

# 硫化胶的长期室内自然老化

李 承 今 张 友 森

(化工部西北橡胶工业制品研究所, 咸阳)

本工作研究了天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶和氟橡胶等 15 种硫化胶在室内最长达 18 a 自然老化下的应力松弛、积累永久变形、硬度、扯断伸长率, 100% 定伸强度及拉伸强度等六种性能的变化规律。同时考察了形变类型、程度, 以及各种油介质对某些硫化胶性能变化的影响。试验结果表明, 对前五种性能变化可用下列经验公式描述:  $y = Be^{kt}$ 。对拉伸强度的变化, 则无明显的规律可循。试验结果还表明, 绝大多数硫化橡胶经 18 a 自然老化后, 其性能变化均没有或不会达到 ГOCT 9.035-71 所规定的性能临界值。

## 实 验 部 分

### 一、试 样

试样的主要成分和硫化条件见表 1。

### 二、性能测定方法

硬度按 GB531-65 测定, 扯断伸长率、拉伸强度和 100% 定伸强度按 GB 528-65 测

定; 对硅橡胶和氟橡胶微型试样, 则按本所企业标准测定。应力松弛和积累永久变形测定方法同前报<sup>[1]</sup>。

试样在本所贮存室内进行自然老化, 其环境自然条件以及试样存放方法均同前报<sup>[2]</sup>; 哑铃形试样则垂直挂在室内试样架上。

表 1 不同胶种试样的主要成分和硫化条件

试样 编号	主 要 成 分			硫化条件	
	生胶胶种	硫 化 剂	防 老 剂		
1	天然橡胶	S + 促进剂 M	4010	喷雾 + 硬质炭黑	143°C × 20 min
2	天然橡胶	S + 促进剂 M	4010 + D	喷雾炭黑	143°C × 20 min
3	丁苯橡胶 + 天然橡胶	S + 促进剂 TMTD	4010	喷雾炭黑	143°C × 10 min
4	丁腈橡胶-18	S + 促进剂 TMTD + CZ	4010	喷雾炭黑	143°C × 10 min
5	丁腈橡胶-30	S + 促进剂 DM + D	1010	喷雾炭黑	143°C × 30 min
6	氯丁橡胶	氧化镁	D	喷雾炭黑	143°C × 30 min
7	丁腈橡胶-26	S + 促进剂 TMTD	D	喷雾炭黑	151°C × 10 min
8	丁腈橡胶-26	S + 促进剂 TMTD	AH	喷雾 + 槽黑	151°C × 10 min
9	丁腈橡胶-26	S + 促进剂 M	A + D	喷雾炭黑	151°C × 10 min
10	乙烯基硅橡胶	BP		白炭黑	135°C × 15 min*
11	二甲基硅橡胶	BP		白炭黑	135°C × 10 min
12	甲基乙烯基硅橡胶	BP		白炭黑	135°C × 10 min*
13	氟橡胶-26-41	3# 硫化剂		喷雾炭黑	160°C × 30 min**
14	丁腈橡胶-26	DCP	RD + MB	喷雾炭黑	151°C × 10 min
15	丁腈橡胶-18	S + DCP + 促进剂 DM + D	MB + RD + DNP	喷雾炭黑	151°C × 10 min

\* 二段硫化条件: 150°C × 1 h → 250°C × 4 h。 \*\* 二段硫化条件: 常温 × 30 min → 120°C × 30 min → 175°C × 30 min → 200°C × 30 min → 225°C × 30 min → 250°C × 12 h。

### 结果与讨论

#### 一、物理机械性能的变化规律

表2列出了不同胶种试样自然老化的试验结果。全部试样的应力松弛和积累永久变形均呈规律变化,前者随自然老化时间的延长而下降,后者则随之上升,且数据分散性

表2 不同胶种试样在空气介质中自然老化试验结果

试样 编号	老化 时间 a	硬度(邵 尔A型) 度	伸长率 %	拉伸 强度 MPa	100%定 伸强度 MPa	应力松 弛系数	积累永 久变形 %
1	0	55	618	26.0	1.1	1.00	0
	2	60	584	26.3	2.4	0.78	33
	8	66	482	23.0	2.8	0.46	72
	12	63	469	22.3	3.8	0.40	79
	18	67	424	18.2	4.1	0.29	85
2	0	45	707	23.3	0.8	1.00	0
	2	50	645	27.7	0.6	0.92	13
	8	59	610	26.5	1.7	0.78	56
	12	52	598	27.5	1.7	0.74	60
	18	57	546	23.6	2.1	0.69	63
3	0	55	410	4.8	1.7	1.00	0
	2	58	417	5.7	2.0	0.90	15
	8	61	388	5.2	1.2	0.76	28
	12	58	376	5.6	2.2	0.70	34
	18	61	388	5.5	2.6	0.68	42
4	0	75	242	11.5	6.8	1.00	0
	2	75	210	12.6	8.0	0.87	18
	8	81	153	12.9	9.7	0.73	47
	12	82	150	13.1		0.68	58
	18	83	148	13.3	12.4	0.59	67
5	0	70	443	10.2	2.7	1.00	0
	2	71	443	11.3	3.9	0.85	35
	8	77	335	11.1	5.2	0.64	60
	12	78	317	11.6	6.0	0.61	67
	15	79	304	12.0	6.8	0.57	72
6	0	77	301	13.0	5.4	1.00	0
	2	85	230	12.8	7.7	0.65	67
	8	86	193	13.3		0.45	79
	12	89	148	13.0		0.40	
	18	89	132	13.5	11.6	0.34	87
7	0	75	300	21.4	1.3		
	2	79	285	22.4	6.6		
	8	85	220	19.9	7.8		
	10	84	237	19.5	7.5		
	18	86	170	9.5			

8	0	85	310	21.4	8.5		0
	2	89	236	20.6	10.8		37
	8	91	227	21.2			61
	10	89	225	20.3	11.1		71
	18	93	174	21.0	16.1		78
9	0	80	436	32.4	1.1		
	2	85	323	33.8	7.5		
	8	90	208	24.8	10.7		
	10	89	187	21.8	10.1		
	18	92	117	20.5			
10	0	45	329	6.2	1.2	1.00	0
	2	49	350	6.3	1.2	0.91	13
	6	50	302	6.2	1.3	0.80	23
	8	53	265	4.4	1.5	0.78	27
	17	52	260	6.4	1.7	0.81	35
11	0	45	275	4.3	1.4	1.00	0
	2	48	276	3.9	1.3	0.63	51
	6	50	262	4.0	1.6	0.55	69
	8	52	240	3.9	1.6	0.53	73
	17	51	216	4.3	2.4	0.44	79
12	0					1.00	0
	2					0.92	19
	1					0.91	25
	8					0.86	32
	12					0.83	38
13	0	78	297	17.9	5.5	1.00	0
	2	81	266	19.0	7.6	0.76	31
	4	80	318	18.2	5.6	0.76	36
	8	83	310	18.2	5.8	0.72	43
	12	79	316	17.8	6.3	0.71	46
14	0	81	152	18.4	12.5	1.00	0
	2	80	172	16.8	12.7	0.88	11
	4	82	155	21.6	13.9	0.86	11
	8	83	173	19.3	12.3	0.81	16
	12	83	143	16.5	12.8	0.82	18
15	0					1.00	0
	2					0.88	15
	4					0.86	17
	8					0.79	24
	12					0.80	26

注:除试样6的积累永久变形试验压缩率为15%外,其余压缩率与全部应力松弛试验均为30%。

较小。对于其他四种性能的变化,因系破坏性试验,故数据分散性较大。但总的趋势是,除较耐老化的试样3、10、13和14性能变化不大,基本上是在误差范围内波动外,

其余试样硬度和 100% 定伸强度随自然老化时间的增加而增加, 而伸长率则随之下降。至于拉伸强度, 各试样的变化, 不尽一致, 有的开始增加, 尔后又逐渐下降, 有的基本上是在原始值的上下波动, 有的则初期增加, 两三年后才趋于变化平缓。

经综合分析, 除拉伸强度外, 其他五种性能的变化可用下列经验公式描述<sup>[1,4]</sup>:

$$y = Be^{\pm Kt} \quad (1)$$

式中,  $y$  为性能变化值;  $B$ 、 $\alpha$  为经验常数;  $K$  为速度常数;  $t$  为老化时间。

对应力松弛和伸长率,  $y$  以任意时间的性能值与初始值的比值表示, 对积累永久变形,  $y$  以 1 减任意时间的永久变形表示。对上述三种性能, 使用带负号的公式; 而对硬度和 100% 定伸强度,  $y$  可直接以其测量值表示, 使用带正号的公式。

式(1)中的参数用尝试法确定。尝试法及其准则与以前工作相同<sup>[5]</sup>。统计分析表明, 除试样 3、10、13 和 14 外, 其余试样的伸长率、100% 定伸强度、硬度, 以及全部试样的应力松弛和积累永久变形, 用式(1)均能较好地拟合。自然老化下五种性能变化及其用式(1)拟合的结果, 以试样 1 为例, 如图 1、2 所示(图中点表示测定值, 线表示拟合的理论值)。

## 二、不同形变对老化的影响

为了考察形变类型及程度对老化速度的影响, 对试样 1—6 的应力松弛和永久变形都进行了 15% 和 30% 压缩率试验, 结果表明, 改变压缩率对两者的影响不明显。

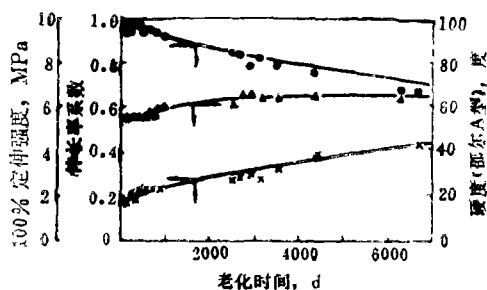


图 2 试样 1 的 100% 定伸强度、硬度和伸长率随老化时间的变化曲线

为了考察拉伸形变对老化的影响, 对试样 1、2、4 和 6, 曾在广州地区进行了为期 6 a 的不同拉伸比的自然老化试验。试验拉伸比为 0、20 和 50%。结果表明, 拉伸形变能显著地加速老化, 随拉伸比的增加, 性能变化加剧(见图 3、4)。

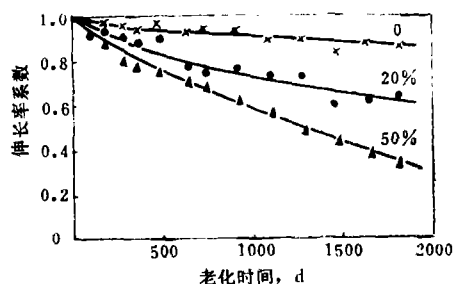


图 3 不同拉伸比对试样 1 伸长率变化的影响(图中数字为拉伸比, 图 4 同)

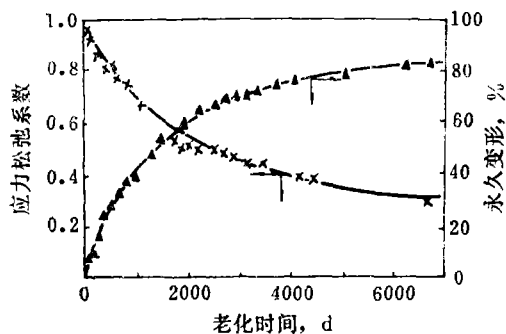


图 1 试样 1 的应力松弛和永久变形随老化时间的变化曲线

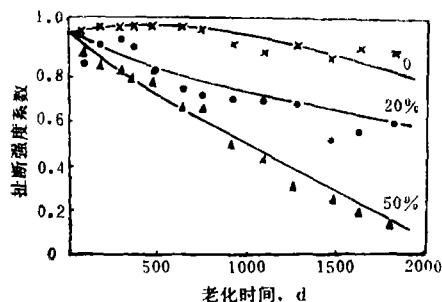


图 4 不同拉伸比对试样 1 拉伸强度变化的影响

### 三、不同油介质对老化的影响

对试样 4、5，考察了空气、8° 润滑油和 10° 液压油等不同介质对老化的影响（见表 3）。结果表明，不同介质对试样 4 基本上无影响；对试样 5，不论是应力松弛还是永久变形，在 8° 油和 10° 油中的变化均比在空气中稍快一些。

表 3 在不同介质中经 18 a 自然老化试样的性能变化值

试样编号	积累永久变形, %			应力松弛系数		
	空气	8° 油	10° 油	空气	8° 油	10° 油
4	67	63	65	0.59	0.56	0.61
5	72	82	82	0.57	0.50	0.51

对试样 6 进行的空气、TC-1 柴油和 70° 汽油等介质中的老化试验表明，柴油和汽油对老化变质有强烈影响，其中尤以 70° 汽油的影响为甚，仅经一年多的老化，试样已被破坏，弹性完全丧失，成为一碰即碎的粉末状物质。

### 四、硫化胶耐老化性的比较

从六种性能变化的总情况来看，15 种试样的耐老化性相差悬殊，较好的有试样 3、10、13 和 14，而试样 12、15 虽未做硬度、强度等试验，但从应力松弛和永久变形的变化来看，也应属耐老化性较好之列。在这六种硫化胶中，有两种丁腈橡胶，两种硅橡胶，一种氟橡胶和一种丁苯橡胶/天然橡胶并用胶；其中性能变化很慢的试样 14，是一种丁腈硫化胶，经 12 a 自然老化后，试片硬度和强度等四项性能基本不变，积累永久变形仅上升到 18%，而应力松弛系数只下降到 0.8 左右，比硅、氟橡胶的变化还要慢。

在 15 种硫化胶中，性能变化较快的是试样 1、6、8、9 和 11，其中有一种天然橡胶，一种氯丁橡胶，两种丁腈橡胶和一种硅橡胶。

从制品性能要求来说，这 15 种硫化胶中的绝大多数是用以制造密封零件的。如果用于静密封，以苏联有关确定贮存寿命标准（ГОСТ 9.035-74）中所规定的特性指标临界值（应力松弛系数为 0.2；积累永久变形为 80%；伸长率系数为 0.5）来衡量，除试样 6 和 9 外，其余试样经 12 a 自然老化后，性能均未降到临界值。对试样 1—9，自然老化已达 18 a，但除试样 1、6 和 9 外，其余试样的性能也未降到临界值。对自然老化尚未达到 18 a 的试样 10—15，根据它们前期性能的变化，即使经 18 a 自然老化后，性能变化也不会超过临界值。

## 结 论

1. 在室内长期自然老化下，考察了 15 种不同胶种硫化胶性能变化的规律。对应力松弛，积累永久变形、硬度、扯断伸长率和 100% 定伸强度等性能随老化时间的变化，可用下列经验式描述：

$$y = B_0 e^{\pm k t^n}$$

但对拉伸强度的变化，尚无明显的规律可循。

2. 试样所受形变的类型及程度，对其自然老化的影响是不同的。

3. 经 18 a 自然老化后的应力松弛系数、积累永久变形和伸长率系数变化，没有或不会降到苏联 ГОСТ 9.035-74 中规定的性能指标临界值。

## 参 考 文 献

- 李咏今，合成橡胶工业，8(1)，38(1985)。
- 李咏今，合成橡胶工业，8(6)，423(1985)。
- 李咏今、张发源，硫化橡胶在应力状态下的加速老化与自然老化，内部资料，(1978)。
- 李咏今、张发源、王志义、陈春霞，特种橡胶制品，(4)，45(1980)。
- 李咏今，硫化橡胶热老化性能变化动力学经验公式的比较，内部资料，(1985)。

## LONG PERIOD INDOOR NATURAL AGING OF RUBBER VULCANIZATES

Li Yongjin and Zhang Fayuan

(Northwest Institute of Rubber Products, The Ministry of  
Chemical Industry, Xiayang)

## ABSTRACT

The changes of six major properties, i.e., stress relaxation, elongation at break, modulus at 100% elongation, Shore hardness, accumulated permanent set and tensile strength of fluorine, silicone, natural, neoprene, nitrile, butadiene-styrene rubber vulcanizates were investigated by indoor natural aging for 18 years. The type and extent of deformation as well as the effect of various oils on the changes of the properties of some vulcanizates were studied. The results show that the former five properties mentioned above change regularly in accordance with the following equation:

$$y = Be^{\pm Kt^2},$$

but the irregularity is found in the changes of tensile strength. The results also indicate that the properties of the majority of the vulcanizates of rubbers mentioned above after 18 years of indoor natural aging have not exceeded the critical values stipulated in ГOCT 9.035-74.

## 本刊开始引起国际科技文献界重视

OUR JOURNAL RANKS 607TH IN FREQUENCY OF CA CITATION  
OUT OF 1000 JOURNALS IN VOLUME 101-102 (JULY 1984-JUNE 1985).

【本刊讯】《合成橡胶工业》杂志 (Hecheng Xiangjiao Gongye, Coden: HXGOEA) 自 1984 年在国内外公开发行业以来, 已开始引起国际科技文献界的重视。经美国“化学文摘社”(CAS) 评定, 认为本刊符合美国《化学文摘》(CA) 的收摘和检索要求。本刊自 1981 年第 7 卷第 1 期起即为 CA 所收摘。

通过历年 CA-SDI 跟踪检索统计, 本刊的 CA 总收摘率在 98.7% 以上, 而输入 CA 文献检索系统与出版日期的时间差, 一般为三个月左右。

根据 1984 年 CAS 提供的资料, CA 收摘的化学化工专业期刊, 共有世界上 150 个国家、56 种文字的 14,000 种。CAS 每年将通过美国“化学文摘社资料来源索引”(CASSI) 季度增刊, 公布当年 CA 收摘频次最高的 1000 种期刊, 并分别按刊名字母和收摘频次为序排列。按照 1985 年度版 CASSI 第 4 期增刊报道, 在该编纂年度 (1984 年 7 月至 1985 年 6 月, 即 CA 101-102 卷) 内, 本刊已进入列出的 1000 种期刊之内, 居第 607 位; 我国进入其中的期刊共有 30 种, 本刊居第 11 位。

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. 用于通用胶乳和橡胶的水分散体聚合硫化剂](#)
- [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. 硫化胶的长期室内自然老化](#)
- [6. 热分析在橡胶工业中的应用](#)
- [7. 16种实用配方硫化胶长期室内自然老化压缩永久变形变化及预测](#)
- [8. 国产三元乙丙橡胶的老化研究](#)
- [9. 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](#)
- [10. 白炭黑表面改性对NR/BR硫化胶性能的影响](#)