

橡胶老化及其防护技术的研究概况

贝广常^{1,2}, 谢发勤¹, 姚小飞¹, 吴向清¹

(1. 西北工业大学 航空学院, 陕西 西安 710072; 2. 空军装备部 科研订货部, 北京 100843)

摘要: 简要介绍橡胶的老化机理, 分析橡胶老化的原因和影响因素。阐述橡胶老化防护技术的研究概况。这些技术和方法主要包括改变橡胶分子结构、选择适当的硫化剂、添加防老剂、应用纳米填料、表面改性和橡胶并用以及改善加工工艺等。

关键词: 橡胶; 老化; 防护技术

中图分类号: TQ330.1⁺4 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)01-0058-04

橡胶及其制品在加工、贮存和使用过程中, 由于受内外因素的综合作用而引起橡胶理化性质和物理性能的逐步变坏, 这种变化叫做橡胶老化。其影响因素主要包括氧、臭氧、光、热、水分和机械应力等。老化现象主要表现为龟裂、发粘、硬化、软化、粉化、变色、长霉等。

研究显示, 在热带地区橡胶的老化过程往往比温带地区剧烈 8~10 倍^[1], 因此只有采取有效的措施防止或者延缓橡胶的老化, 使橡胶能够充分发挥其内在价值。本文就橡胶老化机理和防护技术研究概况做简单介绍。

1 橡胶老化机理

橡胶老化的原因在于其链式分子结构中存在不稳定化学键, 不饱和碳链烯烃类橡胶(如聚异戊二烯橡胶)比饱和碳链橡胶(如乙丙橡胶)易产生老化。烯烃类橡胶的大分子链存在的双键易与氧发生反应, 引发形成“活性中心”, 即按游离基链式反应进行, 从而破坏原有的链式分子结构, 导致橡胶老化。饱和碳链橡胶需要较高能量才能引起氧化反应, 在氧化过程中没有明显的自动催化氧化作用, 另外氧对饱和碳链橡胶的引发作用小, 其引发形成游离基的速度不及引发不饱和和橡胶快。在不同的环境条件下, 橡胶老化机理不同。

作者简介: 贝广常(1971—), 男, 山东聊城人, 西北工业大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶的老化及其防护技术的研究。

2 防护技术

2.1 改变橡胶的分子结构

橡胶分子结构的稳定性是橡胶材料耐老化性能的一个至关重要的影响因素, 因此, 可通过改变橡胶的化学结构来提高橡胶的稳定性。例如, 绝大多数橡胶的耐老化性能比塑料差的原因是橡胶分子中的双键遇氧(或臭氧)后容易氧化断裂。因此, 在保持橡胶弹性的前提下降低分子链中双键含量, 在一定程度上可改善橡胶的稳定性。

据报道^[2], 当苯基- β -萘胺存在时, 在丁腈橡胶(NBR)中提高丙烯腈含量可使橡胶分子中的双键总数下降, 吸氧率下降, 使 NBR 的热氧稳定性提高。此外, 若增大丙烯腈含量, 分子中双键的共轭作用随之增强, 其热稳定性提高。橡胶分子结构改性的另一途径是在橡胶分子主链中引入刚性基团, 例如在聚二甲基硅氧烷主链中引入刚性基团可提高其主链的稳定性^[3]。可通过调节聚合物中的侧苯基含量来提高橡胶(例如硅橡胶)的耐热性能, 若侧苯基含量增大, 则橡胶的耐老化性能提高^[4]。

2.2 硫化剂

配合剂对橡胶老化性能影响很大。硫黄是橡胶常用的硫化剂之一, 单硫和双硫交联结构的硫化胶具有较强的抗氧化能力, 而具有多硫交联结构硫化胶的抗氧化能力则较差。这是因为多硫交联结构分裂出游离基会引发自动催化氧化过程, 使橡胶加速老化。因此, 选择适当的硫化剂对提高橡胶耐老化性能有着重要的作用。部分常用硫

化剂的特点如下。

(1)IS-HS 系列不溶性硫黄。易分散、高温(105℃)下稳定、不喷霜。

(2)过氧化物共交联剂。适用于以三元乙丙橡胶(EPDM)、丁基橡胶等制备的耐热制品^[5]。

(3)亚己基 1,6-双(硫代硫酸钠)二硫化物(Duralink HTS)。提高普通硫黄配合硫化胶的耐热老化、抗硫化返原和耐疲劳性能^[6]。

(4)二硫化二己内酰胺。无亚硝胺毒性问题,耐热性能良好。

(5)多硫化烷基酚。改善硫化胶的耐热老化性能^[7]。

(6)交联剂 1,6-双(N,N'-二苄基硫代二氨基甲酰基二硫代)己烷。兼有单硫键或双硫键的稳定性和多硫键的柔软性,可形成稳定的网络。赋予天然橡胶(NR)优异的抗硫化返原性^[8]。

(7)抗硫化返原剂 JCSS-9198(VulcurenKA-9188)。可解决过硫和欠硫问题,是一种交联剂与抗硫化返原剂比例均衡的混合体。

2.3 防老剂

在胶料中添加防老剂可改善其加工性能,延长贮存和使用寿命。橡胶防老剂主要包括自由基抑制剂、光稳定剂、抗臭氧剂、有害金属抑制剂、过氧化物分解剂等。

防老剂提高橡胶材料耐老化性能的原理主要是防止橡胶发生自由基反应,并终止橡胶自由基链锁反应。防老剂可以产生过氧化物,并分解成稳定的化合物,使橡胶内部结构处于稳定状态,抑制橡胶出现老化现象。防老剂的作用或者性能主要决定于其结构,不同置换基,产生不同效果。

防老剂按种类可以分为酚类、硫脲类、胺类和二硫代氨基甲酸镍类等。不同种类防老剂的性能不同,其耐臭氧、耐热、耐有害金属老化以及耐屈挠龟裂性能不同,因此,可以依据不同性能来选择防老剂的种类。此外,防老剂还具有加和性特点,在实际应用中,可以选择几种不同性能防老剂并用,达到橡胶防老化的目的。几种常用防老剂的特点、性能和用途如下。

(1)防老剂 D。溶于丙酮、乙酸乙酯、二硫化碳、氯仿和乙醇,不溶于水、汽油,适用于 NR 和氯丁橡胶(CR)等橡胶。

(2)防老剂 RD 和 124。溶于丙酮、苯、氯仿和二硫化碳,不溶于水,不易喷霜,不影响胶料硫化,适用于 NR 和丁苯橡胶(SBR)、NBR 等橡胶。

(3)防老剂 MB。可以减弱胶料中硫化剂对铜的作用,显著改善橡胶硫化时镀铜钢丝帘线发黑、发粘的问题,用作铜抑制剂,也可作为硫化延缓剂。

(4)防老剂 DNP。耐热、抗氧、耐天候老化综合性防老剂,是一种优良的铜抑制剂,且对噻唑类促进剂有活化作用,适用于 NR、CR、SBR、顺丁橡胶和 NBR 等橡胶。

(5)防老剂 NBC。不污染、易分散,是一种优良的抗臭氧剂,可用于耐热、耐天候老化、耐屈挠龟裂的橡胶中,适用于 CR、氯醚橡胶、氯化聚乙烯橡胶、NBR、SBR 等橡胶。

为了防止橡胶老化,除了添加防老剂外,还可以添加其他一些具有防老化作用的物质。如在 NR 中添加铝粉后,其在经历热老化后依然保持良好的物理性能,且 NR 添加铝粉后对微波照射、臭氧以及热等外界干扰有较强的抵抗作用,因此具有较强的耐老化性能。在 CR 中添加乙烯基硫脲(ETU)也可以获得很好的防老化效果,ETU 的用量越大,CR 的耐老化性能越好。

反应型防老剂具有优良的不抽提性和不污染性。多功能反应型防老剂可以同时与橡胶、树脂反应,既能提高橡胶材料的耐老化性能,又能作为硫化促进剂使用,如把这种防老剂作为橡塑并用的共交联剂或相容剂,将开创橡塑并用的新途径。防老剂正向高效、长效、无毒、非污染和多功能方向发展,防老剂并用新技术正在加紧研发中,防老剂并用技术的开发应用必将有力推动橡胶材料防老化方法的发展和完善。

2.4 纳米粒子应用

纳米粒子为分散相,具有尺度效应较高、比表面积较大及界面相互作用较强的特点,可以依靠化学键以及吸附等组分间的协同作用,使添加纳米粒子的橡胶材料具有许多普通橡胶所不具备的性能,并使其耐老化性能得到明显改善。研究表明,在硅橡胶中添加纳米二氧化钛,由于二氧化钛具有半导体性质,能够改善硅橡胶的耐老化性能。纳米氧化铈也能够显著提高硅橡胶拉断伸长率、

压缩永久变形及撕裂强度 3 个方面的耐臭氧老化性能。在 NR 中添加纳米碳酸钙也有助于改善其耐老化及热氧降解性能。在氧化铈对硅橡胶耐热老化性能影响的研究中发现,纳米级氧化铈可有效提高甲基乙烯基硅橡胶的耐热空气老化性能,明显提高其热反应温度,其对有颜色要求的耐高温硅橡胶具有实用价值^[9]。

2.5 表面处理

对橡胶表面进行处理是防止橡胶老化的重要手段之一。比如,将二氧化钛薄膜覆盖在 NR 表面上,由于二氧化钛薄膜可以提高 NR 的耐老化性能,因此可以有效地防止或者延缓 NR 老化^[10]。此外,在橡胶表面实施等离子氧处理,也可以有效改变橡胶表面的疏水性,增强橡胶的耐老化性能,起到防止或者延缓 NR 老化的作用。

2.6 橡胶并用

将橡胶与其他高分子材料并用,有利于提高橡胶的耐老化性能。蒋洪罡等^[11]研究了不同并用比的 NR/聚异戊二烯橡胶(IR)的硫化特性、常温及老化后的物理性能和疲劳性能。结果表明:随着 IR 用量的增大,并用胶的焦烧时间和正硫化时间均延长,拉断伸长率和耐热空气老化性能提高;当 NR/IR 并用比为 90/10 和 40/60 时,并用胶具有良好的耐疲劳性能。齐兴国等^[12]对 NR/EPDM 并用胶的共硫化性能进行了研究。结果表明,NR/EPDM 并用后可大幅提高 NR 的耐老化性能,并可避免因防老剂析出而造成 NR 制品的防护性能下降。

陈焜盛等^[13]研究了氯磺化聚乙烯(CSM)与 NBR 的并用比、硫黄用量、炭黑、防老剂及软化剂等因素对 CSM/NBR 并用胶耐热老化性能的影响。结果表明:CSM 与 NBR 并用可以改善 NBR 的耐热老化性能;当 CSM/NBR 并用比为 50/50 时,耐热老化性能得到显著提高;适当减小硫黄的用量,有利于保持较高的耐热老化性能;随着炭黑 N550 用量的增大,老化后的物理性能保持率先增大后减小。同时研究表明,防老剂 NBC 的耐热老化效果较好,软化剂选用邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯时,CSM/NBR 并用胶具有较好的耐热老化性能。

2.7 改善加工工艺

材料的加工工艺对其性能和微观结构有着重要的影响,因此改善橡胶的加工工艺可优化其性能,进而提高其耐老化性能。

微波干燥 NR 的相对分子质量稍大于热空气干燥的 NR。陈美等^[14]将微波技术用于 NR 干燥,结果表明,微波干燥 NR 硫化胶的耐热老化性能显著提高,老化后硫化胶的拉断伸长率下降率(37%)和拉伸强度下降率(65%)均明显小于热空气干燥 NR 硫化胶(拉断伸长率和拉伸强度下降率分别为 57% 和 87%)。张福全等^[15]的研究结果也表明,与热空气干燥的 NR 硫化胶相比,微波干燥 NR 的分子链破坏程度较轻,热稳定性较好,塑性初值、塑性保持率和门尼粘度都较高,耐热空气老化性能显著提高。

3 结语

通过改变橡胶的分子结构、添加防老剂、应用纳米填料、表面改性和橡胶并用等方法,可以有效地提高橡胶及其制品的耐老化性能。采用共混、共聚和共硫化等技术实现橡胶与高分子材料并用,能有效地提高橡胶的稳定性,可使橡胶及其制品的耐老化性能更好。

参考文献:

- [1] 吴同错. 橡胶老化防护研究的现状与展望[J]. 橡胶参考资料,1976(2):76-79.
- [2] 姚兴芳,范时军,张世锋. 丁腈橡胶增韧环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂,2009,24(3):52-54.
- [3] 梁基照. 橡胶材料防老化方法及发展[J]. 合成材料老化与应用,1988(1):20-25.
- [4] 熊传溪,沈莹. 橡胶材料的防老化措施[J]. 合成橡胶工业,1985,8(5):359-363.
- [5] 姚莹. 国内橡胶助剂研究开发情况及发展趋势[J]. 科技情报开发与经济,2003,13(8):74-75.
- [6] 王作龄. 国外橡胶助剂新品种简介[J]. 橡胶工业,1996,43(3):150-155.
- [7] 樊云峰. 国内外橡胶助剂进展[J]. 橡胶工业,2003,50(3):180-185.
- [8] 涂学忠. Lanxess 公司推出新型交联剂[J]. 橡胶工业,2005,52(6):356-359.
- [9] 孟晖. 我国橡胶助剂工业回顾与展望[J]. 橡胶科技市场,2005,3(8):8-9.

- [10] 邸明伟,张丽新,何世禹,等. 纳米二氧化钛对质子辐照下 MQ 增强硅橡胶力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 122-124.
- [11] 蒋洪翌,栗付平,王力,等. 天然橡胶与合成聚异戊二烯的并用研究[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(5): 20-23.
- [12] 齐兴国,王雪飞,刘光辉,等. S/DCP/HVA-2/CZ 复合硫化体系在 NR/EPDM 并用胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(5): 17-22.

- [13] 陈焜盛,罗权焜. 硫化剂 TCY 对丁腈橡胶/氯磺化聚乙烯共混物性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(3): 13-16.
- [14] 陈美,邓维用,王永周,等. 不同干燥方式所得干天然橡胶的形态结构与性能[J]. 热带作物学报, 2008, 29(5): 11-14.
- [15] 张福全,陈美,王永周,等. 微波干燥对天然橡胶硫化胶热氧老化性能的影响[J]. 热带作物学报, 2011, 32(9): 23-26.

收稿日期: 2012-10-30

2012 橡胶技术高峰论坛在上海召开

中图分类号: F27; TQ330.4; TQ330.38

文献标志码: D

2012 年 11 月 14—16 日,第 12 届中国国际橡胶技术展暨第 3 届汽车及工程橡胶制品展以及第 6 届亚洲埃森轮胎展在上海新国际博览中心隆重开展,2012 橡胶技术高峰论坛同期举行。来自业内领先企业的技术专家对当今绿色轮胎制造、原材料、新工艺、新装备等进行了深度研讨,同时针对目前国际形势,就如何有效应对危机、行业细分市场发展趋势、如何稳固和确定市场地位、节能减排增效等敏感问题进行了交流。

中国石油和化学工业联合会会长李勇武出席了论坛并致开幕词。统计显示,2012 年前 3 季度橡胶行业总产值达到 6 039 亿元,同比增长 13.6%,其中出口额达到 329.5 亿美元,同比增长 8%,2012 年 1—8 月份实现利润 303 亿元,同比增长 33.8%。橡胶行业结构调整进一步推进,前 3 个季度轮胎产量达到 6.5 亿条,同比增长 4%,其中子午线轮胎产量达到 3.2 亿条,同比增长 10.2%。李勇武会长指出,当前行业发展仍面临着错综复杂的形势,国际金融危机影响仍在继续,国内建筑、汽车和纺织等重要行业的增速放缓,石油化学工业产品的市场需求难以大幅上升,希望橡胶行业加快转变发展方式,把发展的立足点转移到质量和效益上来,进一步推进结构调整、技术创新和节能减排,实现平稳、健康的可持续发展。

贝卡尔特钢帘线亚洲技术中心产品经理惠静在“子午线轮胎及钢丝帘线发展趋势”报告中介绍了贝卡尔特发展情况、轮胎技术以及钢丝帘线的发展趋势。未来,轮胎子午化率在新兴国家中会继续保持增长;绿色轮胎成为全球发展趋势,根据轮胎产品性能的发展需求,钢丝帘线企业应致力

于开发高强度、超高强度钢丝帘线,注重改善钢丝帘线的渗胶性能,从而既能有效提高轮胎胎体、带束层强度和轮胎安全性能,也能减小轮胎中钢丝帘线的用量,减小轮胎质量,降低生产成本和能耗,实现节能减排。

荷兰 VMI 集团总裁兼首席执行官哈勒姆·佛特曼介绍,VMI 公司注重减少产品生产环节,其产品生产自动化程度高、运动部件少、易维护和免清洁、变更轮胎规格快,停机时间短,从而提高了生产效率和工艺灵活性,有助于企业实现低碳、节能的目标。他强调,改革与创新同等重要。VMI 经过改革的轿车和轻型载重子午线轮胎成型机已进入中国市场,有望在 2013 年生产出轮胎产品。

江苏圣奥化学科技有限公司研发副总裁陈新民在“橡胶助剂现状与发展趋势”的报告中介绍了圣奥公司的成功发展模式和经验、橡胶助剂现状及未来发展趋势。他指出,目前国际橡胶助剂产业呈现注重环保、利润下降、产品更新减慢、生产重心转移的基本特征;经济全球化,橡胶助剂行业竞争加剧,面对严峻挑战,国外很多公司进行并购重组,主要助剂制造企业业务开始向亚洲转移;许多公司围绕环保和节能高效、清洁生产,已实现橡胶助剂的母粒化。国内橡胶助剂市场则呈现出起步晚、发展快,技术先、品质优,优势集中、竞争激烈,规模化集中度高的发展特点。目前国内销售额超过 2 亿的企业就达到 20 家。但由于受到全球经济影响,轮胎及橡胶制品发展趋缓,助剂企业产能扩建迅速且产品单一,行业各主要品种出现产能过剩情况。国内企业应当转变发展方式,调整产品结构,多注重高性能、高附加值产品的开发,完善技术体系、增加自主知识产权创新产品,提高管理水平、增强品牌意识。绿色轮胎的兴起