

聚合物抗降解剂的功能与抗降解机理

Russell A. Mazzeo *et al.* 著 谭向东编译 涂学忠校

摘要 讨论了污染型和非污染型抗降解剂的主要化学基团及其在不同橡胶制品中的应用。本文所列的试验数据证实了聚合物降解机理及抗降解剂防止聚合物降解的机理。

自从发现了硫化胶,橡胶化学家就注意到当生胶暴露于氧、紫外光和臭氧等环境中时会迅速降解。这些早期研究者发现聚合物降解与臭氧和双键以及已与断链的弹性聚合物分子链上不饱和点的反应有关,或者与在上述环境中所形成的自由基反应有关,这些反应有时导致弹性体完全树脂化(硬化),有时导致解聚(软化)。他们还断定防止这些不同形式的降解对未来的橡胶工业是至关重要的。

1 臭氧引起的降解

臭氧这种自然存在的硫化橡胶降解剂是在地球最上层大气层中的氧受太阳紫外光照作用而形成的。风将臭氧带入大气层,并且根据季节及地理位置的不同,地球表面的臭氧浓度通常为 $6 \times 10^{-8} - 25 \times 10^{-8}$ 。

当二烯类橡胶在使用中受到应力或拉伸时,臭氧的作用最为明显,在垂直于所施加应

力方向上形成一系列裂口,这些龟裂表面如继续暴露于臭氧中,裂口会变宽加深,直至橡胶断裂。

臭氧对无应力作用的橡胶表面也具有明显的有害作用,其表现为泛白,即因分子链断开形成小裂口使非炭黑填充剂暴露于橡胶表面。这种现象在硅类橡胶中十分普遍。

对橡胶制品臭氧老化原因的早期研究发现,在胶料中加入某些有机化合物可以明显抑制制品的臭氧老化,从而延长使用寿命。现在这些有机化合物通常被称为抗臭氧剂。

Criegee 所提出的机理十分恰当地描述了臭氧引起的降解,即臭氧分解(见图1)。臭氧非常活跃,它与不饱和聚合物的双键发生反应可形成三氧烷结构。这种结构分解生成两性离子(第1步)和羰基化合物(2),羰基化合物能重新化合成普通的臭氧化物(3)。两性离子(1)可以二聚成二过氧化物(4)或更高的过氧化物。

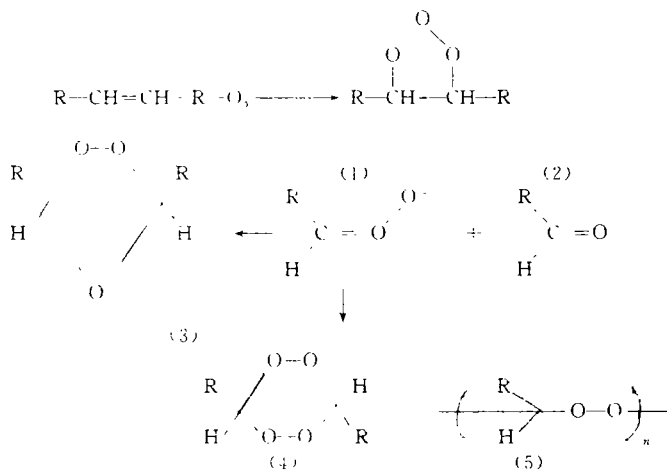


图1 Criegee 提出的臭氧分解

臭氧分解所表现出的老化现象,是形成垂直于所施加应力方向上的表面裂口。

已提出多种理论来解释抗臭氧剂防止橡胶制品受臭氧作用的机理,但尚未有一种理论的正确性被证实。J. C. Andries 等采用衰减全反射光谱(ATR)检测 NR 硫化胶表面时发现,加入抗臭氧剂防护的胶料表面有一层已臭氧化的抗臭氧剂薄膜。

这些观察结果有力地证实了“清除剂”模式,表明理想的抗臭氧剂应该在胶料中抗臭氧剂的浓度平衡因受到表面所形成的臭氧化抗臭氧剂的干扰时能够从胶料中迁移到表面,但是在没有先和臭氧发生反应时,并不会自由迁移至表面或从胶料中挥发出来。

另一方面,抗臭氧剂在胶料中的迁移速度不应太慢,否则在其到达表面前暂时未受保护的胶料已和臭氧发生反应。有人指出,抗臭氧剂与臭氧的反应活性比与弹性体分子链中双键的反应活性要高 200 倍。由于硫化胶料是一个化学体系,因此以上所作的解释仅仅是重申了对平衡化学体系进行测定所得结果推导出的基本规律。

2 化学抗臭氧剂

最重要的化学抗臭氧剂是对苯二胺类有机化合物,此类抗臭氧剂根据连接在对苯二胺分子中氮原子上取代基 R 和 R' 种类的不

同,可以分为 3 种类型(图 2)。在第 1 种类型中,R 是苯基(芳基),R' 是烷基;在第 2 种类型中,R 和 R' 都是烷基;在第 3 种类型中,R 和 R' 都是大芳基基团。R 和 R' 都是芳基的化合物,抗氧化性很好,但抗臭氧性较差。

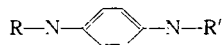


图 2 连在对苯二胺分子中氮原子上的取代基 R 和 R'

由于橡胶制品的用途及环境条件不同,这 3 种类型对苯二胺防护它们抗臭氧降解的能力也不相同。N-芳基-N'-烷基对苯二胺对动态及间歇动态用途的橡胶制品臭氧防护效果最好;而 N,N'-二烷基对苯二胺对轻微间歇动态或静态用途的橡胶制品臭氧防护效果最好;N,N'-二芳基对苯二胺对动态用途的橡胶制品具有中等的防护效果,而对于静态用途的防护效果较差。上述这 3 种类型的抗臭氧剂在一定程度上都有污染变色问题。

应用最广泛的是烷基-芳基混合型的对苯二胺。这些化合物对静态/动态和间歇动态条件下应用的橡胶制品具有最佳平衡的抗氧及抗臭氧性能。它们是低熔点固体,略微加快胶料焦烧,通常无喷霜之虞。这类抗臭氧剂在动态用途中可以提高其分子迁移性,有时由于分子尺寸较大,它们在胶料中的迁移会受到限制^[1](例子如图 3 所示)。

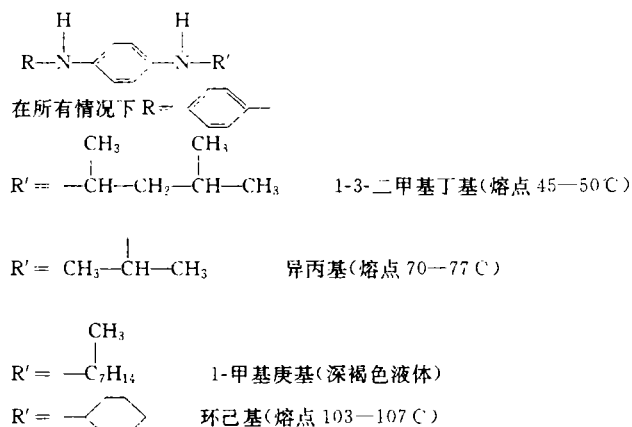


图 3 烷基-芳基对苯二胺

文献报道的烷基-芳基对苯二胺类抗臭氧剂的臭氧化机理的简化形式如图4所示。抗臭氧剂和臭氧反应(第1步),生成不稳定中间体,再重排生成N-羟基二氨基化合物(第2步)。这种化合物释放出水从而生成醌

二胺(第2步),再继续和第二摩尔O₃反应生成硝酸酮和氧(第3步)。硝酸酮能脱去烷基生成低活性、抗氧化性好但抗臭氧性却较差的4-亚硝基二苯胺(第4步)。

加入抗臭氧剂可使由单一氧(O,即初生

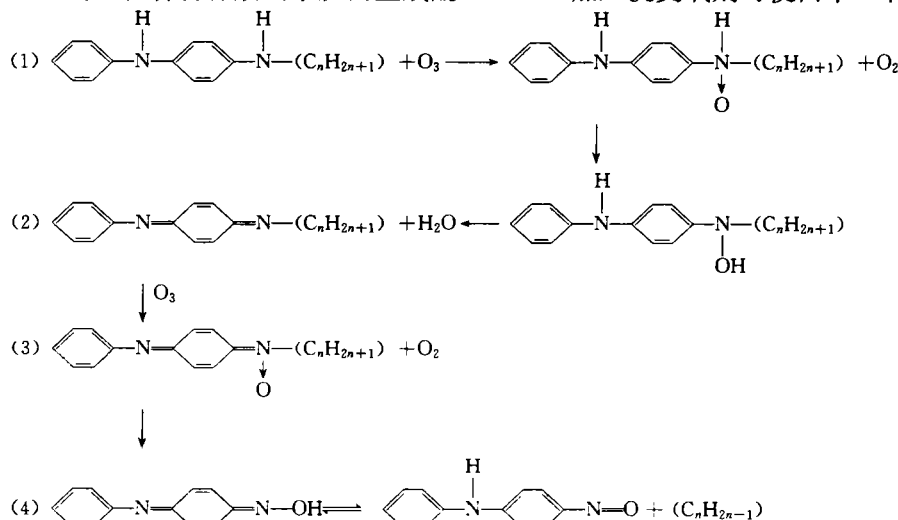


图4 烷基-芳基对苯二胺类臭氧化机理

态氧)所形成的氧分子转化为低活性的三重状态(O₃,即臭氧),从而降低了活性。

N,N'-二芳基对苯二胺抗臭氧剂的臭氧化机理(见图4),除了与臭氧反应以生成硝基化合物并放出氧气而终止之外(3)^[2],其余均与上面所描述的机理相同。

二烷基型抗臭氧剂是优异的静态抗臭氧抑制剂,但是在所有的对苯二胺类中,它们的焦烧倾向最大。氧可以破坏二烷基化合物,在高温下更明显,从而缩短了它们的防护时间。商品抗臭氧剂是液态的,污染性很大,特别是深红或红紫色污染^[3](商品实例见图5)。

文献还报道了二烷基对苯二胺抗臭氧剂的臭氧化机理(见图6),此机理与所报道的在烷基-芳基对苯二胺的反应中,第二摩尔臭氧与前一步(第2步)所生成的反应产物反应,产生可以脱去烷基形成4-亚硝基衍生物(第4步)的硝酸酮的机理类似。这种化合物虽然活性较低,但能继续和臭氧反应生成硝基化合物(第5步)。

二烷基对苯二胺抗臭氧剂臭氧化机理的

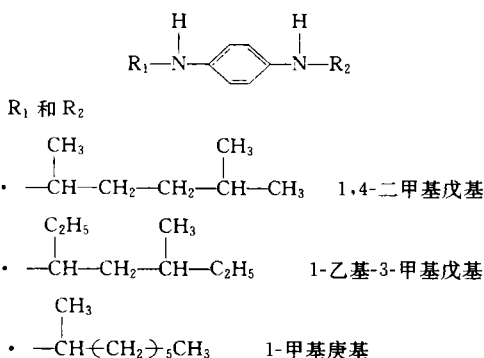


图5 二烷基对苯二胺

主要差异在于它们能够继续和二酰亚胺酞反应生成二聚物和三聚物结构[见反应式(6)^[4]]

二芳基取代的对苯二胺类抗臭氧剂由于在聚合物中的溶解度较低,因此用量较少(<2份)。它们用作抗臭氧剂时,具有中等活性,最好作为第二抗氧剂。它们的污染性最低,对焦烧影响最小^[5](见图7)。

正如本文开头所提到的,N,N'-二芳基对苯二胺类抗臭氧剂的臭氧化机理与烷基-芳基对苯二胺类抗臭氧剂类似,并以该机理

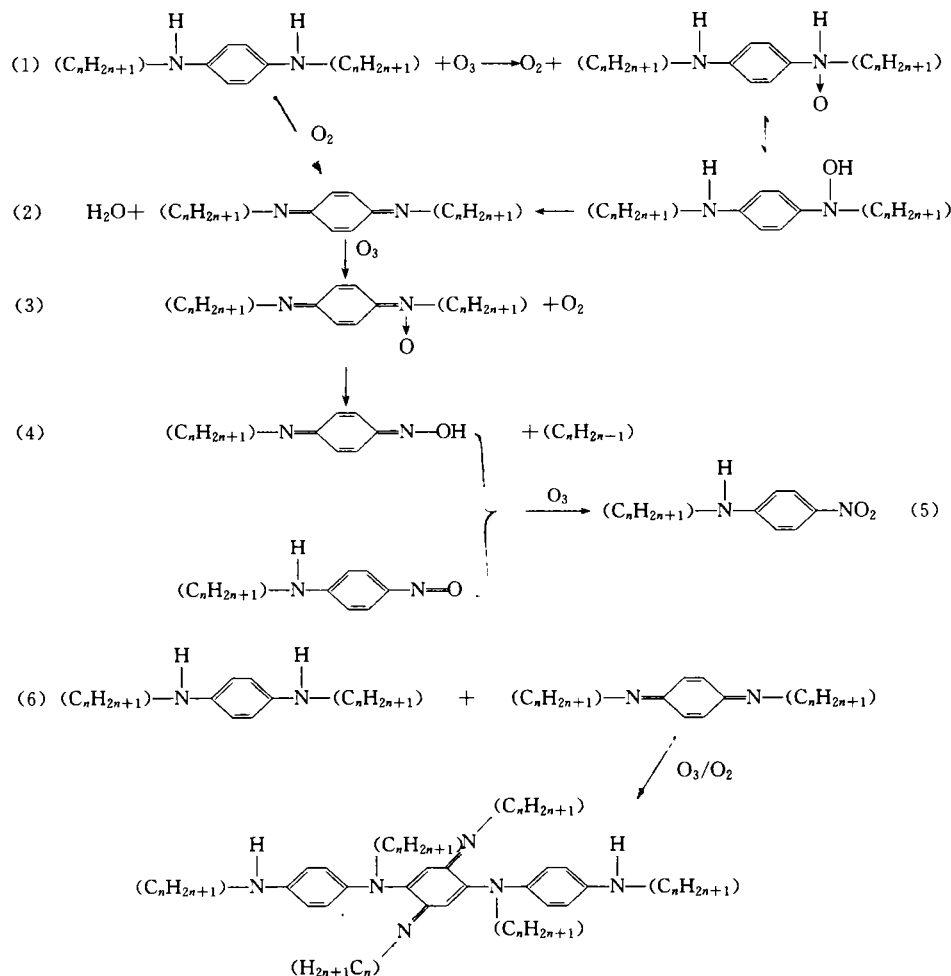


图 6 二烷基对苯二胺臭氧氧化机理

的第 3 步终止。

3 非污染的三嗪类抗臭氧剂

由于大部分抗臭氧剂都是以对苯二胺类

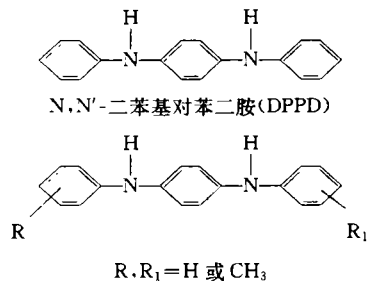


图 7 二芳基对苯二胺

为基础,对橡胶污染严重,因此,到目前还没有有效的非污染性化学抗降解剂。但是,最近橡胶化学工业的发展使以三嗪为基础的非污

染性、轻微变色的抗臭氧剂的生产获得成功。这种抗臭氧剂的分子结构见图 8。

最近研制出来的用作 NR 及 SR 的抗降解剂 TAPDT 是一种全新的抗臭氧剂。TAPDT 的独特之处在于它具有优异的臭氧防护性能并且不污染。它具有优异的静态臭氧防护性能,可延长屈挠疲劳寿命,同时还是一种优异的抗氧剂。

三嗪类抗臭氧剂性能与烷基-芳基对苯二胺类抗臭氧剂的相似,而且这种抗臭氧剂的臭氧化机理也与烷基-芳基对苯二胺类抗臭氧剂相同。三嗪类抗臭氧剂的一个特点是与臭氧反应活性很大,而且由于它们的分子尺寸大限制了其迁移性,因此具有优异的长时间防护效果^[6]。

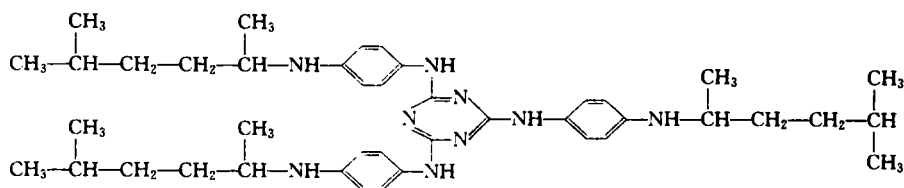


图8 TAPDT——2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基-对苯二胺基)-1,3,5-三嗪

4 石蜡与聚合物抗臭氧剂

另一种获得胶料抗臭氧性的办法是使用石蜡或抗臭氧性聚合物如 EPDM, 即将抗臭氧的聚合物与其它抗臭氧性较差的聚合物并用。

EPDM 与 NR 并用可以改善 NR 的抗臭氧性, 但是必须大量并用 EPDM, 有时高达 40 份, 可是这些并用硫化胶的某些性能会不理想, 如降低了成型粘合性、拉伸强度和定伸应力。将低分子量的液态 EPDM 加入固态 EPDM/NR 并用胶中, 可以提高并用胶相容性, 改善静态抗臭氧性, 同时还可以保留 NR 大部分拉伸强度及其它固有性能。

但是, 目前采用的 EPDM 与 NR 并用来制造非黑色、抗臭氧性胶料已有许多年了。正如前面所提到的, 这些并用胶的成型粘合性、拉伸强度和扯断伸长率等也较低。如前所述, 如果在并用胶中用液态 EPDM 部分替代固态 EPDM, 除了抗臭氧性能保持不变外, 还可以保留大部分在使用中所必需的物理性能。在这种并用胶中加入少量抗氧剂就可以使胶料具有优异的抗氧及抗臭氧性能^[7]。EPDM 及石蜡对臭氧龟裂的防护主要是物理现象而不是化学作用, 本文对此不进行讨论。

5 氧化降解

弹性体, 像大部分有机材料一样, 即使在常温下也会受到大气的氧化作用。而降解程度在很大程度上取决于其分子结构以及暴露环境。例如, 饱和聚合物由于和氧的反应活性较低, 因此本身比不饱和聚合物稳定, 因此我

们可以得出 EPDM 和 IIR 比 SBR 和 NR 的抗氧化降解性能要好的结论。

氧化是一种包括许多反应在内的复杂过程, 每种反应都要受到下面这些主要条件的影响: 单一氧(原子氧); 光; 臭氧; 金属; 机械剪切; 疲劳; 热。

6 氧和臭氧以及剪切的影响

大部分弹性体都要受到氧化作用, 众所周知, 橡胶制品仅被 1%—2% 的氧侵蚀就会失去使用价值。氧化进行的机理有下面两种。

(1) 断链

断链是由于侵袭聚合物主链引起软化及弱化而造成的, 这是观察到的 NR 和 IIR 氧化的主要机理。

(2) 交联

由于自由基交联反应生成新的交联键和一种刚性较高的材料而造成胶料发脆, 这种反应主要发生在 SBR, CR, NBR 和 EPDM 中。

在大多数情况下, 这两种侵袭会同时发生, 主要是它们决定了胶料的最终性能。已发现扯断伸长率的下降是测定老化最有效的判据(不考虑机理), 它比测定拉伸强度的下降更有效。

最后, 硫化体系的选择在决定老化性能时也起作用。硫黄交联键的类型及其变化的影响也要考虑, 但本文不做讨论。

7 热的影响

正如所预料的, 热促进氧化作用。因此, 当温度升高时, 很快便观察到前面所描述的各种影响, 并且随着温度的升高这些影响变

得更明显。为了区别热与其它因素对氧化的影响,需在惰性气体环境中进行老化试验。例如用NR进行这项试验时,最初会生成更多的交联键,紧接着由于交联键和聚合物分子主链断裂而发生硫化返原。例如60℃时将常规硫化的NR拉伸强度降低一半需1.2%的结合氧,然而在110℃时仅需0.65%,如果在110℃没有氧气存在的情况下进行类似的老化试验基本上观察不到拉伸强度的下降。

8 光和天候的影响

紫外光能加速橡胶表面自由基氧化生成一层橡胶氧化薄膜,于是热和湿空气会增强细裂纹及鳄鱼革纹效应,并且这层氧化薄膜能磨掉,露出粉化表面。

黑色胶料抗紫外光性能比浅色胶料要好,这些颜色较浅的胶料需加入较大量非污染性抗氧剂来补充表面所消耗掉的抗氧剂,即需要蓄积抗氧剂。

9 金属的影响

重金属(主要是钴、铜、锰和铁)离子通过促进氧进一步侵袭而影响过氧化物断键,从而加速了橡胶的氧化反应。首先采取的解决办法是消除所有有害金属来源。直接溶于橡胶中的铜锰化合物(硬脂酸盐、油酸盐)特别活泼,因为它们是重金属离子的直接来源。即便以溶解性较差的形式,如过氧化物的形式存在,它们也能通过与配方中的脂肪酸反应生成较易于溶解的形式而促进氧化。

虽然有些抗氧剂抑制橡胶催化氧化的能力很强,但正常的抗氧剂通常对重金属离子没有防护作用。既然金属的活性取决于它以离子的形式存在,因此通过加入能和离子型金属反应的物质,以生成稳定的配位络合物,就可以起到防护胶料的作用。

10 疲劳的影响

表面出现裂口是造成橡胶破坏的一个主

要原因,在重复变形即疲劳作用下,这些裂口增长而导致严重破坏。这种疲劳破坏是在一些应力较高的微小裂纹处引发的,这些地方的机械破坏能导致裂口增长。同样,臭氧的侵袭也会在表面产生裂口,而且裂口增长速率与臭氧浓度成正比。

如所预料,涉及到的因素有许多,既有化学的,也有物理的,正确的解决办法往往是重新进行结构设计和配方设计,最大限度地降低应力的过度集中。不同类型的抗氧剂作用也不一样,并且由实验可知,某些产品被称作抗屈挠龟裂剂,它们除了在比较普通的意义上作为抗氧剂外,还具有降低裂口增长速率的特殊功效。

另一个需要考虑影响屈挠性的因素是硫黄用量。氧化速率与结合硫数量成正比,硫黄用量低时,老化性能会更好。因此,采用低硫黄用量显然对胶料是有好处的。但是在NR中采用低硫硫化时耐疲劳性能差,虽然老化疲劳损失很小。另外,SBR采用低硫硫化时老化性能及耐疲劳性能都很好。

一般而言,下面这些方法可以提高疲劳寿命:

- (1)聚合物的选择:NR在高应力下性能优异,而SBR压缩屈挠性能较好;
- (2)使用细粒子易分散的填充剂;
- (3)避免过硫或欠硫,采用常规或半有效硫化体系;
- (4)合理选择抗降解剂,如对苯二胺类;
- (5)避免生热过高,并将变形降至最低;
- (6)避免使用易喷出,而且在橡胶表面产生缺陷或应力集中的材料^[8]。

11 聚合物降解

聚合物降解主要是通过自由基进行的。聚合物分子主链和侧基上的化学键因热能、机械剪切或辐射作用能够断开,而产生自由基 $R\cdot$, $R\cdot$ 能在聚合物寿命周期任一阶段(聚合、加工和最后应用)中产生。引发反应过

程见图 9 中反应式 1—3 说明。

大气中的氧与 $R\cdot$ 反应生成反应式 4 所示的过氧化自由基($ROO\cdot$)而引起自由基数增长。和引发相比,增长通常十分迅速。过氧化自由基能继续和聚合物中活泼氢反应生成不稳定的氢过氧化物,这些氢过氧化物分解成烷氧基和羟基自由基,这些自由基反过来提取更多的氢,从而产生更多的聚合物自由基,于是形成如反应式(5)~(12)所示的自动催化。

直到生成稳定的产物而终止时,自动氧化才会停止,最后,增长自由基结合或歧化生成惰性产物,过程停止。

反应式(13)、(15)、(16)以及增长反应中的反应式(9)~(11)代表着交联反应,增加了聚合物的分子量。这种类型降解本身表现出脆化、凝胶化和伸长率降低。前面的反应式(14)、(17)以及增长反应中的式(12)是断链

反应,导致分子量降低,从而提高了熔体流动性并降低了拉伸强度。

各种普通弹性体的降解方式如下:

NR	断链(软化)
IR	断链(软化)
CR	交联与断链(硬化)
SBR	交联与断链(硬化)
NBR	交联(硬化)
BR	交联(硬化)
IIR	断链(软化)
EPM	交联与断链(硬化)
EPDM	交联与断链(硬化)

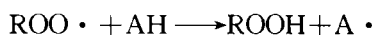
12 降解的抑制

抗氧剂并不能完全消除氧化降解,但通过干扰自由基增长明显抑制了氧化速率。根据抗氧剂所用的种类及并用方式,对在寿命期各阶段中的聚合物提供适宜的保护作用。

通常抗氧剂的分类方法有两种:主抗氧剂(链终止)和助抗氧剂(过氧化物分解)。

12.1 主抗氧剂

如下所示,受阻酚和仲芳基胺通过向自由基,特别是过氧化自由基提供活泼氢而起主抗氧剂作用:



为了有效地终止氧化过程,抗氧剂自由基必须稳定,以免继续生成新的自由基。在大多数情况下,这些自由基都是通过电子共振而稳定的。

12.1.1 酚类抗氧剂

受阻酚具有非污染性,是浅色制品,如鞋类最主要的抗氧剂。如图 10 所示,这类抗氧剂可以进一步分为以下 4 种类型:①单酚类;②双酚类;③多酚类;④硫代双酚类。

单酚类通常具有中等防护效果,成本较低。与其它类型的酚类相比,它们具有一定的挥发性,会形成发色体(醌结构),在高温下应用时效果不太好。

通常双酚类和硫代双酚类是最有效、最

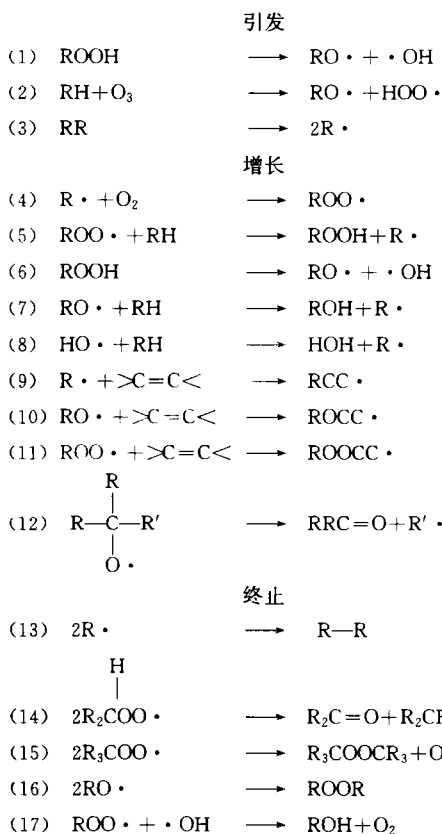


图 9 聚合物降解历程

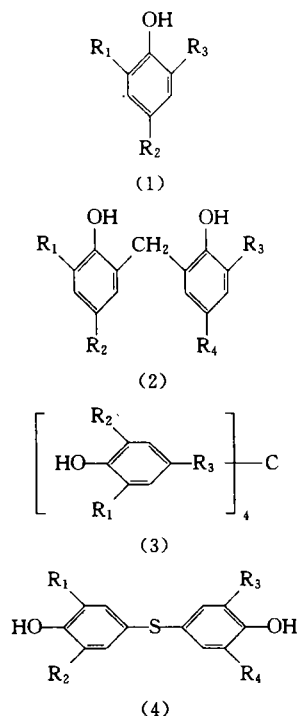


图10 酚类抗氧化剂

持久,但单位成本也最高的非污染性抗氧化剂。硫代双酚类还具有助抗氧化剂作用,这将在本文后面讨论助抗氧化剂时再谈及。

通过图11所示的化学反应式能充分解释这类抗氧化剂的链终止。

12.1.2 胺类抗氧化剂

仲芳基胺类与酚类的作用相似,可以提供氢,但是在高温时它们还能分解过氧化物。这一特点(将在本文后面进行讨论)使得在大多数情况下可以不需要并用助抗氧化剂,而酚类抗氧化剂则不行。但是胺类抗氧化剂能明显延迟过氧化物硫化,而且目前大多数广泛应用的胺类抗氧化剂是污染型的。虽然胺类主抗氧化剂通常能够比酚类更有效地起到链终止剂和过氧化物分解剂的作用,但常常仅限于应用到允许变色或有其它遮蔽面层的制品中。在含炭黑的不饱和聚合物中,胺类抗氧化剂应用最广泛。

大多数有名的胺类抗氧化剂是由二苯胺和对苯二胺制得的。有些烷基二苯胺类的污染性比苄基二胺类的要轻得多,并可以应用

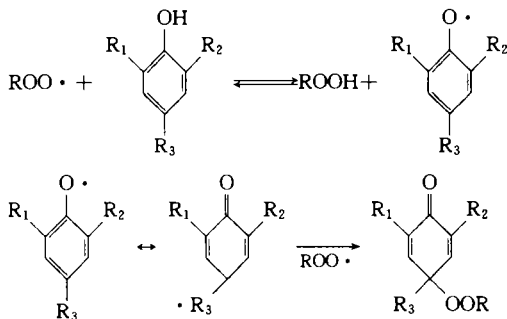


图11 酚类链终止

到塑料中。例如,4,4'-双(α,α-二甲基苯基)二苯胺广泛应用于柔软的聚氨酯泡沫及聚酰胺热熔性胶粘剂中。正如前面所提到的,对苯二胺因其活性更适用于作抗臭氧剂。

苯基萘胺是最古老的抗氧化剂之一,数年前还一直在大量应用。因怀疑它对人体健康有影响而用量锐减,而不是被技术上更先进的产品所代替。这类助剂具有优异的对热、氧化和屈挠疲劳防护作用。聚合型二羟基喹啉(TMQ)是最有效、应用最广泛的通用型抗氧化剂之一。这类聚合物因聚合程度不同,分子量也不同。因此,高分子量的TMQ软化点较高,在污染性、使用性能和低迁移性方面优异。这类中的其它产品如丙酮-二苯胺缩合物是有效的抗氧化剂,而且抗疲劳性较好,但是变色和污染方面比烷基二苯胺要差(示例见图12)。

图13中所示的化学反应式描述了胺类抗氧化剂的链终止。

12.2 助抗氧化剂

这类抗氧化剂包括各种含三价磷和二价硫的化合物,其中最主要的是有机亚磷酸酯和硫代酯。这些抗氧化剂通过破坏氢过氧化物可以防止烷氧基和羟基游离基迅速增长,因此也叫预防性稳定剂。

12.2.1 亚磷酸酯抗氧化剂

亚磷酸酯的作用是将氢过氧化物分解为醇,从而本身转化为磷酸酯(见图14)。亚磷酸酯不但不变色,而且还使颜色稳定,这是由于它们抑制了前面所提到的酚类抗氧化剂的变

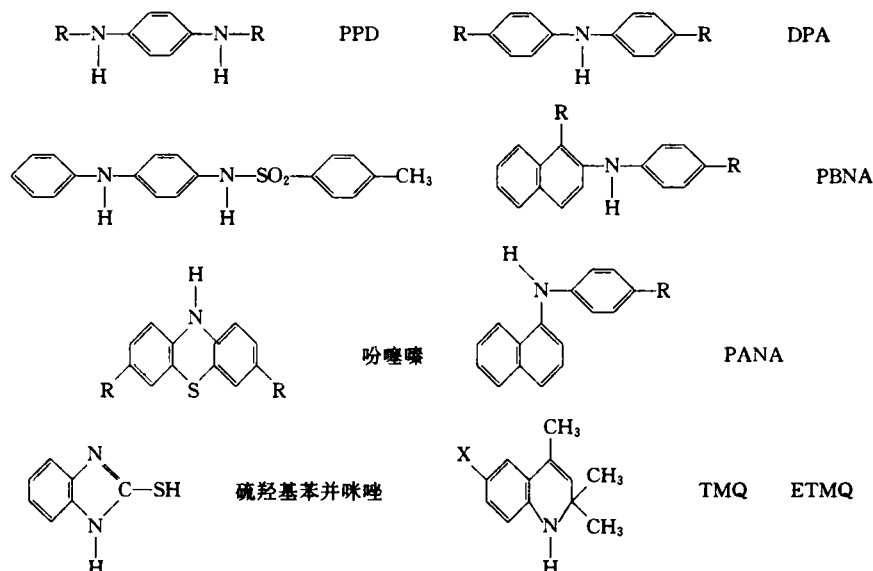


图 12 胺类抗氧化剂类型

色醌型结构的形成。最常用的稳定剂是亚磷酸三(壬基苯基)酯(TNPP), TNPP 的推出使非污染性橡胶稳定剂领域发生了一次革命。

亚磷酸酯的严重缺陷是其水解敏感性。各种商品亚磷酸酯耐水解性有明显差别。通过加入不同的降低水解敏感性的添加剂制造了几种亚磷酸酯。亚磷酸酯的水解最终能导致磷酸的形成。

然而,它们用作 SR 特别是 SBR 的非污染性稳定剂时,可以防止 SR 在工厂加工条件下和贮存过程中产生凝胶。凝胶会对拉伸强度及疲劳寿命产生不利影响,并且提高门尼粘度使加工更困难。

当选用非污染性抗氧化剂来代替污染性抗氧化剂时,要对成本-使用性能进行折衷考虑。一般而言,污染型比非污染型抗氧化剂的单位成本低并且活性大。因此,非污染型抗氧化剂应限于不变色、无污染要求严格的制品中。

亚磷酸酯稳定剂与受阻酚类具有协同效应并且在加工中具有较好的防焦烧作用,在有些情况下可以提高紫外光照射稳定性。在硫黄硫化过程中,亚磷酸酯抗氧化剂转化为硫代磷酸酯。这些硫代磷酸酯在温度升高时起

到过氧化物分解剂的作用(助抗氧化剂),和酚类抗氧化剂并用,对硫黄硫化胶能起到长时间防护作用(例子如图 15 所示)。

12.2.2 硫代酯抗氧化剂

当双-硫代二丙酸脂肪族酯和酚类抗氧化剂并用应用于长时间受热环境中时是高效的过氧化物分解剂。它们在硫黄不影响硫化过程的热塑性聚合物中应用更加广泛。主要硫代酯稳定剂是硫代二丙酸二月桂酯(DLTDT)和硫代二丙酸二(十八烷酯)(DSTDP)^[9](实例见图 16)。

13 使用抗氧化剂的配方应用

正确选择稳定剂体系有时是一项困难的工作。正如本文开头所提到的,可供选择的类型有几种,并且可以选择不同的并用方式及并用比。下面这些判据有助于人们缩小选择范围:颜色;毒性;使用性能;可抽出性;成本;外形;挥发性;相容性;气味。

14 变色及污染

如果抗降解剂本身颜色很深,加入时很可能使聚合物变色,这种现象就像往水里倒墨水,墨水会使整个容器的水变色。

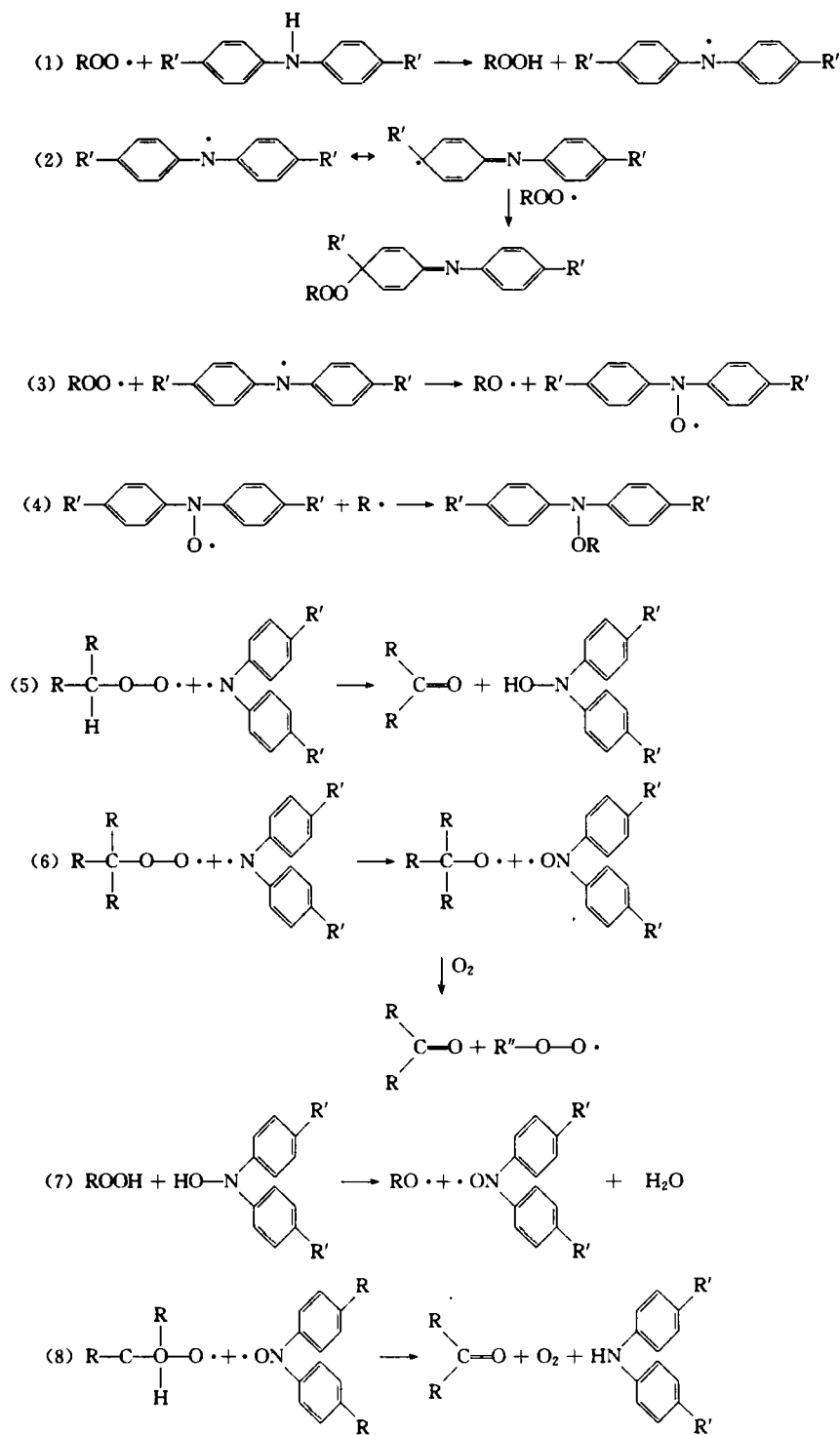


图 13 芳香胺链终止

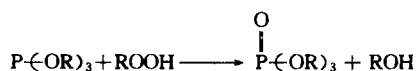


图 14 亚磷酸酯抗氧剂

许多抗降解剂本身没有颜色,刚开始将其加入到胶料中时,不会使聚合物变色,但是由于在加工、硫化或胶料使用过程中发生了

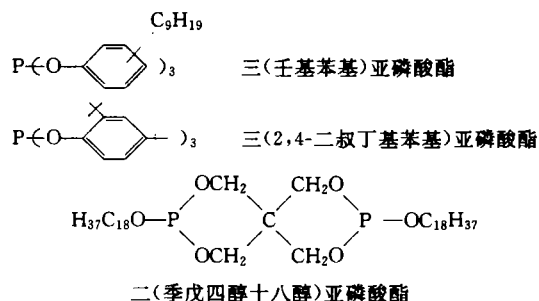


图15 硫代磷酸酯及亚磷酸酯抗氧剂

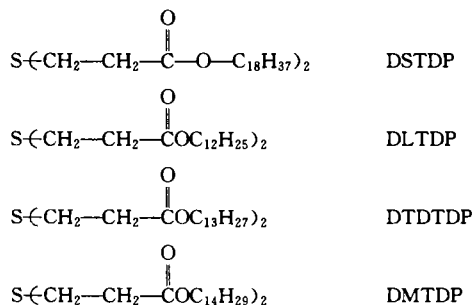


图16 硫代酯

化学反应,仍然会使胶料变色。

表面降解也会引起变色。紫外线变色属于老化变色。因为要根据变色的原因来采取不同的解决措施,所以确定变色的类型是十分重要的。

污染是另一种涉及到变色的问题。从根本上来说,污染可以看作是颜色的迁移,如果一种助剂是有色的,并且具有迁移性,其中的一部分就会由一种胶料转移到相邻胶料或与之相接触的部分上。污染性胶料移开后就会在所接触的地方造成污染。接触污染一词特别用来指这一类污染。

另一种类型的污染称为迁移性污染。迁移性污染是在抗降解剂或其它污染性助剂迁移性很大以致于从接触表面上移开时发生的。在有些情况下,当污染性胶料移开时,迁移性污染是唯一可以观察到的变色现象(即接触面也许根本没有污染),但通常是接触面暴露在光及空气中一会儿就会变色。

15 胶料配合

即使是在选择胶料适宜的抗氧/抗臭氧

体系之前,也必须考虑其它几项要求,以确定能使胶料具有最佳抗降解性的最好条件。开始要确定的主要参数有选择适宜的聚合物、配合剂、混炼及硫化时间和温度。正确选择这些参数不但决定胶料必须具有的基本抗降解性,而且还能用来尽量减少某些可能和所用抗氧剂及抗臭氧剂有关的不良影响。

例如,合成异戊二烯在保持颜色均匀上更为可靠,并且在加工过程中对热变色的敏感性较低。一些标准马来西亚天然橡胶(SMR)和标准印度尼西亚天然橡胶(SIR)可能含有使胶料老化时变成粉红色的稳定剂。

混炼时,用量小的配合剂以母炼胶或干液态浓缩物形式加入到混炼胶中,更易于分散。

硫化过程中,相同的胶料硫化时间一般不应改变。用相同胶料制造的模式制品硫化3min与硫化2min的颜色会不相同。如胶鞋大底等制品在堆放前要进行冷却以避免出现变色污染问题。

采取所有提到的这些措施,毫无疑问可以建立使抗氧剂及抗臭氧剂具有最佳功效的最适宜手段和条件。

16 结语

选择适宜的胶料抗降解剂之前要对所用的弹性体,以及这些胶料预期的正常使用要求及其使用环境进行认真的评价,只有这样才能选择理想的抗氧剂/抗臭氧剂并用体系。由于橡胶降解的机理有几种,因此必须强调指出选择并采用并用形式是必要的,这样就会抑制制品在使用过程中遇到的各种所描述的降解过程^[10]。

参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International 1994”, P36—46