

橡胶及其制品老化的研究进展

周烜平¹, 朱 潇¹, 张鑫宇¹, 郎巧文¹, 张 超¹, 方庆红^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:介绍橡胶及其制品老化的研究进展。橡胶及其制品老化主要有热氧老化、介质老化、辐照老化、自然老化和气体氛围老化等。当前对于橡胶及其制品的老化研究主要集中在热氧老化方面,对其他方式老化的研究较少,且对于老化降解机理的研究还不够深入。未来橡胶及其制品的研究方向是更好地控制且利用老化效应,以保证橡胶及其制品良好的使用性能及较高的使用效率。

关键词:橡胶;橡胶制品;热氧老化;介质老化;辐照老化;自然老化;气体氛围老化

中图分类号:TQ330.7⁺5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)04-0316-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.04.0316



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶由于具有高弹性、绝缘性以及不透水性等诸多优点而被广泛用于建筑、交通、包装等领域,但是易老化影响了橡胶及其制品的使用性能和使用寿命^[1-2]。橡胶及其制品老化是指在储存和使用过程中受到自然条件和人为环境的综合影响而导致其性能、结构和外观随着时间延长而变异的现象。目前橡胶及其制品的老化机理成为相关领域研究的热点问题,并已取得一定成果^[3-4]。橡胶及其制品老化主要有热氧老化、介质老化、辐照老化、自然老化和气体氛围老化等。本文主要介绍橡胶及其制品老化的研究进展。

1 热氧老化

橡胶及其制品在储存和使用过程中因同时受到热和氧的作用而出现的橡胶分子化学组成和结构发生改变的现象被称为热氧老化。天然橡胶(NR)热氧老化的主要机理为自由基链自催化反应^[5-6]。

利用扫描电子显微镜及拉伸试验对氧化锌粒径对NR的交联结构和热氧老化性能的影响研究^[7]得出,填充纳米氧化锌的NR比填充微米氧化锌的NR具有更大的交联密度,且经热氧老化后,填充纳

米氧化锌的NR化学和物理性能保持性更好。

J. Liu等^[8]考察了在热氧环境中丁腈橡胶(NBR)的老化现象。结果表明,在热氧老化过程中NBR主要发生交联反应,且随着交联密度的增大,NBR的拉伸强度呈先增大后减小的趋势,但热氧老化并不会明显影响NBR的热稳定性。

Grasland Francois等^[9]通过对常规硫化NR的热氧老化性能进行研究,发现老化试验结束时交联反应还未完成,因此对常规硫化NR进行加速老化(如在高于100℃的老化温度下)试验以解决其耐用性的问题提出了质疑。

G. K. Kannan等^[10]对溴化丁基橡胶(BIIR)在80,100和120℃下的热氧老化性能进行研究,通过分析试验数据,利用Arrhenius方程对40和50℃下BIIR的使用寿命进行预测,得出在这两个温度下BIIR的使用寿命分别为89和25年。

梁梨花等^[11]研究得出:顺丁橡胶(BR)的热氧化老化机理为双键 α -H先氧化形成过氧化羟基,随后其氧化成醇及醛酮,最终降解生成末端丙烯醛,与此同时双键发生自由基加成反应;BR的热氧老化方程为 $P=0.7684T^{0.1080}$ ($R^2=0.9767$),其中 P 为老化程度, T 为老化时间, R^2 为老化拟合曲线的相关因数。

Z. Zhang等^[12]将NR单轴棘轮在烘箱中于60~100℃温度范围内进行24~96 h的热氧老化处理,研究热氧老化对棘轮性能的影响。结果表

基金项目:辽宁省高等学校创新团队支持计划(LT2016013);
2019辽宁省大学生创新创业训练计划项目(201910149002)

作者简介:周烜平(1998—),男,黑龙江富锦人,沈阳化工大学在读本科生,主要从事高分子材料性能的研究。

*通信联系人(fqh80@126.com)

明,与未经老化的棘轮相比,在较高温度和较长时间下老化后的棘轮应变减小。

P. R. Morrell等^[13]对NBR O形圈在最高温度110 °C下施加12.5%的压缩率进行热氧老化研究表明,导致O形圈压缩变形的主要反应是氧化降解。溶剂溶胀和吸氧试验^[14]表明,橡胶老化变硬和变脆的主要原因是氧化交联。

张福全等^[15]对自然干燥、热空气干燥和微波干燥条件下NR的热氧老化性能进行研究对比得出:与自然干燥和热空气干燥条件下热氧老化NR相比,微波干燥条件下热氧老化NR的分子链结构保持更好,NR的热稳定性更好;热空气干燥和自然干燥条件下NR的热氧老化效果明显。

黄桂春等^[16]对通过自然微生物凝固法、微波辐射凝固法以及酸凝固法制得的NR(硫化胶)的热氧老化性能进行研究,得出3种方法制得的NR(硫化胶)的热老化降解均属于一维扩散机理,其扩散函数积分表达式 $g(\alpha) = \alpha^2$,微分表达式 $f(\alpha) = 1/2 \cdot \alpha^{-1}$,式中 α 为在一定温度下NR的热降解分数。

H. W. Chang等^[17]研究了在不同环境下不同硬度硅橡胶的热氧老化性能。结果表明,随着温度的升高,硅橡胶的老化加重,且潮湿环境下水分子会加速硅橡胶的老化。硅橡胶热氧老化的主要原因为聚硅氧烷主链交联结构分解。

2 介质老化

橡胶在储存和使用过程中通常会与空气中的酸、碱以及水汽等接触而发生老化,这种现象被称为介质老化^[18]。

M. Bleszynski等^[19]研究了硅橡胶在电解盐水溶液中的老化性能,用以模拟硅橡胶制成的输电线路在海水中的老化性能。结果表明,随着老化时间的延长,硅橡胶中形成大量的空隙和孔洞,且硅橡胶的硬度大幅减小,这是由于硅橡胶中生成了次氯酸。

赵玉增等^[20]对三元乙丙橡胶(EPDM)在去离子水、盐酸和氢氧化钠3种介质中的老化性能研究得出,EPDM在去离子水中物理性能降低最为严重,老化速度也最快,且随着温度的升高,老化现象更加明显。

葛红光等^[21]利用超临界水降解装置,观察在

温度为400~450 °C、时间为20~120 min、压力为22.7~33.5 MPa的老化条件下NBR在超临界水环境中的降解行为。结果表明:老化温度和时间是影响NBR降解的主要因素,升高老化温度或延长老化时间对NBR降解起促进作用,在老化温度为450 °C、老化时间为120 min的条件下,NBR的降解率达到91.25%;若老化时间足够长,NBR在超临界水环境中可以完全降解。

X. Liu等^[22]对NBR在空气、市售润滑油及基础油中的热氧老化性能(老化温度为125 °C,老化时间为750 h)试验研究得出:由于阻隔作用,基础油可保护NBR,使其免受严重老化而氧化交联;润滑油通过抽提NBR中的添加剂并与之反应,再渗透到NBR中以促进其氧化交联,加速了NBR的老化。

3 辐照老化

由于橡胶及其制品广泛应用于航空航天以及交通运输等领域,不可避免地受到 γ 射线和太阳光等辐照而老化,这种现象被称为辐照老化^[23]。

Kaneko Takuya等^[24]对硅橡胶在高温和室温下 γ 射线辐照老化以及在高温蒸汽下的老化机理进行了研究。结果表明,在室温下 γ 射线辐照时,硅橡胶中相邻的两个硅氧烷主链难以接近,硅橡胶几乎不发生交联,但在220 °C的蒸汽环境下硅橡胶不仅会发生水解,还会发生交联。

Markovic Gordana等^[25]研究了NBR/氯磺化聚乙烯橡胶纳米复合材料的 γ 射线辐照老化。热重(TG)分析表明:在 γ 射线辐照过程中,橡胶分子主链同时发生断链、交联和氧化,并可能发生进一步的断链和氧化反应; γ 射线辐照后复合材料的热稳定性降低。

M. Smith等^[26]研究了填充炭黑的IIR在25和70 °C的惰性气体氛围中 γ 射线辐照老化对其性能的影响。结果表明, γ 射线辐照会严重影响填充炭黑的IIR物理性能,且温度在此过程中具有重要作用,在25 °C时可以观察到IIR交联现象,而在70 °C时IIR发生了从塑性到脆性的转变。

邵明坤等^[27]对不同种类的橡胶分别在不同的辐照条件下进行老化试验,发现橡胶分子链吸收了部分辐照能量,发生了断裂而形成大量自由基,同时发生交联反应,这是橡胶发生老化的主要

原因。

李志辉等^[28]对EPDM的紫外线辐照老化机理进行了研究。结果表明:EPDM的耐紫外线辐照老化性能较差,老化过程中先后生成氢过氧化物和其他含氧产物;随着老化时间的延长,EPDM分子链先交联后降解;在试验条件下EPDM的紫外线辐照老化方程为 $P=0.164T^{0.5695}$ ($R^2=0.9478$)。

4 自然老化

R. P. Brown等^[29]研究了3种橡胶自然放置在英国(温带环境)、澳大利亚(热干、热湿环境)的老化性能。经过40年的老化,橡胶试样均出现严重的氧化交联现象。对于不同的老化环境,3种橡胶均产生不同的硬度变化,且橡胶外部与内部的硬度有较大差异。

王大为等^[30]对EPDM在西双版纳热带雨林环境中的储存寿命进行了预测,并建立了相应的EPDM储存寿命方程: $\ln p=4.57120+(-0.01744)T^{0.48}$,式中 p 为EPDM的永久变形。通过该方程预测的EPDM在西双版纳的储存寿命约为507 d,与实际储存寿命(约520 d)接近。

罗云宝等^[31]对NBR分别在漠河、北京和万宁等不同环境下进行1~10年的自然老化试验,发现随着老化时间的延长,NBR的老化程度逐渐增大;不同地方的EPDM老化程度从大到小依次为万宁、北京、漠河。

5 气体氛围老化

M. Patel等^[32]对硅橡胶(RTV 5370)在惰性气体氛围以及190℃湿气条件下进行的热老化试验得出,在封闭环境中硅橡胶会随着老化时间的延长而软化,露天环境中硅橡胶则没有出现这种现象。

何灿忠等^[33]利用TG分析法对低蛋白天然橡胶(LP NR)在空气和氮气氛围中的热降解性能进行研究,并与NR进行对比。结果表明:在氮气氛围中,LP NR的热降解主要发生在330~470℃范围内,为进一步反应,由于LP NR分子主链的断裂反应起主导作用,其起始降解温度和最高降解温度均比NR高;在空气氛围中,LP NR的热降解主要发生

在300~550℃范围内,为两步反应,由于LP NR自身的防护成分减少,因此其起始降解温度和最高降解温度均比NR低。

6 结语

当前对于橡胶及其制品老化的研究主要集中在热氧老化方面,对其他方式老化的研究较少,且对于老化降解机理的研究还不够深入,尚不能确定在某种条件下发生某一具体反应、产生某一具体变化。但是随着橡胶工业的发展,橡胶及其制品的老化研究将更加深入,其老化降解机理也会更加明确。未来橡胶及其制品老化的研究方向是更好地控制且利用老化效应,以保证橡胶及其制品良好的使用性能及较高的使用效率。

参考文献:

- [1] 王思静,熊金平,左禹. 橡胶老化机理与研究方法进展[J]. 合成材料老化与应用,2009,38(2):23-33.
- [2] 张又文. 老化对轮胎及轮胎材料性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(5):548-551.
- [3] 张玉龙,张晋生. 特种橡胶及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011:102-135.
- [4] 段友顺,王彦,于洋,等. 氟橡胶的耐热氧化性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(7):768-771.
- [5] Komethi M, Othman N, Ismail H, et al. Comparative Study on Natural Antioxidant as an Aging Retardant for Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 1490-1500.
- [6] 范刚. 车用橡胶制品老化问题研究[J]. 汽车科技,2003(1):16-17, 27.
- [7] Yong Hwan Lee, Misuk Cho, Jae-Do Nam, et al. Effect of ZnO Particle Sizes on Thermal Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 148: 50-55.
- [8] Liu J, Li X B, Xu L K, et al. Investigation of Aging Behavior and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in the Accelerated Thermal Aging Environment[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 59-66.
- [9] Francois Grasland, Laurent Chazeau, Jean-Marc Chenal, et al. About Thermo-oxidative Ageing at Moderate Temperature of Conventionally Vulcanized Natural Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 161: 74-84.
- [10] Kannan G K, Gaikewad L V, Nirmala L, et al. Thermal Ageing Studies of Bromo-butyl Rubber Used in NBC Personal Protective Equipment[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2010, 69(11): 841-849.

- [11] 梁梨花, 钟建永, 丁玲, 等. 顺丁橡胶的热氧老化及其机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 107-111, 120.
- [12] Zhang Z, Sun J, Lai Y L, et al. Effects of Thermal Aging on Uniaxial Ratcheting Behavior of Vulcanised Natural Rubber[J]. Polymer Testing, 2018, 70: 102-110.
- [13] Morrell P R, Patel M, Skinner A R. Accelerated Thermal Ageing Studies on Nitrile Rubber O-rings[J]. Polymer Testing, 2003, 22(6): 651-656.
- [14] Maciej Garbarczyk, Winfried Kuhn, Jacek Klinowski, et al. Characterization of Aged Nitrile Rubber Elastomers by NMR Spectroscopy and Microimaging[J]. Polymer, 2002, 43(11): 3169-3172.
- [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): 1760-1764.
- [16] 黄桂春, 李一民, 廖建和, 等. 微波辐射凝固天然橡胶硫化胶热氧降解动力学研究[J]. 热带农业科学, 2011, 31(4): 55-59.
- [17] Chang H W, Wan Z M, Chen X, et al. Temperature and Humidity Effect on Aging of Silicone Rubbers as Sealing Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 104: 472-478.
- [18] 赵霞, 徐广通. 乙丙橡胶老化降解研究进展[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 7-8, 45.
- [19] Bleszynski M, Kumosa M. Silicone Rubber Aging in Electrolyzed Aqueous Salt Environments[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146: 61-68.
- [20] 赵玉增, 傅伟. 不同介质中三元乙丙橡胶的人工加速老化研究[J]. 上海电力学院学报, 2016, 32(4): 362-364, 375.
- [21] 葛红光, 舒陈华, 宋凤敏, 等. 超临界水降解丁腈橡胶[J]. 化学工程师, 2008(6): 1-2, 7.
- [22] Liu X, Zhao J H, Yang R, et al. Effect of Lubricating Oil on Thermal Aging of Nitrile Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151: 136-143.
- [23] 张国杰, 王清才, 周志峰, 等. 丁基橡胶老化与稳定化的研究进展[J]. 橡胶科技, 2019, 17(1): 5-10.
- [24] Takuya Kaneko, Seitaro Ito, Takefumi Minakawa, et al. Degradation Mechanisms of Silicone Rubber under Different Aging Conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 168(10): 108936.
- [25] Gordana Markovic, Milena S Marinovic-Cincovic, Vojislav Jovanovic, et al. Gamma Irradiation Aging of NBR/CSM Rubber Nanocomposites[J]. Composites Part B, 2012, 43(2): 609-615.
- [26] Smith M, Berlioz S, Chailan J F. Radiochemical Ageing of Butyl Rubbers for Space Applications[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(2): 682-690.
- [27] 邵明坤, 陈学永, 汤振, 等. 辐照对橡胶老化作用的研究[J]. 橡胶科技, 2019, 17(10): 545-551.
- [28] 李志辉, 杨慧, 王相鹏, 等. 三元乙丙橡胶的紫外光老化机理[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(1): 97-102.
- [29] Brown R P, Soulagnet G. Microhardness Profiles on Aged Rubber Compounds[J]. Polymer Testing, 2001, 20(3): 295-303.
- [30] 王大为, 李超, 王辉. 乙丙橡胶热带雨林环境储存寿命预测研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(8): 102-106.
- [31] 罗云宝, 陆明, 王珍. 丁腈橡胶的自然老化试验研究[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(4): 1-4, 43.
- [32] Patel M, Skinner A R. Thermal Ageing Studies on Room-temperature Vulcanised Polysiloxane Rubbers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3): 399-402.
- [33] 何灿忠, 彭政, 余晓东, 等. 低蛋白天然橡胶在空气和氮气气氛中的热降解行为[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(2): 99-102.

收稿日期: 2019-12-12

Research Progress in Aging of Rubber and Its Products

ZHOU Xuanping, ZHU Xiao, ZHANG Xinyu, LANG Qiaowen, ZHANG Chao, FANG Qinghong

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The research progress in aging of rubber and its products was introduced. Aging of rubber and its products mainly included thermo-oxidative aging, medium aging, irradiation aging, natural aging and gas atmosphere aging. At present, the aging research of rubber and its products was mainly focused on the thermo-oxidative aging, the research of other aging processes was less, and the research of aging degradation mechanism was not deep enough. In the future, one of the research directions of rubber and its products would be to better control and utilize the aging effect, so as to ensure good performance and high utilization efficiency of rubber and its products.

Key words: rubber; rubber product; thermo-oxidative aging; medium aging; irradiation aging; natural aging; gas atmosphere aging