

橡胶大气老化应力松弛的评价

陈经盛 郑云中

(化工部合成材料研究院,广州 510665)

摘要 对 8 种不同类型的硫化橡胶在大气老化试验时的应力松弛变化进行了探讨。研究结果表明,橡胶的大气老化是一个复杂的化学过程,硫化橡胶的化学应力松弛变化能反映出这种过程的矛盾变化。各种橡胶的应力松弛速率的不同,反映出其耐老化性能的不同,因而硫化橡胶的化学应力松弛可以用来评价橡胶的耐候性。

关键词 橡胶,大气老化,应力松弛

橡胶及其制品在自然气候中发生的大气老化,是日常生活中常见的现象。由于大气老化因素繁多,作用和影响又是综合性的,因此橡胶的大气老化是一个很复杂的化学过程。为了弄清橡胶大气老化的作用因素并掌握其老化规律,人们采用了许多方法和手段进行试验和研究。一般认为,测定高聚物材料的化学应力松弛,能客观反映出高聚物材料的老化规律,能有效地评价高聚物材料的耐老化性能^[1]。这种方法目前已被应用于橡胶的热氧老化和臭氧老化的试验研究工作中^[2,3]。但是,应用橡胶大气老化的试验研究来评价橡胶的耐候性能则少见报道,也还未见到直接应用于大气老化试验的完善仪器。为此,我们使用简单的装置,通过简便的方法做了粗浅实验,对多种饱和与不饱和化学结构的橡胶在大气老化过程中的应力松弛变化进行了测定,以便对此变化规律有个基本的认识,看能否反映出各种橡胶经受大气作用的老化规律,看其应力松弛的变化能否作为客观的非破坏性评价指标,从而为橡胶的大气老化试验研究工作开辟一条新的途径。

作者简介 陈经盛,男,教授级高级工程师。从事橡胶应用技术和标准化等科研工作,已发表论文 20 余篇,起草国家标准 10 余项。其中“橡胶坝新技术”1978 年获全国科学大会奖。合著有《高分子材料老化与防老化》、《橡胶坝技术指南》等。

1 实验

1.1 试样

选用 8 种饱和与不饱和化学结构的橡胶,按检验配方和工艺制成含炭黑的硫化橡胶,试样为厚 1 和 2mm 的长条形和哑铃形。8 种橡胶为 NR, BR, CR, EPDM, IR, SBR, IIR 和氯磺化聚乙烯 (CSM)。

1.2 老化试验方法

将试样置于自行设计的可自由移动和任意拉伸的铝合金架上,使试样分别呈自由状态和拉伸 20% 状态,然后安置在户外朝南与地面成 23° 角的曝露架上进行大气老化试验。自然气候属于亚湿热带的广州地区气候。

1.3 测试指标和仪器

主要测试指标为应力松弛,使用多点式的轴向拉伸应力松弛仪测定。对照指标为拉伸强度、300% 定伸应力、扯断伸长率及表面裂纹等级。表面裂纹等级使用 20 倍读数显微镜观测。

1.4 应力松弛的测试方法

初始应力松弛的测定:将试样在 GB/T 2941-91 规定的标准温度和湿度环境下进行调节,然后装在特制的铝合金架上使试样按规定作轴向拉伸(伸长率为 20% 或 100%),移至应力松弛仪上,静置 0.5h 后测定每个试样拉伸后的应力,直至相对稳定时的应力值即为初始值。

连续应力松弛的测定: 将装在特制铝合金架上呈拉伸状态的试样安置于户外曝露架上, 进行大气老化试验。按预定周期将试样移至应力松弛仪上, 按测定初始值的方法测定每个试样相对稳定时的应力, 即为试样连续松弛的应力值。

间断应力松弛的测定: 将已测初始应力值的试样恢复至自由状态后置于户外曝露架上, 进行大气老化试验。按预定周期将试样移至应力松弛仪上, 按测定初始值的方法测定每个试样相对稳定时的应力, 即为试样间断松弛的应力值。

2 结果与讨论

上述 8 种硫化橡胶经大气老化 12 个月, 其连续应力松弛和间断应力松弛的测定结果如图 1~4 所示。对照试样相应的拉伸强度、扯断伸长率和外观表面裂纹等级的测定结果如图 5~8 所示。

由图可见, 不同种类的硫化橡胶经大气老化后, 其应力松弛、强伸性能及表面裂纹都有不同的变化。从试样的连续应力松弛、强度变化及裂纹等级来比较, IR, NR, BR, SBR 的变化规律基本相同, 次序也一致 (见图 1, 5 和 7), 即随着曝露时间的延长, 其应力逐渐下降, 强度逐渐降低, 裂纹逐渐增加。性能下降

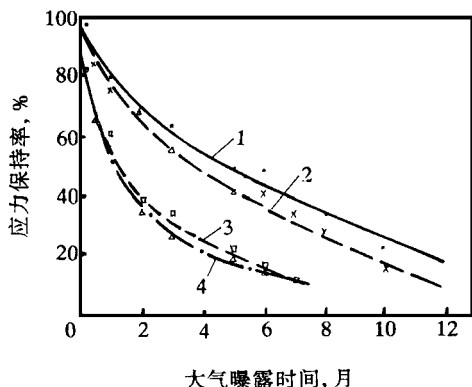


图 1 不饱和橡胶硫化胶老化后的连续应力松弛曲线

1—IR; 2—NR; 3—BR; 4—SBR

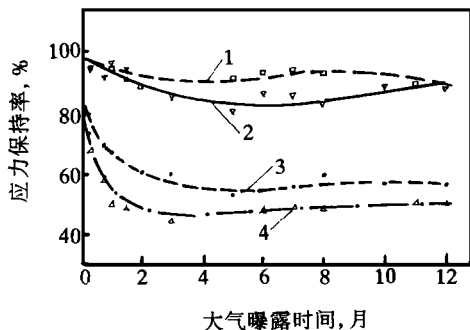


图 2 耐候性好的硫化橡胶的连续应力松弛曲线

1—EPDM; 2—IIR; 3—CR; 4—CSM

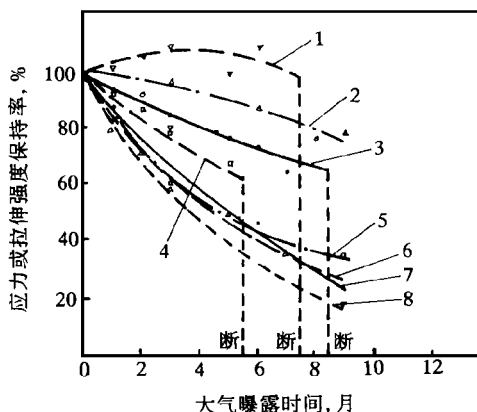


图 3 不饱和橡胶硫化胶老化后间断应力松弛与拉伸强度的相应变化

1—NR 应力保持率; 2—SBR 拉伸强度保持率; 3—IR 应力保持率; 4—BR 应力保持率; 5—BR 拉伸强度保持率; 6—IR 拉伸强度保持率; 7—SBR 应力保持率; 8—NR 拉伸强度保持率

速率的快慢次序为 SBR>BR>NR>IR (扯断伸长率的下降次序则 SBR 与 BR 倒置)。EPDM 和 IIR 也有近似的变化规律, 曲线均较平缓。而 CR 和 CSM 几种指标的变化规律则不太一致 (见图 2, 5~7), 例如, CR 的强度是下降的, 这与裂纹变化相似, 但应力松弛则是初期下降很快, 至 6 个月后就逐渐平缓; CSM 的强度变化平缓, 但应力松弛在 5 个月前变化很快, 以后稍有回升且趋于平缓。

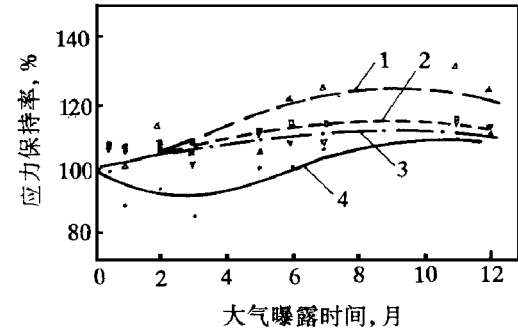


图 4 耐候性好的硫化橡胶老化后的
间断应力松弛曲线
1— CSM; 2— IIR; 3— EPDM; 4— CR

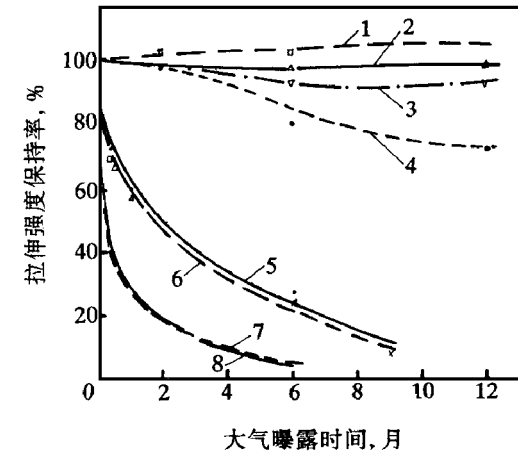


图 5 8 种硫化橡胶拉伸 20% 老化
后拉伸强度的变化
1— EPDM; 2— CSM; 3— IIR; 4— CR
5— IR; 6— NR; 7— BR; 8— SBR

试样的间断应力松弛与强度的变化有两类情况: 不饱和橡胶 (NR, IR, BR, SBR) 的两种指标没有相同的变化规律 (见图 3); 饱和度高或耐候性好的硫化橡胶, 其间断应力松弛的变化 (图 4) 类似于 300% 定伸应力的变化规律 (如图 8 所示)。

应力松弛现象是高聚物粘弹性的反映。对于具有三维网络结构的硫化橡胶, 其应力松弛是橡胶内分子在作用力的方向发生流动、伸张、重振、消除内应力的过程。根据弹性

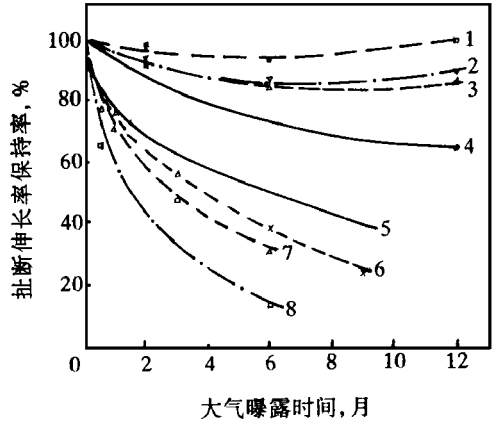


图 6 8 种硫化橡胶拉伸 20% 老化后
扯断伸长率的变化
1— EPDM; 2— IIR; 3— CSM; 4— CR
5— IR; 6— NR; 7— SBR; 8— BR

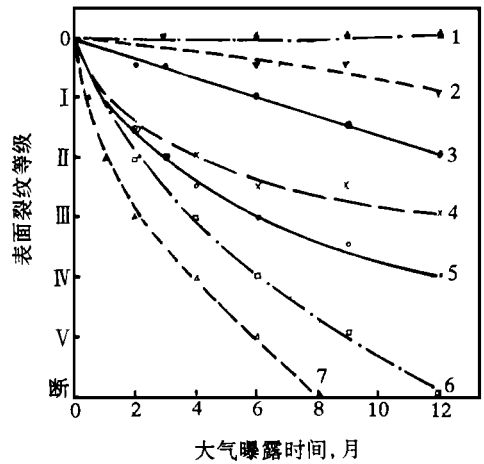


图 7 8 种硫化橡胶拉伸 20% 老化后表面
裂纹等级的变化
1— EPDM 和 CSM; 2— IIR; 3— CR
4— NR; 5— IR; 6— BR; 7— SBR

力学的理论, 硫化橡胶的应力-应变关系式为:

$$\sigma_t = NKT [l/l_0 - (l/l_0)^2]$$

式中 σ_t ——绝对温度 T 时在原长 l_0 至伸长 l 的试样按起始截面积计算的应力;

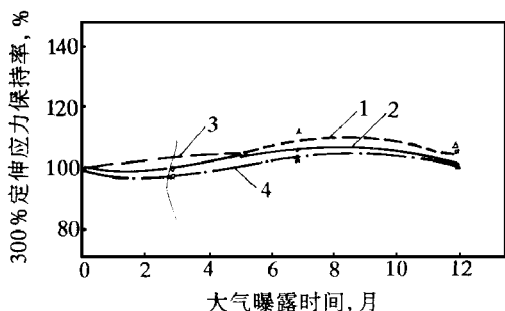


图 8 耐候性好的硫化橡胶老化后
300% 定伸应力的变化

1— CSM; 2— CR; 3— EPDM; 4— IIR

N —— 每 cm^2 试样中承担应力的有效
分子链数目;

K —— 波尔兹曼常数

按照橡胶分子网络力学性质的统计理论, 松弛的过程服从下式:

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

这就说明, 硫化橡胶在形变和温度一定的条件下, 应力是与有效链数成正比的。应力的减小是由于有效链数的减少, 即分子网络发生了降解所致; 应力的增大是由于有效链数的增加, 即分子网络发生了交联所致。因而应力松弛的变化能客观地反映出橡胶在老化过程中内部结构的变化。

橡胶大气老化时, 其分子网络也发生着降解与交联的矛盾变化过程。当橡胶分子受氧和臭氧作用时, 分子链常以降解变化占优势; 当橡胶分子受光和热的作用时, 分子链常以交联变化占主导地位。而不饱和橡胶的硫化胶在拉伸状态下容易受大气中臭氧的作用, 常在双键处被氧剪断, 表现出以分子降解为主的老化规律。由于在分子网络内发生臭氧氧化降解, 使有效链数减少, 故其连续应力松弛变化是逐渐降低的, 反映出与强伸性能下降和裂纹恶化相同的变化规律。不饱和橡胶的硫化胶在自由状态下老化时, 初期常会出现分子交联占优的变化, 但总的趋势仍以氧

化降解为主, 强度和伸长率都逐渐下降。间断应力松弛虽有下降的趋势 (NR 例外), 但未能反映出相同的变化情况, 仅仅反映出交联键的变化而已 (相当于定伸应力变化)。

对于饱和度高或耐候性好的硫化橡胶 (EPDM, CSM, IIR, CR) 而言, 它们的老化规律有很大的差异。高饱和结构的橡胶 (如 CSM) 和含双键极少的橡胶 (如 IIR, EPDM) 的硫化胶, 即使在拉伸状态下也不容易被氧化降解, 表现为强伸性能变化不大, 外观不出现裂纹 (如 EPDM, CSM), 或裂纹出现很慢、很小 (如 IIR)。它们的连续应力松弛则有不同的表现。例如 IIR 和 EPDM 试样初期有些下降, 可能是由于试样物理松弛发生伸长蠕变所致, 但后期则应力变化不大, 与对照试样的强伸性能和裂纹等级有近似的变化规律。具有高饱和和化学结构的 CSM 试样, 老化时常以交联变化为主 (表现为强度上升、伸长率下降), 但其连续应力松弛在老化前半年下降很大, 后又逐渐回升, 这与强伸性能前期的变化规律很不相同, 因而未能反映出相似的客观规律。含有双键且带有氧化阻碍基 (吸电子的 $-Cl$ 基) 的 CR 试样, 老化时氧化降解是较慢的, 但其连续应力松弛在前 3 个月下降很快, 以后则趋于平缓, 这又与强伸性能的变化规律不同, 因而也未能反映出同样的变化规律。一般认为, 试样应力松弛的迅速下降有助于其抗大气臭氧作用, 看来这是有道理的。

低不饱和度的、耐候性好的硫化橡胶, 其老化过程是以交联变化为主。由于交联后有效链数的增加, 强度随之增大, 故其间断应力松弛的变化也会逐渐加快, 可见两者的变化规律比较相似, 尤其与定伸应力的变化更为接近 (速率差不多)。这就说明间断应力松弛可以反映出这类硫化橡胶老化后强度的变化规律。

3 结语

(1) 本工作对 8 种不同类型的硫化橡胶

在大气老化试验时的应力松弛变化进行了粗浅探讨。研究表明,橡胶的大气老化是一个复杂的化学过程,硫化橡胶的化学应力松弛变化能反映出这一过程的矛盾变化。各种橡胶应力松弛速率的不同,反映出其耐老化性能的不同。硫化橡胶的化学应力松弛,可以用来评价橡胶的耐候性。

(2)通过测定硫化橡胶的连续应力松弛,可以评价不饱和橡胶在拉伸状态下抗大气臭氧老化的性能。老化时连续应力松弛的变化与强伸性能和裂纹的变化规律相吻合。而间断应力松弛则能反映出饱和橡胶的强度变化规律,可用来评价这类橡胶在自由状态下的大气老化性能。

(3)由于各种橡胶的化学结构不同,且配方存在差异,因此,应力松弛的评价方法与某些橡胶品种的老化不一定完全吻合。

(4)应力松弛的测定方法比较简单,能反

映出试样变化的全过程。应力松弛比强伸性能等指标优越,是一种很好的非破坏性的评价橡胶老化的指标。

(5)橡胶的大气老化速度较慢,比较费时,但目前还没有一种完美的快速测定方法。研究直接测定橡胶大气老化应力松弛的完善仪器以及快速的测定方法和评价方法,仍是今后的重要工作。

参考文献

- 1 化工部合成材料老化研究所编. 高分子材料老化与防老化. 北京: 化学工业出版社, 1979 191~ 193
- 2 Ан ерт Я У, Дубок Н Н. О влиянии Реакции нап ряжения в Резинах в атмосферных условиях на их озонное Растяскивание. Каучук и Резина, 1970, (3): 19 ~ 21
- 3 Decker G E *et al.* The stress relaxation method for measuring ozone cracking. Rubber World, 1962, 146(1): 66 ~ 69

收稿日期 1996-07-29

Evaluation of Stress Relaxation of Rubber during Atmospheric Aging Test

Chen Jingsheng and Zheng Yunzhong

(Research Institute of Synthetic Materials 510665)

Abstract The stress relaxation of 8 types of vulcanizates during the atmospheric aging test has been evaluated. The results show that the atmospheric aging is a complex chemical process which can be reflected by the chemical stress relaxation of the vulcanizates. The chemical stress relaxation of the vulcanizates can be used to evaluate the aging properties of rubber because the different stress relaxation rates of various vulcanizates reflect their different aging properties.

Keywords rubber, atmospheric aging, stress relaxation

中德橡胶项目合同在琼正式签字

由海南珠江建设(集团)公司和德国英泰克工业设备公司共同投资兴建的橡胶加工项目合同,于日前在海口正式签字。该项目是利用英泰克公司发明的专利技术以及德国政府

信贷资金发展的中德合资合作项目,投资额为 6100 万马克,中方占股份 51%,德方占 49%,将按海南省实行的“两头在外”的经营模式在洋浦保税区实施。

(摘自《中国化工报》, 1996, 11, 25)