

关于一个温度的 加速老化与自然老化的相关性

李咏今

(化工部西北橡胶工业制品研究所)

在寻找利用烘箱加速老化予测保存期或使用期方法时,基本上是沿着两个途径:①利用三个以上不同温度的加速老化试验,然后沿温度外推估算保存期或使用期;②研究一个温度(例如70℃或100℃)的加速老化和自然老化结果相对照,找出二者之间的相关关系,即找出高温加速老化多长时间的变化与自然老化五年或十年变化结果相当,试图利用这种关系予测保存期或使用期。前者是目前予测保存期通常采用的方法,后者虽然至今尚未实际用于予测保存期,但因它试验简单并且与自然老化相联系,是人们感兴趣的一个问题,至今还具有一定的吸引力。在这里我们着重讨论一下这种方法的可能性。

在这方面国外进行了很多工作〔1'8〕,一些研究者根据他们的试验也找到加速老化与自然老化的某种相关

关系,例如Eller〔7〕曾得到表1的结果,其它一些研究者也得到了加速老化与自然老化在数量上的关系。因为试验条件的不同,得到的关系也不同。综合分析这些结果,可以看出它受橡胶的种类,配合剂的不同以及测试性能的不同影响,因此这种相关关系不具有普遍

表1 硫化橡胶加速老化与室内自然老化的相关性

性能 胶种	抗张积		300%定伸		溶胀比	
	自然 老化 (年)	140°F 加速老 化(周)	自然 老化 (年)	140°F 加速老 化(周)	自然 老化 (年)	140°F 加速老 化(周)
丁苯	5	3.7	5	2.2	5	7.1
丁腈	5	7.1	5	4.2	5	10.8
氯丁	6	7.2	6	7.5	6	18.0
天然	6	18.1	6	2.5	6	3.0

意义,因此试图通过一个温度的高温加速老化结果予测贮存期的想法是不能实现的。

表征橡胶老化变质速度与温度之间关系的最明显参数是温度系数,所谓温度系数就是温度每增加10℃,老化速度增加的倍数。通常以某种性能达到一定值时,在温度 T_1 下需要的时间 t_1 和在温度 $T_2 = T_1 + 10$ 下需要的时间 t_2 的比值表示温度系数。根据化学反应速度理论,橡胶材料的寿命和温度之间的关系可用下面公式表示〔9〕:

$$l_n t = A + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中 t 为寿命, E 为活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为常数。式(1)不仅对

一级反应成立，对于零级，二级或其它级反应都成立⁽¹⁰⁾。由式(1)可以得到

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1 + 10} \right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{10}{(T_1 + 10)T_1}$$
$$\therefore \frac{t_1}{t_2} = e^{\frac{E}{R} \cdot \frac{10}{(T_1 + 10)T_1}} \quad (2)$$

由式(2)可以看出温度系数 t_1/t_2 随活化能 E 增大和试验温度 T_1 减少而增大。活化能不是一个常数，它与硫化胶的组成，测定的性能指标以及试验条件有关，因此温度系数也不可能是一个常数。表2是文献上发表的有关温度系数的数据⁽¹¹⁻¹³⁾，从这个表上也可以充分看出这一点。从这个表中给出温度系数还不能明显的看出它与试验温度的关系，我们曾研究了六种不同配方的丁基乙丙并用胶的温度系数⁽¹⁴⁾，它是以积累永久变形达到50%的时间计算的，结果如表3。从这个表可以明显看出，配方不同温度系数也不同，随着温度范围下降而增加，并且变化的幅度也不一样。

从表2和表3可以看出这些硫化橡胶的温度系数的波动范围在1.1—4.0，绝大多数落在1.8—3.0这个范围。变化似乎不大，但也很难用统计的办法得出一个能够表示所有硫化橡胶总的温度系数，因为硫化橡胶的寿命随着温度的下降是以温度系数的几何级数增加的，温度系数相差不大，予测的保存期却相差很大，例如，如果根据70℃试验结果计算20℃下的寿命，当温度系数分别2.5和2.0时，二者寿命相差3倍左右。如果是根据100℃老化试验，在同样情况下二者寿命相差6倍左右。

利用一个温度的试验不仅不能予测保存期，同样也不能正确评定材料在保存或使用情况下的耐老化性能。按照现行热老化标准方法，测定试样在某一个温度(70℃或更高)下，在一定时间(24小时或更长)后性能变化计算的老化系数，根据它来评定材料的耐老化性。实际上这个结果只能说明所试验温度下的情况，而不能说明保存或使用温度下的情况。例如两种材料在试验温度下甲比乙耐老化，如果它们的温度系数不同，在常温下有可能乙比甲耐老化。表4是上述六个丁基乙丙并用胶配方在不同温度下积累永久变形 $\epsilon = 0.5$ 的时间，从这个表可以看出六个配方在不同温度下耐老化的次序是不同的，高温和常温下的次序相差很大，例如样品3在110℃下耐老化的次序为第四位，但在常温下是最耐老化的，同样样品1从最末一位变到第四，这是由六个配方的温度系数不同，并且它们随着温度改度的幅度也不同。

在许多有关新型材料的试制和研究中，都是以热老化系数评定材料的耐热老化性，殊不知这并没有多少实际意义，充其量也只不过说明试验温度下的情况。这种评定材料热老化性能方法的不科学性，虽然早就有不少人指出了，但至今仍然沿用这种方法，其原因就是科学的评定热老化性的方法尚未建立起来，这是摆在老化研究者面前一个迫切需要解决的问题。

综上所述，可以看出硫化橡胶的温度系数是橡胶老化变质速度与温度之间关系的一个明显参数，它随着硫化胶的类型，测试指标和试验条件的不同而不同，而不是一个常数，因此试图用一个高温试验估计贮存期的想法是行不通的，同时表明用现行标准热老化方法评定材料在使用温度下耐热老化性，也是不科学的。

表2 某些硫化橡胶的温度系数

序号	胶种	测定性能	温度范围℃	温度系数	序号	胶种	测定性能	温度范围℃	温度系数
1	天然	强度、伸长率	室温—70	3.21	23	丁苯	应力—应变	15—100	2.25
2	"	应力—应变	"	2.6~3.3	24	"	"	80—100	1.97—2.09
3	"	"	"	2.88~3.02	25	"	模数	70—121	2.08
4	"	强度、伸长率	"	2.54~4.04	26	"	强度	"	2.73
5	"	强度模数伸长率	"	2.77	27	"	伸长率	"	2.36
6	"	应力—应变	70~100	2.65~2.73	28	"	"	50~90	2.45~2.24
7	"	"	"	2.60	29	"	强度	50—90	2.45—2.24
8	"	"	"	2.62	30	"	平衡模数	70—120	2.14—1.95
9	"	强度	70~121	2.22	31	"	伸长率	"	2.00—1.90
10	"	伸长率	"	2.18	32	"	"	80—100	2.19—2.10
11	"	"	50~90	2.45~2.24	33	"	吸氧量	100—120	2.12—2.08
12	"	防老剂消耗	"	2.45~2.24	34	"	伸长率	90—127	2.00
13	"	强度	"	2.65~2.45	35	"	强度,伸长率	20—150	2.75
14	"	伸长率	70~100	2.42~2.25	36	"	"	"	2.36—2.69
15	"	吸氧量	100~120	1.18~1.14	37	"	定伸强力	"	2.00
16	"	强度	20~100	2.23~2.08	38	丁腈	伸长率	100—130	1.85—1.73
17	"	伸长率	"	2.45~2.24	39	"	吸氧量	100—120	2.00
18	"	平衡模数	"	2.04~1.93	40	"	伸长率	121—149	2.00
19	丁苯	应力—应变	100—132	2.00	41	"	定伸	20—100	2.08—2.22
20	"	伸长率,模数	90—127	2.00	42	"	伸长率	70—121	2.16
21	"	强度—伸长率	70—121	2.20	43	"	伸长率	"	2.22
22	"	伸长率,模数	70—100	2.10	44	丁腈	吸氧量	100—150	1.61

续表 2

序号	种类	测定性能	温度范围	温度系数
45	丁钠	平衡模数	20—150	2.94—1.85
46	"	300%定伸	20—150	2.69—1.95
47	"	伸长率	20—150	2.40—2.05
48	"	"	70—100	1.92—1.73
49	"	吸氧量	110—130	1.88—1.84
50	"	伸长率	"	1.60
51	丁钠	吸氧量	110—130	1.86
52	丁基	强度	20—150	2.32—2.15
53	"	强度	70—121	2.55
54	"	伸长率	"	2.45
55	氯丁	定伸	"	2.08
56	"	伸长率	"	2.22

表 3 六个丁基、乙丙并用胶的不同配方的温度系数

样品 编号	温度范围			
	110至 100(°C)	100至 90(°C)	90至 80(°C)	80至 70(°C)
1	2.33	2.40	2.52	2.66
2	1.89	1.96	2.04	2.13
3	2.16	2.25	2.36	2.48
4	1.80	1.86	1.93	2.00
5	1.97	2.04	2.13	2.23
6	1.89	1.98	2.03	2.12

表 4 六个丁基、乙丙并用胶的不同配方在不同温度下 $\epsilon = 0.5$ 的时间(天)

样品	温度	110°C	100°C	90°C	80°C	70°C	25°C
1		0.8	1.8	4.2	10.7	28.4	5214
2		4.1	7.8	15.2	31.1	66.0	3683
3		4.4	9.4	21.2	50.0	123.8	15550
4		4.9	8.8	16.4	31.6	63.2	2554
5		7.4	14.5	29.6	63.1	140.3	9940
6		13.6	25.6	50.1	101.7	215.5	11770

参 考 文 献

- [1] Follansbee, E.M., Ind.Eng.Chem., 21, 1012 (1929).
- [2] Krall, S., Ind.Eng.Chem., 21, 1009 (1929).
- [3] Nellen, A.H., et al, Ind.Eng.Chem., 21, 1019 (1929).
- [4] Bergstrom, E.W., AD271190.
- [5] Bergstrom, E.W. AD420418.
- [6] 大北忠男等, 住友电气汇报, 31, 11 (1946)
- [7] Eller, S.A., Rubber Age, [7], 91 (1967)
- [8] Babek, M., et al, Proc. of the Intern. Rubber Conf., F5-1~F5-5 (1972).
- [9] Dakin, T.W., Am. Inst. Elect. Eng. Trans., 67, 113 (1948).
- [10] Dakin, T. W., Electro-Technology, 66, [6], 124 (1960).
- [11] Schoch, M. G., et al, ASTM STP. 89. 59 (1949)
- [12] Н.Н.列兹涅夫, Методы Ускоренно Го Теплово Го СтаРение Резин, госхимиздат (1957)
- [13] 化学工业部橡胶研究设计院编译, 译文选辑, 40 (1962)
- [24] 李咏今, 王有道, 几种丁基和乙丙并用胶高温加速老化性能变化的研究, 西橡所资料 (1982).

(上接20页)

例如: 聚氯乙烯100份, 三盐基性硫酸铅1份, 二盐基性硬脂酸铅0.5份, 硬脂酸铅1份, 高氯酸钾 $KClO_4$ 0.2份, 混合后所制成的塑料薄膜有良好的热稳定性和光稳定性。

六氢嘧啶类, 咪唑烷酮和恶唑烷的衍生物可以作为聚丙烯的光稳定剂。它们与塑料的相容性愈好, 稳定性也愈好。

腈类化合物是一种透明性良好的抗紫外光剂,

四 结 论

近年来, 为防止高分子材料的光老化, 在理论上和实践上都有重大进展, 例如: 利用光化学理论成果应用到防老化的技术中去; 提高光稳定剂的分子量, 低分子量聚合物光稳定剂的研制; 各种光稳定剂和抗氧剂协同效应研究及混合使用无机的无毒的超细粉末透明颜料、紫外线吸收剂的应用等, 都获得了不小的进展。我国的许多种光稳定剂(如位阻胺)都早已研制成功, 但存在着成本高, 性能差等缺点, 目前推广应用工作似乎不足。本文综述国外动态, 意在推动国内的应用工作。

五、参考资料(从略, 编辑部)

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. [环境因素与橡皮性能的相关性研究（I）：理论方法和丁基橡皮的结果](#)
3. [丁苯胶垫片的加速老化与室内自然老化](#)
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. [HTPB推进剂交变温度加速老化与自然贮存相关性](#)
7. [《自然-化学生物学》：去乙酰化酶副产物对老化有重要影响](#)
8. [基于长期自然老化的沥青结合料低温抗裂性指标](#)
9. [关于一个温度的加速老化与自然老化的相关性](#)
10. [RTFOT与TFOT试验对SBS改性沥青老化效果相关性分析](#)