

丁苯胶垫片的加速老化与室内自然老化

张发源 (化工部西北橡胶工业制品研究所, 咸阳, 712023)

用压缩永久变形变化指标对丁苯胶垫片进行了高温加速老化和20年室内自然老化的研究。结果表明用高温加速老化结果外推预测出橡胶垫片室温贮存时间与性能变化的关系和实际室内自然老化的结果一致, 外推方法准确可靠。其外推温度采用垫片在自然老化室内20年老化的等效温度。

关键词: 丁苯橡胶, 垫片, 老化

前言

橡胶垫片在装配状态下长期贮存时, 其性能发生明显的劣化。表现在积累永久变形的增加, 最终使其丧失密封性能而泄漏。因此, 预测垫片在贮存期内性能的变化, 保证垫片在贮存预定时间内保持密封性能就有其特别重要的意义。本工作在于用高温加速老化外推预测的方法, 得出了贮存时间与性能变化的关系, 并用实际室内自然贮存20年的结果进行验证。

1 试验部分

1.1 垫片用橡胶配方及硫化条件

国产丁苯-30	80
国产丁苯-10	20
硫黄	3.5
促进剂	2.0
氧化锌	10
防化剂	2
软老剂	11
活化剂	3
填料	20
炭黑	80
共计	231.5

硫化条件: $151^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$

1.2 试验条件和试验方法:

1.2.1 老化温度的选取

高温加速老化选取 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 5个温度。室内自然老化为自然室温, 夏季无降温调节, 冬季无采暖(室内有一外包石棉布的蒸汽管道通过), 室内基本不通风, 阳光用窗帘遮住, 不能直射于试样夹具上。

1.2.2 试样的压缩率和数量及介质

本橡胶垫片是实用制品, 在压缩装配状态下贮存, 试验时模拟垫片的实际保存状态。使用的试验夹具如图1所示, 垫片压缩率为 $21\% \sim 26\%$ 。

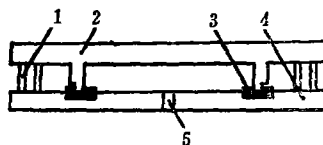


图1 橡胶垫片装配下老化示意图

1—金属限制器, 2—夹具上板, 3—橡胶垫片;
4—夹具下板, 5—进气孔

高温加速老化每种温度使用两个平行垫片, 室内自然贮存老化选用6个平行垫片。试验介质皆为空气。

1.2.3 垫片原始变形和老化后剩余变形的测量

垫片按所需压缩率装配在夹具上，在30℃恒温中保持24小时，打开夹具四角的紧固螺丝，在30℃中恒温恢复24小时，测量高度（每转90°测量一次，定点测量4次）。然后上紧紧固螺丝，再测量高度。两次测量之差即为原始变形。

测定过原始变形的垫片夹具，置于特定试验温度中老化，经过一定时间后取出冷却至室温，松开紧固螺丝，在30℃中恒温恢复24小时后测量高度，然后上紧紧固螺丝，使垫片达到原定压缩率（限制圈控制），测量高度，两次测量之差为垫片老化后剩余变形。

2 试验结果

采用积累永久变形变化作为老化指标。样品老化过程积累永久变形的计算按下列公式：

$$y = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100\%$$

式中 y —— 积累永久变形(%)；
 h_0 —— 试样原始高度(mm)；
 h_1 —— 达到压缩率后试样高度(mm)；
 h_2 —— 老化后试样高度(mm)

高温老化积累永久变形随老化时间的动力学变化结果见图2，室内自然老化的结果见图

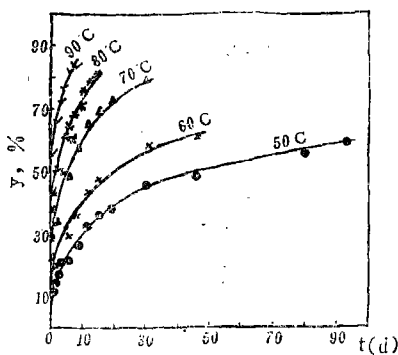


图2 高温加速老化动力学变化

6。

3 试验结果的处理

将高温加速老化试验所得结果进行外推计算，得到老化时间与橡胶垫片积累永久变形的关系方程。

① 各老化温度下积累永久变形与老化时间的关系用下列经验公式来描述：

$$1 - y = A_1 e^{-kt^\alpha} \quad (1)$$

式中 y —— 积累永久变形(%)；
 A_1 —— 系数；
 K —— 老化速度常数(d^{-1})；
 t —— 样品老化时间(d)；
 α —— 样品老化时间的指数，本试验 α 取0.46

(1) 取对数后设： $a = \log A_1$

$$b = -K \log e \quad (2)$$

则： $\log(1 - y) = a + bt^{0.46} \quad (3)$

用各温度下的 $\log(1 - y)$ 与对应的 $t^{0.46}$ 作图，得到一组较好的直线，见图3。用最小二乘法计算出各老化温度下的 a 值、 b 值和线性相关系数 r ，见表1。利用(2)式计算出高温老化各温度下的反应速度常数 K ，见附表。

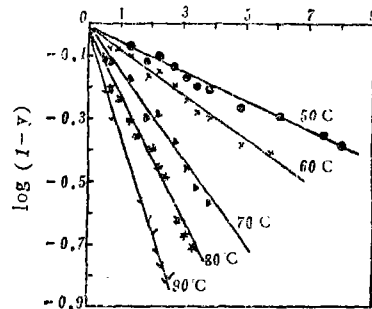


图3 垫片高温加速老化 $\log(1 - y)$ 与 $t^{0.46}$ 关系

附表 高温加速老化各温度下的a、b、K、γ值表

温度(°C)	a	b	K	γ
50	-0.0134	-0.04698	0.1082	-0.9932
60	-0.0109	-0.07256	0.1671	-0.9901
70	-0.0035	-0.1426	0.3283	-0.9932
80	-0.0273	-0.1958	0.4508	-0.9869
90	-0.0654	-0.2974	0.6848	-0.9965

② 橡胶垫片的老化属于有机高分子材料的化学反应过程，反应速度常数与温度的关系服从阿仑尼乌斯方程^[1]：

$$K = A_2 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

式中 E——老化反应表观活化能Kcal/mol；

A₂——系数；

R——气体常数Kcal/mol·°C；

T——老化温度(绝对温度°K)

(4)式取对数并设：A = logA₂；

$$B = -\frac{E}{R} \log e \quad (5)$$

则：logK = A + B $\frac{1}{T}$ (6)

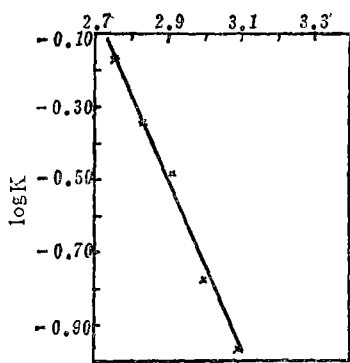


图4 垫片高温老化logK与 $\frac{1}{T}$ 关系

用高温加速老化时5种温度的倒数与对应的反应速度常数的对数作图，得到一条较好的直线，见图4。用最小二乘法计算出A = 6.4283，B = -2388.9，相关系数γ = -0.9953，利用式(5)计算出表观活化能E = 11.00千卡/克分子。根据计算出的A值

和B值，(6)式成为下式：

$$\log K = 6.4283 - 2388.9 \frac{1}{T} \quad (7)$$

③ 外推计算在自然老化室老化时的等效温度下之积累永久变形与老化时间的关系方程。

由于自然老化室的贮存温度一年四季不同，在-1°C~37°C之间波动，采用平均温度作为外推的室温是不够合适的，必须采用等效温度来表示。已积累有试样在自然老化室贮存时按日平均温度计算的20年温度频率分布资料，见图5。上面已求得垫片老化时的表观活化能E = 11.00千卡/克分子，利用Гойхман, Б. Д等人提出的下列计算等效温度公式^[2]可计算出等效温度。

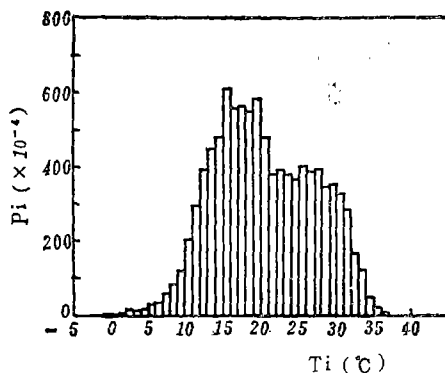


图5 自然老化室20年温度频率分布

$$T_p = \frac{-E/R}{\ln \sum_{i=1}^m P_i e^{-E/RT_i}} \quad (8)$$

式中 T_p——等效温度(绝对温度°K)；

R——气体常数(Kcal/mol)；

E ——表观活化能(Kcal/mol);

P_i ——试样老化时某一温度出现的频率;

T_i ——老化时的某一温度(绝对温度 $^{\circ}\text{K}$)

计算结果 $T_p = 294.8^{\circ}\text{K} = 21.8^{\circ}\text{C}$, 将此值代入(1)式, 得到等效温度下贮存时的反应速度常数 $K_p = 0.02118$, 则 $b_p = -0.009198$ 。等效温度下老化时的 a_p 值用高温加速老化时 5 种温度计算出的 a 值的算术平均值, 即 $a_p = -0.02118$ 。将 a_p 和 b_p 代入方程(3), 得到高温加速老化外推到室内自然老化之等效温度下的垫片积累永久变形与贮存时间的关系方程为:

$$\log(1-y) = -0.0241 - 0.009198t^{0.46} \quad (9)$$

4 高温加速老化外推结果与实际自然老化贮存结果的比较

用实际自然贮存老化各周期的时间代入方程(9), 则得到相对应的积累永久变形值, 用此时间和所得的永久变形作外推的动力学变化图, 见图6。从图中可以清楚地看出, 实测的室内自然贮存老化动力学变化图与外推计算得到的动力学变化图基本上是一致的, 如在2.5年时外推 y 值为41.83%, 而

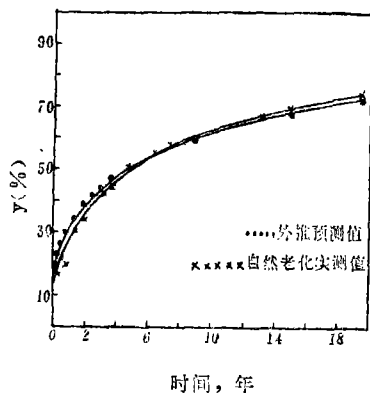


图6 高温老化外推结果与实际自然贮存结果比较

实际自然老化的为41.11%; 在6.4年时外推 y 值为55.28%, 而实测值55.11%; 在13.1年时外推 y 值为66.67%, 而实测值是67.67%; 在19.5年时外推 y 值为72.96%, 而实测值是73.21%。说明高温老化和室内自然贮存老化的规律是相同的, 证明可以用本方法采用高温加速老化(在适当的温度范围内)来预测室内自然贮存老化的结果, 如果知道了制品的临界变形值, 则可以预测出制品的贮存期。

5 讨论

① 经验公式(1)中的 α 选值是用逐次逼近的尝试方法求得, 其准则是当 α 值精确到小数点后两位时使

$$I = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \text{ 为最小}$$

式中

y_{ij} ——第 i 个老化温度下, 第 j 个测试点的性能试验值;

\hat{y}_{ij} ——第 i 个老化温度下, 第 j 个测试点的性能预测值

当: $\alpha = 0.45$ 时, $I = 0.02696$

$\alpha = 0.46$ 时, $I = 0.02687$

$\alpha = 0.47$ 时, $I = 0.02690$

故本试验公式中取 $\alpha = 0.46$ 。

② 式(9)中 a 值取高温加速老化所得直线 a 值的算术平均值。这是因为各温度的 a 值非常接近, 显示出和温度没有明显的规律影响, 接近一常数, 取其算术平均值是合理的。

③ 各图中直线的相关系数 $|r|$ 都在 0.986 以上, 从相关系数检验表中得知各直线方程在 0.01 水平上达到显著相关。

6 结论

(1) 橡胶垫片老化时积累永久变形的变化与老化时间的关系可以用

关于测定硫化橡胶耐磨性能的国家标准简介

金代欣 (化工部西北橡胶工业制品研究所, 咸阳, 712023)

GB 9867-88《硫化橡胶耐磨性能的测定》是参照采用国际标准ISO 4649-1985《用旋转辊筒测定橡胶的耐磨性能》制订的。通过对相应标准ISO 4649试验条件的验证,并对国内外有关标准进行比较,可以看出新国标的特点,对新标准的贯彻实施必将起到推动作用。

关键词: 硫化橡胶, 耐磨性, 旋转辊筒

1 概述

许多橡胶制品如轮胎、运输带、胶鞋、橡胶件等在实际使用中由于摩擦使表面发生微观破损而脱落的破坏现象,这就是磨损。由于磨损造成制品性能下降,甚至失去使用价值,因而建立了相应的试验方法,以便优选配方、控制生产和评价制品。目前国内普遍采用的磨损试验方法主要有三种,其中应用最早且广泛采用的是阿克隆磨损试验;曾经采用较广而目前不大采用的有格拉西里磨损试验和唯一属于国际标准的旋转辊筒磨损试验。我们通过对三种磨损试验方法的比较(见表1),认为旋转辊筒法与阿克隆和格拉西里两种方法相比具有精度高、操作简单、使用方便、试样小、省时间、摩擦途径不重

复等优点,另外,还有一个特点,就是采用了标准试样,即在试验胶的前面和后面各作三个标准试样,这样可以消除砂布粒度不均匀带来的试验误差。所以旋转辊筒法是一种有前途的试验方法。

旋转辊筒法已于1988年制订并公布实施,为认真贯彻实施新国标,我将德国引进的磨损机进行测绘并在上海化机四厂仿制,通过鉴定现可批量生产;与此同时又在郑州砂轮二厂用德国引进的生产线仿制了进口砂布,所以执行国标已具备了条件。

GB 9867与ISO 4649两标准相比其结果见表2。从表2中可以看出GB 9867标准与ISO 4649标准基本上一致,达到了相应国际标准的规定,其主要差距是仿制的砂布的弹性和均匀性较进口砂布差,且砂粒粗磨损较大,尚需今后进一步改进方可符合要求。

收稿日期: 1991-02-31

$$1 - y = A_1 e^{-kt^{0.49}}$$

方程来描述;老化速度常数与温度的关系可用 $K = A_2 e^{-E/RT}$ 来描述,并都能很好的直线化处理。

(2) 用外推计算方法得到的方程(9)可以预测本垫片在装配状态下室内自然贮存时永久变形变化到某一程度时所需的时间,从

而预测出垫片的贮存期。

(3) 用本方法高温老化外推结果与实际室内自然贮存实测结果一致,可以预测室内贮存老化的变化。

引用文献

- 1 吴人洁,沈静珠. 高分子通讯, 1965, 7(2)
- 2 Гойхман, Б.Д., Мощенский, А.Д., Семезина, Л.В. Каучук и Резина, 1968, (4)

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. [船用橡胶隔振器寿命评估方法研究](#)
2. [丁苯胶垫片的加速老化与室内自然老化](#)
3. [丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究](#)
4. [丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究](#)
5. [《自然-化学生物学》：去乙酰化酶副产物对老化有重要影响](#)
6. [橡胶垫的烘箱加速老化与室内自然老化](#)
7. [关于一个温度的加速老化与自然老化的相关性](#)
8. [丁苯橡胶垫片高温加速老化与室内自然老化](#)
9. [DB3020—01E橡胶垫片高温加速老化与室内自然老化](#)
10. [3种丁腈橡胶硫化胶加速老化与室内自然老化压缩应力松弛变化](#)