

橡皮臭氧龟裂的研究

I. 龟裂特点*

龔克成 徐定宇** 李新义 苏宗純 陈所屬

(华南工学院)

橡皮臭氧龟裂的机理尚不清楚,抗臭氧剂作用的效能难以客观地精确比较,除影响的因素很多、原因复杂外,研究方法不客观、不完善,实验条件不统一、不合理,也是一个重要方面。目前已提出的研究方法可归纳成四类:(1)对表面现象变化的观察,包括观察试样表面色彩的变化、裂纹出现时间^[1]、至试样断裂的时间等^[2]指标。这类方法所采用的指标,可以反映试样臭氧龟裂的一定情况,特别是对有色制品和外观起主要作用的制品是很重要的。但要以这些指标来判断使用寿命,则因观察本身的误差,以及这些指标在各试样间的波动范围较大而不准确。(2)由裂纹生成而带来试样体积的变化,如测定一定伸长下试样厚度的变化^[3],用粉末^[4]或加上示踪原子^[5]来测定由裂纹生成的空隙体积以及用超声波探伤等^[6]。这类方法,只在试样伸长较大(100%左右)时,或龟裂度较深的情况下结果才较准确;但在龟裂不深或裂纹形状不同(如细密和粗松)时,则因量具不灵敏,而会导致较大的误差;特别是不能了解裂纹未能以放大镜看到以前的试样变化情况。(3)利用龟裂时试片的有效横截面积下降,以定荷重下的伸长或定伸长下荷重的变化来表示龟裂的程度。定荷重下的蠕变在1948年提出^[7]后,不少研究工作者对此方法作了改进;至1958年曾有人^[8]企图用蠕变测定来得到恒定值,但发现必须应用最初测定的速度比,而这比例却与不可避免的不定值有关。这就同第(2)类方法一样,不能对单一的试验描述随时间的变化,因此用它作定量试验,有一定的局限性。定伸长下测定荷重的变化^[9,10],在物理松弛以后进行,从理论上讲,是比较理想的;但必须有十分精密灵敏、反映荷重变化时基本上不改变伸长的仪器。如果荷重变化而伸长改变较大时,则在非连续调节过程中会产生较大的相对误差。(4)测定臭氧龟裂时的全面物理-机械性能的变化^[11,12],并结合表面变化的观察。虽然是间断试验,控制相对稳定条件下进行的工作量大;但从我们的实验结果看来,在无精密仪器条件下,此法的可靠性较大,且能较明显地反映臭氧龟裂的特点。

研究方法不仅决定于橡皮龟裂的特点,且与测试条件有关。要了解龟裂的真实特点,必须正确地确定测试条件;测试条件的正确确定,又能更真实地反映龟裂的特点,两者互为影响。在此基础上才可能建立客观、灵敏的研究方法,进而才能揭示橡皮龟裂的机理。本文将从臭氧龟裂过程中、表面变化的观察:如裂纹出现时间、试样至断裂时间;主要物理-机械性能的变化;试片的厚度及横截面积的改变;以及交联密度和结合硫等内部结构因素方面,测定了各种指标变化动力学曲线。在此综合试验的基础上,揭示了橡皮臭氧龟

* 曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。修改稿1964年7月25日收到。

** 现在北京化工学院工作。

裂的特点。

实验结果及讨论

臭氧龟裂试验机是自制的,如图1所示。空气经过干燥系统(I),气体湿度测量系统(VI),进入高压电合成臭氧发生器(III),含臭氧的空气经气体流量计后,从老化箱(IV)四周喷入老化箱,再从顶部抽气孔抽出,进入臭氧吸收和测定系统(V)。臭氧浓度的测定除经过老化箱(IV)的线路进行吸收外,还可不经过老化箱直接与臭氧发生器(III)相联。

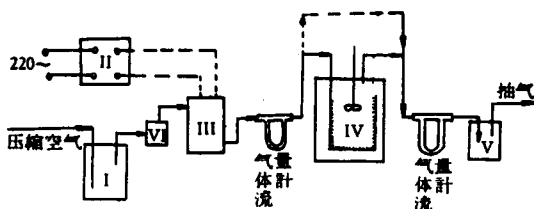


图1 臭氧老化装置图

I——空气干燥系统, IV——老化箱,
II——臭氧电合成控制系统, V——臭氧的吸收和测定系统,
III——臭氧电合成系统, VI——气体湿度测量系统。

老化箱中的试片架可均匀转动, 转速为15转~200转/分。可以恒温控制

温度。箱内金属壁及零件均镀有锌, 以免催化分解臭氧。装有玻璃门可直接看到试片。整个仪器可以调节臭氧浓度、空气流量及试验温度。

试验所用橡皮为天然、氯丁及丁苯胶的基本配方,如下表所示。胶料加工工艺按标准工艺进行。每一实验点取正硫化时的试片5—8片,以保证试验的重复性。

天然胶 100.0	硫黄 2.75	MBT 0.75	ZnO 5.0	硬脂酸 1.0	—	—
氯丁胶 100.0	—	MgO 4.0	ZnO 5.0	硬脂酸 1.0	—	—
丁苯胶 1500 100.0	硫黄 2.0	MBT 0.6; DPG 0.75	ZnO 5.0	硬脂酸 1.0	松焦油 5.0	硬碳黑 40.0

准备实验表明: 未伸长变形的试片,臭氧龟裂极慢,在普通条件下,不出裂纹。但很小伸长的试片(5%左右)即很快地出现裂纹,龟裂加速。为了探索龟裂的特点,所有试片都在同一伸长变形(25%)下进行实验,以利比较。

臭氧龟裂时,试片伸长不变。裂纹生成后,如果试片原来的体积恒定不变,则裂纹空隙所占的体积,必然使试片总的体积增大。当伸长固定不变时,则宽度与厚度必然增加。从实测结果表明: 厚度的确随老化时间延长而不断增加(图2)。同时试片的宽度也稍有增加。这些都提出了裂纹空隙体积增加了试片总体积,而试片原体积不变的一方面依据。

既然龟裂出现不影响原试片体积,则使人可以设想: 龟裂反应只在裂纹表面上进行,而不在整个体积内进行。如果这设想合乎实际,则在同样龟裂条件下,横切面积越大的试

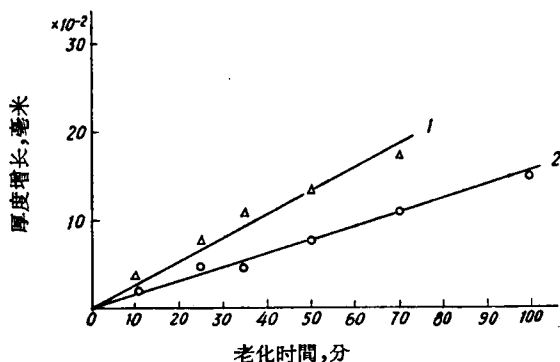


图2 天然及丁苯硫化胶臭氧龟裂时厚度的变化
温度: 28℃, 臭氧浓度: 1.84×10^{-4} [毫升 O_3 /毫升空气]
转速: 120 转/分, 伸长: 25%
1——丁苯硫化胶, 2——天然硫化胶

片，从开始龟裂至試片完全断裂的时间越长。（这里当然假定反应只在裂纹表面上进行时，条件一样，反应速度也应一样）。从测定天然及丁苯硫化胶龟裂过程中試片厚度和扯断強力变化动力学曲线，以及試片至断裂的实验结果(图 3)可见：試片厚度相差一倍以上时，則試片至断裂的时间也相差一倍多，扯断強力下降速度也有此相应的关系。只是厚

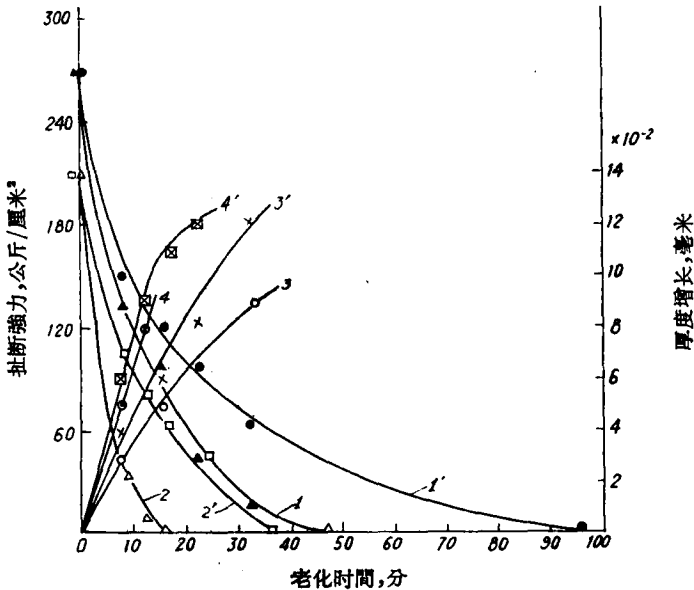


图 3 丁苯胶(2,4)和天然胶(1,3)試片厚度对臭氧龟裂的影响
1,3——試片厚度为 1.5 毫米，2,4——試片厚度为 1.2 毫米，
1',3'——試片厚度为 3.5 毫米，2',4'——試片厚度为 2.6 毫米，
1,1',2,2'——扯断強力；3,3',4,4'——厚度增长。
温度：24℃；臭氧浓度： 9×10^{-5} [毫升 O_3 /毫升空气]。

度变化的差值，則随試片原厚度的绝对值而异。試片原厚度绝对值较小(1.2—2.6毫米)的試片，虽厚度差也在 1 倍以上，但比绝对值大(1.5—3.5 毫米)的試片所表现的厚度增长之差值要小得多(图 3 曲线 4,4' 及 3,3')。看来，这是由于起始厚度绝对值小时，测定误差较大所致。

如果臭氧龟裂不在整个体积内进行，則龟裂表面反应的速度，当与裂纹表面所受应力变化有关。应力松弛是高弹变形的显著特征之一，因此测定应力松弛达到平衡程度之差对龟裂速度的影响，也可能表征臭氧龟裂特点的一面。图 4 表明：无填料天然硫化胶松弛较快，松弛一小时后(室温)，已达到平衡，与松弛 73, 117 及 142 小时后橡皮的龟裂速度完全一样(图 4 曲线 5, 6, 7, 8)。但丁苯硫化胶由于用碳黑

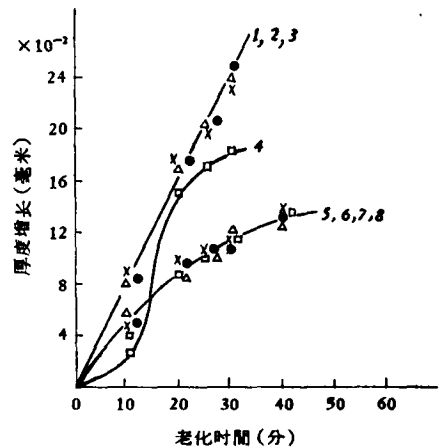


图 4 丁苯胶(1,2,3,4)和天然胶(5,6,7,8)松弛时间对臭氧龟裂的影响
×——松弛 142 小时；△——松弛 117 小时；
●——松弛 73 小时；□——松弛 1 小时。
温度：24℃，臭氧浓度： 1.705×10^{-4} [毫升 O_3 /毫升空气]。

补强、松弛较慢,1小时后的橡皮的臭氧龟裂速度,与松弛较长时间橡皮的不同。松弛73,117,142小时橡皮的龟裂速度完全相同,且按恒速进行(图4曲线1,2,3)。松弛1小时后橡皮龟裂的速度,不是恒速(图4,曲线4):在开始龟裂之初10分钟内,速度慢于松弛时间长达73小时以上已达平衡的橡皮。10分钟后,速度渐增,速度大于已达平衡的。这一很有趣而复杂的现象,要得到充分的解释,还待进一步专门进行研究。但至少可以看出:龟裂速度与试验前试片松弛的程度(达到平衡)有关。因此试验必须充分进行松弛,

只有经过实验确定达到平衡所需的松弛时间来作准备实验的规程,才是合理的。不然,象目前有的工作^[13]只简单规定丁苯硫化胶松弛1小时,而不提出是否已松弛达平衡;或者很多工作^[14,3,9,10]都未提松弛平衡与否,很可能由此引起实验误差。

橡皮臭氧龟裂时,物理-机械性能的主要指标的变化,为其表征的重要方面;因此,我们测定了天然、氯丁及丁苯硫化胶龟裂时的主要物理-机械性能。从图5,6,7,可见:氯丁、天然及丁苯硫化胶在龟裂过程中,扯断强力、扯断伸长及定伸强力都随龟裂时间延长而下降,其中以扯断强力下

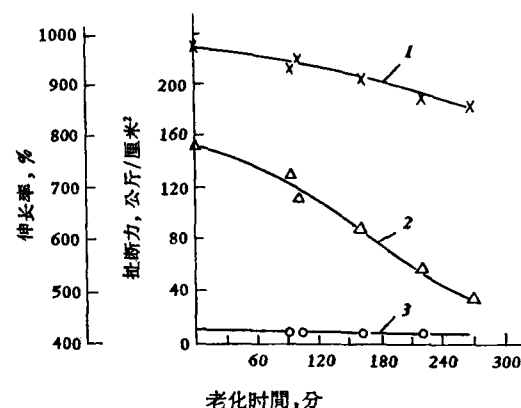


图5 氯丁硫化胶臭氧龟裂时物理-机械性能的变化
1——伸长率, 2——扯断强力, 3——300%定伸强力
(臭氧浓度 2.97×10^{-4} 毫升 O_3 /毫升空气, 伸长70%, $30 \pm 2^\circ C$)。

降特别剧烈,扯断伸长与定伸强力下降程度都较小。针对这些结果,可能作出两种不同的解释和结论:第一种与前面所得到的实验结果是一致的,即认为龟裂不在所有体积内进行,只在裂纹表面上表行。因此,扯断强力的急剧下降,以及扯断伸长和定伸强力相应地下降较少,是试片有效横截面积下降的结果。第二种可能解释为整体积内化学键断裂和分子间作用力被破坏的结果,如同天然硫化胶热老化过程中可能出现的结果一样。

为了判断那一种解释是合乎客观事实的,一方面测定了臭氧龟裂时硫化结构的变化;另一方面,从实测龟裂后经扯断的试片横断面积,并由横断面积变化计算应有的扯断强力,与原有的强力对比。从实验结果(图6,7,8,及表1)可以明显看出:第一种解释是合乎客观实际的,并否定了第二种解释。因为不论是天然硫化胶(无填料),还是有填料的丁

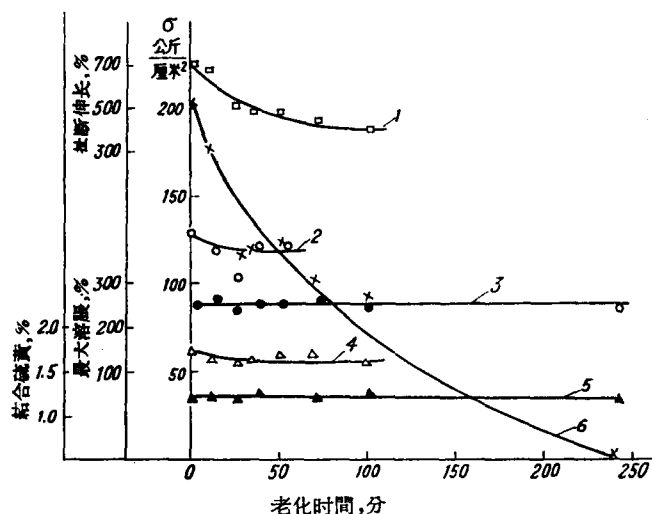


图6 天然硫化胶臭氧龟裂时物理-机械性能的变化
1——扯断伸长, 2——扯断强力, 3——最大溶胀, 4——结合硫磺, 5——500%定伸强力, 6——300%定伸强力

苯硫化胶,在臭氧龟裂过程中,空间网状结构基本上不变:即与交联密度相应的最大溶胀值(图6曲线2及图7曲线3)恒定不变;与此相关的结合硫含量(图6曲线3及图7曲线5)也恒定不变。既然空间网状结构基本未变,那么强力及定伸强力的下降,则是横截面积减少所致了。为此,我们观察了臭氧龟裂程度不同试片扯断后的横截面积。发现未臭氧化而被扯断的断面,是光滑的,形状仍是原试片的长方形,只是面积随龟裂时间延长而减小;围绕光滑面外周的粗糙面,恰好成为一长方形的空框,框的面积则随龟裂时间延长而增加,直至全部。这种断面的观察已给横截面在龟裂过程中不断减小以至于零的解释,作了有力的定性证明。但扯断强力下降,是否基本上是横截面积减小所致呢?这里还需要有定量的验证:即试片的扯断强力在龟裂时不变,以实测的扯断强力与原始扯断强力之比,即等于横截面积之比(最初与实测之比);或者通过横截面的减小计算出的强力,应与原始扯断强力之值一致。从图8及表1的结果可见:从这两方面进行计算的结果都是一致的。至此,扯断强力的下降基本上是横面

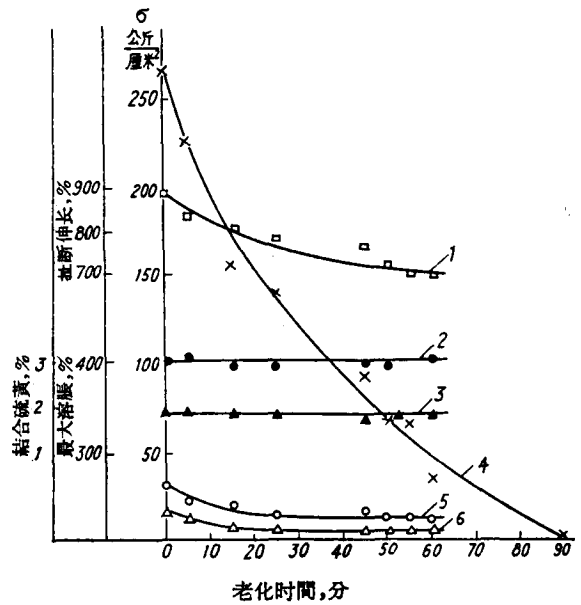


图7 丁苯硫化胶臭氧龟裂时物理-机械性能的变化
温度: 31℃, 臭氧浓度: 1.705×10^{-4} [毫升 O_3 /毫升空气]
1——扯断伸长率, 2——500 定伸强力, 3——最大溶胀,
4——300 定伸强力, 5——结合硫黄, 6——扯断强力。

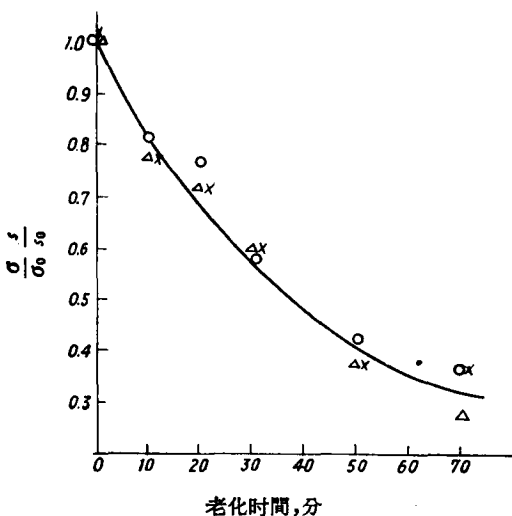


图8 丁苯硫化胶臭氧龟裂时扯断强力和有效横断面积的变化

Δ —— $\frac{\sigma}{\sigma_0}$; $\circ$ —— $\frac{s}{s_0}$; $\times$ —— $\frac{s_1}{s_0}$

表1 丁苯硫化胶臭氧龟裂过程中,“真实扯断强力”的变化

龟裂时间,分	扯断荷重,公斤	实测有效横截面积,厘米 ² $\times 10^{-3}$	真实强力*,公斤/厘米 ²	平均值,公斤/厘米 ²
0	7.9	$4.6(\times 10^{-3})$	172	189
	9.5	$4.58(\times 10^{-3})$	207	
	7.2	$3.84(\times 10^{-3})$	188	
10	7.3	$3.69(\times 10^{-3})$	174	190
	8.0	$4.04(\times 10^{-3})$	205	
20	7.3	$3.69(\times 10^{-3})$	187	184
	7.0	$3.54(\times 10^{-3})$	179.4	
30	5.7	$2.88(\times 10^{-3})$	190	205
	6.6	$3.33(\times 10^{-3})$	222	
40	3.4	$1.71(\times 10^{-3})$	173.5	175.5
	4.3	$2.17(\times 10^{-3})$	177.5	
50	3.8	$1.92(\times 10^{-3})$	198	198

* “真实扯断强力”——以臭氧龟裂一定时间后实测扯断荷重与实测有效横截面积所计算得到的强力。

[试实温度: 28℃。臭氧浓度:
 3.6×10^{-3} (毫升 O_3 /毫升空气)]

积减小所致的解释,得到了定量的验证。

摘 要

本文研究了静变形下天然、丁苯和氯丁橡皮在臭氧龟裂过程中物理-机械性能主要指标、试片厚度、结合硫及最大溶胀变化的动力学曲线。还测定了试片厚度和松弛时间对橡皮臭氧龟裂速度及寿命的影响。指出:当扯断强力急剧下降的同时,模量减小不大,但结合硫及最大溶胀实际上恒定不变。橡皮的寿命随试片厚度增大而增加。

从这些结果可以设想:破坏不是同时在所有体积内进行,而在渗透了臭氧的表面裂纹深陷处,这是橡皮臭氧龟裂的特点。此假设为试片横截面积变化测定的结果,以及起始强度与在臭氧龟裂各阶段按试片实测横截面积和荷重所计算的强度实际上相同所证明。

参 考 文 献

- [1] 沈阳橡胶研究设计院, 高分子材料快报 No. 6, 1 (1960).
- [2] Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Каучук и Резина № 1, 30 (1961).
- [3] C. Schaff, Rubber World **145**, No. 5, 79 (1962).
- [4] T. A. Werkenthin, J. L. Kalinky, Rubber Age, (N. Y.) **59**, 697 (1946).
- [5] J. L. Kalinky, T. A. Werkenthin, Rubber Age **75**, 375; 441 (1954).
- [6] 黎锡善, 蔡玉泉, "中国科学院高分子学术会刊(1961)", 科学出版社, 1963, 493页。
- [7] F. L. Roth, Stiehler, India Rubber World **118**, 367 (1948); R. F. Shaw, S. R. Adams, Anal. Chem. **23**, 1649 (1951); H. M. Leeper, G. A. Gable, Rubber World **134**, 703 (1956).
- [8] A. G. Veith, ASTM Special Technical publication No. 229, 97 (1958).
- [9] S. A. Eller, A. A. Stein, Rubber Age **89**, 972 (1961).
- [10] G. E. Decker, R. W. Wise, Rubber World **146**, 66 (1962).
- [11] 龔克成, 徐定宇等, 广东省1960年科技成果交流资料选编之十六, 11 (1961).
- [12] D. Ehrhardt, Plaste u. Kautschuk **9**, 213 (1962).
- [13] Ю. С. Зуев, В. Д. Зайцева, Каучук и резина № 2, 22 (1963).
- [14] 高野良孝, 久留宫弘幸, 日本ゴム协会志 **36**, № 1, 11, (1963).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗОНО-РАСТРЕСКИВАНИЯ РЕЗИН

I. ОСОБЕННОСТЬ РАСТРЕСКИВАНИЯ

КУН Кэ-Чэн, СУ Тен-Юй, ЛИ Син-Нин, СОН Зон-Шин и ЧЭН Шо-Со

(Южно-китайский политехнический институт)

Резюме

Изучена кинетическая кривая изменения главных показателей механических свойств, толщины образцов, связанной серы и максимума набухания статических деформированных резин из натурального, бутадиено-стирольного каучука и наирита в процессе озono-растрескивания. Также определено влияние толщины и времени релаксации образцов на скорость озono-растрескивания и долговечность резин. Показано, что одновременно сильно снижается прочность при разрыве, модуль снижается незначительно, но связанная сера и максимум набухания практически постоянно не изменяются. Долговечность резин увеличивается с толщиной образцов.

От этих результатов можно предполагать, что особенностью озono-растрескивания резин является то, что разрушение протекает не одновременно во всем объеме, а в устьях поверхностных трещин по проникновению в них озона. Это предположение было доказано результатом измерения изменений площади сечения образцов и практически одинаковостью исходной прочности. Прочность расчета по определённой нагрузке и соответственной площади сечения образцов при разной стадии озono-растрескивания.