

橡胶防老剂的作用和应用

[苏联]Л.Г.安格尔特 A.C.庫茲明斯基著

欧阳清译 张隐西校

化学工业出版社

本书是苏联橡胶制品工业科学研究所 Л.Г. 安格尔 特和 А.С. 庫茲明斯基編写的专論。书中詳述了橡胶防老剂作用的理論，生橡胶和硫化橡胶中防老剂的作用及其效率，苏联和其它国家橡胶工业中防老剂的使用情况。

本书除系統总结了文献資料和实际經驗外，还试图指出不同类型热老化时各类生橡胶和硫化橡胶用防老剂的創制和应用的正确途径。

本书系根据苏联和其它国家的文献，苏联化学工业部所属各有关工厂和科学研究所的报告以及作者們本人研究成果編写而成。

本书可供橡胶制品工业和合成橡胶工业的科研人員和生产技术人員閱讀，亦可供高等工业院校有关专业教学参考之用。

Л.Г. Ангерт, А.С. Кузьминский
РОЛЬ И ПРИМЕНЕНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ
В КАУЧУКАХ И РЕЗИНАХ
ГОСХИМИЗДАТ, МОСКВА 1957

*

橡胶防老剂的作用和应用

欧 阳 涛 译

張 隱 西 校

*

化学工业出版社出版（北京安定门外和平里七区八号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第120号

中国人民大学出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092毫米 1/32 1964年9月北京第1版

印张：2 1/2 1966年4月北京新1版第1次印刷

字数：49,000 印数：1—2,021

定价：（科六）0.34元 书号：15063·1112

（根据中国工业出版社纸型重印）

目 录

緒論	1
第一章 氧化和防老剂作用的理論	3
1. 低分子烴的氧化	3
2. 橡胶烴的自动催化氧化	5
3. 含防老剂橡胶的氧化	7
4. 防老剂的作用机理	9
第二章 防老剂效率的衡量方法	15
第三章 生胶中的防老剂	17
1. 各类生胶中防老剂的作用	17
丁鈉橡胶	18
丁鈉橡胶CKEM	19
丁苯橡胶	19
丁腈橡胶	22
丁基橡胶	23
氯丁橡胶	23
聚异戊二烯橡胶	23
天然橡胶	24
2. 新型稳定剂的研究	24
3. 防老剂在生胶中的扩散和溶解度	30
4. 塑炼时防老剂的作用	33
第四章 硫化胶中的防老剂（不承受应力时的老化）	35
1. 生胶和硫化胶中防老剂的作用机理及老化机理的基本区别	35
2. 混炼胶基本组分对硫化胶老化及防老剂作用的影响	36
硫磺	36

促进剂	37
填充剂	38
3. 不同类型生胶的硫化胶中的防老剂	40
天然橡胶硫化胶	41
丁钠橡胶硫化胶	46
丁苯橡胶硫化胶	48
丁腈橡胶硫化胶	49
氯丁橡胶硫化胶	50
丁基橡胶硫化胶	51
特种橡胶硫化胶	51
第五章 硫化胶中的防老剂（承受静应力时的老化）	52
1. 承受应力状态下引起硫化胶老化的因素	52
2. 防老剂对硫化速度和硫化结构特征的影响	53
3. 在承受静应力条件下防老剂对硫化胶老化的影响	54
結論	57
附录	59
参考文献	72

緒 論

生胶和硫化胶在貯存和使用过程中,其主要的物理-机械性能逐渐恶化。这种性能的变化称为老化。

导致老化的因素有:

1. 大气氧的作用;
2. 处于大气中的臭氧的作用(臭氧老化);
3. 一些硫化胶制品在使用过程中的生热升温;
4. 硫化胶制品在貯存和使用时由于变形而产生的机械应力。

在氧作用下的老化能被光(光老化)、离子化辐射、多价金属离子、机械应力和热等因素活化。

为了防止生胶和硫化胶的老化,常在其組成中加入特殊物质——防老剂。用于防止光老化的物质称防光老化剂 (противосветостаритель); 用于防止因交变負荷而导致老化的物质称抗疲劳剂 (противоустомитель); 为了防止臭氧作用,則采用所谓的抗臭氧老化剂 (противоозоностаритель)。

由热活化的氧的作用引起热老化,热老化是橡胶和硫化胶各类型老化中最基本和最普遍的一种老化。

当溫度高于 100°C 时,热老化不仅与氧的作用有关,而且与热作用下的其它过程有关。

硫化胶在高温下的抗热老化性能,常称为耐热性。

防护生胶和硫化胶免受热老化的物质,通常簡称为防老化剂 (противостаритель)。

如果防老化剂的作用主要系抑制氧化过程（在生胶和硫化胶中进行的），它也称为防老剂（антиоксидант）。

受热老化的情况有：

1. 生胶——主要在贮存时；
2. 硫化胶和橡胶制品——在自由状态贮存或装配在各种部件上贮存时；
3. 橡胶制品——在使用时。

在装配于设备部件上贮存和在使用时，橡胶制品往往处于承受应力的状态。应力的存在影响着老化的特性，因而亦影响着防老剂的性状。

应当指出，在大多数场合，硫化胶除遭受着热老化外，同时亦遭受着其它类型老化。如橡胶制品在贮存时也遭受着光老化和臭氧老化。此外，橡胶制品在使用时还承受着疲劳。所有这些都是人们在选择防老剂时必须考虑的。

在硫化胶中应用防老剂，第一次系统的论文^[1]发表于1893年。

1908年，在橡胶工业中第一次试用了防老剂，当时奥斯特瓦尔德（Оствальд）兄弟在硫化胶中加入苯胺^[2]作防护物质。1914年，赫里勃龙纳（Хельброннер）和伯恩施坦（Бернштейн）为了保护硫化胶曾应用过苯二酚。从1918年起，在拜耳（Байер）取得了防护硫化胶免受氧化的专利后，作为防老剂的化合物的数量开始特别迅速地增长。

在苏联防老剂的应用开始于1925年。在合成橡胶出现后，防老剂的意义更为突出。

目前在文献资料中，载述有数百种防护生胶和硫化胶老化的化合物^[3]，它们大部分属于以下各类化合物：

1. 伯芳胺；

2. 仲芳胺；
3. 二元芳胺；
4. 芳胺与醛的縮合产物；
5. 酚。

除保証能防护生胶和硫化胶免受老化外，最好能使防老剂滿足下列要求：

1. 不降低硫化速度；
2. 比重小；
3. 无毒；
4. 揮发性小；
5. 能很好地溶解于橡胶中。

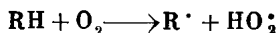
除此以外，防老剂分子应具有足够的活动性（подвижность）。当然，要求某种物质兼具上述的所有特性，实际上是不可能的。这就必須在很大程度上来增加防老剂的品种，例如在美国防老剂品种就很多。

第一章 氧化和防老剂作用的理論

1. 低分子烴的氧化

近代，根据学者A.Н.巴赫^[4]，H.H.謝苗諾夫^[5,6]，C.C.美德韦捷夫^[7,8]，K.И.伊万諾夫^[9]，和法麦尔^[10,11]的工作，認為分子氧对烴类的自动氧化是一种鏈式游离基过程，其机理可概略表述如后：

引发反应（鏈的发生）：

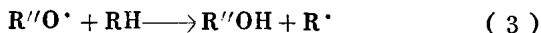
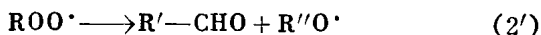


为了使 C—H 键断裂生成烃的游离基，即形成起始活性氧化中心，需消耗大量的能量；因此，这个反应是在热和各种辐射能的作用下进行。

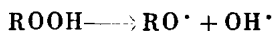
一級鏈的增长反应：



或



由于反应 (1) 生成的过氧化游离基，从烃分子上夺取最活动的氢原子，使一級活性中心 $R\cdot$ 再生，并同时轉变成稳定的过氧化物 (2)。往后，整个氧化历程，首先取决于稳定过氧化物的性质。过氧化物仅为相对稳定的中間产物。它們一方面在反应体系中积累，另一方面也进行分裂：



这种分裂导致生成补充游离基，这些基是新的二級鏈的渊源，也就是說，导致鏈式过程的分化和其速度的剧烈增加。

自动氧化动力学于“吸氧量——時間”坐标中，成“S”形曲綫。

烃类自动氧化的速度与通常导致爆炸的其它支化反应速度比較是很小的。这是由于在氧化过程中仅二級鏈发生支化，而二級鏈的起源是相对稳定的产物。一級鏈根本不发生支化反应。这种机理，Н.Н. 謝苗諾夫称它为“退化支化” (вырожденное разветвление) 鏈式过程。

反应 (1) 形成的过氧化基，除了稳定作用外，还能分裂和异构化，如反应 (2') 所示，这个反应导致了醛和醇

基的形成，后者使鏈按照反应（3）繼續发展。过氧化基分裂的同时，伴随着分子中 C—C 鍵的断裂。

如果在反应的某一步只形成稳定的分子（烴类氧化的最終产物），鏈的增长就会停止。两个游离基的相互作用（再化合），双游离基的稳定化等等，均能生成稳定化合物。

2. 橡胶烴的自动催化氧化

从1913年起，許多研究工作者对无防老剂存在时橡胶烴的氧化，即“自由”氧化进行了研究。近数十年来的工作确定^[12—16]，橡胶烴的氧化按“S”形曲綫进行，这就証实了过程的自动催化特性。曾經用化学方法和紅外光譜法研究了氧化时过氧氢化物、醇、醛、酮、酸和醚的积累过程。

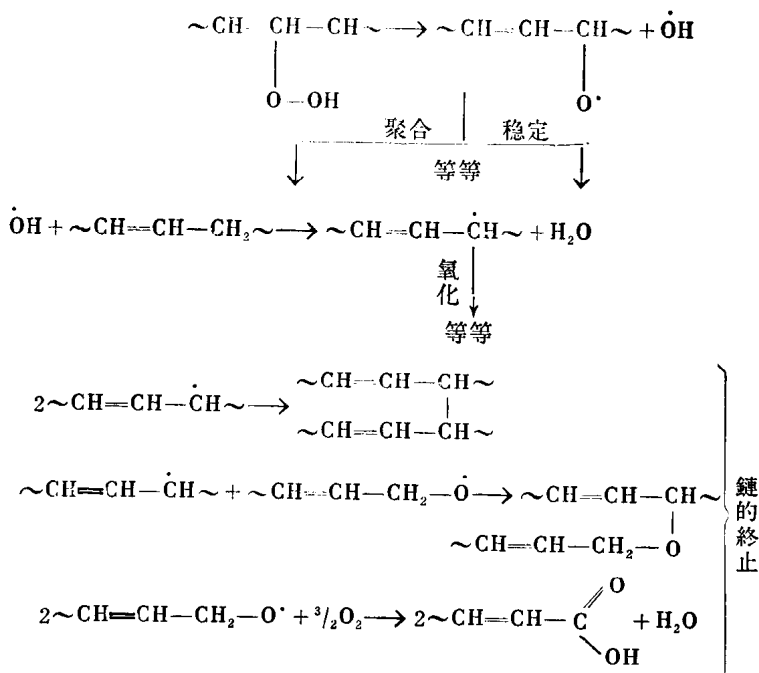
自动催化的氧化特性，外来添加物对过程的抑制以及在加入过氧化物时过程速度的增加，这些事实都說明：橡胶的氧化与低分子烴的氧化类似，是按退化支化鏈式游离基过程机理进行的。这一聚合物氧化机理的概念是現在所公認的。

A. C. 庫茲明斯基及其同事們^[16, 17, 18]对橡胶氧化动力学和机理进行了詳尽的研究。研究結果指出，橡胶烴的氧化过程系由两个鏈式过程組成：与过氧基的形成和轉化联系的一級过程，稳定过氧化物的分裂而引起的二級支化过程。自由氧化的总速度（按吸氧量計），等于一級过程的速度 W_1 和二級过程的速度 W_2 的总和。

W_1 比 W_2 小許多，所以，氧化动力学实质上取决于稳定过氧化物的浓度和稳定性。

聚合物自由氧化机理方案的提出（根据近年积累的有关烴类氧化的資料修正以后所提出的），大体上能滿意地描述过程最可能的方向。基本反应图解如下：

二級鏈（一种可能）



聚合物氧化时进行着两个竞争着的过程：分子鏈的断裂及分子鏈的交联而形成支化結構，因此聚合物的氧化将伴随着大分子結構的变化。

一級鏈的增长所引起的結構变化比由于支化反应所导致的結構变化小若干倍。因此，如前所述：第二过程的速度无可比拟地大于第一过程的速度。

3. 含防老剂橡胶的氧化

按鏈式机理进行着的过程能在少量称为“阻抑剂”（за-медлители）或“阻化剂”（ингибиторы）的添加物作用下

受到抑制。

氧化过程的阻化剂也称为“防老剂”（антиоксиданты）（抗氧化剂）。

在橡胶中加入防老剂将导致其氧化特性和氧化速度的显著改变。

舍耳頓和維恩^[19]最先对含有防老剂橡胶的氧化进行了动力学研究。他們指出，橡胶于阻化氧化时，其吸氧曲綫由三部份（三个时期）組成：

1. 短期：在此期間內，过程以頗大的速度进行，按照舍耳頓和維恩的意見，系因聚合物的“特別活性”（особо активные）中心参与了反应。可以假定，这些“中心”就是稳定的过氧化物，通常此过氧化物含于儲存橡胶中，甚至經仔細淨化后的橡胶亦还含有过氧化物。

2. 恒速氧化延續期——即所謂“誘导（индукционный）”期。

3. 自动催化氧化期。

在誘导期，聚合物結構发生緩慢的变化。轉入自动催化期时，聚合物的性质将随着急剧改变。生胶的“寿命”，即保持其宝贵技术性能的延續時間仅限于誘导期內。A.C.庫茲明斯基和H.H.勒日涅夫^[20]对聚合物在恒速期的性状进行了詳尽的研究。

誘导期的氧化速度成万倍地小于自动催化氧化期的氧化速度。丁鈉橡胶阻化氧化的活化能約等于22—25千卡/克分子聚合物（根据舍耳頓的数据，GRS型橡胶氧化的活化能等于29千卡/克分子）。在誘导期內防老剂与氧化的橡胶結合，因此，游离防老剂含量将不断减少。此現象在很早以前即已为柯尔和菲耳德^[21]以及Ф.Ф.柯舍列夫（Кошелев）和

赫拉斯柯夫 (Херасков) 发现。由于全部游离防老剂耗尽，诱导期随之终结。

防老剂存在时，氧化速度是恒速的和低速的，这证明：防老剂能“切断”二级氧化链，此链与支化反应，即与自动催化有关（参阅前述）。因此，阻化氧化系借一级无支链过程的速度进行的

$$W_1 = W_i r_1$$

式中 W_i ——引发速度；

r_1 ——一级链的长度。

橡胶氧化链的长度极小（因体系有较大的粘度以及分子链的活动性小）；所以，阻化氧化速度与引发反应速度相近。

4. 防老剂的作用机理

据现代的见解^[5]，链式反应阻化剂的作用系基于反应链的终止，链终止系依赖于阻化剂与反应物分子互相作用。

H. H. 謝苗諾夫指出，烃类的氧化阻化剂作用的可能途径有二：

1. 如果 A—H 键（于防老剂分子中）的强度小于 R—H（于氧化的烃类分子中），那么，在氧化时形成的 R· 基和 ROO· 基与 A—H 起反应的可能性大于与 R—H 起反应的可能性。如果这时生成的 A· 基或 AOO· 基的活性小到不能与 R—H 反应，则反应链终止，且反应速度与引发速度相近。

2. 防老剂能与过氧化物 (ROOH) 起反应，生成稳定的产物。在这种情况下，过氧化物已不复为发生新链的渊源。消除自动催化，氧化反应进行得很缓慢。

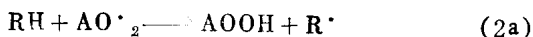
许多科学工作者^[22—30]提出和分析的橡胶防老剂作用机

理的各种方案，主要都是基于鏈式游离基过程阻化的一般理論概念，彼此之間在原則上很少有区别。

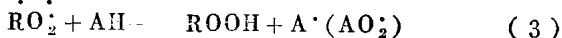
从烴类氧化时最可能进行的某些反应的观点上看来，我們能够分析防老剂作用机理的最一般情况，具体地说，就是在仲胺类或酚类（尤其是苯基- β -萘胺）阻化剂存在下橡胶的氧化情况。

原則上，每种防老剂不仅可以参加鏈的終止，而且可以参加鏈的引发和鏈的增长：

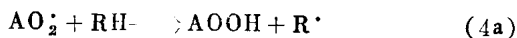
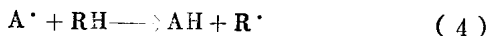
I、鏈的引发



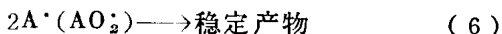
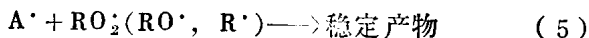
I、鏈的传递



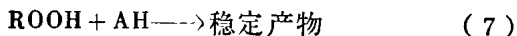
II、鏈的增长



IV、阻化



IVa、阻化



在鏈的引发反应和鏈的增长过程中，防老剂参加的可能性越小，則它的阻化效果越大。

① AH ——防老剂分子；

$A^\cdot$ ——氢原子从 AH 上断裂时所形成的防老剂的游离基。

反应(1)(这里防老剂起橡胶氧化引发剂的作用)的必要条件是:防老剂分子易被分子氧所氧化。根据博兰德^[31]、埃萊^[32]及多德^[33]的数据,有效的橡胶防老剂的氧化—还原电位不应小于0.65伏。看来,当电位较小时,它与氧的反应能力高到这样的程度,以致阻化作用明显地下降。

根据柯尔和菲德^[21]的资料以及我们的研究认为,当温度为 100°C 左右时,分子氧对苯基- β -萘胺(尼奧宗D)的氧化及由后者发生的引发作用都是不大的。自然,橡胶中防老剂的浓度越高,则其氧化部份越多。显然,这正好解释了許多論文^[34]指出的一个现象:防老剂的剂量超过其最适宜剂量时,防老剂的阻化作用反而下降。

引发反应还假定,防老剂游离基也可能夺取聚合物分子的氢原子〔反应(2)〕。原则上,这种反应进行的可能性越大,则 $A^{\cdot}$ 基越不稳定。

多耳哥朴洛斯克^[35]以及庫茲明斯基和紹亨^[36]的资料证实,无论是仲芳胺类和苯酚系的分子或它们的游离基均不与烃分子或其游离基相互作用。但是,克萊格(Крәг)的試驗与这些资料相矛盾,他发现二苯胺基与聚合物烃鏈反应时形成二苯胺。

由于防老剂含氧基有較大的活性,防老剂含氧基进行类似反应〔反应(2a)〕的可能性也較大。

橡胶氧化时,防老剂参加的基本反应系鏈的传递反应〔反应(3)〕。往后,随 $A^{\cdot}$ 基的“命运”不同,反应或是导致氧化鏈的繼續〔反应Ⅰ〕,或是导致終止〔反应Ⅳ〕,也就是导致阻化作用。鏈的传递反应速度取决于 AH 鍵的强度。

正如已经指出的,亚氨基的氢系最不稳定的仲芳胺的氢原子,而在苯酚中则其羟基上的氢原子是最不稳定^[37,38]

的。这种氢原子的活动性越大，反应（3）则越易于进行，过程初期鏈終止的可能性越大。在比較不同胺类 N—H 鍵的强度与它的阻化作用时，所获得的数据就証实了这一点。

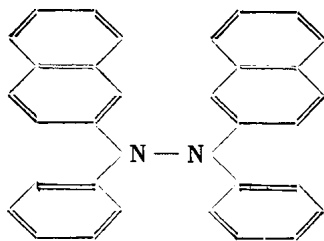
如果 N—H 鍵的强度超过某一极限（分子的氧化—还原电位大于 0.9 伏），则防老剂将不再有效^[33]。

鍵强度的下限受到前述分子氧的可氧化性的限止。在防老剂存在下聚合物氧化时，聚合物结构的緩慢变化証明，实际上一級鏈的終止并不完全是阻化剂与过氧化基相互作用的結果。应该設想到过氧化基的分裂和某些后面的一級鏈增长反应的可能性。这时过氧化基轉化的含氧产物就与防老剂发生反应了。

通过 $A^\cdot$ 或 $AO^\cdot$ 基的鏈的增长反应〔反应（4）和（4a）〕类似引发反应，因此，其可能性取决于同一些因素。

如果 $A^\cdot$ 基与某种羟基或与其自身相似的基再化合，同时形成稳定的产物（反应 IV），则氧化受到阻化。

实验証明，无论胺类的或苯酚类的 $A^\cdot$ 基均具有再化合的可能性〔反应（6）〕；例如，迈耶曾发现^[40] 当苯基- β -萘胺存在时經剧烈地氧化过的 GRS 橡胶的萃取物中，有胺基的再化合产物——二- β, β' -萘基二苯肼。



科斯格里夫和沃特尔斯^[41]以及庫克^[42]指出：当已被取代的对甲酚氧化时，也形成它的二聚物。如所周知，在一定的

条件下，仲胺有同样的现象^[43]。

柯尔和非耳德的试验与我们的试验一致表明：当苯基-β-萘胺存在时經氧化过的橡胶的萃取物中，除不变化的胺消失以外，并发现有它的小量轉化产物的积累，其中可能有胺基的再化合产物。

如果游离基直接与 $R\cdot$ 作用而加成到聚合物上的可能性不存在（根据前述資料），則最可能的是 $A\cdot$ 与 $ROO\cdot$ 基或与 $ROO\cdot$ 的分解产物（ $RO\cdot$ ）的反应[反应(5)]。

苯酚的这种反应被坎貝耳和柯平格^[44]以及比克耳和科伊曼^[45]的试验所証实，該实验析出了过氧羟基与羟基苯酚的反应产物。胺类的这种反应的間接証明是，仲胺基的再化合产物肼能有效阻化橡胶的氧化。在这种情况下，只能把阻化作用看作是胺基与橡胶含氧活性中心的反应。

反应(7)在阻化过程中的作用取决于所用防老剂与稳定的过氧化聚合物起反应而形成稳定产物的能力。不能同意舍耳頓的見解，認為这种类型的阻化作用对胺类防老剂是主要的，因为我們所得的一系列試驗数据^[37]，与这一理論相矛盾。各种类型防老剂与橡胶稳定过氧化物的反应，缺乏足够令人信服的資料，因此，目前沒有可能对各种类型防老剂的这类阻化作用予以衡量。

由上所述可以得出結論，防老剂的效率取决于防老剂分子的下列性质：

1. 防老剂的分子应具有活动（подвижный）的氢原子，其脱离能量小于聚合物鏈上的氢原子的脱离能量。
2. 防老剂分子的活性不应过大，以不易于遭受氧分子作用。
3. 防老剂分子失去氢原子而形成的基团应具有較小