

橡胶老化文献数据的再处理

李咏今

(化工部西北橡胶工业制品研究所·咸阳 712023)

摘要 利用 Schoch 等人发表的 SBR、NR、CR、IIR 和 NBR 5 种橡胶实用配方硫化橡胶的烘箱加速老化和室内自然老化数据,验证了作者提出的橡胶老化性能变化与温度和时间关系的 P - T - t 三元数学模型,同时考察了烘箱加速老化外推预测与自然老化的相关性。结果表明扯断伸长率、定伸应力、抗张积以及个别试样的拉伸强度能用上述模型很好地描述。不同硫化胶性能变化和实测吻合的情况不一,分析了可能造成偏差的原因。

关键词 硫化橡胶,老化,性能预测,数学模型

Schoch 等进行了温度对硫化橡胶空气老化影响的研究,发表了烘箱加速老化和室内自然老化的数据^[1,2]。国际标准化组织在其发表的 No. 243 和 256 文件中曾作了推荐^[3]。因此,这些数据曾被一些研究者在研究硫化橡胶性能变化外推计算的可能性时加以利用^[4,5]。其中有的采用以性能变化到一定值时所需时间的对数对温度倒数作图的方法,有的则采用性能变化动力学直线化的方法,这些处理方法都不十分理想。本文按照我们的处理方法^[6-9],对 SBR、NR、CR、IIR 和 NBR 硫化橡胶的烘箱加速老化和自然老化数据进行了再处理和分析。

1 处理方法

1.1 P - T - t 三元数学模型

硫化橡胶老化性能(P)变化与温度(T)和时间(t)三者之间的关系,在一定温度范围内可用下面数学模型描述^[6,7]:

$$\log[\Delta \log(P/B)] = B_0 + B_1/T + B_2 \log t \quad (1)$$

式中 Δ 在 P 随 t 增加而增加时为“+”号,否则为“-”号; P 以老化系数表示; B 为模型参数,用逼近方法估计。由经验得知 B 可以等于 1、大于 1 或小于 1。对于扯断伸长率、拉伸强度和定伸应力等老化性能,通常 $B=1$,此

时式(1)可写成下式:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 \quad (2)$$

式中, $Y = \log(\Delta \log P)$, $X_1 = 1/T$, $X_2 = \log t$, 模型参数可用回归方法直接估计^[10]。

1.2 模型的建立和使用

根据高温加速老化数据建立 P - T - t 三元模型,使用二元一次回归方法估计参数 B_0 , B_1 和 B_2 ,并用 F 检验方法检验所得模型的可靠性。根据 F 检验通过的模型外推计算室温下性能变化并与实际变化进行对照。按下式判断预测与实测是否吻合:

$$-2\sigma_{\text{曲}} < D = \frac{\sum (P_0 - \hat{P}_0)}{n} < 2\sigma_{\text{曲}} \quad (3)$$

式中 $\sigma_{\text{曲}}$ ——曲线剩余标准差;

P_0 ——室温下性能变化测定值;

$\hat{P}_0$ ——室温下性能变化预测值;

n ——试验点数;

D ——平均偏差。

2 处理结果

Schoch 等的老化试验分为 A 和 B 两种,我们在这里只引用试验 A 的结果。烘箱加速老化的温度为 121、100 和 70℃,室内自然老化分别在美国和利比里亚进行,前者环境温度为 25℃,后者为 30℃,这里只用前者。试验 A 进行了 SBR、NR、CR、IIR 和 NBR 5 种实

用配方硫化橡胶的老化,每种硫化橡胶有两种硫化状态,即正硫化和过硫化。测定了拉伸强度(S)、扯断伸长率(E)和定伸应力(M)3种性能的变化,其中SBR为200%定伸应力,其它为300%定伸应力。老化数据均以老化系数表示。

为了多考察一种性能变化,根据试验A的数据,我们计算得到了抗张积(SE)的变化。

2.1 SBR 硫化橡胶

2.1.1 老化数据

SBR 硫化橡胶的老化数据列于表1。

表1 SBR 硫化橡胶的老化数据

$T, ^\circ\text{C}$	t, d	硫化条件	M/M_0	S/S_0	E/E_0	SE/S_0E_0
70	4	I	1.375	1.042	0.882	0.919
		II	1.293	1.035	0.880	0.911
	7	I	1.512	1.098	0.872	0.957
		II	1.376	0.991	0.836	0.828
	14	I	1.716	1.053	0.809	0.852
		II	1.534	0.995	0.780	0.776
	28	I	1.931	0.981	0.700	0.687
		II	1.801	0.909	0.690	0.627
	100	I	1.612	1.009	0.791	0.798
		II	1.434	0.955	0.780	0.745
	2	I	1.852	0.991	0.736	0.730
		II	1.605	0.935	0.730	0.682
	4	I	2.247	0.916	0.618	0.566
		II	2.005	0.827	0.590	0.488
	7	I	2.944	0.813	0.464	0.377
		II	2.529	0.738	0.444	0.328
	121	I	1.653	1.030	0.755	0.778
		II	1.435	0.929	0.706	0.656
	0.75	I	2.568	0.807	0.490	0.396
		II	2.158	0.708	0.510	0.361
	1	I	2.950	0.747	0.427	0.319
		II	—	0.689	0.472	0.325
	2	I	—	0.595	0.264	0.157
		II	—	0.508	0.260	0.132
	25	I	1.337	1.045	0.966	1.009
		II	1.330	1.142	1.052	1.201
	730	I	1.476	1.038	0.864	0.897
		II	1.430	0.945	0.750	0.709
	1095	I	2.040	1.020	0.817	0.833
		II	1.785	0.954	0.750	0.716
	1460	I	1.855	1.085	0.733	0.837
		II	1.760	0.950	0.708	0.673
	2920	I	2.340	1.070	0.627	0.671
		II	2.250	0.938	0.600	0.563
	4380	I	2.760	1.015	0.545	0.553
		II	2.440	0.990	0.550	0.545

注:硫化条件 I 为 $135^\circ\text{C} \times 60\text{min}$,硫化条件 II 为 $135^\circ\text{C} \times 90\text{min}$ 。表 2 同。

2.1.2 模型的建立和使用

由表 1 数据可以看出,随着 t 的延长, M/M_0 增大, E/E_0 和 SE/S_0E_0 减小,均呈规律性变化,而 S/S_0 的变化无规律。按照式 (2),对 M/M_0 , E/E_0 和 SE/S_0E_0 3 种性能建

立模型,得到模型参数 B_0, B_1 及 B_2 , 方差比 F 和曲线剩余标准差 $\sigma_{\text{曲}}$,并由 $B_1 = -U/(2.303R)$ 得到活化能 U 的估计值。数据如表 2 所示。

表 2 SBR 硫化橡胶 P-T-t 模型的参数估计值

P	硫化条件	B_0	B_1	B_2	F	$\sigma_{\text{曲}}$	$U, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
M/M_0	I	4.533	1936.748	0.405	105	0.170	37.1	0.325
	II	4.639	2023.044	0.464	113	0.104	38.8	0.166
E/E_0	I	7.800	3268.843	0.616	111	0.045	62.6	-0.098
	II	7.191	3027.409	0.577	143	0.038	58.0	-0.107
SE/S_0E_0	I	11.728	4765.107	0.869	61	0.052	91.3	-0.123
	II	9.453	2853.119	0.718	177	0.043	54.7	-0.122

通过 F 检验发现,计算得到的 F 值均大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 时的表值,因此,所建立的模型是可靠的。根据得到的模型,在 $\log(\Delta \log P)$ 对 $\log t$ 图上画出性能变化的温度等值线,如图 1—6 所示。由图可见,加速老化部分试验点分布在线上或其两侧,这表明拟合相当紧密。对 25℃ 而言,线代表预测线,而试验点都是在线的左侧,这表明实际变化比预测的快。从表 2 的平均偏差来看,按式 (3) 检验时,只有 M/M_0 满足,说明对于 200% 定伸应力而言,预测与实际变化是吻合的,其它两种性能的预测与实际变化相差较大。在建立模型和作图时,对 E/E_0 和 SE/S_0E_0 两性能

的等于或大于 1 的数据均舍去(以下同此)。

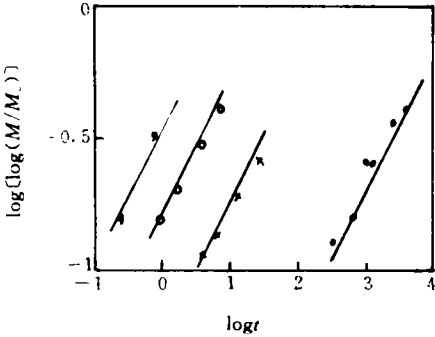


图 2 SBR 硫化橡胶 II (指硫化条件 II,下同) 的 M/M_0 温度等值线

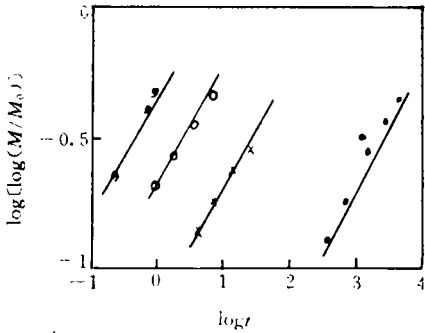


图 1 SBR 硫化橡胶 I (指硫化条件 I,下同) 的 M/M_0 温度等值线

●—121℃;○—100℃;×—70℃;●—25℃。

图 2—28 同

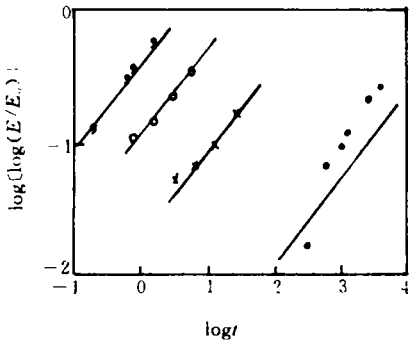
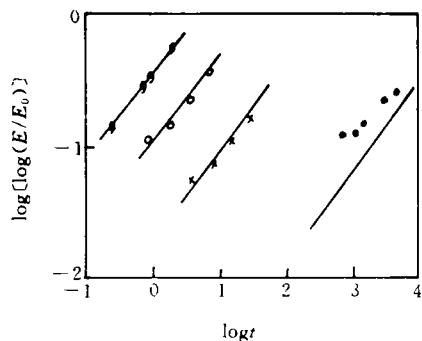
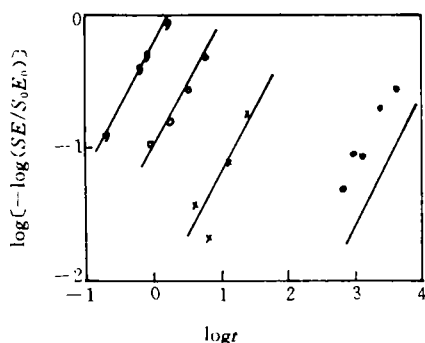
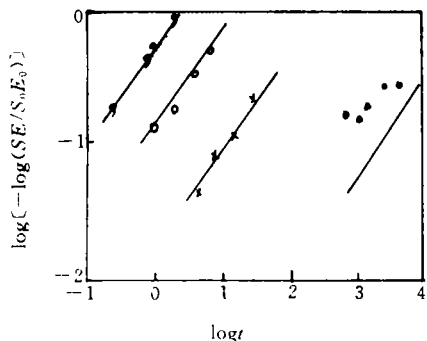


图 3 SBR 硫化橡胶 I 的 E/E_0 温度等值线

图 4 SBR 硫化橡胶 II 的 E/E_0 温度等值线图 5 SBR 硫化橡胶 I 的 SE/S_0E_0 温度等值线图 6 SBR 硫化橡胶 II 的 SE/S_0E_0 温度等值线

2.2 NR 硫化橡胶

2.2.1 老化数据

NR 硫化橡胶的老化数据列于表 3。

2.2.2 模型的建立和使用

由表 3 可以看出,对于 M/M_0 ,由于它是以 300% 定伸应力计算的,当扯断伸长率低于 300% 时无法测定,故数据不全。 S/S_0 、 $E/$

E_0 和 SE/S_0E_0 3 种性能均随 t 的延长而有规律地下降。根据加速老化数据,建立 P - T - t 三元模型,模型参数估计值如表 4 所示。

通过 F 检验表明,计算得到的 F 值大大超过在 0.01 显著性水平下的表值,得到的数学模型是很可靠的。在 $\log(-\log P)$ 对 $\log t$ 图上作温度等值线,如图 7—12 所示。图中有疑问(?)的点,表示怀疑其误差较大,建立模型计算时未用。从这些图中的加速老化部分可见模型数据拟合是相当紧密的,由 25℃ 下预测线和试验点分布可见预测和实测是非常吻合的。由表 4 可见,各项性能的预测平均偏差 (D) 均满足式 (3),其中多数 $|D| < \sigma_{\text{曲}}$ 。

2.3 CR 硫化橡胶

2.3.1 老化数据

CR 硫化橡胶的老化数据列于表 5。

2.3.2 模型的建立和使用

由表 5 可以看出, M/M_0 随 t 的延长而增大, E/E_0 和 SE/S_0E_0 则随 t 的延长而减小, S/S_0 高温老化时无明显变化规律。按照式 (2),对 M/M_0 、 E/E_0 和 SE/S_0E_0 建立 P - T - t 三元模型,模型参数估计值列于表 6。

通过 F 检验表明,计算得到的 F 值大大超过在 0.01 显著性水平下的表值,得到的回归方程是很可靠的。在 $\log(\Delta \log P)$ 对 $\log t$ 图上作温度等值线,如图 13—18 所示。从这些图可以看到,加速老化部分拟合紧密,而 25℃ 下的预测线与试验点除了硫化条件 I 下的 M/M_0 外,其余均偏差较大,它们的偏差平均值在 $\pm 2\sigma_{\text{曲}}$ 外。如果把 25℃ 下的试验点连成直线,则直线与预测线是平行的。

2.4 IIR 硫化橡胶

2.4.1 老化数据

IIR 硫化橡胶的老化数据列于表 7。

2.4.2 模型的建立和使用

对于 IIR 硫化橡胶的老化数据,一般认为不同试验温度下的试验结果不同,故舍去不用。在本研究中, M/M_0 因数据不全不作处理,而其它 3 种性能则以 $\log(-\log P)$ 对 $\log t$

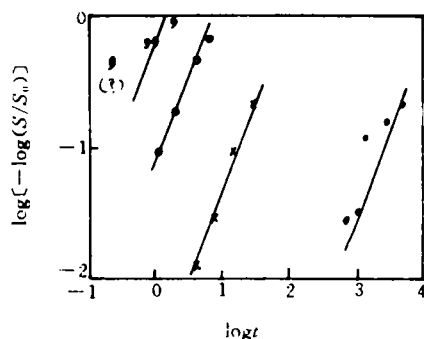
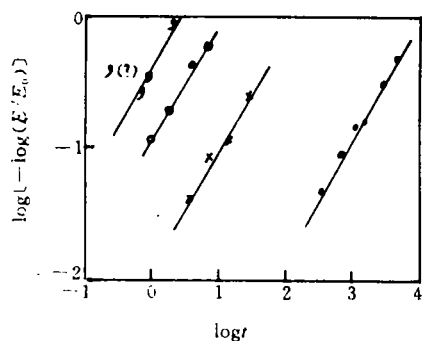
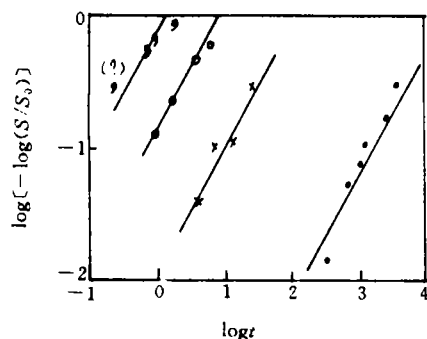
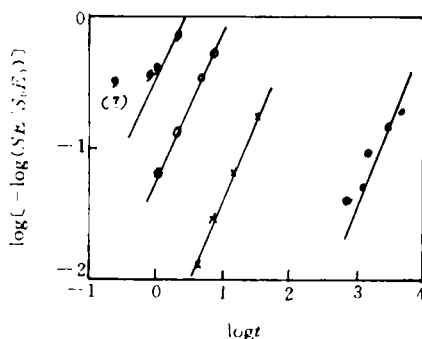
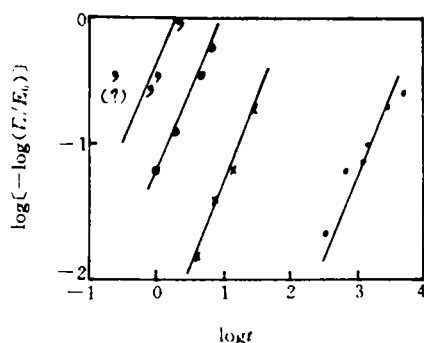
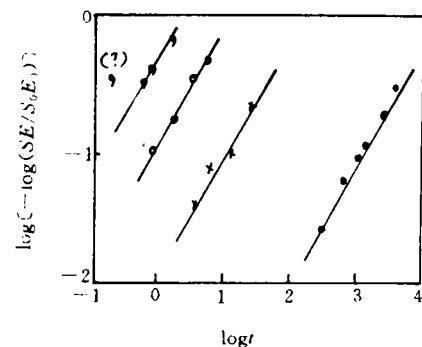
表 3 NR 硫化橡胶的老化数据

$T, ^\circ\text{C}$	t, d	硫化条件	M/M_0	S/S_0	E/E_0	SE/S_0E_0
70	4	I	1.141	0.973	0.959	0.933
		II	1.083	0.912	0.893	0.814
	7	I	1.232	0.936	0.911	0.852
		II	1.193	0.805	0.821	0.611
	14	I	1.192	0.818	0.845	0.692
		II	1.233	0.784	0.768	0.602
	28	I	1.194	0.585	0.634	0.371
		II	0.960	0.529	0.545	0.288
100	1	I	1.201	0.819	0.854	0.699
		II	1.204	0.749	0.750	0.562
	2	I	1.105	0.651	0.732	0.476
		II	1.204	0.589	0.643	0.379
	4	I	—	0.342	0.439	0.150
		II	—	0.337	0.375	0.126
	7	I	—	0.226	0.293	0.066
		II	—	0.256	0.268	0.068
121	0.25	I	—	0.351	0.455	0.160
		II	—	0.313	0.411	0.129
	0.75	I	0.587	0.242	0.528	0.128
		II	0.570	0.256	0.554	0.142
	1	I	—	0.236	0.472	0.111
		II	—	0.207	0.446	0.092
	2	I	—	0.140	0.114	0.016
		II	—	0.147	0.125	0.018
25	365	I	1.250	1.010	0.950	0.960
		II	1.238	0.970	0.898	0.871
	730	I	1.350	0.935	0.855	0.799
		II	1.263	0.886	0.812	0.719
	1095	I	1.370	0.930	0.828	0.770
		II	1.325	0.849	0.722	0.613
	1460	I	1.360	0.769	0.783	0.602
		II	1.330	0.800	0.710	0.568
	2920	I	1.550	0.702	0.617	0.433
		II	—	0.686	0.500	0.343
	4380	I	1.455	0.610	0.569	0.347
		II	—	—	0.357	0.187

注:硫化条件 I 为 $135\text{ }^\circ\text{C} \times 45\text{min}$,硫化条件 II 为 $135\text{ }^\circ\text{C} \times 90\text{min}$ 。表 4 同。

表 4 NR 硫化橡胶 P - T - t 模型的参数估计值

P	硫化条件	B_0	B_1	B_2	F	$\sigma_{\text{残}}$	$U, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
S/S_0	I	15.021	6011.263	1.201	111	0.077	115.2	-0.048
	II	10.390	4187.278	0.805	104	0.059	80.2	0.037
E/E_0	I	12.900	5253.314	1.157	514	0.033	100.6	-0.017
	II	9.315	3829.634	0.872	155	0.044	73.4	-0.002
SE/S_0E_0	I	14.256	5624.043	1.164	282	0.042	107.8	-0.075
	II	10.221	4028.907	0.829	255	0.038	77.2	-0.056

图7 NR 硫化橡胶 I 的 S/S_0 温度等值线图10 NR 硫化橡胶 II 的 E/E_0 温度等值线图8 NR 硫化橡胶 II 的 S/S_0 温度等值线图11 NR 硫化橡胶 I 的 SE/S_0E_0 温度等值线图9 NR 硫化橡胶 I 的 E/E_0 温度等值线图12 NR 硫化橡胶 II 的 SE/S_0E_0 温度等值线

作图,如图19—24所示。从这些图上可以看出,自然老化温度下的试验点很分散,比其它橡胶自然老化下的变化规律性差得很多。但这并不说明老化性能变化本身没有规律,而是因为IIR在自然老化条件下比其它橡胶更耐老化,在12年内性能变化幅度很小, S/S_0 下降未超过10%, E/E_0 未超过15%, SE/S_0E_0

未超过20%。另外,各种橡胶的试验结果来自不同的实验室,SBR是7个实验室测定的平均值,CR,NR和NBR分别是两个实验室测定的平均值,只有IIR是一个实验室测定的结果,误差较大。变化幅度小,误差大,因此数据忽高忽低。加速老化部分图形的线

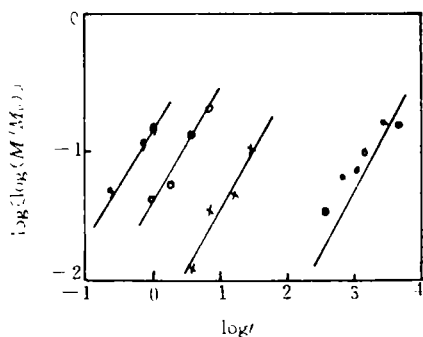
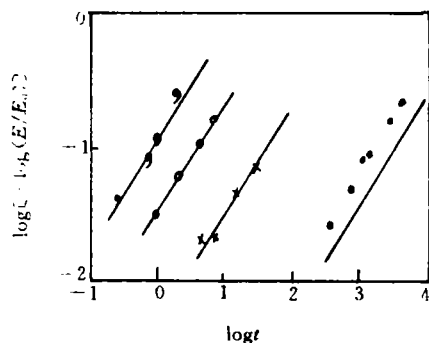
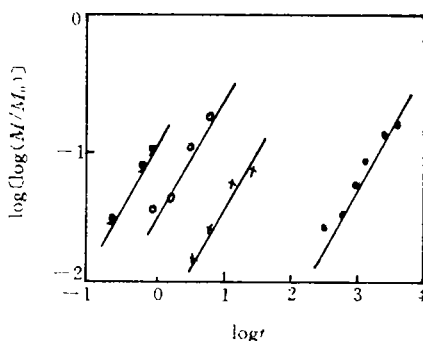
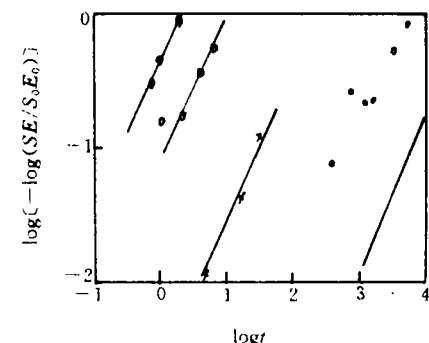
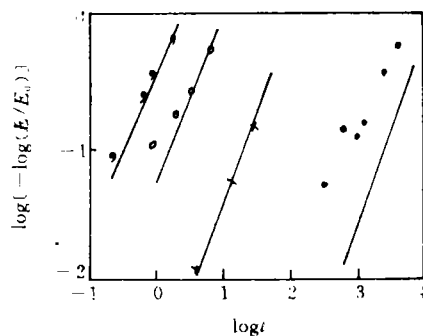
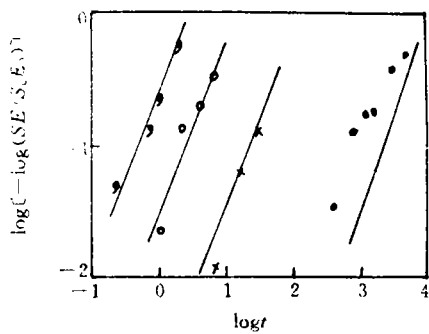
表 5 CR 硫化橡胶的老化数据

$T, ^\circ\text{C}$	t, d	硫化条件	M/M_0	S/S_0	E/E_0	SE/S_0E_0
70	4	I	1.029	1.003	0.990	0.993
		II	1.032	0.830	0.957	0.795
	7	I	1.087	1.034	1.000	1.034
		II	1.060	1.026	0.957	0.982
	14	I	1.115	1.014	0.950	0.963
		II	1.138	1.011	0.904	0.914
	28	I	1.273	1.019	0.880	0.897
		II	1.166	0.966	0.862	0.832
	100	I	1.104	0.967	0.900	0.870
		II	1.088	1.033	0.936	0.967
	2	I	1.132	0.982	0.880	0.865
		II	1.093	0.936	0.872	0.817
	4	I	1.357	0.934	0.780	0.728
		II	1.266	0.941	0.787	0.740
	7	I	1.622	0.926	0.660	0.611
		II	1.485	0.909	0.696	0.633
	121	I	1.122	1.149	0.920	1.057
		II	1.069	1.014	0.915	0.928
	0.75	I	1.300	0.962	0.800	0.770
		II	1.189	0.976	0.830	0.809
	1	I	1.406	0.926	0.730	0.676
		II	1.244	0.916	0.766	0.701
	2	I	—	0.786	0.520	0.409
		II	—	0.778	0.543	0.422
	25	I	1.090	0.982	0.952	0.935
		II	1.058	0.998	0.948	0.946
	730	I	1.160	0.895	0.880	0.788
		II	1.075	0.930	0.905	0.841
	1095	I	1.180	0.923	0.900	0.833
		II	1.120	0.943	0.851	0.802
	1460	I	1.246	0.947	0.870	0.824
		II	1.200	0.966	0.830	0.802
	2920	I	1.450	0.873	0.724	0.632
		II	1.341	0.851	0.712	0.606
	4380	I	1.460	0.798	0.602	0.480
		II	1.404	0.820	0.637	0.522

注:硫化条件 I 为 143.3℃×45min,硫化条件 II 为 143.3℃×90min。表 6 同。

表 6 CR 硫化橡胶 P - T - t 模型的参数估计值

P	硫化条件	B_0	B_1	B_2	F	$\sigma_{\text{曲}}$	$U, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
M/M_0	I	9.054	3898.157	0.877	78	0.030	74.7	0.094
	II	7.717	3444.938	0.845	76	0.027	66.0	-0.008
E/E_0	I	12.536	5263.627	1.016	98	0.023	100.8	-0.138
	II	8.446	3696.836	0.815	131	0.030	70.8	-0.087
SE/S_0E_0	I	14.513	5990.196	1.055	61	0.043	114.8	-0.235
	II	14.081	5870.721	1.296	58	0.045	112.5	-0.154

图 13 CR 硫化橡胶 I 的 M/M_0 温度等值线图 16 CR 硫化橡胶 II 的 E/E_0 温度等值线图 14 CR 硫化橡胶 II 的 M/M_0 温度等值线图 17 CR 硫化橡胶 I 的 SE/S_0E_0 温度等值线图 15 CR 硫化橡胶 I 的 E/E_0 温度等值线图 18 CR 硫化橡胶 II 的 SE/S_0E_0 温度等值线

性关系基本尚可,如果把各温度下试验点连成直线的话,121℃下数据变化较平缓,到后来与100℃线相交,这可能是121℃下老化与70和100℃下老化机理不同所致,而不是由试验误差引起的,因为6张图都是这种趋势。建立模型计算时只用第一个试验点,因为考

虑到这时老化是均匀进行的。3种性能的模型参数及几个统计数据如表8所示。

通过 F 检验表明,计算得到的 F 值仍然大于在0.001显著性水平下的表值,得到的回归方程是可靠的。作各温度的等值线,可以发现70和100℃两个温度线与试验点拟合

表 7 IIR 硫化橡胶的老化数据

$T, ^\circ\text{C}$	t, d	硫化条件	M/M_0	S/S_0	E/E_0	SE/S_0E_0
100	4	I	1.204	1.011	0.907	0.917
		II	1.076	0.953	0.909	0.866
	7	I	1.251	0.943	0.833	0.786
		II	1.132	0.936	0.886	0.829
	14	I	1.419	0.886	0.741	0.657
		II	1.272	0.918	0.773	0.710
	28	I	1.587	0.773	0.574	0.444
		II	—	0.830	0.636	0.528
	100	I	1.413	0.824	0.667	0.550
		II	1.226	0.912	0.772	0.704
	2	I	—	0.659	0.444	0.293
		II	—	0.836	0.636	0.532
	4	I	—	0.705	0.407	0.287
		II	—	0.807	0.591	0.477
	7	I	—	0.653	0.333	0.217
		II	—	0.719	0.477	0.343
	121	I	—	0.739	0.519	0.384
		II	—	0.795	0.636	0.506
	0.75	I	—	0.682	0.426	0.291
		II	—	0.819	0.568	0.465
	1	I	—	0.705	0.407	0.287
		II	—	0.737	0.545	0.401
	2	I	—	0.693	0.407	0.282
		II	—	0.807	0.591	0.477
	25	I	1.020	0.948	0.939	0.890
		II	1.015	0.943	1.000	0.943
	730	I	0.994	0.942	0.980	0.922
		II	1.001	0.935	1.012	0.946
	1095	I	1.010	0.979	0.963	0.943
		II	1.077	0.993	0.974	0.967
	1460	I	1.122	0.957	0.907	0.868
		II	1.132	0.923	0.904	0.834
	2920	I	1.117	0.997	0.972	0.969
		II	1.185	0.917	0.863	0.791
	4380	I	1.119	1.022	0.863	0.882
		II	1.145	0.990	0.920	0.911

注：硫化条件 I 为 $148.9^\circ\text{C} \times 20\text{min}$ ，硫化条件 II 为 $148.9^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 。表 8 同。

很好， 25°C 下预测线基本上通过数据点，不过分散较大。由表 8 可以看出，预测的平均偏差 $|D|$ 除了一种情况稍大于 $\sigma_{\text{曲}}$ 之外，其它均小于 $\sigma_{\text{曲}}$ 。

2.5 NBR 硫化橡胶

2.5.1 老化数据

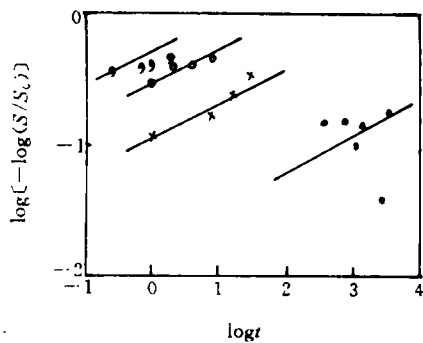
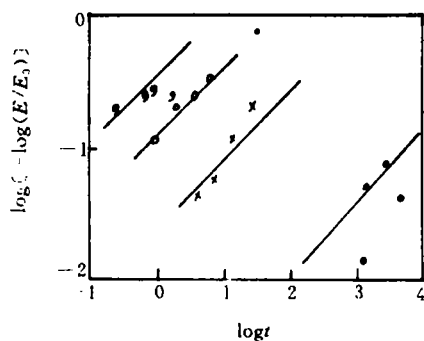
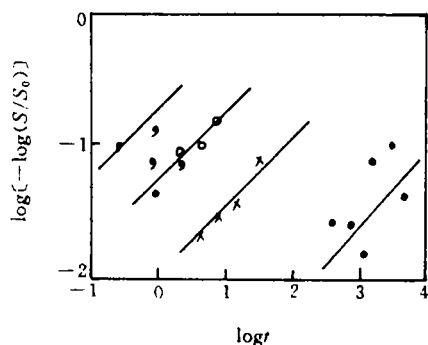
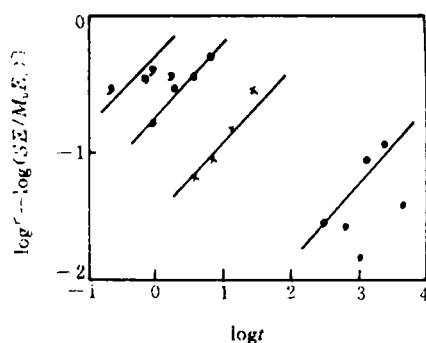
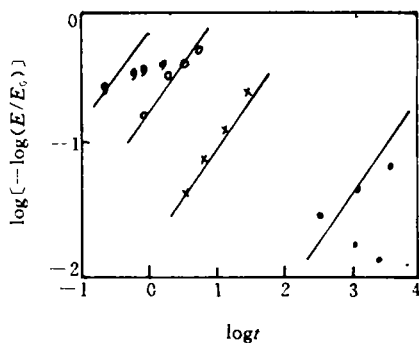
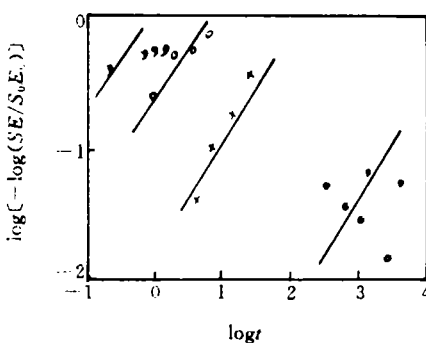
NBR 硫化橡胶的老化数据见表 9。

2.5.2 模型的建立和使用

由表 9 可以看出， M/M_0 的变化是随着 t

的延长而增大，但加速老化数据不全，无法采用。 S/S_0 的变化与 T 和 t 无关，在 1.000 附近波动。只有 E/E_0 和 SE/S_0E_0 两种性能是随着 t 的延长而减小，这里只建立这两种性能的 $P-T-t$ 模型。其模型参数和几个统计量的估计值列于表 10。

通过 F 检验表明，计算得到的 F 值超过在 0.01 显著性水平时的表值，得到的回归方

图 19 IIR 硫化橡胶 I 的 S/S_0 温度等值线图 22 IIR 硫化橡胶 II 的 E/E_0 温度等值线图 20 IIR 硫化橡胶 II 的 S/S_0 温度等值线图 23 IIR 硫化橡胶 I 的 SE/S_0E_0 温度等值线图 21 IIR 硫化橡胶 I 的 E/E_0 温度等值线图 24 IIR 硫化橡胶 II 的 SE/S_0E_0 温度等值线

程是可靠的。作 $\log(-\log P)$ 与 $\log t$ 的关系图,并画温度等值线,如图 25—28 所示。由图可见高温老化试验点在线上或两侧,室温老化在硫化条件 I 下预测与实测很吻合, $|D|$ 在 $2\sigma_{\text{曲}}$ 内,在硫化条件 II 下预测与实测相差较大。

3 讨论

3.1 关于 $P-T-t$ 三元模型

Schoch 等人的加速老化试验距今已近 50 年,当时是为了研究温度对橡胶老化的影响而设立的,其试验设计是合理的,但从根据

表 8 IIR 硫化橡胶 P - T - t 模型的参数估计值

P	硫化条件	B_0	B_1	B_2	F	$\sigma_{\text{曲}}$	$U, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
E/E_0	I	9.533	3834.964	0.641	54	0.063	73.5	-0.050
	II	7.922	3297.041	0.590	37	0.062	63.2	0.067
S/S_0	I	8.427	3544.007	0.548	14	0.067	67.9	-0.053
	II	6.917	3052.269	0.519	27	0.033	58.5	-0.018
SE/S_0E_0	I	11.018	4341.138	0.724	23	0.090	83.2	0.043
	II	7.854	3211.042	0.566	39	0.065	61.5	0.061

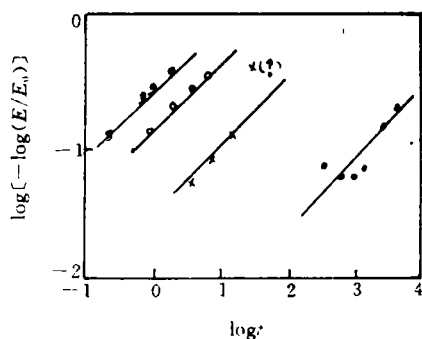
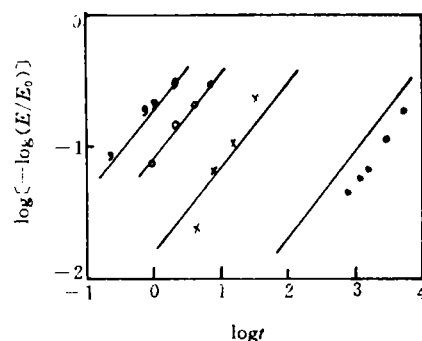
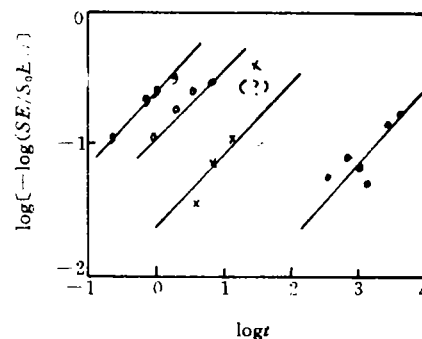
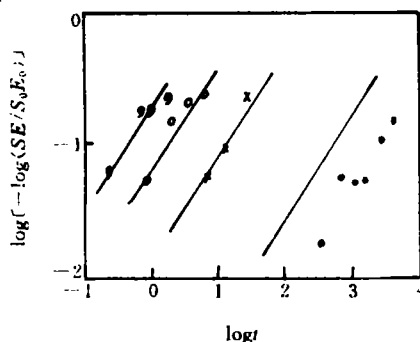
表 9 NBR 硫化橡胶的老化数据

$T, ^\circ\text{C}$	t, d	硫化条件	M/M_0	S/S_0	E/E_0	SE/S_0E_0
70	4	I	1.209	1.045	0.892	0.932
		II	1.179	1.072	0.946	1.014
	7	I	1.222	1.002	0.824	0.826
		II	1.178	1.022	0.860	0.879
	14	I	1.374	1.022	0.755	0.772
		II	1.296	1.024	0.789	0.808
	28	I	—	1.008	0.392	0.395
		II	—	0.972	0.602	0.585
	100	I	1.330	1.016	0.755	0.767
		II	1.195	1.036	0.860	0.891
121	2	I	1.516	1.016	0.647	0.657
		II	1.341	0.996	0.710	0.707
	4	I	—	1.061	0.549	0.582
		II	—	1.020	0.624	0.636
	7	I	—	1.122	0.465	0.522
		II	—	1.090	0.548	0.597
	0.25	I	—	1.016	0.765	0.777
		II	—	1.036	0.839	0.869
	0.75	I	—	1.065	0.569	0.606
		II	—	1.034	0.634	0.656
	1	I	—	1.082	0.520	0.563
		II	—	1.076	0.624	0.672
	2	I	—	1.198	0.451	0.540
		II	—	1.168	0.527	0.616
	25	I	1.047	1.026	0.852	0.874
		II	1.040	0.995	0.967	0.962
	730	I	1.134	0.957	0.874	0.836
		II	1.112	0.980	0.896	0.878
121	1095	I	1.111	0.982	0.882	0.866
		II	1.120	1.016	0.881	0.895
	1460	I	1.280	1.035	0.859	0.889
		II	1.190	1.031	0.860	0.887
	2920	I	1.427	0.999	0.722	0.721
		II	1.290	1.020	0.778	0.794
	4380	I	1.584	1.090	0.636	0.693
		II	1.410	1.080	0.666	0.719

注:硫化条件 I 为 $135^\circ\text{C} \times 45\text{min}$, 硫化条件 II 为 $135^\circ\text{C} \times 90\text{min}$ 。表 10 同。

表 10 NBR 硫化橡胶 P - T - t 模型的参数估计值

P	硫化条件	B_0	B_1	B_2	F	$\sigma_{\text{幽}}$	$U, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D
E/E_0	I	6.271	2692.481	0.571	178	0.028	51.6	0.033
	II	7.555	3248.575	0.792	54	0.053	62.2	-0.138
SE/S_0E_0	I	6.369	2750.826	0.568	35	0.049	52.7	-0.002
	II	6.227	2760.357	0.733	24	0.064	52.9	0.221

图 25 NBR 硫化橡胶 I 的 E/E_0 温度等值线图 26 NBR 硫化橡胶 II 的 E/E_0 温度等值线图 27 NBR 硫化橡胶 I 的 SE/S_0E_0 温度等值线图 28 NBR 硫化橡胶 II 的 SE/S_0E_0 温度等值线

加速老化建立模型角度考虑,每个温度仅有 4 个试验点,似乎是少了些,因为拉伸强度等试验是破坏性试验,误差较大,所以个别情况下(例如 IIR 和 NBR)模型拟合数据情况不十分理想。但从总的情况来看模型拟合数据还是令人满意的,对于扯断伸长率、拉伸强度、定伸应力和抗张积,只要性能随 t 有规律地变化,模型均可以很好地描述。

3.2 关于性能变化预测的可靠性

由上述计算和图 1—28 可见,在性能变化预测的 28 种情况中,有 17 种按模型预测与实际自然老化变化是吻合的,其中包括两种硫化条件的 NR 和 IIR 的拉伸强度、扯断伸长率和抗张积变化,正硫化条件下的 NBR 的扯断伸长率和抗张积的变化,两种硫化条件的 SBR 的定伸应力变化以及过硫化 CR 的定伸应力变化。有 11 种按模型预测与实际自然老化变化相差较大,其中包括两种硫化状态的 SBR 和 CR 的扯断伸长率和抗张积,正硫化 CR 的定伸应力,过硫化 NBR 的扯断伸长率和抗张积变化。应该说大多数情况下预测与实测是吻合的。

根据烘箱加速老化外推计算的性能变化

与室内自然老化实际变化相比,其吻合情况取决于如下几个因素:

(1)烘箱加速老化与室内自然老化机理是否相同。实践表明:只有在一定温度范围内老化机理才相同,对于一般硫化橡胶,这种温度范围的上限通常不超过 120℃。Schoch 等的试验最高温度为 121℃,这对 IIR 等橡胶而言可能超出机理相同的温度范围。另外,烘箱加速老化与室内自然老化的不同之处还在于相对湿度不同。一些研究表明相对湿度对一些易水解降解的橡胶的老化来说是一个不可忽视的因素^[11-13],它能加快老化。

(2)自然老化的表征温度。室内环境温度一年四季是不同的,是一个波动的温度,如 Schoch 等的自然老化室温度在 21.1—32.2℃ (70—90°F) 范围内波动。如何确定变温下的表征温度对外推计算有很大影响。Гониман 提出用等效温度($T_{\text{等}}$)来表示自然老化的温度^[14], $T_{\text{等}}$ 与贮存室的温度频率分布(P_i)和老化变质的活化能(U)有关。在同一贮存室内 P_i 一定,不同橡胶性能老化变质活化能 U 不同,其 $T_{\text{等}}$ 也是不同的。

(3)加速老化试验误差的大小。试验误差除了性能测定误差之外,还与试验温度的波动幅度有很大关系。当温度波动幅度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 时能引起 15% 的预测误差,波动幅度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 时能引起 35% 的预测误差。

过硫化 NBR 的两种性能预测与实测不符,自然老化变化比预测的慢,可以排除相对湿度的影响。两种硫化条件的 NBR 的两种性能的变质活化能相差无几(见表 10),其等效温度应相差不大,但正硫化的符合情况比过硫化的好得多。因此,过硫化的偏差较大,很可能是由试验误差较大所引起的。SBR 和 CR 硫化橡胶的扯断伸长率和抗张强度预测与实测偏差较大,实际变化比预测的快得多。试验误差和自然老化表征温度的波动不太可能造成如此大的偏差。由图 1—6 和 13—18 可见,试验点的线性关系很好,尤其是 SBR 硫

化橡胶的试验数据是由 7 个实验室测定的平均结果,因此它们的试验误差是很小的。以 CR 硫化橡胶为例,在图 13—18 上根据所建立的模型,用试差的办法,可以找到正好通过自然老化数据点等高线的温度,把它叫作假等效温度(T_0),数据如表 11 所示。这就是说,外推计算时,自然老化温度以 T_0 表示时,拟合相符,但这个假定是不能成立的,因为自然贮存室的最高温度只有 32.2℃ (90°F),真正的等效温度不会高于此温度,而扯断伸长率和抗张强度的 T_0 大大高于此温度。因此,预测与实测偏差较大应当还有一个原因,就是高温加速老化与自然老化的机理不同。相对湿度对 SBR 和 CR 硫化橡胶的老化有较大影响,当然要搞清这种影响还应进行这两种材料的干热和湿热老化对照试验。

表 11 CR 硫化橡胶在室温老化下的假等效温度

P	$T_0, ^\circ\text{C}$
正硫化	
M/M_0	30
E/E_0	37
SE/S_0E_0	45
过硫化	
M/M_0	27
E/E_0	33
SE/S_0E_0	38

综上所述,可以肯定橡胶性能变化定量预测原则上是可能的,但预测的可靠性如何是有一定先决条件的。

参考文献

- 1 Schoch M G *et al.* Effect of temperature on air ageing of rubber vulcanizates. ASTM STP, 1949: (89): 59
- 2 Juve A E *et al.* Effect of temperature on air ageing of rubber vulcanizates. Materials Research and Standards, 1961; 1(7): 542
- 3 ISO/TK45. Documents No. 243 and No. 256. Ageing of Rubber, 1955
- 4 Maudel J *et al.* Measurement of the ageing of rubber vulcanizates. Rubber Chem. Technol., 1960: 33(2): 502

- 5 Rowley A G. A new look at accelerated aging tests. Rubber Age, 1963; 92(4): 578
- 6 李咏今. 硫化胶热老化性能变化的数学模型. 合成橡胶工业, 1985; 8(1): 38
- 7 李咏今. 丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究. 合成橡胶工业, 1985; 8(6): 423
- 8 李咏今. 氯丁橡胶硫化胶老化性能变化与老化温度和时间之间关系的研究. 橡胶工业, 1993; 40(2): 103
- 9 李咏今. 现行橡胶及其制品贮存期快速测定方法的可靠性研究. 橡胶工业, 1994; 41(5): 289
- 10 茆诗松等. 回归分析及其试验设计. 上海: 华东师范大学出版社, 1981: 37
- 11 刘其华. 关于贮存期问题的讨论. 老化通讯, 1974; (2): 22
- 12 李咏今等. 湿度对各种硫化胶老化影响. 橡胶制品老化保存期技术讨论会, 沈阳, 1977
- 13 Косенцова А С и др. Влияние влажности воздуха на тепловое старение резины из синтетических каучуков. Каучук и резина, 1966; (7): 20
- 14 Гониман Б Д и др. К вопросу об оценке сроков хранения полимерных материалов по тепловому старению. Каучук и резина, 1968; (4): 49

收稿日期 1996-02-06

中央自然科学技术期刊 全国中文核心期刊

1997年《塑料工业》征订启事

《塑料工业》是国内外公开发行的中央级塑料专业技术刊物。由化工部主管, 化工部晨光化工研究院、化工部合成树脂及塑料工业信息总站主办。本刊以技术性与信息性、合成工艺与加工应用相结合为其特色, 内容涉及塑料工业的各领域, 主要栏目有合成工艺与工程; 成型加工与设备; 材料性能与应用; 物化分析与测试; 助剂与配混; 新技术与产品开发及塑料市场等, 每年还有国内外塑料工业进展各一篇。本刊多次受到部、省奖励。读者对象是从事树脂生产、塑料加工、制品设计、分析测试及塑料应用部门的科技人员、科技管理人员及高等院校师生。

《塑料工业》为双月刊, 大16开116页, 逢单月20日出版, 单价8.00/本, 全年6期订价48.00元。刊号62-71。全国各地邮局均可订阅, 今年9月开始征订1997年《塑料工业》, 漏订者可到编辑部补订。

地址 四川省成都市人民南路四段30号

邮编 610041

电话 (028)5551922-325

《塑料工业》编辑部

欢迎订阅1997年度《粘接》杂志

《粘接》杂志是粘接理论与应用技术相结合的、公开发行的专业性期刊, 主要报道国内胶粘剂行业的发展水平和研制情况, 以及胶粘剂生产工艺和新技术的应用, 为读者提供相关的技术、经济信息。

本刊特点: 栏目设置多而合理, 内容丰富深浅搭配, 读者层次高低皆宜, 图文并茂交相辉映, 广告宣传至善臻美。

《粘接》杂志为双月刊, 国际刊号ISSN-5922, 国内刊号CN42-1183/TQ, 邮发代号38-40; 年价42.00元。全国各地邮电局(所)均可办理订阅手续, 漏订者可随时直接将款汇至编辑部办理补订手续。

地址 湖北襄樊市春园东路8号

邮编 441003

电话 (0710)3224854

传真 (0710)3224251