

关于硫化橡胶化学应力松弛动力学 表达式的再讨论

李咏今

(化工部西北橡胶工业制品研究所 咸阳 712023)

摘要 就化学应力松弛动力学表达式的经验式: $\sigma/\sigma_0 = B \exp(-kt^\alpha)$ 和理论式: $\sigma/\sigma_0 = B \exp[-A(1+k_1t)^\alpha]$ 进行了讨论。对经验式的应用作了进一步的说明, 对理论式的正确性及其推导提出了一些商榷意见。

关键词 硫化橡胶, 化学应力松弛, 经验公式, 理论公式

当以相对应力(σ/σ_0)的对数对时间(t)作图时, 其曲线形状不外乎图 1 所示的 3 种情况。它们各与一定的松弛机理相联系。对于曲线 a, 相当于沿主链或交联点无规断裂的情况, 其曲线变化可用 Maxwellian 衰减表示^[1]:

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-kt) \quad (1)$$

对于曲线 b, 相当于沿主链和(或)交联键断裂之外还有链交换反应的情况, 其曲线变化可用下式描述^[2,3]:

$$\sigma/\sigma_0 = \sum A_i \exp(-k_i t) \quad (2)$$

对于曲线 c, 相当于按自动催化反应机理发生链断裂的情况, 曲线变化有几种动力学表达式^[4,5], 其中一种为:

$$\sigma/(\sigma_0 - \sigma) = a/t - b \quad (3)$$

不考虑松弛机理, 纯粹从数据处理经验出发, 我们提出一个动力学表达的经验式^[6]:

$$\sigma/\sigma_0 = B \exp(-kt^\alpha) \quad (4)$$

在以上 4 式中 σ_0 为初始应力, σ 为任意时间 t 的应力, B 和 α 为与温度无关的常数, k 和 k_1 为与温度有关的速度常数, A_i 为系数, a 和 b 均为常数。

式(4)能描述图 1 中的 3 种曲线变化。当 $\alpha=1$, $B=1$ 时相当于曲线 a; 当 $0 < \alpha < 1$ 时相当于曲线 b; $\alpha > 1$ 时相当于曲线 c。式(4)在实际应用中经受住了实践的考验, 但也曾不

断受到质疑^[7,8], 我们也曾作过回答和讨论^[9,10]。现在又有新的看法, 并从老化机理和化学流变学观点出发, 推导出一个表示化学应力松弛的数学模型^[11]:

$$\sigma/\sigma_0 = B \exp[-A(1+k_1t)^\alpha] \quad (5)$$

式中 B 为相对化学应力松弛速率常数, A 为相对物理应力松弛速率常数, α 为化学流变学参数。

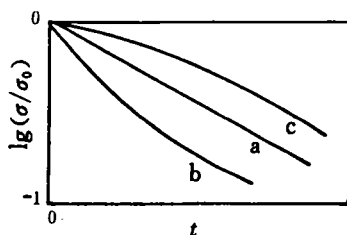


图 1 3 种典型的应力松弛曲线

本文拟针对文献 11 对式(4)所提出的新看法, 对式(4)再作进一步的说明, 同时对式(5)及其推导的正确性提出一些商榷性意见。

1 关于式(4)的说明

1.1 式(4)能精确地描述应力松弛变化

大量实践表明, 式(4)能够很精确地描述化学应力松弛, 并不像文献 11 所说的那样, 式(4)只有在 t 较长时, 才能较好地反映橡胶老化时的化学松弛过程。我们可以看下面一

个计算实例,这里引用一下文献 11 的实验数据,如附表所示。

附表 丁腈橡胶(NBR-26)硫化胶在 85℃ 下的应力松弛数据

t , 天	σ/σ_0	t , 天	σ/σ_0
0.25	0.838	4	0.307
0.5	0.750	5	0.255
0.75	0.675	6	0.219
1	0.622	6.75	0.200
1.25	0.575	7.5	0.180
1.75	0.505	8.5	0.161
2.5	0.415	9.5	0.133
3.25	0.350	10.5	0.119

式(4)两边取对数,当 α 为一定值时变成直线方程: $y=a+bx$, 式中 $y=\ln(\sigma/\sigma_0)$, $a=\ln B$, $b=k$, $x=t^\alpha$ 。可按直线回归方法求得 B 和 k , α 的选择采用逼近法^[12]。为了与文献 11 比较, α 估计到小数点后四位。所得到的参数估计值如下: $\alpha=0.5823$, $B=1.081$, $k=0.5594/\text{天}$ 。以 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 对 $t^{0.5823}$ 作图得到图 2。从图 2 可以明显看出,不论是开始阶段,还是松弛的后期,拟合均非常紧密,其直线相关系数 $r=-0.9997$, 所有实验点基本上处在一条直线上,其剩余平方和比按式(5)处理时还要小。

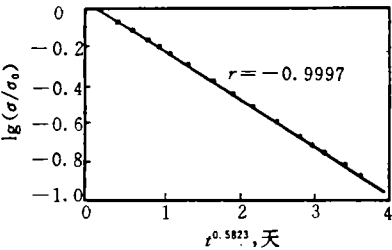


图 2 NBR-26 硫化胶在 85℃ 老化时的 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 与 t^α 之间的关系

1.2 关于式(4)中的 B

1.2.1 满足边界条件的公式有时与实验不符

我们最初是采用下式来描述应力松弛:

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-kt^\alpha) \tag{6}$$

此式当 $t=0$ 时 $\sigma/\sigma_0=1$, 可满足初始边界条件, 且计算简单。令 $\ln[\ln(\sigma/\sigma_0)]=\ln k + \alpha \ln t$, 则可按直线回归方法直接求出 k 和 α , 不用逼近法。随着实验数据的增多, 发现有时以 $\ln[\ln(\sigma/\sigma_0)]$ 对 $\ln t$ 作图并不是一条曲线, 即不能按式(6)处理。而按式(4)处理则可变成直线。图 3 为同一组数据按式(4)和式(6)两种处理方法所得到的结果。由此可见式(4)比式(6)更具有一般性, 当 $B=1$ 时, 即为式(6)。

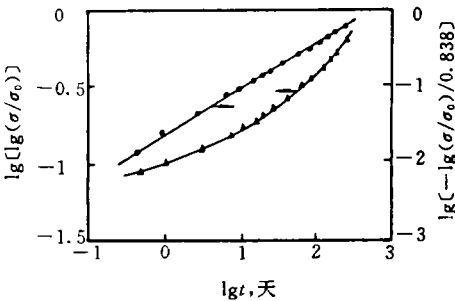


图 3 丁腈橡胶硫化胶在 90℃ 下的应力松弛按式(4)和(6)两种方法处理的结果

1.2.2 B 的实际测定值

估计式(4)中参数, 通常是采用对 α 尝试法。当以 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 对 t^α 作图时, 有如图 4 所示的 3 种情况: (a) 直线通过纵坐标原点, 当 $\lg B=0$ 时, 则 $B=1$; (b) 直线通过纵坐标原点的上方, $\lg B>0$ 时, 则 $B>1$; (c) 直线通过纵坐标原点的下方, $\lg B<0$ 时, 则 $B<1$ 。大量的实测结果表明^[13~16], B 通常是一个距 1 不远的数, 根据实验的具体情况, 它可能等于 1、大于 1 或小于 1, 而小于 1 的情况最为多见。

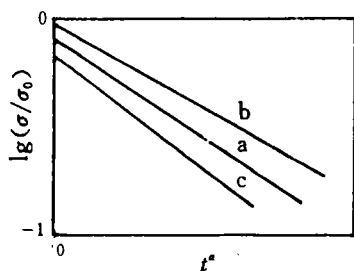


图4 以 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 对 t^α 作图的3种情况

1.2.3 B 值不等于1的原因

从图4上可以明显地看到,由于每一个实验点的应力值 σ 都被同一个 σ_0 除,因此 σ_0 值的偏差决定了直线在纵坐标上是否通过原点,所以 B 的大小与 σ_0 的测定有很大关系。式(4)是描述化学应力松弛的, σ_0 必须为物理松弛达到平衡时的应力。为了消除物理松弛,通常是用试样压缩后在常温下停放3天测定的应力作为初始应力。物理松弛的快慢与生胶结构、炭黑种类及其填充量有关。对于某些硫化胶,变形3天后物理松弛不一定能消除掉, σ_0 的测定值就偏高。而物理松弛在老化温度下能很快消失,老化后的应力 σ 就不包含物理松弛,因此在 $\lg(\sigma/\sigma_0)$ 对 t^α 图上必然有一个负的截距,即 $B < 1$ 。此外即使物理松弛完全消除,对 σ_0 的测定还有实验误差。 σ_0 偏低则有正的截距,即 $B > 1$; 没有误差则 $B = 1$ 。

因此当 $t = 0, \sigma/\sigma_0 = B \neq 1$ 时并非式(4)与实验不符,恰恰相反,式(4)很好地描述了实验变化。 $B \neq 1$ 说明试验条件控制得不好,是实验本身的问题,而不是公式的问题。要想得到 $B = 1$,应当从控制试验条件上去寻找原因,而没有必要去修正公式。

1.3 关于式(4)中的 α

1.3.1 扩散对化学应力松弛的影响

硫化橡胶的氧化速度通常取决于两个过程,第一个是氧分子进入橡胶的扩散速度;第二个是氧分子与网络链反应的速度。因而在橡胶热氧老化过程中就有一个扩散控制问

题,扩散控制的程度取决于试样的尺寸和老化温度,因此扩散的影响在高温下就显得突出了^[17]。这种扩散效应可以通过试验观察到,例如当进行1142天然橡胶硫化胶累积永久变形老化试验时,在100℃下随着 t 增加会逐渐看到在试样与空气接触的表面有一硬壳,中心部分弹性很好,发生了非均匀老化,在100℃下的性能变化反而比90℃下性能变化慢得多^[18]。而丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶在120℃以上温度老化时也发现了这种表层与内部老化不均匀的问题^[19]。

1.3.2 在老化机理相同的温度范围内 α 与温度无关

老化研究通常是在氧扩散稳定条件下进行的,说 α 是一个与温度无关的常数是指在老化机理相同的温度范围内。不同硫化胶这个范围大小是不同的,对耐热老化性一般的硫化橡胶来说,在压缩应力松弛条件下,从室温到 (100 ± 20) ℃ 松弛机理是相同的。文献11根据NBR-26硫化胶在115℃和200℃下的 α 值相差很大,就认为“时间-温度等效原则在橡胶老化中是不正确的”(参见该文的英文文本),这种看法是不对的,因为丁腈橡胶硫化胶是一种耐热老化性一般的橡胶,它的使用温度通常不超过130℃,在高达200℃的温度下老化显然与115℃的老化不属于同一个反应机理了。式(4)也好,时间-温度等效原则也好,或者 $P-T-t$ 三元数学模型也好,它们只能在老化机理相同的温度范围内使用。

2 对式(5)及其推导的质疑

2.1 式(5)的应用范围有限

式(5)中参数求解方法是借助式(4)的参数估计方法求出 B, k 和 α , 然后根据 $B = e^A$ 求出 A , 再根据 $Ak e^\alpha = k$ 求出 k_e 。这样对式(4)和(5)来说, B 和 α 是相同的。从式(4)可以看出 α 一定是一个大于0的数,而 B 则有3种可能:① $B = 1$; ② $B > 1$; ③ $B < 1$ 。于是在①和③情况下,式(5)出现了如下问题:

当 $B=1$ 时, $A=0$, 无法根据 $Ak_c^\alpha=k$ 求出 k_c , 即使通过其它途径把 k_c 求出, 式(5)也是错误的。此时式(5)变成:

$$\sigma/\sigma_0 = 1 \cdot \exp[-0(1+k_c t)^\alpha] \\ = 1$$

即 σ/σ_0 永不变化。

当 $B<1$ 时, $A<0$, 则 $Ak_c^\alpha=k$, $A=E/\eta_0 k_c^\alpha$ 均不成立, 而且式(5)变成:

$$\sigma/\sigma_0 = B \exp[|A|(1+k_c t)^\alpha]$$

即 σ/σ_0 随着 t 的增加而增加, 显然也是错误的。

因此式(5)只能适用于 $B>1$ 的情况, 应用范围有限。而式(4)则可描述 $B=1, B>1, B<1$ 的情况, 它比式(5)更具有一般性。

2.2 松弛理论与实际不符

硫化橡胶化学应力松弛理论模型的推导都是建立在一定的松弛机理上, 文献 11 认为化学应力松弛与粘度(η)的变化有关, 应力与粘度关系服从下式:

$$d\sigma/\sigma = -E dt/\eta \quad (7)$$

式中 E 为杨氏模量, 假定它在老化过程中是一个常量。而 η 随 t 的变化与三种同时存在的交联、断裂和氧化反应有关, η 的变化是这三种反应的统计加和, 即:

$$\eta = A_1 \eta_0 (1 + k_1 t)^m + A_b \eta_0 (1 + k_b t)^{-m} + A_o \eta_0 (1 + k_o t) \\ = \eta_0 (1 + k_c t)^\beta \quad (8)$$

式中 η_0 为初始粘度; A_1 为交联反应几率; k_1 为交联反应速度常数; A_b 为断裂反应几率; k_b 为断裂反应速度常数; A_o 为氧化反应几率; k_o 为氧化反应速度常数; k_c 为化学反应速度常数; m, β 为常数, 其取值范围为 $-m < \beta < m+1$ 。从式(8)可以看出 η 随 t 的变化趋势因 β 的取值不同而有多种可能, 因此导致理论与实际产生矛盾。

当 $\beta=0$ 时, $\alpha=1$, 此时式(5)变成:

$$\sigma/\sigma_0 = B \exp[-A(1+k_c t)^1] \\ = \exp(-Ak_c t)$$

$$= \exp(-kt)$$

从形式上看此式与 Tobolsky 数学模型即式(1)完全一致, 因此文献 11 认为式(1)是式(5)的特例。但此式与该文的松弛机理是相矛盾的, 因为在式(8)中当 $\beta=0$ 时, $\eta=\eta_0$, 即粘度不随 t 的变化而变化, 说明在老化过程中不发生化学反应或者三种反应抵消, 那么应力就不应当随 t 而改变, 但此式中应力是随 t 衰减的, 这与其松弛机理相矛盾。

当 $\beta=1, \alpha=0$, 此时式(5)变成:

$$\sigma/\sigma_0 = B \exp[-A(1+k_c t)^0] \\ = \exp[A - A(1+k_c t)^0] \\ = 1$$

即 σ/σ_0 与时间 t 无关, 永不变化。但在式(8)中, 当 $\beta=1$ 时, η 是随着 t 的增加而增加的, 应力应当是随时间变化而变化的, 显然式(5)与式(8)发生矛盾, 而且与实际情况也不符, 因为硫化橡胶的化学应力松弛都是随 t 的增大而衰减的。

2.3 关于理论处理的若干质疑

2.3.1 氧化反应不应与断裂、交联反应并列

在温度不是很高的情况下发生的热氧老化, 主要是氧化反应, 热能可加速这种反应。氧化反应导致断裂和交联反应的发生, 因此氧化反应不应与断裂、交联反应并列。

2.3.2 连续化学应力松弛与交联反应无关

通常所说的化学应力松弛指的是连续化学应力松弛, 还有一种化学应力松弛为间歇应力松弛, 二者区别在于前者在老化过程中一直处于固定形变, 而后者在老化过程中不发生形变。对于不同硫化胶同时测定两种应力松弛的结果表明^[1], 间歇应力松弛随硫化胶不同变化情况不一样, 有的 σ/σ_0 随 t 增大一直增大, 有的一直衰减, 有的是先衰减然后又增大。而所有硫化胶的连续化学应力松弛都是随时间的增加而衰减。这样的事实可以解释为: 在间歇应力松弛情况下, 应力是断裂和交联两种反应相互消长结果的反映。当断裂占优势时, 应力 σ/σ_0 随 t 增加而下降; 当交

联占优势时, σ/σ_0 随 t 增加而增大; 当断裂开始占优势, 然后交联占优势时, 则 σ/σ_0 先下降然后又上升。在连续应力松弛情况下, 新生成的网链处于平衡状态, 不贡献应力^[20]。应力松弛只与断裂过程有关, 而与交联过程无关, 因此对所有硫化胶来说 σ/σ_0 都是随 t 的增加而衰减的。文献 11 推导的连续化学应力松弛, 考虑了交联反应的存在是不合适的。

2.3.3 在老化过程中橡胶弹性模量 E 是变化的

根据橡胶弹性状态方程, 老化开始前的应力 σ_0 为:

$$\sigma_0 = N_0 RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (9)$$

在老化过程中任一时间 t 的应力为:

$$\sigma_t = N_t RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (10)$$

在以上二式中 N_0 , N_t 分别为初始时间和任一时间 t 时单位体积中的网络链数; R 为气体常数; T 为温度; λ 为拉伸比。

式(10)除以式(9), 得到:

$$\sigma_t/\sigma_0 = N_t/N_0$$

在拉伸状态下 $E = 3NRT$, 则:

$$\sigma_t/\sigma_0 = N_t/N_0 = E_t/E_0$$

式中 E_0 和 E_t 分别为初始时间和任一时间 t 时的弹性模量。在老化过程中 σ_t/σ_0 发生很大变化, 当然 E_t/E_0 也必须发生很大变化, 因此文献 11 假定 E 在老化过程中是一个常数是不合适的。

2.3.4 关于 Maxwell 数学模型

高聚物物理松弛过程是高分子重排过程, 研究这种过程有很多力学模型, 其中比较简单的就是 Maxwell 模型, 它是由弹簧和粘壶串联组成的。此模型的主要价值体现在粘性和弹性的组合产生松弛现象, 但是 Maxwell 本人并不了解高分子结构, 因此 Maxwell 模型只能应用于小分子液体, 不能对高聚物作定量描述^[21]。

硫化橡胶产生化学应力松弛的原因, 是因氧或热的作用发生链键断裂或链交换而导致的, 这种化学流变学现象不能简单地用 Maxwell 模型来描述。因此文献 11 以式(7)作为推导化学应力松弛数学模型的基础是很值得商榷的。

参考文献

- 1 Tobolsky, A. V., Properties and Structure of Polymers, 234, John Wiley and Sons, 1960.
- 2 Tobolsky, A. V., J. Polym. Sci., B, 2[10], 823(1964).
- 3 Beevers, R. B., J. Colloid Sci., 19, 40(1964).
- 4 Dunn, J. R., Rubber Chem. Technol., 34[3], 910(1961).
- 5 村上谦吉, 日本ゴム协会志, 49[4], 341(1976).
- 6 李咏今, 特种橡胶制品, [4], 45(1980).
- 7 舒静如, 橡胶老化技术报告会资料, 化工部橡胶司, 1983.
- 8 宋名实等, 橡胶工业, 36[1], 37(1989).
- 9 李咏今, 橡胶工业, 34[1], 45(1987).
- 10 李咏今, 橡胶工业, 38[3], 174(1991).
- 11 熊传溪, 合成橡胶工业, 15[3], 180(1992).
- 12 李咏今, 橡胶工业, 38[11], 680(1990).
- 13 李咏今等, 硫化橡胶化学应力松弛曲线的一种表示方法, 全国高分子物理学术交流会, 安徽合肥(1978).
- 14 李咏今等, 硫化橡胶在应力状态下的加速老化与自然老化, 全国高分子物理学术交流会, 安徽合肥(1978).
- 15 李咏今, 合成橡胶工业, 8[1], 38(1985).
- 16 李咏今, 硫化橡胶的压缩应力松弛, 国际橡胶会议, 北京(1992).
- 17 Murakami, R. et al., Chemorheology of Polymers, 25, Elsevier, 1979.
- 18 李咏今, 合成橡胶工业, 14[3], 197(1991).
- 19 龚克成, 橡胶老化技术报告会资料, 化工部橡胶司, 1983.
- 20 Andrews, R. D. et al., J. Appl. Phys., 17, 144(1946).
- 21 成都工学院等编, 高分子化学及物理学, 下册, 30, 中国工业出版社, 北京, 1961.

收稿日期 1993-06-28