

λ_{exc} = 发射光谱的激发波长

HP = 氢过氧化物

(参考文献16篇, 略)

译自 Polym. Eng. Sci. 22 (14), 912—16 (1982)

董志鸿 译

朱福海 校

橡胶垫的烘箱加速老化与室内自然老化

张茂源 李咏今

(西北橡胶工业制品研究所)

前 言

橡胶制品在贮存过程中因受环境因素的作用性能会逐渐下降, 直至丧失使用价值。因此, 橡胶制品贮存期的测定引起了人们的重视。目前, 国内外对于橡胶制品贮存期的测定工作是用烘箱加速老化来预测。但不同制品的预测结果与实际自然贮存的关系有待于进一步研究和验证。我们于1967年开始做了丁锂橡胶为基材的橡胶垫烘箱加速老化试验和十八年的室内自然贮存试验, 拟探索橡胶制品的老化及贮存期的预测。

试 验

一、烘箱加速老化试验

将橡胶垫按实际装配状态装配于模拟的老化夹具内, 放在烘箱中进行50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C五种温度的加速老化, 每种温度采用三个平行试样, 代表值用算术平均值计, 压缩率为30%。用压缩永久变形 ϵ %作为性能变化指标, 其计算公式如下:

$$\epsilon \% = \frac{H_0 - h_2}{H_0 - h_1}$$

式中: H_0 —试样原始高度;

h_1 —试样压缩后高度;

h_2 —试样老化一定周期后的高度。

h_2 是在试样老化后去掉应力, 在30°C恒温箱中自由恢复一天后测定。高度测定使用XH—1型测厚计, 精度为0.01 mm。

二、室内自然老化

试样装配状态和测试方法与烘箱加速老化相同。选用30个平行试样, 代表值仍以30个试样的算术平均值计。装配有试样的老化夹具放于自然老化室木质抽屉内。该室十八年年平均温度为21°C, 年平均相对湿度为56%, 阳光不能直照入室内, 无通风设施。

试验结果处理

一、用老化时间 t (天) 为横座标, 积累永久变形 ϵ % 为纵座标, 试验结果如图所示。

二、为外推出室内自然老化时的老化时间与积累永久变形的关系; 采用下列经验公式来描述烘箱老化时积累永久变形的动力学变化过程⁽¹⁾:

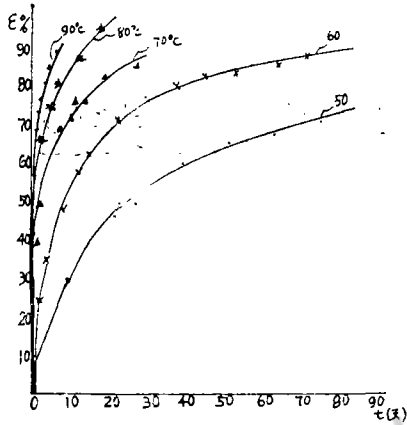


图1 橡胶垫烘箱加速老化时的动力学变化

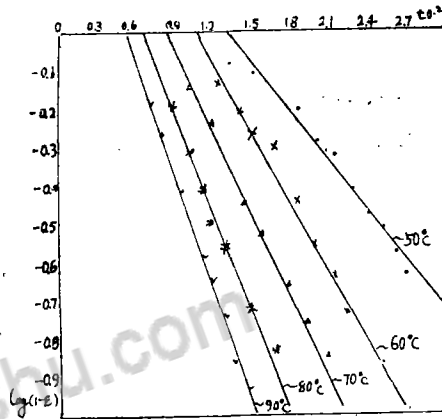


图2 橡胶垫高温加速老化 $\log(1-\epsilon)$ 与 $t^{0.22}$ 关系图
(1)

$$1-\epsilon = A_0 e^{-Kt^\alpha}$$

式中: ϵ —试样老化后的积累永久变形;
 A_0 —与老化温度无关的常数;
 K —与老化温度相关的老化速度常数;
 t —老化时间(天);
 e —自然对数的底;
 α —老化时间指数, 本试验 $\alpha=0.22$ 。

等式两边取对数化简后得:

$$\log(1-\epsilon) = a + bt^{0.22} \quad (2)$$

式中: $a = \log A_0$; $b = -K \log e$ 。

用 $t^{0.22}$ 作横座标, $\log(1-\epsilon)$ 为纵座标作图, 如图二所示。方程(2)为直线方程, 截距为 a , 斜率为 b 。用回归分析法⁽²⁾可计算出 a 、 b 值及线性相关系数 r 。用 $b = -K \log e$ 可计算出老化速度常数 K 。结果见表一。

老化速度常数 K 与老化温度的关系可用阿累尼乌斯方程来描述⁽³⁾:

$$K = A_1 e^{-E/RT} \quad (3)$$

式中: K —老化速度常数;
 A_1 —频率因子;
 e —自然对数的底;

E—老化表现活化能;
R—理想气体常数;
T—老化绝对温度.

(3)式两边取对数化简后得:

$$\log K = A + B \frac{1}{T} \quad (4)$$

式中: $A = \log A_1$; $B = -E/R \cdot \log e$.

用 $\frac{1}{T}$ 为横坐标, $\log K$ 为纵坐标作图, 可得一条直线, 其截距为A, 斜率为B, 如图三所示. 用回归分析法⁽²⁾可计算出 $A = 3.0469$, $B = -976.744$,

线性相关系数 $r = -0.9925$. 用 $B = -\frac{E}{R} \log e$ 可计算出老化表现活化能 $E = 4.469$ 千卡/克分子 = 18.71 千焦耳/摩尔. 则橡胶垫老化速度常数与老化温度关系的具体表达式为:

$$\log K = 3.0469 - 976.744 \frac{1}{T} \quad (5)$$

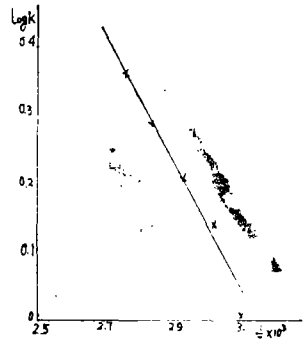


图3 橡胶垫高温加速老化 $\log k$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系图

表一 各老化温度下的a、b、r、k值表

老化温度 a、b、r、k值	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
a	0.5632	0.6279	0.5820	0.5161	0.5155
b	-0.4376	-0.5946	-0.7011	-0.8189	-0.9695
r	-0.9873	-0.9956	-0.9974	-0.9964	-0.9899
k	1.0078	1.3694	1.6146	1.8859	2.2328

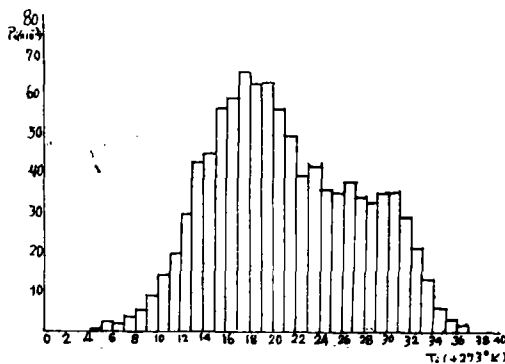


图4 自然老化室内日平均温度频率组织图

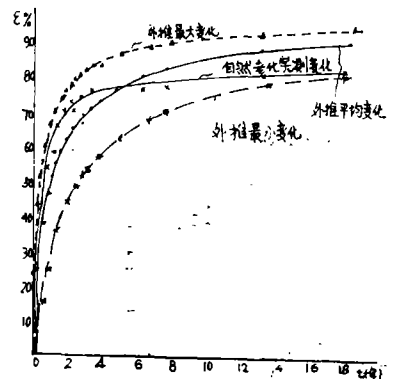


图5 橡胶垫室内自然老化与外推计算的动力学变化对照图

为了将高温加速老化与室内实际自然老化的结果相比较, 必须知道自然老化的温度, 而自然老化是处于一年四季变温的情况下, 因此必须求出相当于变温情况下的某一等效温度 T_p 。我们已积累了自然老化室内每年的日平均温度分布资料, 可作出温度出现的频率组织图, 见图四。上面已计算出了老化的表观活化能, 故可用下列公式计算出等效温度 T_p (⁴):

$$T_p = \frac{-E/R}{\ln \sum_{i=1}^n P_i e^{-E/RT_i}} \quad (6)$$

式中: T_p —等效温度(用绝对温度K计);

E —表观活化能(千卡/克分子);

R —理想气体常数;

P_i —自然老化室温度 T_i (绝对温度)出现的频率。

计算结果 $T_p = 295^\circ\text{K}$, 将此值代入方程(5), 得到等效温度下老化的平均反应速度常数 $K_p = 0.5446$, 则直线的平均斜率 $b_p = -0.2365$ 。考虑到测试误差和外推温度区间的影响, 可用下式计算出最大反应速度常数 $K_{p\max}$ 和最小反应速度常数 $K_{p\min}$ 。

$$\log K_p = 3.0469 - 976.744 \frac{1}{T_p} \pm t_{s, 0.05} \cdot S_{\log K} \quad (7)$$

式中: $t_{s, 0.05}$ 可从双侧 t 值表中查得, 当 $d_f = 5 - 2$, 置信度为95%时查得 $t_{s, 0.05} = 3.182$ 。

$$S_{\log K} = S \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(X_0 - \bar{X})^2}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / N}}$$

$$\text{而 } S = \sqrt{\frac{(1-r^2) \left[\frac{\sum Y^2 - (\sum Y)^2}{N} \right]}{N-2}}$$

式中: $X = \frac{1}{T_p}$; $\bar{X} = \frac{1}{T}$, $Y = \log K$, $N = 5$, $r = -0.9925$ 。

计算得: $K_{p\max} = 0.6652$, $b_{p\max} = -0.2888$;

$K_{p\min} = 0.4459$, $b_{p\min} = -0.1936$ 。

直线截距 a 均取高温老化时各直线截距的算术平均值, 则 $a_p = 0.5609$ 。故高温老化外推至自然老化等效温度时积累永久变形变化与老化时间关系的具体方程为:

$$\text{最小变化: } \log(1-\varepsilon) = 0.5609 - 0.1639t^{0.22} \quad (8)$$

$$\text{平均变化: } \log(1-\varepsilon) = 0.5609 - 0.2365t^{0.22} \quad (9)$$

$$\text{最大变化: } \log(1-\varepsilon) = 0.5609 - 0.2888t^{0.22} \quad (10)$$

实际自然老化时积累永久变形随老化时间增加的动力学变化曲线, 以及由方程(8)(9)、(10)外推出积累永久变形变化的最大值、平均值和最小值随时间增加的动力学变化曲线, 见图五。

讨 论

从图二、图三及各直线的相关系数可以看出(2)和(4)式的直线化程度是较好的,达到显著相关的程度,说明永久变形随老化时间的变化及老化速度常数随老化温度的变化分别遵循经验公式 $1 - \varepsilon = A_0 e^{-Kt^{0.22}}$ 及阿累尼乌斯方程 $K = A_1 e^{-E/RT}$ 。

高温老化动力学曲线直线化的截距a的数值接近一个常数,说明a和温度没有明显关系,外推计算室内自然老化等效温度下的线性方程时,近似地取高温老化时的算术平均值是合理的。

经验方程(1)中老化时间指数 α 选取为0.22,这是采用尝试值逐渐逼近的方法所得,其准则是取指数值精确到小数点后二位时使:

$$1 = \frac{P}{\sum_{i=1}^P} \frac{n}{\sum_{j=1}^n} \left(\varepsilon_{ij} - \hat{\varepsilon}_{ij} \right)^2$$

为最小。式中 ε_{ij} 是第i个老化温度下第j个测试点积累永久变形的试验值, $\hat{\varepsilon}_{ij}$ 是第i个老化温度第j个测试点积累永久变形的预测值。本试验尝试的结果当:

$$\alpha = 0.21 \text{ 时} \quad 1 = 0.1004;$$

$$\alpha = 0.22 \text{ 时} \quad 1 = 0.1001;$$

$$\alpha = 0.23 \text{ 时} \quad 1 = 0.1002.$$

故 α 选用0.22为合适

从图五可看出:室内自然老化实测的动力学变化曲线是在外推至室内自然老化等效温度下的最大变化与最小变化之间,与外推的平均变化较为接近,说明在试验范围内外推结果和实际自然老化结果的符合程度是比较好的,可以用本方法来外推估算室内自然贮存老化时制品性能随贮存时间的变化。

从图一和图五中可以看出,本试样在老化或贮存的前期,性能变化非常迅速,而后期则变化很慢,这是符合橡胶制品贮存变化规律的,只是本试验尤其明显。

结 论

橡胶垫用50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C五种高于室温的温度下的加速老化,采用积累永久变形为性能变化指标,该指标随老化时间的变化关系及老化速度常数随老化温度的变化关系可用经验公式(1)及阿氏公式(3)来描述。高温老化外推至室内自然老化等效温度下贮存的性能随贮存时间的变化与室内自然贮存老化的变化符合程度是比较好的,用本方法来外推估算室内自然老化的性能变化是可行的。

本橡胶垫在模拟装配状态下实际室内自然贮存十八年后,其积累永久变形实测值达84%,这一数值可供使用橡胶制品单位及橡胶技术工作者在确定仓库贮存期时参考。

参考资料

- 1、李咏今，特种橡胶制品，5，38，（1980）
- 2、中国科学院数学研究所数理统计组，回归分析方法，科学出版社，（1975）
- 3、A.C.库兹明斯基等，橡胶与橡皮（俄），4（1963）
- 4、Л.С.费洛思捷因等，同上，6（1974）

操作油含量对氯丁硫化胶 热氧稳定性的影响

C·Hepburn等

摘 要

本文使用拉伸应力松弛测定弹性变化方法研究了常用脂肪族橡胶操作油对用公认的热稳定型交联体系（ZnO—TMTD）硫化的氯丁胶热空气老化的影响。

本文所用的油含量范围为0—20份。观察发现，125℃下，在0—15份的范围内，油对氯丁胶的热氧降解速率没有影响，然而出人意料的是，当油含量高达20份时却会明显地导致降解。而在更高温度150℃下，任何油的存在都会加速热老化降解。

文中给出了一些数据，以便能观察含油和不含油的CIIR的交联键断裂和交联键形成这两个互相竞争的反应之间的差别。此外，从本文可清楚地看出操作油对降低CIIR橡胶弹性寿命的作用。

一、前 言

上一篇论文⁽¹⁾报告了所用操作油的化学成份是控制丁基或氯化丁基内胎硫化胶热氧老化过程中有效弹性寿命的一个非常重要的因素。作为对许多配料因素的广泛研究的又一个贡献，本文研究和报告了操作油的用量对氯丁胶（CIIR）内胎热氧老化性能的影响。

本文以拉伸应力松弛作为测定热氧降解速率的主要方法。用连续应力松弛测量网络断裂程度，而用间断应力松弛测量总的交联密度⁽²⁻⁴⁾，通过测定两种应力松弛降解曲线之间的差别，就可测定老化过程中形成的新交联键的量值。

二、实 验

为了观察操作油含量对热老化降解的影响，本文采用被证明是具有代表性的氯丁橡胶内胎配方（Esso grade HT1066），其配合比如下：

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. [2959、HO68—1硫化橡胶的烘箱加速老化与自然贮存老化](#)
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. [丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究](#)
6. [《自然-化学生物学》：去乙酰化酶副产物对老化有重要影响](#)
7. [橡胶垫的烘箱加速老化与室内自然老化](#)
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](#)