,它们是从植物中进到橡胶里面去的。合成橡胶则是由于在合成时所用各种催化剂(氧化还原体系)与含有多价金属。但是合成橡胶对于这些金属离子的作用,一般比 NR 稳定。特别是

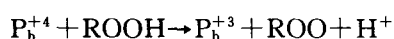
含有极性基团的橡胶,如 CR 和 NBR 更为稳定。因此,CR 作为 Cu 的绝缘材料效果很好。

这些微量金属离子对橡胶的氧化催化反应,是由于它们具有一定的氧化—还原电位,能使大分子氢过氧化物生成不稳定的配价络合物,随着电子的转移,并生成游离基,即变价金属离子的氧化还原作用的结果,促使氢过氧化物分解成游离基。

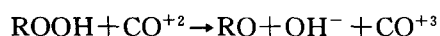
当金属离子是强还原剂时,如亚铁离子 F_e^{+2} ,通过反应生成游离基 RO,反应式如下:



而当金属是氧化剂时,如 P_b^{+4} (四乙基铅),通过反应则生成 ROO 游离基,反应式如下:



如果金属离子处于相对稳定的两种价态时,如 CO^{+2} 和 CO^{+3} ,则氧化还原反应都能发生:



这两个反应所得产物的总和,就像氢过氧化物双分子分解一样,而且速度很快,在室温下反应也很容易进行。所以微量金属离子导致了大量氢过氧化物分解,生成大量游离基,因而大大加快了氧化反应的速度。

橡胶的老化不是一个简单的过程,而是橡胶及其制品使用性能衰退过程的总称。导致老化的因素主要有热氧化作用、机械应力参与的氧化作用(屈挠龟裂)、机械应力参与的臭氧化作用(臭龟裂)、光和紫外光参与的氧化作用(细微龟裂效应)、辐射能作用的老化现象、重金属参与的氧化作用(橡胶毒物的加速老化)、热水蒸气和水分的水解作用(水解老化)、单纯热作用的热分解、后老化、环化和硫化返原等。

还有一些物质,如酚碱性物质对橡胶老化也有相当大的影响。特别是聚氨酯橡胶和硅橡胶遇到酸碱性物质,会加快橡胶的老化,比水分的作用还大。

表 22 常见橡胶老化时的化学反应及老化现象

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

《橡胶参考资料》2010 年

自办发行 真情回馈

《橡胶参考资料》是我国目前唯一全方位编译介绍国外橡胶相关新技术的双月期刊,素有“技术先进,报道及时”之美誉,深受高校师生和企业技术人员青睐。为减少支出并回馈读者——

2010 年起全部自办发行,不再邮局发行,请广大读者直接在本编辑部订购。2010 年凡向《橡胶参考资料》投稿被采用一篇以上时连续赠送作

者全年期刊(6 期);凡订阅全年《橡胶参考资料》者,价格优惠 50%。全年 78 元只需 40 元,并全部挂号邮寄,绝无丢失! 详情请浏览本刊网站 <http://www.srpok.com>

电话:029-33621370

电子邮箱:xinxi@fastrubber.com

第五章 防老剂与减缓橡胶等材料老化的方法

为了改善橡胶等高分子材料的耐老化性能,必须减少或延缓自动氧化速度,一般在化学上有两条主要途径可以达到这一目的:一是中断连锁反应过程。能够起到中断连锁反应过程作用的物质就是断链抗氧化剂,或称连锁破坏抗氧化剂;二是防止引发游离基的形成,能够起到防止引发游离基形成作用的物质就是防护性抗氧化剂,抗氧化剂就是各种类型的防老剂。

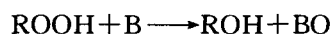
减缓橡胶等高分子材料老化的速度,最主要的方法是在材料加工时加入防老剂,降低氧化断裂和氧化交联的速度,延长反应诱导期。在橡胶等高分子材料中加入 0.1%~0.5% 的防老剂,其防护效能十分明显。例如未加防老剂的异戊二烯橡胶,在 90℃~100℃ 温度下,几天内就丧失弹性;大多数橡胶在大气条件下,也就是经过数星期甚至几天内就被破坏,失去应有的物理机械性能,而在热带条件下橡胶的老化过程往往比温带要剧烈 8~10 倍。所以防老剂的作用更为重要,加入防老剂后橡胶高分子材料的贮存使用寿命几十、几百甚至上千倍的增加。

不同的防老剂,其作用机理也是不同的。防老剂的种类很多,但按作用大体上可分为两类:一是防护型防老剂,它以一定的方式抑制或延缓引发阶段的游离基生成;二是链破坏型防老剂,这种种防老剂能和烷游离基 R·、过氧化物游离基 ROO· 反应而破坏增长周期引起新的终止反应。

第一节 防护型防老剂及其作用机理

氢过氧化物是引发自动氧化游离基的主要来源。受热、光、辐射能的作用,可以加速氢过氧化物的分解;进行电子传递反应的金属离子也能加速氢过氧化物的分解。这种分解产生的活化游离基,引发自动氧化,使橡胶聚合物产生新的游离基。所以,只需要能够破坏氢过氧化物使它们不生成活性游离基,就能大为延缓自动催化的引发过程。因为这类防老剂要等到氢过氧化物形成后才

能发挥作用。所以不单独使用。而是与酚类防老剂并用。故又称为辅助防老剂。其作用机理可用下式表示:



式中 B 为氢过氧化物分解剂。

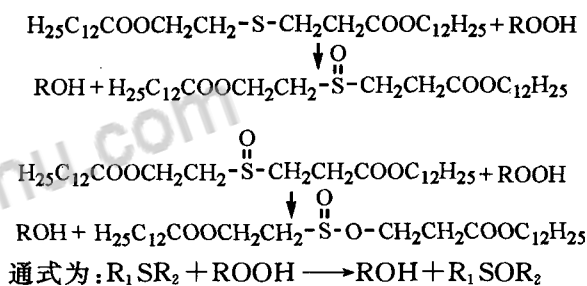
常见的氢过氧化物分解剂有以下几种:

- A) 含硫酯的长链脂肪烃;
- B) 含亚磷酸酯的长链脂肪烃;
- C) 硫醇类化合物;
- D) 二烷基二硫代氨基甲酸盐类。

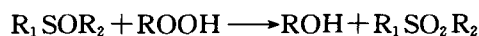
现将这种防老剂的作用机理作如下介绍。

1 硫酯类防老剂的作用机理

以 DLTP(硫代二丙酸二月桂酯)代表这种防老剂,其作用机理反应式如下:



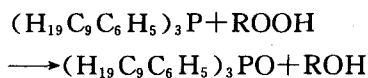
通式为: $\text{R}_1\text{SR}_2 + \text{ROOH} \longrightarrow \text{ROH} + \text{R}_1\text{SOR}_2$



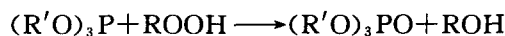
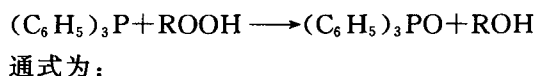
1mol 硫酯类防老剂可以分解 20mol 的氢过氧化物,所以它是一种非常有效的氢过氧化物分解剂。

2 亚磷酸酯类防老剂的作用机理

三苯基苯基亚磷酸酯(TNP)的作用机理,反应式如下:



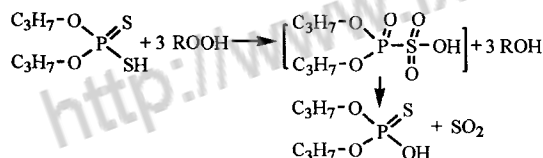
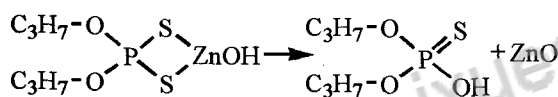
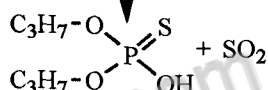
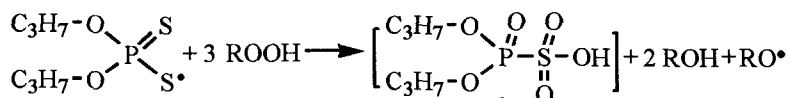
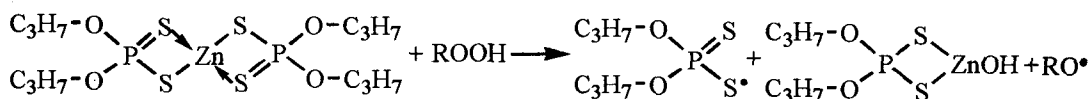
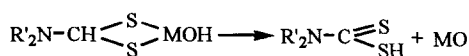
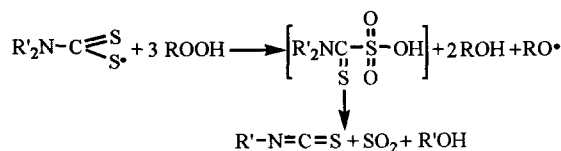
三苯基亚磷酸酯(TPP)的作用机理,反应式如下:



3 二硫代有机酸盐类防老剂的作用机理

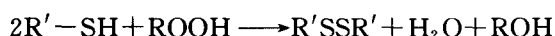


这类化合物之所以效果显著,是因为它的反应产物可以继续与大量的氢过氧化物再反应,故 1 mol 的二硫代氨基甲酸酯可以分解 7 mol 的氢过氧化物。



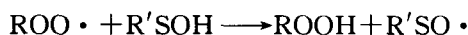
5 硫醇类防老剂的作用机理

反应通式如下:



6 次磺酸盐类防老剂的作用机理

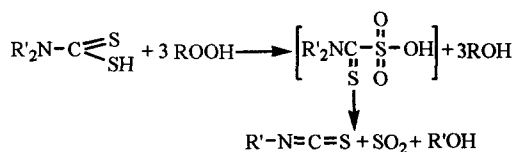
二烷基亚砷的防老化作用是由于其形成次磺酸的能力决定的,因为次磺酸是非常有效的过氧化物游离基终止剂,其速度常数 K 在 60℃ 时为 $10^7 M^{-1} s^{-1}$ 。反应式如下:



每一个酸分子只终止一个 $ROO\cdot$, 这意味着次硫酰游离基 $R'SO\cdot$ 自己相互反应而消失。

第二节 链破坏型防老剂及其作用机理

链破坏型防老剂或称断链型防老剂,其作用是中断连锁反应过程,能捕捉活性过氧化物游离



SO_2 又能有效地促使 $ROOH$ 分解。

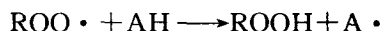
4 二硫代磷酸盐类防老剂的作用机理

这种防老剂和二硫代有机酸盐类的作用机理相同。例如二异丙基二硫代磷酸锌与氢过氧化物的反应式如下:

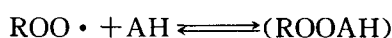
基 $ROO\cdot$, 并与之作用生成稳定的化合物,延缓老化速度。这种防老剂依其作用形式的不同,可分为三种类型:氢原子给予体、游离基捕获体和电子给予体。

1 氢原子给予体防老剂的作用机理

酚的芳香胺类防老剂,因为在它们的分子中存在的活泼 N-H、O-H 基团,能够脱出氢原子与橡胶链争夺过氧化物游离基 $ROO\cdot$, 脱出的氢与 $ROO\cdot$ 反应生成稳定的化合物而终止动力学链。脱氢后的防老剂也有捕捉 $ROO\cdot$ 游离基的作用而终止另一个动力学链。这样一个分子的防老剂能够捕捉两个过氧化物游离基 $ROO\cdot$, 终止两个动力学链。反应式如下:

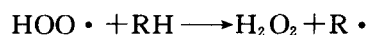
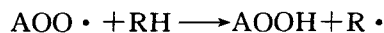
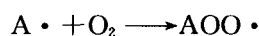
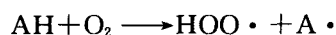


AH 为防老剂分子,实际上防老剂的作用是比较复杂的,防老剂与过氧化物游离基反应是先生成中间产物——络合物,然后再与过氧化物游离基反应生成稳定的产物。反应式如下:



但是应注意到在橡胶氧化过程中,防老剂本

身也能被氧化,所生成的游离基又能起到引发橡胶的作用。反应式如下:



因此,有效而较为理想的这类防老剂应具备下列条件:

a) 具有活泼的氢原子,而且比橡胶主链上的氢原子更易脱出;

b) 防老剂本身应该较难被氧化;

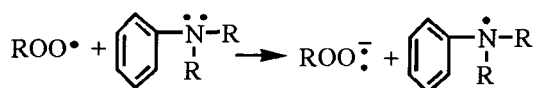
c) 防老剂的游离基活性较小,以减少对橡胶引发的可能性,但又有参加终止反应的能力。

鉴于胺类、酚类防老剂的这一作用机理,所以又被称为游离基接受体型或终止型防老剂,也是主防老剂。

胺类防老剂通常使用的是仲芳胺。胺类化合物的抗氧化性能一般比酚类化合物优越,如对苯二胺类的 4010NA、4020、酰胺缩合物的 RD、BLE 等都具有优良的抗热氧性能,对曲挠龟裂也有良好的防护作用。但是,胺类化合物本身多带有色泽,而且受到氧和光的作用也会变色,因此会污染产品。再者多少具有一些毒性,故它主要用于深色或黑色制品。酚类化合物多数无色、无毒,适用于无色、浅色、无毒制品。不过,其防老化能力比胺类弱一些。

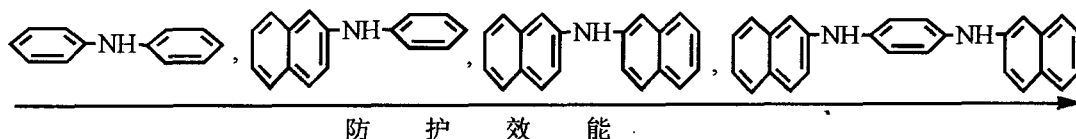
2 电子给予体防老剂的作用机理

叔胺类化合物虽然没有 NH 反应基团,不能给出氢原子,但它也能使动力学链终止而具有抗氧化能力。这是因为叔胺为电子给予体,当与游离基 ROO· 相遇时,由于电子的转移而使活性游离基反应终止。反应式如下:



3 游离基捕获体防老剂的作用机理

苯醌、多环烃及一些稳定的游离基(如二芳基



硝基氧化物的游离基),它们虽不是氢原子给予体或电子给予体,但是却能与活性过氧化物游离基反应生成稳定的物质,不再发生氧化反应。炭黑结构中多环的周边上有酚基、苯醌,再加上本身多环结构上存在的氢等,都有终止活性过氧化物游离基 ROO· 的能力,故炭黑也是比较有效的氧化抑制剂。

苯醌、多环烃等物质,虽然作用机理还不太清楚,但是均有捕获过氧化物游离基的作用,具有抗氧化的能力,延缓老化的效能。

第三节 防老剂的结构与抗氧能力

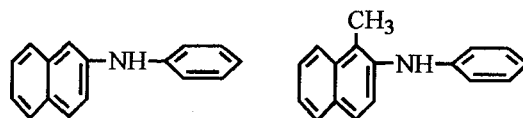
1 胺类防老剂取代基的影响

芳香胺类化合物在胺基对位上的取代基,若有推电子基团或呈电负性较小时,则抗氧效果较好;这些基团如果是具有吸电子性能时,则抗氧能力下降。表 23 为胺类防老剂对四氢化萘氧化的防护效果。

表 23 胺类防老剂的抗氧化能力

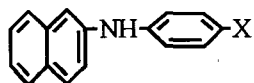
防老剂名称	抗氧化效率
甲基苯胺	0.67
甲基对甲氧基苯胺	4.60
甲基对甲基苯胺	1.42
甲基对溴基苯胺	0.45
甲基对硝基苯胺	0.01

防老剂 D,当萘环上 α 位置上的氢原子被甲基取代后,防老剂的防护能力明显降低。



胺类防老剂的防护效率取决于分子中 σ-π 键的共轭效应。例如在二苯胺、苯基-β-萘胺、二苯胺、N,N'-β,β'-二萘基对苯二胺的系列中,其防护能力是按序增加的,表现在延长诱导期,在诱导期内明显地降低了结构变化的速度。

防老剂 D, 在苯环对位上引入取代基, 如甲氧基、羟基、氯离子等, 其防护能力优于原防老剂 D。



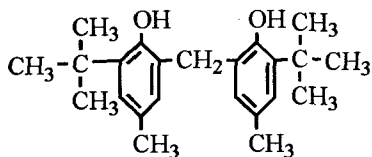
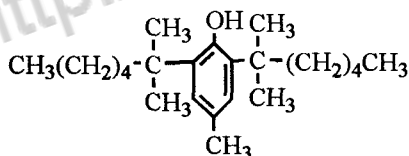
除甲基苯胺的对位取代基有上述规律外, 在对苯二胺类化合物中 ($\text{R-NHC}_6\text{H}_4\text{NH-R}$), 以丁基取代氨基上的氢后 (即 R 为丁基时) 抗氧能力增加。抗氧能力的大小, 特丁基、仲丁基为最好, 异丁基次之, 正丁基相对最小。

2 酚类防老剂取代基的影响

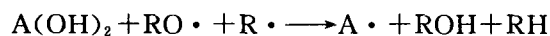
烷基酚 ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R}$) 的 R 上若含有 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 吸电子基团时, 抗氧化能力下降; 而含有甲基和叔丁基等推电子基团时, 则抗氧化能力提高。烷基酚的抗氧化能力依赖于氢原子从酚中脱离的难易程度, 即 O-H 键的离解能, 而离解能的大小受取代基种类的影响。

酚类防老剂的防护能力除与脱氢有关外, 还与其分子中的官能团的数目及其相互位置有关。

单酚和双酚与过氧化物游离基相互作用的速度常数大致相当, 而其防护能力相差几十倍。

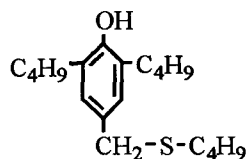
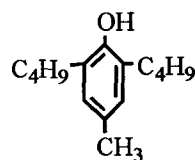


橡胶聚合物老化时是双分子反应, 生成一对游离基, 若遇到双酚防老剂, 就会立即发生反应。



若遇到单酚, 则只能消除一个游离基。另一个游离基会引发新反应链的发展。

在酚类分子中引入含硫基团会明显地增加其防护效能, 例如特丁基酚是聚丙烯氧化的弱防老剂, 而结构相近的含硫的酚类化合物都是强防老剂。



三烷基酚, 2,6 位具有空间位阻的抗氧化能力高, 并且随酚的邻位取代基分支的增加, 抗氧化效果增大。在酚的对位上引进推电子基团, 如甲基、甲氧基时, 抗氧化效果显著提高; 若引进吸电子基团, 如硝基、羧基、卤离子等, 抗氧化效果降低。

经测定 2,4-二甲基-6-特丁基酚的抗氧化能力最好。表 24 为 2,4,6-三烷基酚抗氧化效果的比较。

表 24 三烷基酚抗氧化效果的比较

取代基位置和种类			抗氧化效果	
2 位	4 位	6 位	Rosenwald 测定	Wasson 测定
特丁基	甲基	甲基	0.14	—
甲基	甲基	甲基	1.22	—
甲基	甲基	特丁基	1.69	0.54
甲基	特丁基	甲基	0.20	—
特丁基	特丁基	甲基	0.47	0.24
特丁基	甲基	特丁基	1.00	1.00
特丁基	乙基	特丁基	—	1.31
特丁基	异丙基	特丁基	—	—
特丁基	正丁基	特丁基	—	1.53
特丁基	特丁基	特丁基	0.40	0.24

3 临界氧化电位的影响

池边繁昭对胺类和酚类防老剂作了汽油吸氧诱导期与临界氧化电位的研究, 结果发现酚类防老剂 0.8V 附近诱导期最长, 而氧位电位低于 0.4V 时, 诱导期变短。因为这种结构的防老剂本身易受氧的直接氧化, 氧化后产生活性游离基, 反而加速橡胶的氧化过程, 故常称为氧化强化效应。

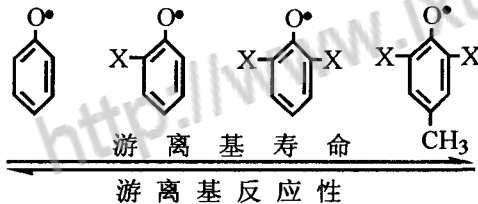
4 氧化半波电位的影响

古川醇二的研究结果认为, 具有卓越抗氧能力的胺类防老剂, 其氧化半波电位为 0.4~0.5V, 而当它们的半波电位约为 0.25V 时, 则具有卓越

的抗臭氧能力。

5 酚类防老剂游离基稳定性的影响

威斯特法尔(J·C·Westfahl)的工作表明:酚类防老剂的抗氧化能力除与已提到的因素有关之外,还与所生成的苯氧游离基(ArO·)的稳定性有关。因为使 ArO· 与烷基或过氧化物游离基之间发生反应,就需要 ArO· 有相当长的寿命,也就是需要 ArO· 有相当的稳定性,以便与 R· 或 ROO· 进行充分的反应,终止连锁反应。ArO· 的反应能力或寿命与许多因素有关,首先取决于 ArO· 上不成对电子脱离的难易程度,即不成对电子能够进入 π 电子体系,并和 π 电子体系的原子以及任何相边接的取代基原子相互作用。影响 ArO· 稳定性的第二个重要因素是空间位阻,在一系列 ArO· 游离基中寿命随邻位和对位的空间位阻的增加而增加。根据十多种酚类防老剂的电子自旋共振光谱,认为抗氧能力良好的防老剂必须有较大的空间位阻和较高的电子脱离能力。



胺类和酚类防老剂从结构上看,主要差别在于取代基的种类、数量和位置不相同,而基本结构的差别却不大。但在实际应用时,这些防老剂所表现出的抗氧化效能,却因应用情况的不同而复杂的多。这就是为什么不同的橡胶和其他聚合物各有最适宜的防老剂、各有最适宜的用量、以及各有最适宜的使用条件之故。

对苯二胺类防老剂 4010、4010NA、4020 和 4030 使用效果,依赖于使用条件,在以 NR 或 SBR 为基础的配方中,4010NA 在动态试验中的防护效果最高,而在静态试验中 4030 优于 4010NA。但在 BR/NR 并用胶中,4030 和 4010NA 防护疲劳的效果又大致相当,图 33A、B、C。疲劳试验均是使用修改后的杜邦方法,其中 A、C 用 50mm 转轴, B 用 70mm 转轴(图 33)。

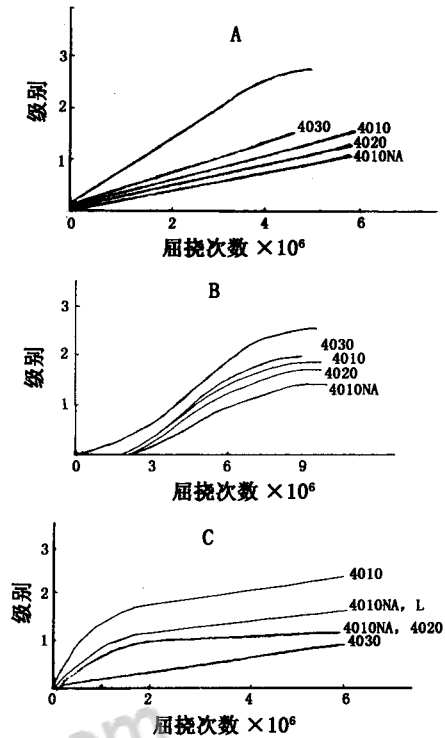


图 33 裂纹级别与疲劳试验的关系
A—NR; B—SBR; C—BR/NR(A、B 防老剂用量为 0.65 份, C 防老剂用量为 0.6 份)

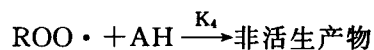
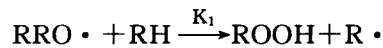
图 33 裂纹级别与疲劳试验的关系

第四节 影响防护效能的其他因素

除防老剂的结构对防护效能影响之外,还有以下因素影响防护效能:防老剂的用量、橡胶的结构等。

1 防老剂的临界浓度

根据聚合物氧化的一般连锁反应的机理:



$$\text{若 } [AH] > \frac{K_1}{K_4} [RH] \quad (1)$$

由于氧化过程是恒定的,在这种情况下,防老剂能够抑制氧化过程,不致加速氧化。

$$\text{若 } [AH] < \frac{K_1}{K_4} [RH] \quad (2)$$

由于游离基浓度增大,在这种情况下是加速氧化反应的非恒定状态。

$$\text{当 } [AH]_{\text{临}} = \frac{K_1}{K_4} [RH] \quad (3)$$

由(3)式求得防老剂的浓度称为临界浓度。

比这个浓度高时,恒定地进行氧化反应。图 34 表示游离基浓度和防老剂浓度的变化关系。当防老剂浓度变化时,游离基浓度急剧增大,整个氧化过程是加速氧化反应的非恒定状态。图 35 表示防老剂浓度与诱导期的关系。当防老剂浓度高于某一数值时,诱导期则直线增加,进一步说明临界浓度是存在的。

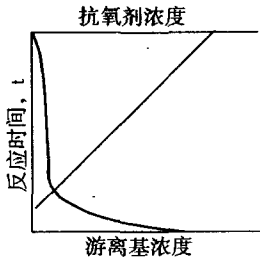
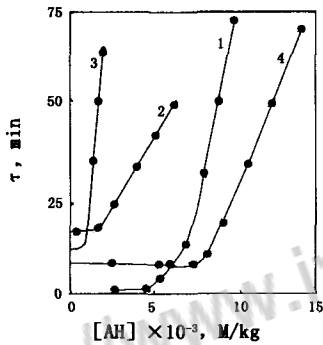


图 34 游离基浓度与防老剂浓度的关系

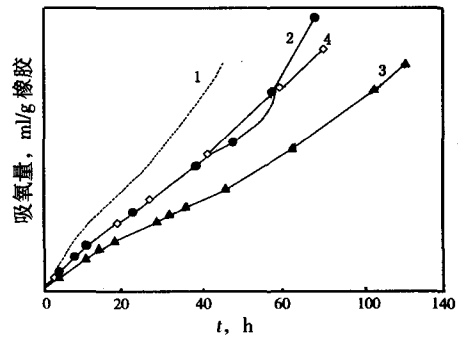
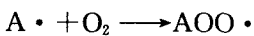
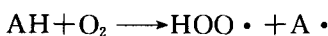


1—聚氧化乙烯,防老剂 2246,145℃,O₂ 压 340mmHg 柱;2—四氯化萘,防老剂三叔丁基酚 145℃,O₂ 压 300mmHg 柱;3—十六烷,防老剂二苯胺 170℃,O₂ 压 300mmHg 柱;4—PP,防老剂 D,200℃,O₂ 压 300mmHg 柱

图 35 防老剂浓度与诱导期的关系

2 防老剂的适用量

防老剂在使用时有临界浓度问题,用量低于某一数值时,则不足以有效地减缓聚合物的氧化进程,表现为诱导期没有明显的增加,用量高于某一数值时,能够减缓聚合物的氧化进程,但当用量大到某一数值,不仅不能减缓氧化进程、增加诱导期,却反而加速了橡胶氧化时的吸氧速度(见图 36)。这是因为同种防老剂超过适宜数量,增加防老剂与氧作用的几率,结果防老剂本身被氧化而产生各种活性游离基,加速了聚合物的氧化速度。同时,防老剂在橡胶中有一定的溶解度,用量大了会迁移至表面结晶,称为喷霜,这也是不希望看到的。



1—0份;2—1份;3—2份;4—3份

图 36 炭黑填充 NR 不同防老剂 D 用量的吸氧曲线(90℃)

3 橡胶结构对防护效能的影响

防老剂的作用不仅与其化学结构、用量等有关,而且与橡胶的种类、结构有关。

同一种防老剂在不同的橡胶中,消耗的速度是不相同的。在 130℃下,防老剂 H 在 BR 和 NR 中,初始消耗速度有较大的差别(见图 37)。防老剂的消耗有两部分:一是与橡胶的过氧化物游离基反应,二是与氧反应,反应式如下:

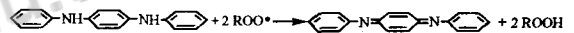


图 37 表明,在不同的橡胶氧化时,防老剂 H 的消耗速度在初始阶段是不相同的。由于聚异戊二烯和氧的高反应能力,导致氧的主要部分和橡胶反应,此时防老剂的消耗主要是和橡胶过氧化物游离基相互作用。在这种情况下,ROO·的浓度与防老剂的浓度比较起来是很小的。因此,防老剂的消耗速度和在聚丁二烯中比较起来也是很小的。而聚丁二烯与氧的反应能力比聚异戊二烯要低。导致防老剂与氧相互作用的反应能够与橡胶相竞争,在聚丁二烯氧化的初始阶段,防老剂 H 主要消耗于与氧反应(在聚异戊二烯中防老剂与氧也发生反应,但程度要小得多)。

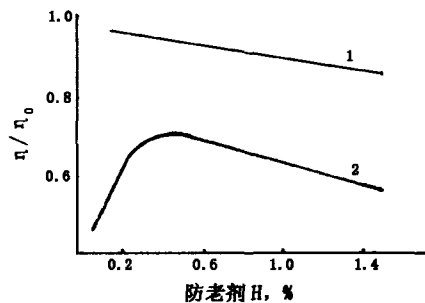


图 37 聚异戊二烯和聚丁二烯在 130℃ 氧化时防老剂 H 的浓度与初始消耗速度的关系

第六章 防老剂的协同效应 与反应型防老剂

第一节 防老剂的协同效应

在橡胶或塑料中加入两种或两种以上的防老剂时,发现有超加和性的防老化效果。这种效果称为两种或两种以上防老剂的防老化协同效应。若用聚合物的老化诱导期(τ)表示防老化效能,可用下式判断协同效应。

$\tau_{A+B} > \tau_A + \tau_B$ 时,具有协同效应。

$\tau_{A+B} \leq \tau_A + \tau_B$ 时,非协同效应。

式中: τ_{A+B} ——聚合物中加入 A、B 两种防老剂后的诱导期;

τ_A ——聚合物中加入 A 防老剂的诱导期;

τ_B ——聚合物中加入 B 防老剂的诱导期。

1 防老剂协同效应产生的条件

掌握与了解各种防老剂的作用机理,即可评估协同效应产生的可能。防老剂并用产生防老化的协同效应,其必要条件如下:

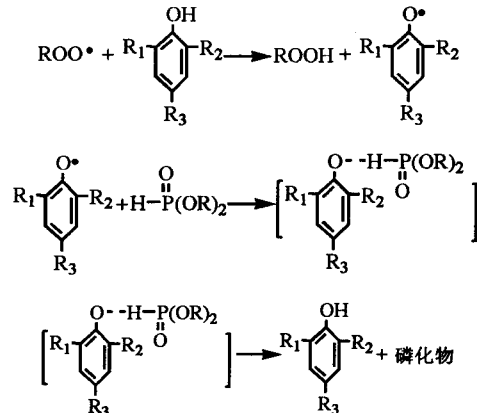
1.1 非同类型防老剂并用

链终止型防老剂与防护型防老剂(如硫化物)并用才能产生协同效应。因为其中一种防老剂的作用是终止链的氧化、抑制或减少过氧化氢的生成;另一种硫化物是分解过氧化氢。这样两种防老剂作用互补,即可产生很强的协同效应,但是,防老剂在分解氢过氧化物时,本身也被氧化。如果聚丙烯用链终止型防老剂和硫化物并用可减缓其老化进程;防老剂的临界浓度随着硫化物浓度的增加而减少。当聚丙烯氧化时(200℃, O₂ 压 200mmHg 柱),2,4,6-三特丁基酚的防护效能低,诱导期较短。但是,当硫化物或亚磷酸酯有足够的浓度时,酚的效率剧烈增加。此时,链终止型防老剂如果有临界浓度,将因存在分解过氧化氢的物质而减小。在这样情况下,防老剂的效率将大大提高。

两种或两种以上的防老剂能够产生协同效应,应是防老化作用机理不同的防老剂。在实践中发现,两种防老化机理相同的防老剂并用时,它们的最高效率等于它们单独时的总和;作用机理不同的防老剂并用时,能显著提高其防老剂能力,其效率超过它们单独使用的总和。

1.2 酚类防老剂作用性能的再生

虽然防老剂的协同效应的化学反应过程还不够十分清楚,但肯定的一点是并用时酚类防老剂在与过氧化物游离基反应后能够再生。例如酚类防老剂与烷基磷酸酯化合物并用时,有如下反应:

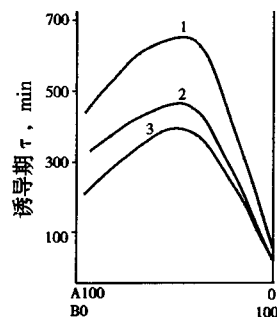


两类作用机理的防老剂并用,若终止型防老剂与 ROO· 游离基作用时,则 ROOH 相应减少,使得分解 ROOH 的防老剂消耗也减少;反之,若分解 ROOH 防老剂钝化了 ROOH,则 ROO· 将相应减少,于是,链终止型防老剂的消耗也减少,这就是防老剂协同效应的基本过程。

2 链终止型防老剂与硫化物的协同效应

2.1 并用体系的摩尔比

单酚、双酚与能分解 ROOH 硫代双酚并用时,具有很强的协同效应。聚丙烯氧化诱导期的变化与 2,2-次甲基二(4-甲基 2,6-二特丁基酚)和二月桂基硫代二丙酸盐的并用体系摩尔组成有关(见图 38)。



1——0.05M/kg B(二月桂基硫代二丙酸盐); 2——0.025M/kg B; 3——0.015M/kg B

图 38 在 200℃、200mmHg 柱、O₂ 条件下加入不同浓度的硫化物其聚丙烯氧化的诱导期与 2,2'-甲基双(4-甲基 2,6-二特丁基酚)和二月桂基硫代二丙酸盐混合物组成的关系

2.2 硫化物的活性

协同效应的效果取决于硫化物的活性。二月桂基硫代二丙酸盐活性大,硫代戊酸酯有活性,而硫代醋酸酯活性最小。硫代有机酸盐的活性随着脂肪链中碳原子数的增加而提高,其相应的协同效应的强度也增加。

2.3 防老剂的活性

协同效应的强弱与链终止型防老剂的活性有关。图 39 表明,苯基 β -萘胺和间二氮杂环硫醇并用时,没有原来胺的防老化效率高。

链终止型防老剂越弱,协同效应越大。如双酚和二胺类防老剂和过氧化物游离基相互作用时,与两个游离基有关,应无协同效应或协同效应甚小。

将单酚和硫化物并用,再将双酚和相同的硫化物并用,比较两并用体系的协同效应则前一种大。这个事实表明:当双酚存在时,过氧化分解出的游离基 $ROO\cdot$ 比单酚存在时要少。这可能与带有排列接近、能脱氢、空间能够彼此接近的官能团的多元酚和多元胺有关,因为它能够全部抑制链的变化。例如某些四酚在与硫化物并用或与亚磷酸酯并用时,不产生协同效应。

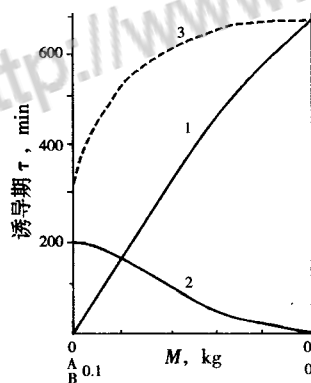
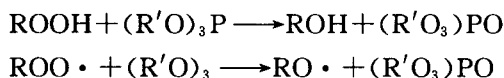


图 39 在 200℃、200mmHg 柱、O₂ 条件下聚丙烯氧化诱导期与苯基 β -萘胺(A)和间二氮杂环硫醇(B)和混合组分(1,2)浓度的关系

3 酚类防老剂与亚磷酸酯的协同效应

脂肪或芳香类亚磷酸酯和硫化物相似,都是防护型防老剂,能够分解氢过氧化物,产生稳定性的物质。亚磷酸酯和氢过氧化物的反应按下式进行:



这种反应没有起到终止链反应的作用,因此消耗的快。但是,当链终止型防老剂存在时,亚磷酸酯与氢过氧化物的反应,消耗应当减少,从而提高了防老剂效能,具有明显的协同效应。

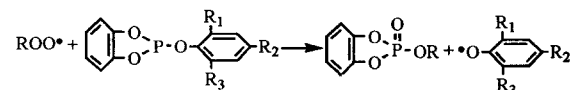
3.1 亚磷酸酯结构对协同效应的影响

在和酚的并用体系中,脂肪亚磷酸酯的效率小,而芳香亚磷酸酯的协同效应大。例如单酚或双酚与二苯基异辛基亚磷酸酯或与三壬基苯基亚磷酸酯的并用体系有较强的协同效应。

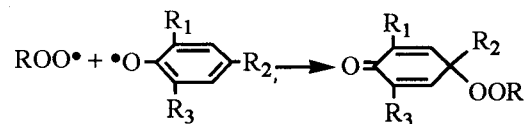
在酚与邻苯二酚亚磷酸酯的并用体系中,亚磷酸酯的结构对协同效应的影响特别明显。单酚 2,4,6-三特丁基酚与邻苯二酚亚磷酸酯的并用体系不同于单酚与二苯基异辛基亚磷酸酯的并用体系,没有明显的协同效应,但是邻苯二酚亚磷酸酯与硫代双酚的并用体系就有很强的协同效应。双酚或硫代双酚与邻苯二酚亚磷酸酯并用体系,其作用有差别。邻苯二酚亚磷酸酯在抑制氧化过程中和硫化物一样,其作用是抑制链的支化,同时和过氧化物游离基反应,生成稳定性的产物。

3.2 亚磷酸酯与硫化物的不同点

邻苯二酚亚磷酸酯如果有临界浓度,表明它与过氧化物游离基的作用是线性断裂,在高温下按下式反应:



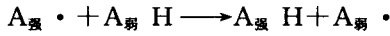
生成磷酸酯和苯氧游离基,苯氧游离基再与过氧化物游离基结合生成过氧化物。过氧化物在高温下分解,导致链的支化。



在单酚和双酚存在时,作用的效果是不同的。可能是因为它们抑制链支化的几率不同,双酚有两个官能团,可以和两个过氧化物游离反应,从而抑制链的支化。而单酚只能和一个游离基反应,而另一个游离基继续氧化链。这种作用机理与高浓度双酚呈现出较大的协同效应相符合。但是与前面(2,3)所述是矛盾的。这就是亚磷酸酯与硫化物的不同点。

4 氢原子转移形成的协同效应

链终止型防老剂的并用体系,如果仅过氧化物游离基的线性断裂减缓老化,则不能产生协同效应。但是,这样的并用体系也能够出现比加和高的防老化效果(表 25)。这是因为氢原子从较弱的防老剂转移到较强的防老剂基团上。



例如:2,4,6-三叔丁基苯氧基和酚、萘酚、4-取代基酚的反应。

两种防老剂的浓度相等时,仅仅靠氢的转移反应增加并用的效率,即使浓度提高几倍,其效率也不能超过其最强的防老剂,不能产生协同效应。由上述反应式表明,在氧化过程中,当较弱的防老剂没有消耗完之前,并用体系中强组分的浓度不会改变。苯基 β-萘胺和 2,6-二特丁基酚并用,在氧化时只有在酚消耗完之后胺的浓度才开始下降。结果是产生了协同效应,诱导期超过加和值。

在低温氧化时,无支链化。即防老剂与过氧化物和防老剂基团与碳氢化合物相互作用,无链增长反应时,强防老剂的活性仅仅可以将酚上的氢转移到胺上。

在 120℃ 下乙苯氧化时,并用的防老剂有协同效应,并用体系的诱导期比相同浓度的胺要高。在此温度下,除了链终止型防老剂与过氧化物游离基反应、酚上的氢转移到胺上的反应之外,可能还有胺类防老剂基团与乙苯相互作用、过氧化物分解和链增长反应。

表 25 具有协同效应的防老剂并用体系

并用防老剂名称	比例	协同效应
防老剂 1010/硫代二丙酸二酯	1/3	有
防老剂 1010/DSTP	1/3	有
防老剂 330/DCTP	1/2	有
防老剂 330/DSTP	1/2	有
防老剂 CA/DLTP	—	有
防老剂 D/促进剂 M 的 Cd 盐	—	有
防老剂 D/脂肪类硫化物 Cd 盐	—	有
萘酚/二芳基亚磷酸酯	—	有
萘酚/二乙基亚磷酸酯	—	有
间羟基联苯 β-萘胺/间二氮杂环醇	—	有
2,2-次甲基二(4-甲基-2,6-二特丁基酚)/二月桂硫代二丙酸盐	—	有

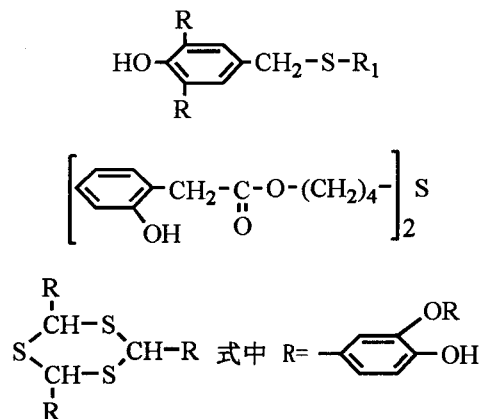
酚存在时,胺类防老剂基团与酚反应的活化能比与乙苯反应的活化能低。因此,链增长反应将受到限制。由于防老剂基团能剧烈地降低链增

长反应,故可以大大改善并用体系的效率,为验证链增长反应对并用体系效率的影响,在没有链增长反应时,按照抑制氧化的链式机理进行动力学计算,计算结果表明:抑制链的增长反应导致协同效应的产生,经过氧化氢与胺相互作用也可以产生协同效应,这是抑制链的支化所致。

5 多功能防老剂

多功能防老剂在分子中含有几个能够终止链支化的基团,具有抑制聚合物链氧化的各种功能。采用多功能防老剂比采用协同组分有一系列的优点。协同组分通常由两种成分组成:其中一种成分终止链的氧化反应;另一种是分解过氧化氢,并形成稳定分子。此外,在并用体系中,常常加入光稳定剂和反应性金属。为了获得较大的协同效应,组分需要适当的剂量,并与聚合物混合均匀,工艺较为复杂,同时在高温加工过程中并用体系的个别组分之间发生化学反应,从而引起防老化活性的变化或降低。

如果用通用多功能防老剂,可以消除上述困难,能够抑制或减缓氧化过程和光分解。近来,化学家在合成理想的多功能防老剂方面做了不少工作。从已有的防老剂来看,硫代双酚(存在羟基和硫原子)具有多功能的性质。但是在防老剂中硫原子活性小,因此,它们在和硫化物并用时产生协同效应。具有硫醚结构的物质是多功能防老剂。



硫醚的效率比相应的酚高,但是低于双酚。芳香羟基羧酸硫醚以及在分子中含有硫原子或磷原子两种羧酸的混合醚,具有较高的防老化作用。在环中含有硫原子的各种杂环化合物是聚合物的有效防老剂。例如 2,4,6-三(苯氧基)1,3,5-三硫己环,该化合物能防止聚合物氧化,降低变价金属

催化反应的影响。1,3,5-三硫己环芳香衍生物的效率比酚类防老剂大得多。其效率与苯环上的取代基有关,在苯环中羟基邻位上带有烷氧基的三硫己环具有优良的防老化功能。

6 防老剂并用及其协同效应

配方及硫化条件

组分	份(质量)
NR(一级)	100
硬脂酸	2
ZnO	5
TiO ₂	50
硫黄	2.75
促进剂 DM	1.0
促进剂 TMTD	0.1
防老剂组合	2

亚磷酸盐(DHOP)与胺、酚类防老剂并用,并用比为1:1,并用总量为2份。应用上述配方,在143℃下硫化15min。硫化胶在100℃老化2d后,拉伸强度保持率见表26。

表26 硫化胶老化2d后拉伸强度保持

橡胶代号	亚磷酸盐	酚或胺类防老剂	拉伸强度保持率, %
A	无	无	26.6
B-1	DHOP	无	31.0
B-2	无	2,6-二特丁基-4-甲基酚	40.4
B-3	DHOP	2,6-二特丁基-4-甲基酚	73.8
C-1	DHOP	无	31.0
C-2	无	苯乙烯基酚(防老剂 SP)	57.5
C-3	DHOP	苯乙烯基酚	70.5
D-1	DHOP	无	31.0
D-2	无	2,2'-二亚甲基双(4-甲基-9-特丁基酚)	42.5
D-3	DHOP	2,2'-二亚甲基双(4-甲基-9-特丁基酚)	72.5
E-1	DHOP	无	31.0
E-2	无	防老剂 439	45.0
E-3	DHOP	防老剂 439	61.1
F-1	DHOP	无	31.0
F-2	无	4,4'-二羟基酚	27.6
F-3	DHOP	4,4'-二羟基酚	59.9
G-1	DHOP	无	31.0
G-2	无	4,4'-硫代双(6-特丁基磷甲酚)	47.8
G-3	DHOP	4,4'-硫代双(6-特丁基磷甲酚)	74.9

硫化胶中防老剂的组成:(A)含多丁基双酚A;(B)含DHOP;(C)含多丁基双酚A和DHOP;(D)不含防老剂。样品在100℃下老化4d,然后按照ASTM-D-412试验方法测定强度和伸长的保持率,其结果见表27。

表27 硫化胶在100℃下老化4d后的性能

防老剂	胶样代号								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
多丁基双酚A	—	200	1.50	1.25	1.00	0.75	0.5	0.25	—
DHOP	—	—	0.5	0.75	1.0	1.25	1.50	1.75	2.00
老化4d后									
拉伸强度保持率, %	6	19	37	32	49	50	51	32	11
拉伸伸长率保持率, %	32	44	60	58	66	71	75	66	46

数据说明防老剂并用具有协同效应。

老化后拉伸强度保持率很能说明并用防老剂协同效应(见表28)。

表28 防老剂并用的协同效应

橡胶代号	亚磷酸盐	酚或胺类防老剂	拉伸强度保持率, %
H-1	DHOP	无	31.0
H-2	无	1,2-二氢-2,2,4-三甲基噻唑聚合物	59.0
H-3	DHOP	1,2-二氢-2,2,4-三甲基噻唑聚合物	78.1
J-1	DHOP	无	31.0
J-2	无	N,N'-(2-辛基)对苯二胺	59.2
J-3	DHOP	N,N'-(2-辛基)对苯二胺	80.4
K-1	DHOP	无	31.0
K-2	无	N,N'-二苯基对苯二胺(DPPD)	49.7
K-3	DHOP	N,N'-二苯基对苯二胺(DPPD)	83.7
L-1	DHOP	无	31.0
L-2	无	防老剂 D	51.4
L-3	DHOP	防老剂 D	83.5
M-1	DHOP	无	31.0
M-2	无	二苯胺-丙酮反应产物	72.0
M-3	DHOP	二苯胺-丙酮反应产物	89.3
N-1	AHOP	无	51.9
N-2	无	多丁基双酚A	31.8
N-3	AHOP	多丁基双酚A	68.1
O-1	TP-DPG-DP	无	39.4
O-2	无	多丁基双酚A	31.8
O-3	TP-DPG-DP	多丁基双酚A	59.9
P-1	TP DP 524	无	52.1
P-2	无	多丁基双酚A	31.8
P-3	TP DP 524	多丁基双酚A	78.0
A	无	无	16.0
B-1	DHOP	无	42.6
B-2	无	对特丁基酚	50.0
B-3	DHOP	对特丁基酚	66.1
C-1	DHOP	无	42.6
C-2	无	对异丙基酚	41.6
C-3	DHOP	对异丙基酚	51.1
D-1	DHOP	无	42.6
D-2	无	对(1,1,3,3-四甲基丁基)酚	47.7
D-3	DHOP	对(1,1,3,3-四甲基丁基)酚	51.5
E-1	DHOP	无	42.6
E-2	无	百里酚	31.8
E-3	DHOP	百里酚	50.8
F-1	DHOP	无	42.6
F-2	无	间位、对位甲酚混合物	46.4
F-3	DHOP	间位、对位甲酚混合物	60.6

以上等量组合的防老剂配制的橡胶,老化 2 天后的物理机械性能的保持率要比只含单一的亚磷酸盐、酚或胺防老剂的橡胶好得多。

第二节 反应性防老剂

反应性防老剂,就是它能以化学键的形式结合在橡胶网络上(或分子上),从而具有不挥发性、不抽出性、不污染性和效果持续性的特性。反应性防老剂可归纳为以下四种类型:

(A)加工型反应性防老剂。这种防老剂具有在加工时和原料聚合物进行化学结合的反应性基团;

(B)原料单体和具有共聚合性的防老剂共聚成高分子防老剂。

(C)含有聚合基的防老剂,聚合成高分子防老剂;

(D)原料高分子和防老剂化学接枝的高分子防老剂。

实际上橡胶用反应性防老剂有两种:一是加工型反应性防老剂。在橡胶加工过程中,特别是硫化胶受热时,可以与生胶分子化学结合在一起,从而排除了挥发和抽出的可能性。对于二烯类橡胶,能与生胶化学结合的反应性基团有亚硝基、马来酰亚胺和烯丙基等;二是高分子防老剂。通常是预先将低分子防老剂分子接到生胶上,然后配入橡胶中去,作为防老剂。由于它本身是一种高聚物,故具有不挥发性和不抽出性。属于这类的有胺类或酚类防老剂与液体橡胶的反应产物。例如,胺类防老剂与环氧聚合物的反应产物、胺类防老剂与含有亚磷酸酯的聚烯烃的反应产物、原料单体与具有聚合性防老剂聚合而成的高分子防老剂。

1 加工型反应性防老剂

1.1 亚硝基苯类(对-亚硝基二苯胺)

用作合成反应性防老剂的物质是对-亚硝基二苯胺(NDPA)。这种原料合成时有两种方法:一是二苯胺与亚硝酸钠反应;二是对-硝基苯酚与苯胺反应。

橡胶网络键合型防老剂也属于加工型反应性防老剂。当对亚硝基苯胺与烯烃反应生成高分子聚合物时,所引入的对-苯撑二胺基团在聚合物分子链之间是通过胺基进行化学连结的。天然橡胶

网络键合防老剂可用图 40 表示。

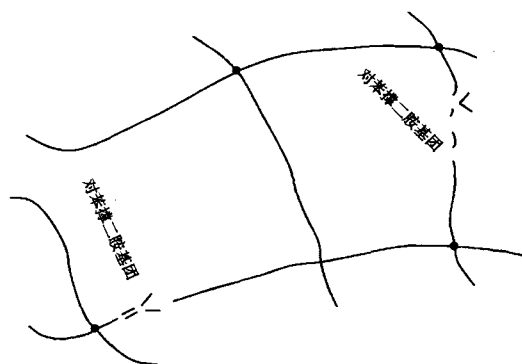


图 40 天然橡胶网络键合防老剂

这种键合防老剂系将某种亚硝基苯化合物加到不饱和橡胶胶料中,在硫化时形成。由于防老剂已和橡胶分子化学结合在一起,而具有不抽出、不挥发的特点。使用时将芳香族亚硝基化合物加到胶料中,和一般的橡胶配合剂一样。为证实这种防老剂的不抽出性,用各种橡胶配方,以吸氧 1% 的小时数来说明它的效果。结果含有键合型防老剂的胶料,抽提前后的吸氧时数相近;而使用一般防老剂的胶料,抽提后的吸氧时数则剧减。表 29 数据表明了橡胶网络键合型防老剂的不抽出性。

表 29 橡胶网络键合型防老剂的不抽出性

橡胶	防老剂	吸氧 1% 所需小时数	
		抽提前	抽提后
SBR	IPPD 一般	36	16
	NDPA 结合型	38	33
BR	IPPD 一般	25	11
	NDPA 结合型	25	31
CR	IPPD 一般	91	23
	NDPA 结合型	55	50
NBR	IPPD 一般	48	15
	NDPA 结合型	84	39
聚异戊二烯	IPPD 一般	69	10
	NDPA 结合型	54	54

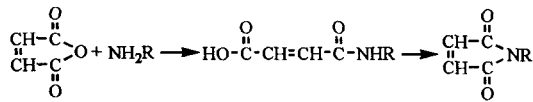
NDPA 能和 BR、SBR、BR、NBR 及 CR 等不饱和橡胶结合,得到橡胶网络键合型防老剂。而对 IIR 和 EPDM 等低不饱和橡胶,至今未得到这种网络键合型防老剂。

1.2 马来酰亚胺类

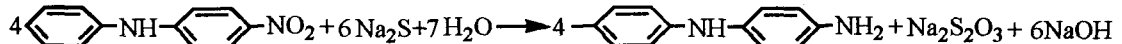
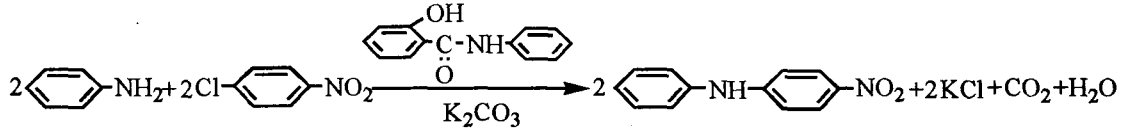
N-苯胺基苯基马来酰亚胺(防老剂 M)是马来酰亚胺衍生物的代表。

1.2.1 马来酰亚胺化合物的合成

一般以马来酸酐和伯胺为原料,首先制得马来酸的衍生物,然后再环化制成马来酰亚胺化合物。

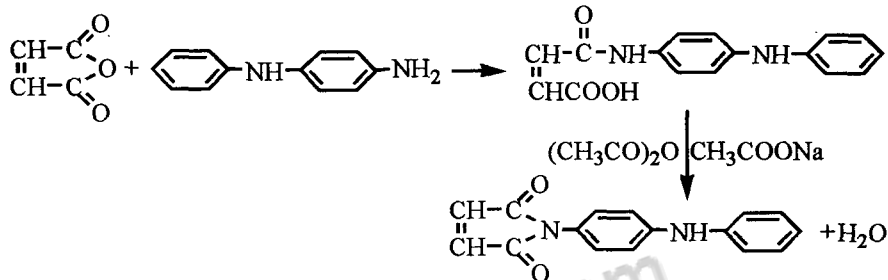


N-苯胺基苯基马来酰亚胺的合成分两步进行：一是对氨基二苯胺的合成。在水杨酰苯胺的催化下，苯胺与对硝基氯代苯缩合而成。



二是防老剂 M (N-苯胺基苯基马来酰亚胺) 的合成,首先是马来酸酐与对-氨基二苯胺反应生

成马来酸衍生物的橙色沉淀,然后再在醋酸酐和乙酸钠介质中脱水环化即可。



1.2.2 使用条件及防老化性能

在丁腈橡胶中使用防老剂 M 为 1.5 份,必须以 DCP 为硫化剂,硫化温度为 200℃,才能显示其不抽出性、不挥发性。在天然橡胶中也可以作为不抽出防老剂,其作用不仅抽提前表现出较好的防护能力,抽提后更为突出,其防护效果不仅超过一般的非反应性防老剂,而且大大超过已知的反应性防老剂 NDPA。可以推测,防老剂 M 在引发游离基存在条件下,能够以化学反应的形成结合到丁腈橡胶分子上。

1.3 丙烯基酚类

1.3.1 丙烯基酚类防老剂见表 30。

表 30 丙烯基酚防老剂

名称	简称
2,4,6-三丙烯基酚	TAP
2,6-二丙烯基对甲酚	DCA
2-丙烯基-6-丙烷基对甲酚	APC
2,6-二丙烷基对甲酚	DPC
2-丙烯基-4-甲基-6-特丁基酚	AMBP
AMBP 的齐分子量共聚物	O-MBP
2-丙烷基-4-甲基-6-特丁基酚	P-MBP
2-丙烯基-羟甲撑-6-丙烯基-4-甲基酚	AOAC
2,4,6-三丙烯基-3,5-二甲基酚	TAMP
2,6-二特丁基-4-丙烯基酚	DBA
2,6-二特丁基-4-甲基酚	BHT

1.3.2 使用条件及防护效果

丙烯基酚类反应性防老剂在丁基橡胶中的使用条件见表 31。

表 31 丁基橡胶胶料配方

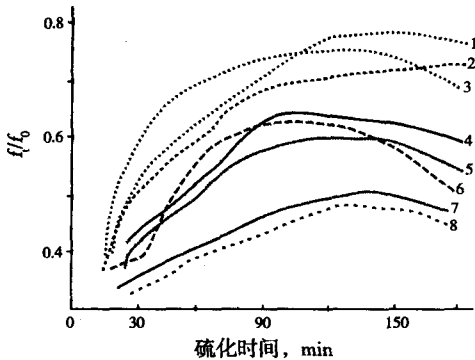
原料名称	质量,份
丁基橡胶	100
硬脂酸	1
氧化锌	5
MPC 炭黑	5
促进剂 TMTD	1
促进剂 M	1
硫黄	2
丙烯基酚类反应性防老剂 (TAP、DAC、APC、DPC)	0.01mol

硫化条件:160℃×60min。

丙烯基酚类反应性防老剂的防护效果由图 41 示出。BHT 为非反应性防老剂,因被丙酮抽出,显示出和空白曲线相似。三丙烯基的 TAP 和 TAMP 反应性大,同时显示出较高的防老化能力。加工型反应性防老剂,反应基的反应性是评价效率的一个重要因素。

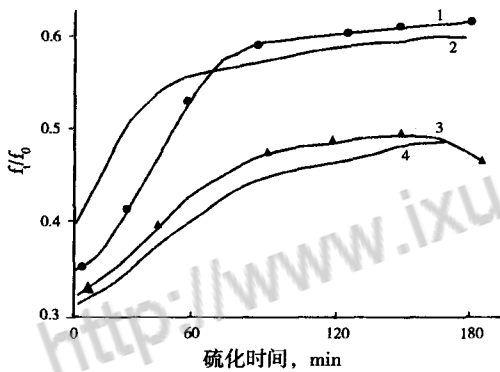
聚合型反应性主老剂和加工型反应性防老剂具有同样的特性。图 42 为配有 A-MBP、O-MBP 和 P-MBP 的 IIR 硫化胶的应力松弛曲线。说明在含丙烯基的情况下,短时间硫化时,聚合型反应性防老剂 O-MBP 的防老化能力大;但是在长时

间硫化时,加工型反应性防老剂的防老化能力大。同时对反应性防老剂中的丙烯基数,发现三取代体的反应性大,并按照二取代体、单取代体的顺序下降。



1—含有 DAC;2—含有 TAMP;3—含有 TAP;4—含有 DBA;5—含有 AOAC;6—含有 A-MBP;7—含有 BHT;8—空白

图 41 IIR 硫化胶(抽提后)的应力松弛曲线



1—A-MBP(典型加工反应性防老剂);2—O-MBP(典型聚合物反应性防老剂);3—P-MBP(非反应性防老剂);4—空白

图 42 IIR 硫化胶的应力松弛曲线

2 高分子防老剂

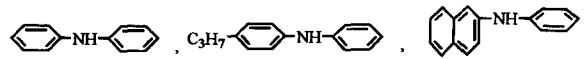
2.1 与橡胶接枝型高分子防老剂

这种防老剂是由 C₄—C₈ 共轭二烯烃低分子液体橡胶与过量的芳胺或酚类化合物在氮气、催化剂作用下于 50℃—100℃ 接枝制得。

液体橡胶应含有 CH₂=C 基,分子量为 500~15000,共轭二烯烃不小于 50%(质量),1,4 结构 50%。例如液体丁腈橡胶,丁二烯:丙烯腈=70:30,分子量为 5000,50%1,4-结构。

过量的芳胺通式为:R-NH-R'

其中,R,R'为 C₆—C₁₈ 芳香烃基,最好是苯基和 C₁—C₁₂ 烷基,例如二苯胺,对辛基二苯胺,苯基-β-萘胺等。



催化剂为无水氯化铝,三氟化硼等。

过量酚类化合物的通式为:R(OH)_n

其中,R 为 C₆—C₁₅ 的芳香烷基,n=1~2。例如酚,2,4-二甲基酚等。催化剂为酚铝、烷基磺酸等。

常见的几种与橡胶接枝的高分子防老剂:

- (A)单壬基二苯胺与 SBR 接枝高分子防老剂;
- (B)P,P'-二辛基二苯胺、二苯胺与 SBR 接枝高分子防老剂;
- (C)二苯胺与 SBR 接枝高分子防老剂;
- (D)P-正辛基二苯胺与 SBR 接枝高分子防老剂。

这些高分子防老剂的防护能力示于表 32。

表 32 与橡胶接枝高分子防老剂的抗老化能力

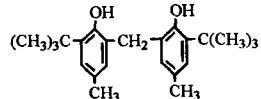
高分子防老剂	强度保持率%				德墨西亚 曲挠试验
	老化 24h		老化 48h		
	50'	80'	50'	80'	
(A)用量					
1.0 份	87	85	76	70	150000—10
3.0 份	94	91	89	83	215000—10
5.0 份	96	91	93	87	225000—10
10.0 份	103	97	100	91	—
(B)用量					
1.0 份	93	83	82	65	131500—9.5
3.0 份	96	92	80	70	162000—9
3.0 份	98	84	83	68	162000—9
6.0 份	96	95	84	80	175000—9.5
(C)用量					
1.0 份	83	87	85	78	137000—9.5
2.0 份	90	92	88	88	156250—8.2
3.0 份	100	94	100	90	193750—8
空白	73	60	47	42	75000—10
(D)用量					
3.0 份	77	65	58	43	100000—10

数据说明胺类防老剂与二烯类橡胶化学接枝的高分子防老剂,具有较好的抗老化和抗曲挠性能。酚类防老剂与其接枝的产物可以获得同样的结果。

着色污染性能:应用 TTR,加入普通防老剂和高分子防老剂进行对比。结果说明经 Hannover 紫外灯于 70℃ 下照射 427h 后,含有 2 份高分子防老剂(B)的胶片,反射性变化为 20,而用 1 份普通防老剂的胶片,反射性变化为 55。这说明高分子防老剂具有良好的不变色性。

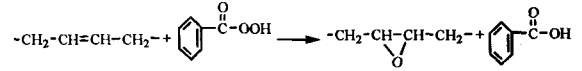
扩散性或迁移性:将含有防老剂的黑胶片与白胶片叠在一起,在70℃用Hannovia紫外灯照射427h,然后将白胶片置于反射计上检查,并对比高分子防老剂和普通防老剂的扩散或迁移性(见表33)。表中数据说明高分子防老剂的不扩散性或不迁移性十分明显。

表33 高分子防老剂的扩散性和迁移性

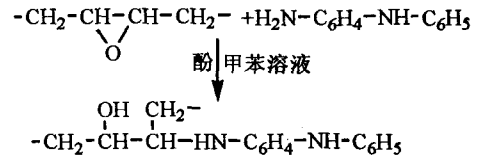
防老剂	用量,份	反射光降低率,%
无防老剂(空白)		0
高分子防老剂	3	2.5
P-单辛基二苯胺和P',P-二辛基二苯胺(普通防老剂)	3	45.0
28.8%磷甲酚和3.4%聚异戊二烯的反应产物	3.0	3.0
	3.0	21.0

2.2 和环氧化橡胶接技的高分子防老剂

胺类防老剂与环氧化橡胶接技的高分子防老剂,其合成方法分两步进行:



对氨基二苯胺的伯胺基团与环氧聚丁二烯的环氧基团在催化剂苯酚的存在下相互反应:

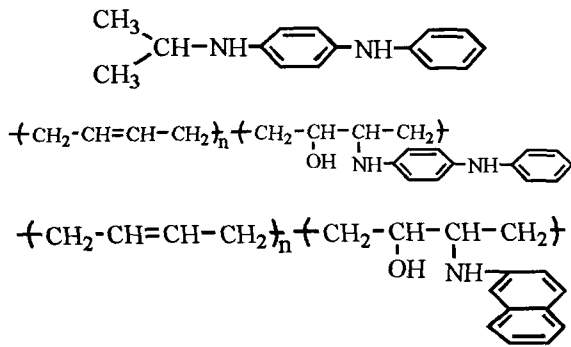


最佳的反应条件:环氧基含量2%—10%,合成温度为160—170℃。几种接技的高分子防老剂及合成时原料性质列于表34中。

表34 接技高分子防老剂及其原料的特性

接技高分子防老剂代号	环氧化聚合物	聚合物分子量	环氧基含量,%	防老剂
BAO-1	顺式1,4-聚丁烯环氧化物	250000	2-10	对-氨基二苯胺
BAO-2	同上	250000	2-10	β-萘胺
BAO-1H	同上	32000	5	对-氨基-苯胺
BAO-3	聚二烯环氧化物	5000	2.5	同上
BAO-4	聚二烯二脲基二环氧化物(末端环氧基)	5000	2.5	同上
BAO-5	同上	5000	2.5	β-萘胺
BAO-6	聚二烯环氧化物(环氧基统计分布)	5000	5-15	对-氨基二苯胺
BAO-7	同上	5000	5-15	β-萘胺

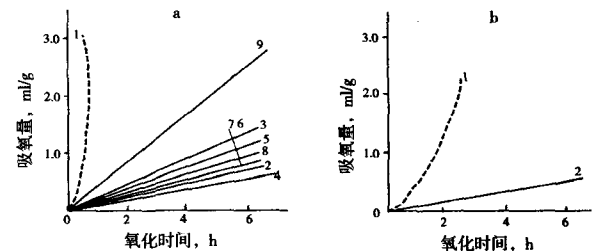
这种高分子防老剂的链结构类似于普通防老剂4010NA(N-异丙基N'-苯基对苯二胺)。



防老化能力:为了便于比较进行了如下试验。将无防老剂和加入普通低分子防老剂4010NA、D、DPPD以及二者并用,在130℃下抑制BR、NBR、SBR-30的生胶氧化。试验结果如图43。

合成高分子防老剂的效率比防老剂D有很大的提高,相当于或超过4010NA、DPPD及D与DPPD的并用。

当在氧化诱导期内测定NBR-3和SBR生胶的特性粘数变化速度时,高分子防老剂与普通低分子防老剂相比,其优点明显地表现出来。在抑制SBR生胶氧化时,高分子防老剂的相对效率比防老剂D提高若干倍,比防老剂D与DPPD并用的效果也有明显地提高(表35)。



1—无防老剂;2—BAO-1;3—BAO-2;4—BAO-1H;5—BAO-3;6—BAO-6;7—4010NA;8—防老剂D+DPPD;9—防老剂D

图43 在130℃纯氧条件下BR(A)和SBR(B)生胶氧化速度与防老剂类型的关系

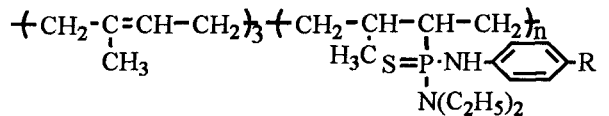
表 35 在氧化诱导期内生胶特性粘度的变化

防老剂名称	在生胶中高分子防老剂含量	在生胶中胶的量, g/100g	诱导期, min	特性粘度 $[\eta_0]-[\eta]$ $[\eta_0] \cdot t \cdot 10^4$	防老剂的相对效率
防老剂 D	—	1.0	300	25.0	1.0
D+DPPD	—	1.0	300	9.0	2.8
4010NA	—	1.0	300	25.0	1.0
BAO-1	2.1	0.2	300	2.8	9.0
BAO-1	4.8	0.5	300	3.5	7.0
BAO-1H	6.0	1.0	300	6.5	4.0
BAO-3	3.0	0.2	300	0	2.5
BAO-2	10.0	0.8	300	8.1	3.0
NBR-3 生胶					
D+DPPD	—	1.0(1:1)	300	33	1.0
DPPD	—	0.5	300	30	1.0
BAO-4	2.5	0.2	300	74	4.0
BAO-4	5.0	0.2	300	9.3	3.0
BAO-6	2.0	0.2	300	2.1	16
BAO-6	4.0	0.5	300	4.2	8.0
防老剂 D	—	1.0	65	142	0.2
BAO-5	5.0	0.3	40	214	0.2
BAO-5	3.6	0.8	36	217	0.2

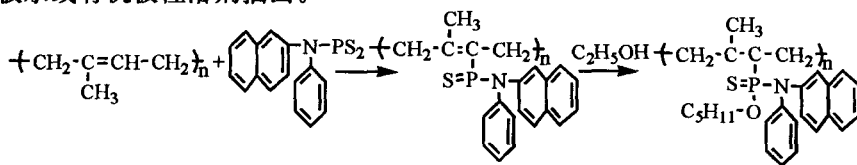
高分子防老剂比低分子防老剂有更高的效率,其原因如下:首先在防老剂组成中含有由于打开氧环所形成的羟基,这些羟基又处在活性芳香仲胺基团的附近,具有协同效应;其次,在这种情况下两种聚合物的游离基,高分子防老剂的大游离基和裂解聚合物游离基可能再化合,补偿了由于高分子在第一次裂解所引起的生胶分子量的降低。在普通防老剂存在时,由于大分子裂解产生的聚合物游离基和低分子防老剂的游离基再化合,而发生动力学链的氧化断裂。此外,高分子防老剂在高温下不挥发,也不被水或有机极性溶剂抽出。

2.3 与亚磷酸酯聚烯烃合成的高分子防老剂

用芳胺二硫化磷与天然橡胶作用,在 1:4(1 个磷原子对 4 个天然橡胶的基本链节)时能分离出透明的高分子防老剂,其碘值为 120,元素分析和红外光谱证实为下列结构:

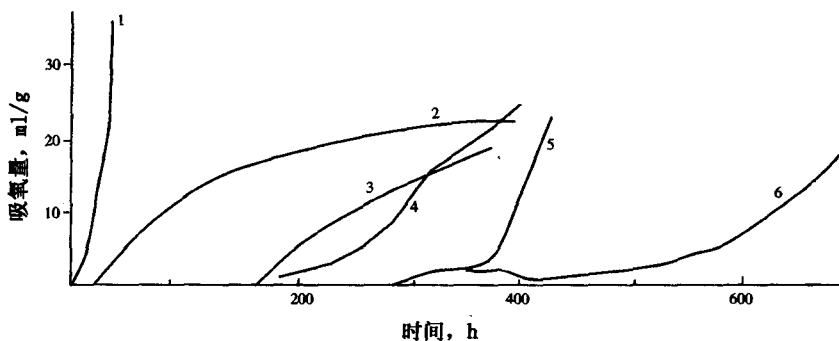


在类似情况下,用苯基二硫代磷酰-β-萘胺与天然橡胶反应,合成高分子防老剂:



因此,应用橡胶的磷化反应可以接上工业生产的任何胺类或酚类防老剂。这样合成的高分子

防老剂具有较高的防老化能力,并且不污染(见图 44)。



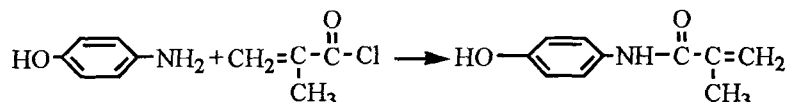
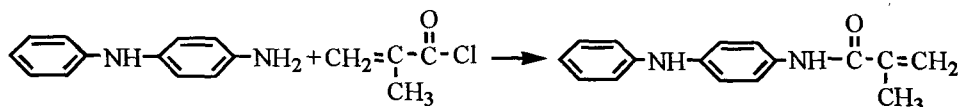
1—没有防老剂;2—1%胺类磷化 PE;3—1:5 合成的胺磷化 PE;4—1:4 合成胺磷化 PE;5—3%防老剂 D;6—2%胺磷化 PE

图 44 在不同防老剂存在时聚乙烯(PE)的吸氧曲线

对于 PE、PS、NR 可以进行磷化,得到一系列的高分子防老剂。但是,对 NBR、SBR、IIR 能否进行磷化合成高分子防老剂,还需进行试验和探讨。

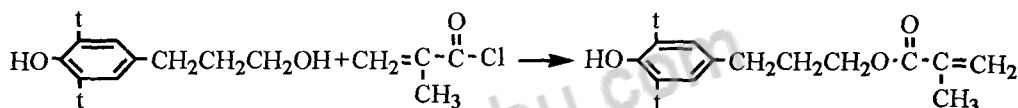
2.4 聚合型高分子防老剂

聚合型高分子防老剂的组成结构有两部分:一是防老剂基团,如苯胺基苯基,3,5-二特丁基-4-羟基苯基;二是 α, β -不饱和酰基,如丙烯酰基,甲基丙烯酰基。合成方法有酰氯法、酯胺法和酸胺法三种。



酚类共聚合型高分子防老剂用类似方法合成,

反应式如下:



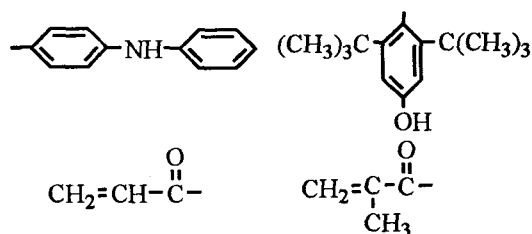
以吸氧 1% 所需要的时间 (min) 作为评定指标考察,这种高分子防老剂在 SBR-1006 生胶中的防护能力以及性能与结构的关系见表 36。

表 36 胺类共聚合型高分子防老剂的防护能力

R		R'	R''	X=NH	X=O
H	H	H	H	200min	180min
H	CH ₃	H	H	168min	230min
H	H	CH ₃	H	212min	300min
H	H	C ₆ H ₅	H	185min	253min
CH ₃	H	H	H	282min	
CH ₃	CH ₃	H	H	336min	
CH ₃ O	H	H	H	269min	
CH ₃ O	CH ₃	H	H	248min	

表 36 数据表明,胺类共聚合型高分子防老剂具有优越的防护能力。在二苯胺 4 位上的取代基显示出防护能力的增加,酰基位置分子结构的变化对防护能力没有多大影响,一般说酯比胺更有效。

表 37 数据说明,影响防老剂效能的主要因素是酚类防老剂基共聚合的甲基丙烯酰上其他基团的碳原子的数目、胺和一系列的酯。当 $n=1$ 时,效能最低;当 $n=0$ 时,胺的效能超过酯;但是,当 $n > 1$ 时,其效能差别不明显。



胺类共聚合型高分子防老剂系用对-胺基二苯胺和羟基苯胺与 α, β -不饱和酰氯进行反应合成,反应式如下:

表 37 酚类共聚合型高分子防老剂的防护能力

n	R'	R''	X=NH	X=O
0	H	H	178min	102min
0	CH ₃	H	135min	104min
0	H	CH ₃	151min	97min
0	H	C ₆ H ₅	183min	108min
1	H	H	125min	61min
0	CH ₃	H	86min	65min
2	CH ₃	H	147min	142min
3	CH ₃	H	134min	114min
4	CH ₃	H	-	155min

R'	R''	X=NH	X=O
CH ₃	H	141min	
C ₂ H ₅	H	124min	
CH ₃	CH ₃	116min	

注: $t = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

2.5 其他高分子防老剂

含有周期表中 IV、V、VI 族元素的高分子,以及含有 Si、Sn、N、P、O、S 的小链化合物和带有共轭双键的聚合物,均可作为高分子防老剂,多数用于塑料、纤维工业,也有用于橡胶工业的。

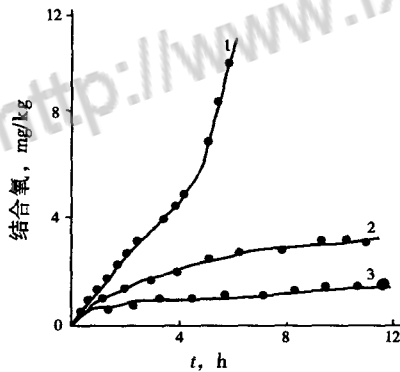
第七章 阻止橡胶等高分子老化的其他助剂

第一节 重金属钝化剂

重金属或称变价金属,其盐类在橡胶老化过程中有两个作用:一是加快橡胶氧化引发过程,并促进过氧化物按游离基机理分解,起到催化作用。因为变价金属离子的特征就是电子的亲性和高,是电子的接受体;二是当变价金属和防老剂生成络合物时,不仅不加快橡胶的氧化,而且还能使其稍微变慢。防老剂与铜、铁生成如下络合物:

防老剂	络合物
苯基β萘胺(D)	Cu ₂ -D Fe ₂ D
对羟基苯基β萘胺(DOH)	Cu ₃ -DOH Fe ₃ -DOH
二苯基对苯二胺(DNP)	Cu ₄ -DNP Fe ₄ -DNP
醇醛-α-萘胺(AH)	Cu ₃ -AH Fe ₃ -AN

在无催化活性的情况下,阻滞橡胶氧化过程以恒定速度进行。两种情况下的氧化活化能均为 92.1~100.6kJ/mol(22~24kcal/mol)。



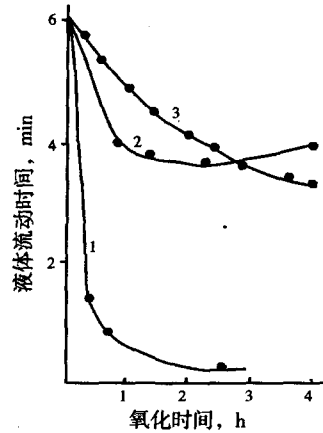
1—100gNR 含 0.03MFe³⁺; 2—100gNR 含 0.03MFe³⁺ + 0.25M DOH; 3—Fe³⁺ 和 DOH 的络合物, 100gNR/0.03MFe³⁺

图 45 100°C 下 NR(工业) 的氧化动力学曲线

在用机械混合橡胶时,实际上立刻就生成了络合物。因此在胶料或硫化胶中,变价金属可能全部或部分地与防老剂、硫化促进剂结合成非催化活性的络合物。这就是为什么对橡胶有害的 Cu、Fe、Mn、Co、Ti 的盐,在许多硫化胶中不表现出活性的原因。

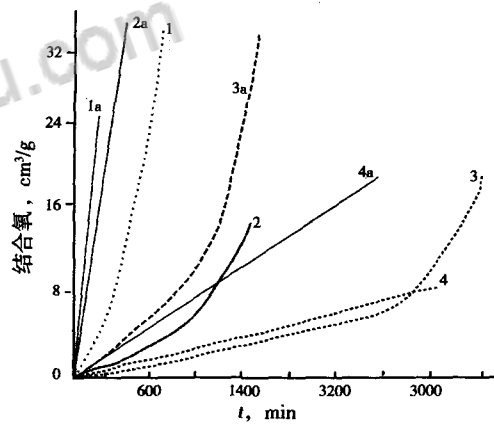
乙醇和 TiCl₄ 的反应产物,即使有 1% 防老剂存在时,也会明显地催化聚合物的氧化。例如有防老剂 D 时,130°C 的氧化诱导期减少 1.5~5

倍,而在 100°C 氧化 5h 后,其特性粘度减少 25%。如果聚戊二烯含有 2,6-二特丁基-4-甲基酚,则含有钛盐时的特性粘度的降低要小得多,130°C 氧化 1h 后只降低 5%(图 46、47、48)。



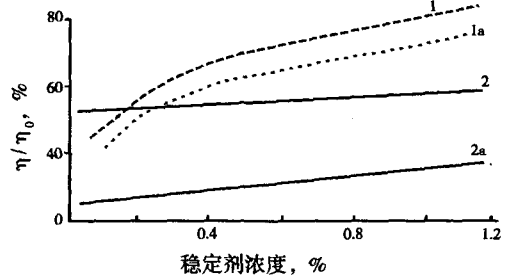
1,2,3 同图 45

图 46 100°C 下氧化过程中溶液在毛细管粘度计中的流动时间(表征粘度的变化, NR 净化后测定的)



(氧化条件: 130°C, 1h 和 100°C, 5h), 1, 2—没有钛盐; 1a, 2a—有 0.65%(w) 乙醇处理的 TiCl₃

图 47 BR 的特性粘度与防老剂 264 (1, 1a) 和防老剂 D (2, 2a) 浓度的关系

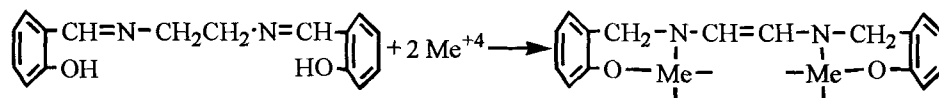


防老剂 D 浓度 (w) %: 1—0.1; 2—0.2; 3—0.5; 4—1.0, 1a, 2a, 3a, 4a—有 0.65%(w) TiCl₃ 存在(乙醇处理)

图 48 防老剂 D 的浓度对 130°C 下顺式-1,4-聚异戊二烯氧化动力学的影响

将变价金属离子变为一种稳定的络合物,使其价键不能转移或很难转移,这种络合物称为重金属钝化剂或变价金属抑制剂。它能以最大配位

数强烈地络合重金属离子,降低其氧化还原电位,而且生成新络合物要难于橡胶。此外,它起作用的另一个重要因素是有较大的位阻效应。



这类钝化剂主要是酰胺类、醛胺缩合物等,它们能与酚类和胺类防老剂有效地并用。常见的是铜抑制剂和铁抑制剂,最早使用的铜抑制剂是水杨醛和乙二胺的缩合物——水杨叉乙二胺。其他有己二胺和水杨醛、糠醛或肉桂醛的缩合物。酰胺类有苯甲酰肼等。

第二节 抗臭氧剂对老化的防护

臭氧老化的机理与热氧老化的机理不同,根据臭氧老化的特点,一般可以采用物理抗臭氧剂和化学抗臭氧剂对橡胶臭氧的老化进行防护。

1 物理抗臭氧剂

橡胶的物理抗臭氧剂最常用的是石蜡。将石蜡加入橡胶中,使其在橡胶表面喷出,以隔离橡胶与臭氧的接触。

蜡的作用机理,总的来说是硫化表面生成防护层,使臭氧渗入橡胶内部受到障碍。蜡从橡胶中迁移出来并在表面形成防护层的规律如下:

和防老剂一样,蜡迁移到橡胶表面是因为橡胶在硫化后,冷却时加入橡胶中的石蜡形成了过饱和溶液,从而结晶出来。过饱和度越高,则迁移到橡胶表面的速度也越快,蜡在橡胶中的溶解度和扩散度决定着蜡迁移速度的快慢。

如果在非应力硫化胶上形成蜡膜,而后将橡胶拉伸,则蜡膜受到机械的破坏,失去防护橡胶的能力。若是硫化胶含有蜡的过饱和溶液,则防护层不会受到损害,而臭氧的破坏作用则明显减慢。图 49 表明,在 SBR 硫化胶中,石蜡(大结晶蜡)迁移到表面的速度比微晶蜡快得多。当硫化胶中蜡含量由 1.5 增加到 3.0 份时,经过 4h 后,生成的薄膜厚度增加 2.5 倍。出现裂缝时间与保护层厚成直线关系(图 50)。微晶蜡在薄膜厚度较小时,则呈现防护作用。显然,微晶蜡比石蜡生成的薄膜更密实,富有弹性,与硫化胶胶面结合得更牢固。蜡的迁移速度随橡胶的厚度而增长,这是因为浓度梯度大所致。

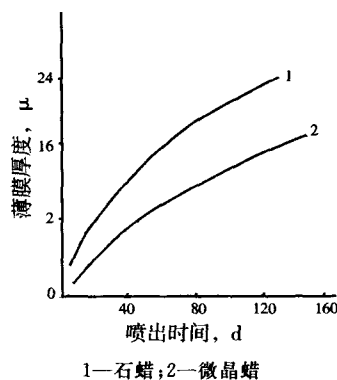


图 49 室温下蜡从 SBR 中迁移动力学曲线

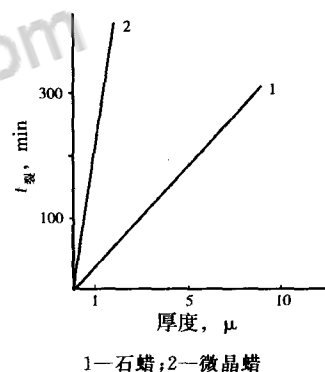
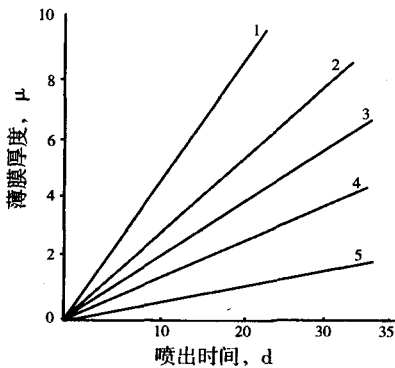


图 50 蜡层厚度对橡胶出现龟裂时间 t_m 的影响

填料的性质与含量对蜡的迁移有显著影响。当橡胶中加入少量的炭黑时,蜡的迁移速度急剧增加。炭黑用量增加时,则蜡的迁移速度急剧降低,吸附在炭黑粒子表面的部分橡胶已不是溶解蜡的溶剂。在高填充橡胶中出现了另外一种倾向:炭黑阻止了蜡向橡胶表面扩散。炭黑比表面积越大,它对迁移速度的影响也越明显(图 51)。非补强性填料白垩甚至也会使蜡的迁移速度稍有降低(图 51),在不同填充剂的橡胶中,蜡的防护作用与形成薄膜厚度不是直线关系,但却与蜡在橡胶中迁移速度相关。例如,同厚度薄膜在槽法炭黑填充的橡胶中的防护作用,要比在其他填料填充橡胶中的防护作用好,在白垩填充的橡胶上形成的蜡膜没有防护作用。



1—槽法炭黑；2—白炭黑；3—灯烟炭黑；4—无填料；5—白垩

图 51 填料对微晶蜡向橡胶表面迁移速度的影响

填料对蜡的结晶特性有重要影响，加入 5 份槽法炭黑在橡胶内的结晶就几乎完全停止，促进了结晶中心内部向表面转移，橡胶吸附于炭黑上生成的炭黑凝胶，可能会阻止低分子物质在内部生成晶体或晶体增大。

在槽法炭黑——熔融石蜡体系中，在炭黑粒子表面上就直接发生石蜡结晶(图 51)。直接在填料表面生成最密实的晶体结构，随着离填料粒子表面距离的增大，石蜡晶体结构也越松散，在含灯烟炭黑和白炭黑的体系中，这些规律性就较弱。如果说在槽法炭黑粒子上生成了尺寸较小、但密实堆积的晶体，则在灯烟炭黑上却是尺寸较大而堆积松散的晶体。在含白垩的体系中，晶体堆积的密度则更小。以上说明填料的活性对石蜡的结晶迁移起着重要作用；紧密依附于炭黑粒子表面而又致密的蜡膜晶体结构，使臭氧渗透性小，具有优良的防护效果。因此，防护蜡在白垩填充的橡胶中的效应小。

对相同填料的硫化胶，防护蜡膜的厚度可以作为评价石蜡效应的指标。防护效应在很大程度上与填料的性质与含量有关。随着填料的增加，因为这时减少了硫化胶表面层的双键数量，IIR 由于双键含量少，因而具有很高的耐臭氧龟裂的性能。

还有一种方法，就是在橡胶制品表面喷涂一种物质，形成一层薄膜，使臭氧不能和橡胶接触，起到防护作用。这种物质可以是蜡，也可以是别的物质，这种物质不能和橡胶起化学反应、侵蚀损害橡胶表面。

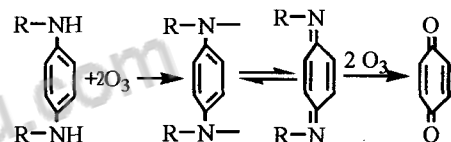
2 化学抗臭氧剂

化学抗臭氧剂的作用机理有如下三种说法：

a)抗臭氧剂是臭氧的接受体，它先于橡胶分子与臭氧作用，生成稳定的化合物；b)抗臭氧剂与臭氧作用，在橡胶表面直接生成或促进生成防护薄膜，防止臭氧对橡胶的侵蚀。同时薄膜具有一定的塑弹性，使已形成的裂口不再发展加深；c)抗臭氧剂与两性离子或臭氧化物作用，生成低分子量的惰性薄膜，该薄膜隔离臭氧对胶面的侵害。

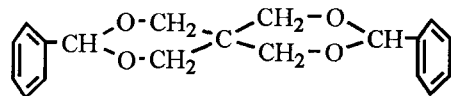
胺类化合物既有抗氧能力，又有抗臭氧作用，但是，作用机理不同。而酚类防老剂没有明显的抗臭氧作用，抗氧与臭氧的效能与其氧化电位有关。试验了 28 种胺类化合物，发现具有卓越抗臭氧能力的胺类化合物的氧化半波电位约为 0.25 V。橡胶行业中典型的抗臭氧剂为防老剂 4010，典型的抗氧剂为防老剂 H。

苯胺衍生物是先消耗臭氧，减少臭氧对橡胶的侵蚀。反应式如下：



R = 庚烷基，苯基，仲丁基

非污染性抗臭氧剂 AFS，结构式如下：



含有 1 份 AFS 的 CR 硫化胶，在拉伸情况下无龟裂，不被臭氧氧化，而不含 AFS 的 CR 硫化胶出现龟裂。

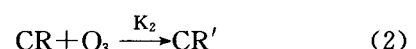
试验表明，AFS 抗臭氧化的机理如下：

在 CR 臭氧化过程中，AFS 的分解产物使扩散到聚合物薄膜的臭氧减少。CR 的氯化酰基数随 AFS 浓度的增加而减少。

假设臭氧在未防护的 CR 和用 AFS 防护的 CR 中以同等的速度进行扩散，AFS 对臭氧在固体聚合物中的反应性比聚合物处于溶液时的反应性大 10 倍左右。

AFS 与聚合物中的双键竞争夺取臭氧，AFS 的臭氧化产物保护了聚合物免于遭受臭氧的侵袭，这就是抗臭氧 AFS 在 CR 中的防护作用。

AFS 和 CR 与臭氧的反应可用下式表示：



假设加进 AFS 的 CR 与臭氧发生的反应和两种单独的材料与臭氧发生的反应相同,那么,在 AFS 和 CR 之间争得臭氧的竞争就会发生。在这种情况下,动力学可以用简化和整理后的简单比率表示:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\ln([AFS]_t \cdot [AFS]_0^{-1})}{\ln([CR]_t \cdot [CR]_0^{-1})} \quad (3)$$

式中下角表示的时间为 0 和 t 时的浓度。当 AFS 和 CR 转化产物的转化率很小时,方程(3)可改写为:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{([AFS]_t - [AFS]_0) \cdot [CR]_0}{([CR]_t - [CR]_0) \cdot [AFS]_0} \quad (4a)$$

或

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[AFS']_t \cdot [CR']_0}{[CR']_t \cdot [AFS]_0} \quad (4b)$$

对于含有和不含有 AFS 的相同臭氧耗量来说,很清楚的是:

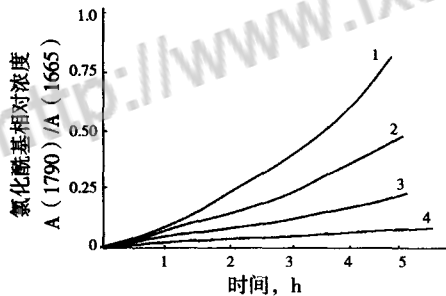
$$[CR'(0)]_t = [CR']_t + [AFS']_t \quad (5)$$

式中 CR'(0) 为不含 AFS 的 CR 的臭氧化产物。

合并方程(4b)和(5),移项得出:

$$\frac{[CR']_t}{[CR'(0)]_t} = \left(1 + \frac{K_1[AFS]_0}{K_2[CR]_0}\right)^{-1} = \overline{CR'}_t(AFS)$$

式中 $\overline{CR'}_t(AFS)$ 为随 [AFS] 而变的 [CR']_t 的标准浓度,图 52 绘出了其关系曲线。



1—CR;2—含 0.26% AFS;3—含 1% AFS;4—含 2% AFS

图 52 CR 胶膜中氯化酰基的相对浓度与臭氧化时间的关系

表 38 CR 的配方

材料名称	份数	材料名称	份数
CR	100	陶土	170
MgO	4	TiO ₂	5
硬脂酸	0.5	Sb ₂ O ₃	5
活性 SiO ₂	20	矿物油	20
氯化石蜡	10	ZnO	5
乙撑硫脲	1.2		

硫化条件:150℃×30min.

第三节 抗紫外光剂

抗紫外光剂(又称紫外光吸收剂)主要用于塑

料工业。由于橡胶多配以炭黑作补强剂,而使制品也具有优良的抗紫外光老化性能,故抗紫外光剂在橡胶工业中的应用并不广泛。但对透明、半透明及浅色制品来说,抗紫外光剂的使用对提高耐光老化性能仍然十分重要。常用的抗紫外光剂有:水杨酸酯、二苯甲酮衍生物、苯并三唑、取代丙烯腈及三嗪类等。

抗紫外光剂的作用原理是能够强烈地吸收 250~400mμ 的紫外光,使高分子材料不受紫外光的照射,提高耐老化性能。抗紫外光剂的品种及吸收光的波长列于表 39。

表 39 抗紫外光剂及吸收光的波长

抗紫外光剂名称	简称	吸收光波长 mμ	适用橡胶
对,对'-异丙叉双酚双水杨酸酯	BAD	350 以下	橡胶、树脂
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	UV-9	290-400	橡胶
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	UV-531	300-375	塑料、纤维
2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮	-	300-375	橡胶、塑料
2,4-二羟基二苯甲酮	UV-0	280-375	橡胶、塑料
2-羟基-4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)二苯甲酮	-	280-350	塑料、涂料、纤维
2,2'-4,4'-四羟基二苯甲酮	-	280-350	聚酯 PU 树脂
2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮	UV-24	300-380	涂料、清漆
2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮	-	300-350	橡胶
2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5-磺酸钠二苯甲酮	-	280-400	橡胶
2-氧基-3,3'-二苯基丙烯酸乙酯	-	280-380	橡胶、塑料
2-氧基-3,3'-二苯基丙烯酸-2-乙基己脂	-	280-380	NBR、塑料
2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三氮唑	UV-P	280-380	橡胶、涂料
2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5 甲基苯基)5-氯苯并三氮唑	UV-326	280-380	橡胶、聚酯、PU、涂料
2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)5-氯苯并三氮唑	UV-327	300-400	橡胶、胶乳
2,4,6-三-(2',4'-二羟基苯基)1,3,5-三嗪	-	300-400	橡胶、塑料纤维、涂料
2,4-双(2',4'-二甲基苯基)6-(2'',4''-二羟基苯基)1,3,5-三嗪	-	300-400	同上
2,4-双(2',4'-二甲基苯基)6-(2''-羟基-4''-甲氧基苯基)1,3,5-三嗪	-	300-400	同上
2,4,6-三-(2'-羟基-4'-甲氧基苯基)1,3,5-三嗪	-	300-400	同上
2,4,6-三-(2'-羟基-4'-丁氧基苯基)1,3,5-三嗪	-	300-400	同上

第八章 橡胶在加工中的 防老化措施

第一节 防老剂的选择与用量

为了制造经久耐用的橡胶产品,就要在胶料中配入一些能够抑制各种老化现象的物质。事实上,天然橡胶虽然制造方法不同,但是总是含有一些能抑制老化的有机物质,以稳定生胶的性能。大多数合成橡胶也是如此,在合成过程中,也曾加入一些防老剂作为生胶的稳定剂。不管是天然橡胶还是合成橡胶,在加工应用过程中都要加入一定量的一种或两种以上的防老剂,以防止制造的橡胶产品快速老化,保证在一定时间范围内的使用性能。

1 防老剂的类型

防老剂按化学结构分类如下:

(A) 醛—胺类; (B) 酮—胺类; (C) 二芳基仲胺; (D) 烷基芳基仲胺; (E) 芳基二伯胺; (F) 酚类; (G) 其他类型。

2 防老剂选用的基本原则

2.1 适用性

根据防老剂的性能及防护作用进行选择,因为没有万能的防老剂,并且橡胶的老化机理也不是相同的。一种防老剂对某一橡胶来说,也许防护效果最好,但对另一种橡胶可能就是无效的,甚至有害。

2.2 并用

当一种防老剂难以满足防护要求时,宜采用两种或多种防老剂并用。并用后若能产生协同效应,就能获得较高防护效果。

2.3 污染性

有些防老剂对高分子材料有着色作用和污染现象,有的也会通过迁移污染其接触的材料,还有一些防老剂使制品在使用过程中尤其是在光的作用下变色,这些防老剂不适用于制造白色或艳色制品。一般来说,酚类防老剂是没有污染性的,双酚类污染也轻微,但其防老化效能较低。而防护效能较高的胺类防老剂却使橡胶等高分子材料制品污染,变色严重。

2.4 溶解性

防老剂在用量较高、超出在橡胶中的溶解度时,胶料硫化前和硫化后会出现喷霜现象,有时利用这一现象以发挥其防护作用。但是,多数是防老剂在喷霜后防护效能降低,污染产品,也会损害外观质量,一般是不希望出现喷霜的。因此,防老剂的用量尽可能不高于其在橡胶中的溶解度。有时也可以与其他防老剂并用,以减少喷霜,提高防护效能。

2.5 对其配合剂的影响

胺类防老剂对胶料的抗焦烧性有不良影响,酚类防老剂能延迟硫化,但这些效应不太明显,在使用时一般不必考虑。

有些防老剂对胶料的可塑度、硫化胶的物理机械性能有一定影响,使用时要予以注意。

2.6 毒性

对于接触食品用橡胶制品和医用橡胶制品,应选用无毒的或毒性小的防老剂。

3 防老剂性能及用量

3.1 醛胺型防老剂

这类防老剂是芳基伯胺和烷基醛的反应产物。常用的有 3-羟基丁醛与 α -萘胺的缩合物,如防老剂 AP、AH。乙醛、丁醛与苯胺的缩合物,如防老剂 AA、BA。这是一类具有耐热、抗氧化性能优良的防老剂,且喷霜现象比较小。醛胺型防老剂的性能与用量列于表 40。

表 40 醛胺型防老剂的性能及用量

名称	简称	用量,份	适用橡胶	特性
3-羟基丁醛- α -萘胺(高分子量)	AH	0.5~1.5	天然橡胶等	污染,不喷霜
3-羟基丁醛- α -萘胺(低分子量)	AP	0.3~3.5	同上	同上
乙醛-苯胺缩合物	AA	0.5~1.5	天然橡胶等	污染
丁醛-苯胺缩合物	BA	0.5~0.5	同上	同上

3.2 酮胺型防老剂

这类防老剂中最重要的是酮与苯胺、对位取代苯胺或二芳基仲胺的缩合物。丙酮与伯胺(如苯胺或取代苯胺)的缩合物是 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉及其衍生物,而丙酮与二芳基仲胺的缩合物是一种复杂的混合物。这些物质具有优良的耐热、抗氧化性能,有的也有良好的抗屈挠龟裂性

能。防老剂 AW 具有一定的抗臭作用。常用的酮胺型防老剂及性能列于表 41。

表 41 酮胺型防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物(树脂状)	RD	NR、SBR、NBR	0.5-3	不喷霜有污染
2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物(粉末状)	124	同上	0.5-5	同上
6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉	AW	同上	1-6	同上
6-苯基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉	-	同上	1-2	同上
丙酮-二苯胺缩合物(低温)	-	CR、NR、NBR、SBR	1-3	不喷霜
6-十二烷基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉	DD	NR、NBR、SBR	1-4	不喷霜严重污染
丙酮-二苯胺缩合物(高温)	BLE	CR、NR、BR、NBR、SBR	1-2	同上
丙酮-苯基β-萘胺缩合物	APN	CR、NR、SBR	0.25-3	不喷霜污染
二苯胺-丙酮-醛缩合物	BXA	CR、NR、NBR、SBR	0.25-1	同上

3.3 二芳基仲胺类防老剂

苯基萘胺,这是古老而又应用最广的一类防老剂。最常用的是 N-苯基 α-萘胺(防老剂 A)和 N-苯基 β-萘胺(防老剂 D)。具有优异的耐热、抗氧、抗屈挠龟裂性能,可与多种类防老剂并用,以增强防老化性能。防老剂 D 比防老剂 A 抗氧性能高,但 A 比 D 在橡胶中溶解度大。这类防老剂因其防老化效能广而且高,原料易得,制造方法简单,价格低廉,而在橡胶工业中用量很大。其性能及适用性列于表 42。

表 42 苯基萘胺类防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
N-苯基 α-萘胺	A	NR、SBR、NBR	1-5	不喷霜有污染
N-苯基 β-萘胺	D	同上	0.5-2	超过 2 份有喷霜,有污染
N-对羟基苯基 β-萘胺	-	同上	-	同上
N-对甲氧基苯基 β-萘胺	-	同上	-	同上

二苯胺类防老剂。二苯胺本身就是一种很好的防老剂,屈挠性特别好,但它极易挥发,实际上很少使用。在其对位上引入其他基团后,不但能降低挥发度,而且防老效能也有显著增加。其烷基化产品,如壬基化二苯胺和辛基化二苯胺,抗氧化作用中等,污染性也较轻。一烷氧基和二烷氧基

二苯胺是一组良好的屈挠龟裂抑制剂。其性能与用量列于表 43。

表 43 二苯胺类防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
辛基化二苯胺	OD	CR、NR、NBR、SBR	0.5-2	不喷霜污染
壬基化二苯胺	-	同上	1-2	同上
对异丙氧基二苯胺	-	同上	1-2	同上
对,对二甲氧基二苯胺	-	同上	0.5-1	喷霜,污染
对,对二异丙氧基二苯胺	-	同上	1	同上
对邻二胺基二苯胺	-	同上	1	同上

对苯二胺类防老剂是一组重要而且有发展前途的防老剂,防护作用范围很广,对热、臭氧、氧、机械疲劳、有害金属都有优良的防护作用。

不对称的芳基、烷基对苯二胺是一种很好的屈挠龟裂抑制剂。其中效果最好的是 N-苯基-N'-异丙基对苯二胺(4010NA),其次是 N-苯基-N'-环己基对苯二胺(4010)和 N-苯基-N'-(1,3-二甲基)对苯二胺(DMBPPD)。

这是一组优良的抗臭氧剂,其作用效果与其化学结构之间有如下规律:

N-取代基,芳香基效果小于烷基,N,N'-二芳基最小;取代烷基中仲烷基效果最好;烷基碳原子数 3-8 碳原子效果大,多于 8 或少于 3 时效果均低。

虽然芳香基比烷基效果差,但它的挥发性小,氧化速度慢,防老化作用持续时间长。低烷取代基特别是 N,N'-二仲丁基对苯二胺(DBPD)具有很好的防护效果,但其挥发性高,而且有毒,应用较少。而碳原子较高的二烷基对苯二胺,如 N,N'-双(1-甲基庚基)对苯二胺和 N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺,在实际应用中很广。

N-烷基 N'-芳基对苯二胺的效果介于二烷基和二芳基对苯二胺之间,但它的挥发性较二烷基者低,作用持续时间长,故可弥补初期效果好的二烷基对苯二胺之不足。其中效果较高的是含有较低仲烷基衍生物,如异丙基衍生物——4010NA。N-烷基 N'-苯基对苯二胺的 N'-苯环上有取代烷基时,抗臭氧效果增加,特别是当取代基在对位,而且对烷基和 N-烷基碳原子数比较少的对苯二胺,如 N-异丙基 N'-对甲基苯基对苯二胺(4010NA),抗臭氧化效果特别高。

对苯二胺类防老剂,可使裂口发生的临界力增大,延缓裂口发生;若与使裂口发展速度减慢的防老剂 AW 并用时,可产生协同效应。与防护蜡一起作用,抗臭氧化作用也会大大提高。

这一组防老剂虽然防护效能高,适用范围广,但是其污染性严重,显色从红到黑褐,因此只适用于深色制品。另外该组防老剂一般也有促进硫化及降低抗焦烧的倾向。该组防老剂常用的有 N-异丙基 N'-苯基对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、N-辛基对苯二胺、N,N'-二(β-萘基)对苯二胺和 N,N'-二苯基对苯二胺。其性能与用量列于表 44。

表 44 对苯二胺类防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
N,N'-二仲丁基对苯二胺	DBPD	NR、SBR、NBR	—	喷霜污染有毒抗臭氧
N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺或 N,N'-二(5-甲基己基)对苯二胺	DHePD 4030	同上	—	同上
N,N'-双(1-甲基庚基)对苯二胺或 N,N'-异辛基对苯二胺	DIOPP 288	同上	1-3	同上
N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺或 N,N'-二(5-甲基庚基)对苯二胺	DOPD 88	同上	同上	同上
N,N'-二苯基对苯二胺	DPPD	同上	0.2-0.3	同上
N,N'-二(β-萘基)对苯二胺	DNPD	同上	0.2-1	同上
N-异丙基-N'-苯基对苯二胺	IPPD 或 4010NA	同上	1-4	污染不喷霜
N-异丙基-N'-甲基苯基对苯二胺	甲基 4010NA	同上	—	同上
N-异丁基-N'-苯基对苯二胺	BPPD	同上	—	同上
N-己基-N'-苯基对苯二胺	HPPD	同上	—	同上
N-(1,3-二甲基丁基)N'-苯基对苯二胺	DMB PPO 或 4020	同上	0.5-3	同上
N-辛基-N'-苯基对苯二胺	OPPD 或 688	同上	—	同上
N-环己基-N'-苯基对苯二胺	OPPD 或 4010	同上	—	污染喷霜
N-(对甲基磺酰基)N'-苯基对苯二胺	TPPD	CR、NR	—	同上
N,N'-二甲基-N,N'-二(1-甲基丙基)对苯二胺	—	同上	—	抗臭氧化剂

3.4 烷基芳基仲胺类防老剂

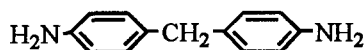
这类防老剂污染性比较小,但对老化的防护作用较弱,目前使用甚少。其性能与用量列于表 45。

表 45 烷基芳基仲胺类防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
N-环己基对甲氧基苯胺	CMA	NR、SBR	1	不污染
N-环己基对乙氧基苯胺	CEA	同上	—	同上
N,N'-二苯基乙撑二胺	DED	同上	—	轻微污染
N,N'-二邻甲基乙撑二胺	DTD	同上	—	污染
N,N'-二苯基丙撑二胺	DPD	同上	—	同上
聚甲撑苯胺	—	BR、SBR、NR	—	同上

3.5 芳香二伯胺类防老剂

此类防老剂的防护效能较弱,品种亦少,实际上已不常用。现只举其中性能较好的对,对'-二氨基二苯甲烷为例。结构式如下:



简称防老剂 DDM,又是促进剂 NA-11。一般在 CR、IIR、NR、SBR 中主要用作抗氧剂,其次也可作活性剂。能够延长轮胎胎体和运输带的屈挠寿命,有污染性。适用于空气硫化胶鞋胶布、轮胎胎面和胎体、运输带等。

3.6 酚类防老剂

取代酚类是所有防老剂中不污染,不变色性最好的一类,主要用作抗氧剂,因其防护作用较弱,通常只用于对老化要求不太高的制品,一般来说,2,4,6-三烷基苯酚较取代基少,或 3,4,6-三烷基苯酚效力高。因为一个或两个邻位上有庞大取代基而使羟基空间位阻过大时,也会降低抗氧化作用。常用的有 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(264)和苯乙烯化苯酚(SP)。其性能和用量参见表 46。

3.7 硫代酚类防老剂

硫代酚类防老剂是由 2 mol 取代酚和 1 mol 二氯化硫缩合而成。其防老化效能较其他酚类高,但有污染性。常用的有 2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基酚(2246-S)。其性能与用量参见表 47。

3.8 烷撑酚类防老剂

烷撑酚类防老剂是由 1 mol 脂肪醛或酮与 2 mol 取代酚缩合而成。具有优良的抗氧化性能,其防护作用在酚和胺类防老剂之间,有些产品的防护作用不低于苯基萘胺类防老剂。其缺点是抗屈挠龟裂性能较差,不污染、不变色性不如取代酚类。常用的有 2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基酚)等,羟基联苯衍生物出归于此类。性能及用量参见表 48。

表 46 酚类防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
对-叔丁基苯酚	—	NR, SBR	—	不污染
3-甲基-6-叔丁基苯酚	—	同上	—	同上
2,6-叔丁基苯酚	—	橡胶塑料	0.5-3	同上
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	2,6,4	同上	0.5-2	同上
2,6,4-三叔丁基酚	—	同上	0.5-3	同上
2-甲基-4,6-二壬基酚	—	NR, BR, SBR, NBR	—	同上
2,6-二(十八烷基)4-甲基酚	DOPC	橡胶塑料	—	同上
2-(α -甲基环己基)4,6-二甲基酚	—	同上	0.5-1	同上
丁基化羧基苯甲醚	—	橡胶	—	食品有橡胶
丁基化羧基甲苯	—	同上	—	同上
2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚	—	通用橡胶	—	不污染
壬烯基-2,4-二甲基酚(苯酚缩合物)	—	同上	0.25-1	污染 喷霜
对苯基苯酚	—	同上	0.5	喷霜
苯乙烯苯酚	SP	同上	0.5-2	不污染 喷霜
2,6-二(α -甲基苄基)4-甲基酚	—	同上	0.5-2	同上PV C稳定剂
三叔丁基对苯基酚	—	TTR, NR, SBR	—	不喷霜
4-羟基-甲基-2,6-二叔丁基酚	—	通用橡胶	—	同上
2,6-二叔丁基-4-二甲氨基苯基酚	—	通用橡胶	—	同上
2,6-二叔丁基-4-丙酸十八酯苯酚	—	同上	—	同上
四[3(3,5-二叔丁基4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯	—	同上	—	同上

表 47 硫代酚类防老剂的性能及用量

名称	简称	适用橡胶	用量,份	特性
2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基酚)	2246-S	橡胶塑料	1.5-2	抗臭氧 不污染
4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基酚)	—	橡胶、PE、PP等	1-2	无毒 不污染
4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基酚)	—	同上	—	同上
硫代双(二仲戊基酚)	—	同上	—	同上
2,2'-硫代双[4-甲基-6-叔丁基酚(α -甲基苄基)酚]	—	PVC、聚烯烃塑料	—	热、光稳定剂
1,1'-硫代双(2-萘酚)	—	通用橡胶	—	不污染

3.9 多酚类防老剂

多酚类防老剂,主要是氢醌类衍生物,不变色、不污染性虽不及取代酚类,但防护效能稍有增加。常用的有对苯二酚-苄醚、对苯二酚二苄醚。其主要性能与用量参见表 49。

4 其他防老剂

除上述防老剂之外,还有以下几类:苯并咪唑、金属镍盐、亚磷酸酯、酯类、三嗪系列、碳化亚胺及高分子防老剂。

表 48 烷撑酚类防老剂的性能及用量

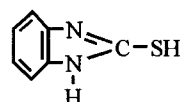
名称	简称	适用聚合物	用量,份	特性
4,4'-二羟基联苯	DOD	通用橡胶	0.75-1.5	医疗 食品 橡胶
4,4'-双(2,6-二叔丁基酚)	—	通用橡胶	—	不污染
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)	2246	通用橡胶及塑料	0.5-1.5	同上
2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基酚)	425	同上	—	同上
4,4'-亚甲基双(6-叔丁基邻甲基酚)	—	通用橡胶	—	同上
4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)	—	NR, BR, SBR, EPM, EPDM	—	同上
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基酚)	—	CR, NBR, NR, SBR	0.5-2	同上
2,2'-亚甲基双(4-甲基环己基酚)	—	天然橡胶	0.5-1.5	用于彩色透明产品
2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)酚]	WSP	通用橡胶	0.25-2	无毒 不污染 不喷霜
1,1'-亚甲基双(2-萘酚)	—	同上	—	同上
2,2'-双(3-甲基-4-羟基丙烷)	双酚 C	PE	—	同上
4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基酚)	—	橡胶塑料	—	同上
1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷	—	橡胶, ABS, PS, PE, PP, PVC, 尼龙	—	同上
1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯	—	润滑油聚烯烃	0.5	同上
多丁基双酚 A 混合物	—	—	—	—
一烷基化双酚的混合物	—	橡胶	—	同上

表 49 多酚类防老剂的性能及用量

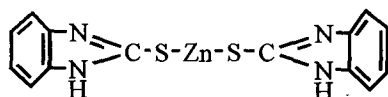
名称	简称	适用聚合物	用量,份	特性
邻苯二酚	—	CR	—	有毒
2,5-二叔丁基对苯二酚	—	橡胶塑料粘剂	0.5-1	适于医疗橡胶
2,5-二叔戊基对苯二酚	DAH	橡胶粘剂	0.4-0.5	同上
2-叔丁基-4-羟基苯甲醚与3-叔丁基-4-羟基苯甲醚的混合物	BHA	通用橡胶	—	无毒、可作食品防腐剂作稳定剂
对二甲氧基苯	—	ACM、聚酯	—	—
对苯二酚-苄醚	MBH	橡胶树脂油类	0.5	不污染
对苯二酚二苄醚	DBH	橡胶	—	同上

4.1 苯并咪唑

这是一种不污染、不变色、耐热、抗氧化性能优良的防老剂,最适宜与其他类型的防老剂并用。2-硫醇基苯并咪唑,商品名为防老剂 MB。结构式如下:



本品是 NR、SBR、NBR 的抗氧化剂，对氧化老化、天候老化及静态老化有中等防护效能。单用时防护效能较弱，与其他防老剂 (CNP、AP) 并用有明显的协同效应。一般用量 1—1.5 份，不超过 2 份。也可用作聚酰胺类和其他高分子材料的抗氧化剂。2-硫醇基苯并咪唑锌盐，商品名为防老剂 MBZ。结构式为：



性能与用法和防老剂 MB 相同。

2-萘硫酚，适用于合成橡胶、天然橡胶、PE、PP 等高分子材料的防老剂。与防老剂 D、A、RD、H 等胺类防老剂及防老剂 2246 等酚类防老剂并用，常能增加防护效能，呈现协同效应。

4.2 镍盐

镍的二硫代氨基甲酸盐具有抗臭氧、抗氧化性能，其中又以异丙基黄原酸镍和二丁基二硫代氨基甲酸盐效果较好。其性能见表 50。

表 50 镍盐防老剂的性能与应用

名称	简称	适用聚合物	用量,份	特性
二乙基二硫代氨基甲酸盐	—	CR, CSM	<1	呈绿色
二丁基二硫代氨基甲酸盐	NBC	CR, CSM CHR, SBR, NBR	在 CR 中 1-2 其 他 0.5-3	不污染 不喷霜
五甲基二硫代氨基甲酸盐	—	CR, CSM	2-4	同上
异丙基黄原酸镍	—	橡胶	—	加速 硫化

4.3 亚磷酸酯及其他酯类防老剂

这类防老剂的性能与应用见表 51。

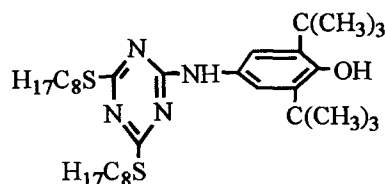
表 51 亚磷酸酯及其他酯类防老剂的性能及应用

名称	简称	适用聚合物	用量,份	特性
二壬基苯基亚磷酸酯	TNP	NR, BR, SBR, NBR	0.3-1	不污染
α-甲基苯基亚磷酸酯混合物	—	聚烯烃, PP, ABS, SBR	—	不变色 毒性小
双-(对壬基苯酚)苯酚亚磷酸酯	—	SBR, NBR	0.5-1.5	不污染
单水杨酸甘油酯	—	乳胶品	1-2	防光晒
柠檬丙酯	—	功能与 丁基化 羧基苯 甲醚相同	—	—
硫代二丙酸二月桂酯	DLTP	PP, PE, PVC, ABS	—	与酚类 防老剂 并用有 协同效应
硫代二丙酸二(十八酯)	DSTP	橡胶 PE, PP, 油脂	—	同上

4.4 三嗪类

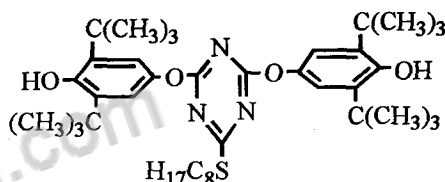
在抗紫外光剂一节中已谈到此类的物质。这里只提出两种三嗪类防老剂：

2-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺)-4,6-双(正辛基硫代)1,3,5-三嗪，结构式如下：



可用作天然橡胶、合成橡胶(除氟橡胶)的抗氧化剂、热稳定剂，不但可以用于橡胶制品，也可用于乳胶制品。

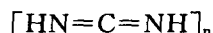
4,6-双(4-羟基-3,5-二叔丁基苯氧基)2-正辛基硫代-1,3,5-三嗪，结构式如下：



可用作天然橡胶、合成橡胶(除氟橡胶外)的抗氧化剂、热稳定剂，挥发性低。可用于橡胶和乳胶制品。

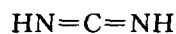
4.5 碳化二亚胺

聚碳化二亚胺，商品名为防老剂 PCD，结构式如下：



本品可用于混炼型酯基聚氨酯橡胶的抗水解剂和抗氧化剂。能改善硫化胶的稳定剂，大大延迟胶料的水解现象。宜在高于其熔点的温度混入胶料，以更好地发挥其效力。

碳化二亚胺，商品名称为防老剂 CD，结构式如下：



用于浇铸型酯基聚氨酯橡胶的抗水解剂和抗氧化剂。

4.6 高分子防老剂

低分子液体丁腈橡胶与二苯胺化学接枝产物，商品名称为防老剂 5301。用作丁腈橡胶的高分子防老剂，除具有耐油、不抽出性能及较好的耐热老化性能外，亦可以改善胶料的低温性能。

低分子液体丁腈橡胶与防老剂 D 化学接枝的产物，商品名为防老剂 5302。性能、应用和防

老剂 5301 相同。

4.7 其他防老剂

其他防老剂主要是肟类物质,其性能与应用参见表 52。

表 52 其他防老剂的性能及应用

名称	简称	适用聚合物	用量,份	特性
二苯胺与二异丁烯的反应产物	—	CR、NBR、NR、SBR	1-2	不喷霜
二乙酰二苯胺	—	NR、SBR、NBR 抗臭氧剂	—	不污染
三丁基二硫脲	—	NR、SBR 的抗臭氧剂	1-2	同上
N,N'-二水杨叉-1,2-丙二胺 50% 溶液 (Cu 抑制剂 50%)	—	CR、SBR RR 防 Cu 害	—	氟橡胶的防焦剂
乙醛肟	—	聚氨酯橡胶	—	能吸收 O ₂ 、O ₃
丁醛肟	—	同上	—	同上
丙酮肟	—	PU、低温硅橡胶	—	同上
丁酮肟	—	同上	—	同上
甲基异丁基肟	—	同上	—	抗 O ₃ 剂
5-甲基庚肟-3	—	同上	—	同上
5-甲基己肟-2	—	有机硅醚乙烯基聚氨酯	—	抗氧剂 杀菌剂
苯乙肟	—	橡胶网络链合防老剂	—	不抽出防老剂
对亚硝基二苯胺	—	同上	—	同上
N,N'-二乙基对亚硝基苯胺	—	同上	—	同上

第二节 在加工过程中橡胶老化的防护

在橡胶加工过程中防护老化的措施有以下几点:控制原料质量、二段硫化、特殊助剂等。原料控制指标中,水分和重金属含量必须严格控制。水分高了,生产的硅橡胶产品在贮存和使用易发生裂解老化。重金属含量高了,易发生重金属催化,加速橡胶产品的老化。硅橡胶、氟橡胶的二段硫化,一方面保证硫化质量,使橡胶具有良好的立体网状结构,产生优异的物理机械性能;另一方面在高温下使硫化时发生化学交联反应,生成的低分子物质从橡胶中排出,避免这些物质在橡胶中产生有害的作用,发生分解和交联的老化变质现象。

1 控制原料质量

1.1 重金属含量的控制

重金属铜、锰、铁、铅对橡胶有氧化催化作用。

天然橡胶中的 Cu 含量一般控制 8ppm 以下;锰含量控制在 10ppm 以下。

硫黄粉要求铁含量 $\leq 0.003\%$ 。

氧化锌(间接法)要求锰含量 0~0.0003%;铜含量 0~0.0005%;铅含量 0.06%~0.15%。

轻质氧化镁要求锰含量 0.003%~0.01%;铁含量 0.05%~0.1%。

促进剂(或防老剂 D)中,要求磁铁吸出量 $\leq 0.0008\%$ 。

陶土中要求锰含量 0.0045%~0.007%。

轻质碳酸钙要求 Fe₂O₃ 含量 0.1%~0.15%。

三氧化二锑要求铁含量 $\leq 0.01\%$ 。

二氧化钛要求 Fe₂O₃ 含量 $\leq 0.1\%$ 。

气相法白炭黑要求 Fe₂O₃ 含量 $\leq 0.01\%$ 。

1.2 碱金属及水分含量的控制

沉淀法白炭黑要求碱金属氧化物 $\leq 0.4\%$;水分含量 $\leq 0.6\%$ 。

气相法白炭黑要求水分含量 $\leq 3\%$ 。

2 二段硫化

2.1 硅橡胶的二段硫化

硅橡胶经一段硫化后,因为温度(150℃)低,有些低分子物质仍存在于硫化胶中,影响产品性能。例如采用 BP 或 DCBP 硫化的硅橡胶,经一段硫化后,其硫化剂分解产生的苯甲酸等酸性物质在硫化胶中,导致产品在 200℃ 以上高温密闭状态下使用时发生裂解,硬度显著下降,物理机械性能急剧恶化,丧失使用价值。为此,需经二段硫化,以除去橡胶中各种低分子物。通过二段硫化也能除去填料中的水分或结晶水,防止硅橡胶制品在使用或储存过程中的水解老化。

一般二段硫化温度略高于制品的使用温度,起始温度为 150℃(或更低),然后逐步升温至 200℃ 至 250℃,保持恒温从数 h 至数 10h 不等。对于原制品均采用较长时间的中间阶段逐步升温,以防起泡。用 BP 硫化乙烯基硅橡胶一般制品可采用下列二段硫化条件:

A) 常温升至 150℃ 用 1h,再升至 200℃ 用 1h,然后在 200℃ 下恒温 4h,共 6h;或者常温升至 150℃ 用 1h,再升至 200℃ 用 1h,再升至 250℃ 用 1h,然后在 250℃ 下恒温 4h,共 7h。

B) 对于厚制品采取缓缓升温,如常温升至

150℃用 1h,保持 150℃1h,再升至 180℃用 1h,升至 200℃用 1h,然后 200℃恒温 4h,共 8h。或者常温升至 150℃用 3h,再用 3h 升至 200℃,再升至 250℃用 3h,然后 250℃恒温 4h,共 13h。采用 DBPMH 硫化乙烯基硅橡胶胶条的硫化条件列于表 53。

表 53 乙烯基硅橡胶胶条的二段硫化条件

制品厚度,mm	硫化时间,h					合计
	150℃	170℃	200℃	225℃	250℃	
1-5	1	—	1	—	2	4
5-10	1	1	1	1	2-4	6-8
10-15	1-2	1-2	1-2	1-2	4-6	8-14
15-20	1-2	2-3	2-3	3-4	4-6	12-18
20-30	2-3	3-4	3-4	4-5	4-8	16-24

注:1—表中时间包括升温 and 恒温;

2—20mm 以上的厚制品升温速度宜采取 5—10℃/h;

3—当 BP 作硫化剂时,10mm 以上的厚制品升温 and 恒温时间应适当延长。

2.2 氟橡胶的二段硫化

氟橡胶制品在硫化过程中,会有 HF、HCl、H₂O、CO₂ 及过氧化物分解产物等低分子物质产生。这些物质的存在,影响硫化及硫化胶的性能,加速老化,并能导致设备器材的腐蚀。因此,氟橡胶与普通橡胶制品一样,仅仅进行一段封闭低温硫化并不能有效地排除上述低分子物质,这就需要进行高温敞开系统的二段硫化,使低分子物质充分逸出,以防止加速老化,提高产品的性能。

氟橡胶模型制品的二段硫化是在电热鼓风恒温箱中进行的,应注意升温 and 恒温条件。

升温速度应控制适当,过快会造成产品起泡、裂缝或变形。对于带金属骨架的制品,升温过快除产生上述问题外,还会因金属和橡胶的膨胀率不同而导致橡胶与金属脱离。具体升温条件应根据制品尺寸、结构和胶料配方等情况而定。通常采用下列三种升温条件:

A) 常温 $\xrightarrow{1h}$ 150℃ $\xrightarrow{1h}$ 200℃ $\xrightarrow{1h}$ 250℃ $\xrightarrow{1h}$ 300℃,适于采用 3# 硫化剂硫化的断面厚度 < 3mm 纯橡胶制品。

B) 常温 $\xrightarrow{1h}$ 100℃ $\xrightarrow{1h}$ 120℃ $\xrightarrow{1h}$ 150℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 200℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 250℃。适用采用过氧化二苯甲酰、1#、2# 硫化剂硫化的断面厚度 < 5mm 的纯橡胶制品。

C) 常温 $\xrightarrow{0.5h}$ 80℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 100℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 120℃ $\xrightarrow{0.5h}$

140℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 160℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 180℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 190℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 200℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 210℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 220℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 230℃ $\xrightarrow{0.5h}$ 250℃。适于断面厚度 6—10mm 的纯橡胶制品和带金属骨架的制品。

对于断面厚度超过 10mm 的氟橡胶模型制品,升温速度更慢,而且每升 10—20℃应恒温 1—8h,视制品厚度而定。

恒温的温度和时间应视具体情况而定。对于 26 型氟橡胶,通常采用 200℃×12—16h 或 250℃×12h。也有采用 204℃(400°F)×24h、232℃(450°F)或 260℃(500°F)×16h~24h。使用对苯二胺十三乙撑四胺硫化剂时,恒温时间可以很短,250℃×24h。对于 23 型氟橡胶,通常采用 150℃×8h,视产品厚度而定。

3 选用助剂减缓断链软化型老化

氯醚橡胶的老化防护除像一般橡胶加入适当的防老剂之外,根据它的老化机理,为了抑制氯醚橡胶的热氧分解,提高硫化胶的耐热氧性能,在配合技术上应针对热分解方面的影响因素(主要从防止氧化分解,其次消除或减少氯化氢的发生着手)选用助剂,控制氧化分解老化。

3.1 硫化剂的选择

交联结构是热稳定性因素之一,氯醚橡胶在硫化过程中,由于硫化剂的不同,形成交联结构不一,其交联结构的键能也存在较大的差异,因而对硫化胶的热稳定性带来了一定的影响。多硫桥容易断裂,但断裂后能迅速参与互换反应而导致交联重排,结果形成新的交联,可以减缓软化老化。

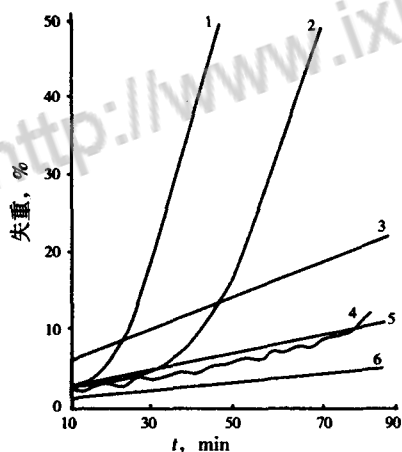
试验表明:在热空气中老化,1#、3#、4# 硫化剂软化老化最快,150℃×24h 后已无使用价值。150℃×480h 老化后,咪唑及 NA-22 胶料硬度的变化值分别为 -8 及 -10,胶料严重软化,物性受到剧烈破坏,而硫化剂 AF 的 150℃×480h 老化后,硬度变化值为 +4 度,且拉伸强度保持率为 62%,伸长率为 41%,热油中老化稳定性好,在滑油试验中胶料溶胀值虽较大,但硬度变化值为正值,在含氯、硫、磷等成分添加剂的双曲线齿轮油中也是如此。

硫化系统用硫化剂 AF(2-R-4,6-二硫醇-S-三吡嗪)2.75 份,促进剂 DM1.0 份,氧化镁 5 份,可以减缓氯醚硫化胶的氧化分解的老化过程。

3.2 稳定剂的选择

氯醚橡胶在硫化或热氧化过程中放出氯化氢,为了消除氯化氢的不利影响,减轻腐蚀,提高硫化剂的耐热性能,须采用稳定剂,这是改善胶料软化型老化的一个关键。一般采用的稳定剂为金属氧化物或某些盐类。

中村等人在均聚氯醚橡胶热分解试验中,发现在热空气中的分子量下降是极缓慢的。如果在某些金属化合物存在下,则能使其分子量下降。一般认为金属化合物对橡胶分子切断效果是按:硬脂酸盐<硫化物<金属三氧化物<氯化物的顺序增大。其中氯化物比较显著,特别是 Zn、Fe、Sn 的氯化物切断橡胶分子的效果更为明显;Cr、Al、Pd 化合物几乎很少切断分子键。金属化合物对氯醚橡胶热稳定性的影响,大致可分为三种类型:第一类是铝的化合物,没有明显的影响;第二类是锌、铁等的化合物,能够强烈地促进热分解;第三类是钙、镁等 II A 类化合物(MgO、CaO)对热分解具有抑制作用。参见图 53,可能是由于 MgO 和 CaCO₃ 能有效的捕捉由热分解产生的氯化氢,从而阻止了对醚键进攻的缘故。



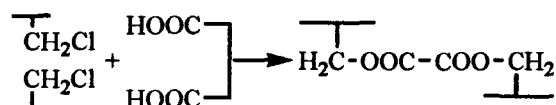
1—ZnO; 2—Fe₂O₃; 3—Pb₃O₄; 4—ZnO+CaCO₃; 5—Pb₃O₄+CaCO₃; 6—Fe₂O₃+CaCO₃

图 53 CaCO₃ 对有害金属化合物的抑制作用

在实用配方中,由于铅化物劣化效果小,多采用铅化物作稳定剂。使用二盐基亚磷酸铅 5 份和二盐基酞酸铅 7 份并用作稳定剂,分散良好,可以获得良好的耐热老化效果。提高铅丹用量或采用过氧化铅作稳定剂有减缓软化型老化的作用,国产 ECO(CHC)共聚型氯醚橡胶通过试验。铅丹和氧化镁并用,耐热性能显著提高,150℃×240h 热空气老化后,硬度上升,且拉伸强度保持率接近

100%,在 2,4,6-三硫醇-S-三吡啶硫化剂试验中,用 MgO 和 CaCO₃ 并用作为稳定剂,控制了严重的软化变质现象。

除金属化合物作稳定剂外,羧酸类亦可作稳定剂,具有抑制氯化氢发生的效果,从而改进了硫化胶的软化型老化。其作用是二羧酸的酯键使聚合物硫化。反应按下式进行:



其硫化胶在长时间热老化(150℃×1000h)后不软化变质。

没食子酸胶料在 150℃热空气老化 12d 后,硬度变化为 0,但老化 16d 后断裂;间苯二甲酸及壬二酸的胶料在 150℃热空气老化 16d 后,硬度变化为 +1,老化 20d 后,硬度开始下降,但仍保持一定的强力及伸长率。三者性能相比,以壬二酸及间苯二甲酸为佳,但间苯二甲酸污染模具较重,综合衡量,以壬二酸为好,国外实际配方已采用壬二酸为稳定剂。

3.3 防老剂的选用

防老剂对氯化的发生,起着显著的抑制作用,说明氧化反应仍是这类橡胶降解的主要反应。为此须选用加入适量的防老剂,而防老剂的品种对改善软化型老化有明显的差别。

稍上昌秋通过试验证实,防老剂 MB 及防老剂 TMDG(2,2,4-三甲基-1,2-对苯二酚磷聚合物),防止软化变质的效果显著。

TMDQ 胶料,在 140℃热老化 8d 后,硬度变化为正值,但伸长率有明显变小的倾向,如减少用量,和 MB 并用,则伸长保持率可以补偿,而硬度变化仍保持正值。

根据抗氧剂对氯醚橡胶化学应力松弛的影响试验,防老剂 D+NBC+MB 三组分体系,具有抗氧协同作用,可延长应力半衰期 5 倍。

二甲基二硫代氨基甲酸酯、壬二酸和 NBC 组成的防老体系,对均聚氯醚橡胶 CHR 能承受 150℃×40d 老化,共聚氯醚橡胶 CHC(ECO)耐热性较差,亦能承受 150℃×10<20d 的老化。没食子酸、焦磷酸酯(或镍、锰)和 NBC 组成的防老体系,制成硫化胶,在长期高温老化后,没有出现变软、发粘的现象。

国产共聚氯醚橡胶 ECO(CHC),配入防老剂

MB 或 RD, 在 150℃ 老化 480h, 试片还有弹性, 其中以 MB 的防老化效果最佳, 其胶料硬度变化不大。

3.4 填料的选用

炭黑对橡胶老化分解有一定的抑制作用, 因为炭黑表面的醌型结构和橡胶之间形成了化学交联。

少量的 SiO₂ 和 CaCO₃ 可以控制氯醚橡胶的软化变质, 且可以减轻模具污染。填料的混合并用是很有实用价值的。

3.5 聚合物并用

在软化型老化的聚合物中并用硬化型聚合

物, 在一定程度上可以防止软化型老化。如 CHR 或 CHC 在加工过程中混入硬化型老化的丁腈橡胶 10 份, 再辅以 NBC, 也可以抑制软化型老化, 但是并用也存在相容性和硫化体系的问题。因此对氯醚橡胶聚合物进行改性, 抑制软化型老化更有意义。在环氧氯丙烷内引入具有双键的烯丙基缩水甘油醚的聚合物是一种在老化时不呈现软化型的特殊规格的氯醚橡胶。Hydian 400 为环氧氯丙烷、环氧乙烷及第三单体的共聚物。上两种聚合物均简称 ETER。由于含有双键, 硫黄和过氧化物可用作交联剂, 可以防止软化型老化。

食品胶管用胶料配方

配合(质量份): NIPOL N-33 100; 氧化锌 1*5; 硬脂酸 1.5; MAF 炭黑 66; 增塑剂 0-13OP 18; 硫黄 1.8, 促 TS 0.5。

硫化条件: 150℃ × 20min。

硫化胶物性: 硬度(JIS-A) 68; 拉伸强度(MPa) 19.5; 伸长率(%) 380;

耐液化石油气胶管用胶料配方

配合(质量份): NIPOL DN502N 100; 氧化锌 3*5; 硬脂酸 1; 重质碳酸钙 50; 氧化钛 10; 古马龙树脂 BM 10; 增塑剂 DOA 7.5; 抗龟裂剂 SUNNOC N 1.5; 硫黄 2; 促 DM 2.5; 促 TT 1。

硫化条件: 160℃ × 10min。

硫化胶物性: 硬度(JIS-A) 64; 拉伸强度(MPa) 14; 伸长率(%) 420; 撕裂强度(kN/m, B型) 28。

耐汽油性软管用胶料配方

配合(质量份): NIPOL N-21L 100; 氧化锌 3*5; 硬脂酸 2; FT 炭黑 150; 增塑剂 TP-95 17.5; 古马龙树脂 G-90 12.5; 石蜡 1; 防 810NA 1; 硫黄 1.5, 促 DM 1.5。

硫化条件: 150℃ × 25min。

硫化胶物性: 硬度(JIS-A) 64; 拉伸强度(MPa) 15.2; 伸长率(%) 580; 撕裂强度(kN/m, B型) 58。

低成本 NBR/PVC 胶管外胶胶料配方

配合(质量份): NBR/PVC(81LT453) 100; SBR 1502 30; 硬脂酸 1; 乙二醇 1.5; 白炭黑 Hisil 233 25; 高耐磨炭黑 N-330 35; Wingstay-100 1; 防 124 1; 微晶蜡 2; 古马龙 5; Wingstack 95 5; DOP 20; TP 90B 10; 硫黄

1.75; MD 1.75; TMTD 1.75; ZnO 4。

硫化条件: 160℃ × 10min。

硫化胶物性: 邵尔 A 硬度 72; 拉伸强度(MPa) 13.6; 伸长率(%) 400; 撕裂强度(kN/m, C型) 32; NBS 磨耗(%) 95。

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. [转盘和水龙头主轴承寿命估算的新公式](#)
2. [橡胶塞的老化和电容器寿命](#)
3. [热重点斜法估算硫化橡胶的热老化寿命](#)
4. [货车枕簧在随机荷载作用下的疲劳寿命估算](#)
5. [橡胶的老化与寿命估算\(续\) 第十章 橡胶贮存期或性能变化的预测](#)
6. [在热和辐射老化条件下橡胶密封件使用寿命的估算](#)
7. [变形板式橡胶支座疲劳寿命估算](#)
8. [橡胶的老化与寿命估算\(续\) 第九章 橡胶的老化试验及老化变质程度的测定](#)
9. [橡胶隔振器老化寿命的预测](#)
10. [橡胶的老化与寿命估算](#)