

硫化胶大气老化的研究

I. 不同条件对研究指标間相互关系的影响*

龔克成 楊养吾 陳 礼 欧 戈** 叶碧云***

(华南工学院)

硫化胶大气老化的研究,至今仍处于累积实验資料阶段。除影响因素(热、光、氧、臭氧、机械应力、微生物等)复杂,随地区季节而变外,研究方法不完善也是首要的原因。最簡便的方法即将材料或制品置于大气中,直至其完全破坏,計其寿命^[1],可达到一定的实用目的,但费时、費材料而很难得到一定的規律。其他如直接观察材料表面,以裂紋出現时间为指标^[2,3];从电导率的变化間接测定龟裂程度及机械性能的变化^[4];定負荷下伸长^[5]或裂紋深度^[6]的测定,以及应力松弛等等。虽然这些方法是从臭氧龟裂的特征出发的,但仍不能完全反映臭氧龟裂的特点^[7],因而更难全面地反映大气老化过程。因此,硫化胶大气老化研究方法的确立,就成了首要任务。本文仅就大气因素和实验条件对研究指标間相互关系的影响作一簡要报导。

实验結果及討論****

实验对象为以天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶(苏联CKC-30,意大利1500)作基础的硫化胶,試片用基本配方按标准工艺制得。老化过程中全面测定了橡胶物理-机械性能的变化,交联密度的改变,以及表面現象的观察等。为了加速老化,試片进行了20%的靜伸长。预备实验已表明,靜伸长加速老化,但不改变各指标間的相互关系。至于不同靜伸长对老化速度的影响,則較复杂,将另文报导。

由于橡胶的組成和結構不同,在老化过程中性能的变化会不一样。天然硫化胶在大气老化中,扯断強力急剧下降(图1曲綫2),但扯断伸长在很长一段時間內变化很小,近于一平坦綫(图1曲綫1);定伸強力和最大溶胀有相应的較小变化,开始七昼夜前最大溶胀稍有下降,定伸強力稍有增加,至十昼夜后开始向相反的方向变化。这說明天然硫化胶大气老化中,同时进行着結構化和裂解两个相矛盾的过程;在七昼夜以前,前者起主要作用,而以后,后者則起主要作用。氯丁硫化胶老化时的性能变化,与天然硫化胶是一致的(图2)。看来,橡胶大分子結構相同时(主要都是1,4結構),大气老化中硫化胶性能变化的趋势也将一致。

对于丁苯硫化胶,則由于橡胶中1,2結構含量不同,性能变化的趋势有所区别。丁

* 曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。部分內容曾在1962年4月广东省化学化工年会上报告过。

** 現在广州高聚物老化試驗研究所工作。

*** 系1962年应届毕业生。

**** 参加实验工作的有:吕子仪、戴恩佑、李金城。

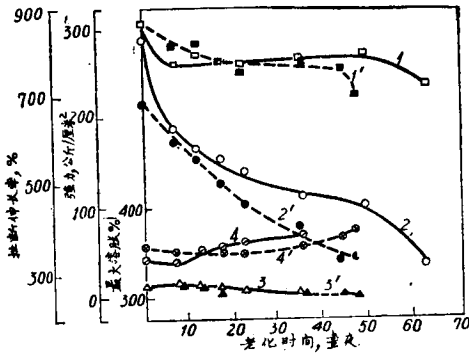


图 1 天然硫化胶大气老化过程中物理机械性能变化曲线。

1', 2', 3'——1 毫米试片; 1, 2, 3——2 毫米试片。
 1, 1'——扯断伸长率; 2, 2'——扯断强力。
 3, 3'——300% 定伸强力; 4, 4'——最大溶胀。
 (曝晒角 23°8', 静伸长 20%)

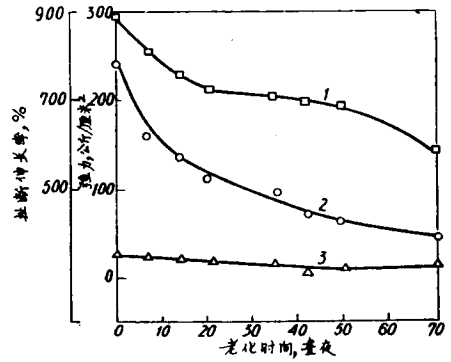


图 2 氯丁硫化胶老化过程中物理机械性能变化曲线。

1——扯断伸长率; 2——扯断强力;
 3——300% 定伸强力。

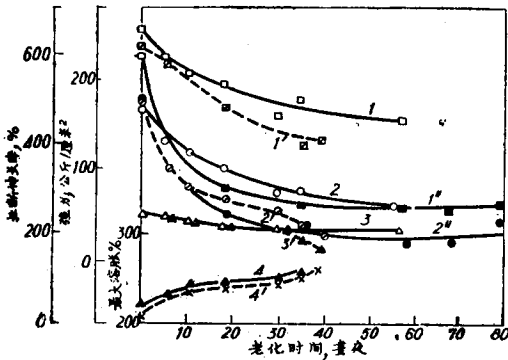


图 3 丁苯₁₅₀₀和丁苯₃₀硫化胶老化过程中物理机械性能变化曲线。

1, 1', 1''——扯断伸长率; 2, 2', 2''——扯断强力;
 3, 3'——300% 定伸强力; 4, 4'——最大溶胀。
 1, 2, 3, 4——丁苯₁₅₀₀ 2 毫米试片,
 1', 2', 3', 4'——丁苯₁₅₀₀ 1 毫米试片,
 1'', 2''——丁苯₃₀ 2 毫米试片。

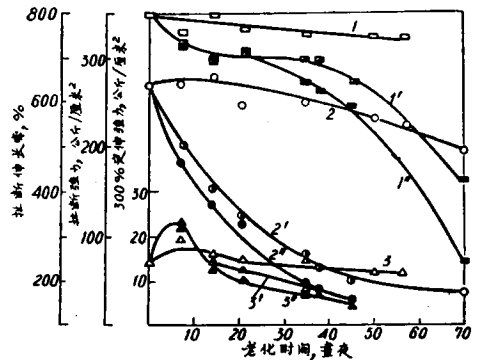


图 4 不同大气条件(室内<1, 2, 3>;日晒<1', 2', 3'>;日晒夜露<1'', 2'', 3''>)对天然硫化胶老化的影响。

1, 1', 1''——扯断伸长率;
 2, 2', 2''——扯断强力;
 3, 3', 3''——300% 定伸强力。

苯-30 橡胶 (苏联 CKC-30) 含 1, 2 结构达 23%, 老化中热结构化效应显著, 因而扯断伸长率与扯断强力都急剧下降, 趋势一致(图 3)。意大利丁苯-1500 橡胶, 所含 1, 2 结构较少, 虽然扯断伸长与扯断强力下降速率较小, 但一致的趋势仍然存在(图 3 曲线 1', 2')。

由上实验结果可以确定: 对天然橡胶及氯丁硫化胶以扯断强力作为老化中性能变化的主要指标是灵敏的; 对于丁苯硫化胶则可以扯断伸长及扯断强力为指标。最大溶胀和定伸强力可用来反映硫化胶内部结构的变化。

但上述指标变化的相互关系, 是否会因大气因素和实验条件不同而变呢? 因此确定这些条件的影响, 将对研究指标的确定起决定性作用。

大气条件的影响

为了区别大气条件中主要因素的作用, 对同一硫化胶分别在: 室内放置、晴天室外日

晒以及室外日夜曝露条件下,作了老化实验。结果表明:对天然和丁苯硫化胶,老化中各指标变化的相互关系,不因大气条件不同而变。扯断强力的变化仍最急剧、最明显。但大气条件对硫化胶的老化速度有影响,如对天然硫化胶,以扯断强力下降速度为标准,则不同大气条件影响老化的能力按下次序递减:日夜曝露>晴天日晒>室内置放(图4)。

大气老化过程中硫化胶表面变化的观察,如裂纹出现的时间、表面树脂膜的生成、喷霜等现象,都是重要的。但在肉眼或放大镜下得到的结果,误差较大,如表1所示,其中裂纹出现的时间,部分能反映出硫化胶老化的过程,与物理-机械性能变化一致。但氯丁硫化胶的裂纹出现时间最长(达40余天),而此时物理-机械性能已有较大的变化,且比裂纹出现早的丁苯硫化胶的更快。因此,表面观察只能作为得到参考资料的手段。

表1 硫化胶大气老化中各指标的比较*

硫化胶 的种类	试片的平均 厚度 (毫米)	试片的定伸强力; 公斤/厘米 ²		裂纹出现 时间 (昼夜)	达到一定老化系数所需时间 (昼夜)			老化条件
		300%	500%		$K_p=0.9^{*1}$	$K_p=0.5$	$K_z=0.7^{*2}$	
天然橡胶	1.24	12	28	12	40	>70	>60	室内置放
天然橡胶	1.24	12	28	5.5	2.5	18	59.0	日晒
天然橡胶	1.24	12	28	5	2	15	50	日晒夜露
丁苯-30 橡胶	1.40	87	—	5	2.5	23	70	室内置放
氯丁橡胶	1.36	20	35	41.5	3	21	43	室外日晒

*₁— K_p 表示老化一定时间后硫化胶扯断强力与老化前的比。

*₂— K_z 表示老化一定时间后硫化胶扯断伸长与老化前的比。

*—该表为1961年4月至6月实验的结果。

实验条件的影响

实验条件正确的选择,既能较客观地反映老化的本质,且可加快实验速度,提高效率。目前,广州地区湿热气候下进行大气老化的实验条件,还没有确定的资料;资本主义国家的实验条件也不统一,如曝晒角度,有用当地纬度^[8],也有用45°的^[9]。为了检验实验条件

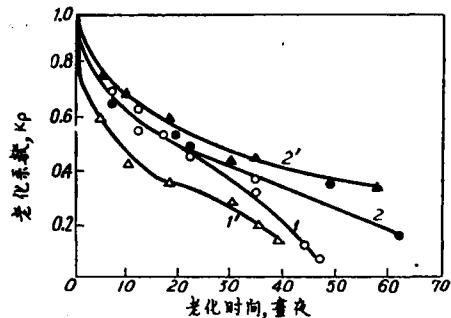


图5 不同厚度对硫化天然胶和丁苯1500橡胶大气老化的影响。

1, 2—天然胶; 1', 2'—丁苯胶; 1, 1'—1毫米厚试片; 2, 2'—2毫米厚试片。

(试片静伸长20%, 曝晒角23°8')

对前面得到的指标间相互关系的影响,我们作了不同曝晒角度、试片(标准哑铃形)厚度以及静伸长下的大气老化。

从图1可见,天然硫化胶大气老化时各指标变化的相互关系,不随试片厚度而变,1毫米厚试片得到的结果(虚线)与2毫米的(实线)完全一致,仍以扯断强力变化最明显。同样,对于丁苯硫化胶,也有一致的结果(图3)。但试片厚度却对老化速度有显著的影响。如图5所示,丁苯硫化胶1毫米厚试片的老化速度比2毫米厚的快得多(图5曲线1', 2'),速度的差别在老化前期(五昼夜前)已很明显。但对天然硫化胶,则在老化23昼夜以后,才开始显示这差别(曲线1, 2)。试片厚度的这种影响,看来主要与扩散因素有

关, 因为不同厚度試片的起始強力很接近(表 2)。

表 2 丁苯硫化胶大气老化时扯断强力(公斤/厘米²)的变化

老化時間(昼夜)	0	5	10	18	30	35	39	58	
試片厚度 (毫米)	1	174.2	105.1	79.1	67.7	54.6	35.9	26.5	—
	2	170.1	129.6	119.8	103.0	76.9	79.6	—	60.9

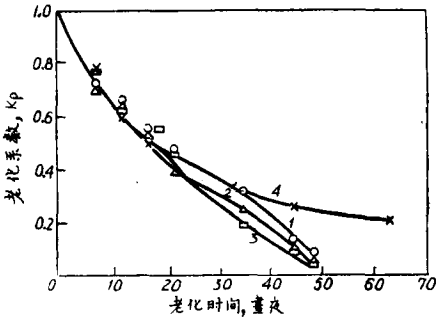


图 6 天然硫化胶不同曝晒角大气老化的扯断強力老化系数比較。

1—23°8'; 2—45°; 3—90°; 4—180°。
(試片靜伸長 20%; 厚度 1 毫米)

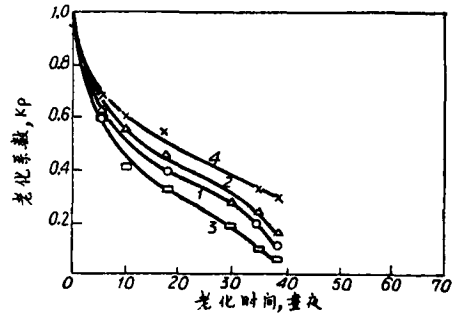


图 7 丁苯1500硫化胶不同曝晒角大气老化的扯断強力老化系数比較。

1—23°8'; 2—45°; 3—90°; 4—180°。
(試片靜伸長 20%; 厚度 1 毫米)

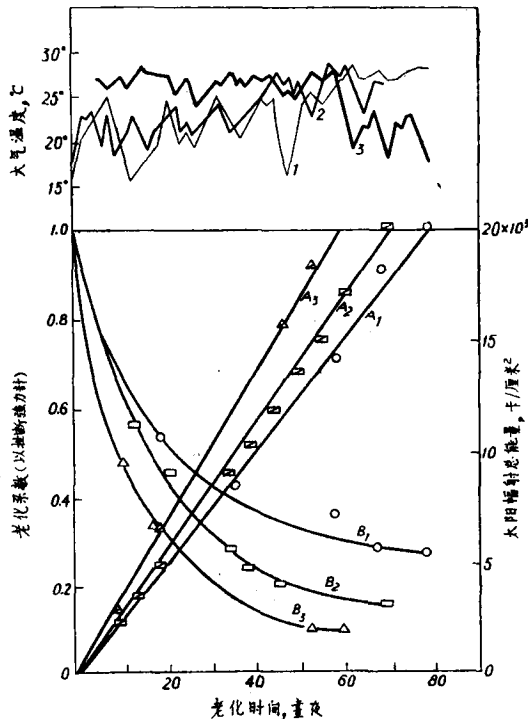


图 8 太阳辐射能及温度对天然硫化胶老化速率的影响

1, 2, 3—不同时间的温度变化曲线; A₁, A₂, A₃—与温度相对应变化的辐射能变化直线; B₁, B₂, B₃—相应的老化速率变化曲线。

試片放置时朝太阳的角度(曝晒角)不同,所受的太阳辐射能也不一样,直接影响老化过程。我們进行了广州緯度($23^{\circ}8'$)、 45° 、与地面垂直(90°)及与地面平行(180°)四种角度的試驗,結果表明:不同曝晒角度不改变各物理-机械性能变化的相互关系,仍以扯断強力变化最明显(图略)。但不同的曝晒角度对老化速度則有不同的影响。天然及丁苯硫化胶老化时的这种差别,都在一定老化時間后才明显表现出来,以 180° 的最慢, 90° 的最快, $23^{\circ}8'$ 与 45° 相近,居于中(图6,7)。 90° 时老化最快,可能因試片两面受辐照和雨水冲洗較剧所致。

由以上实验結果表明,各种大气因素和实验条件对硫化胶老化速度有显著的影响,但不改变各指标变化的相互关系;其中,扯断強力的变化在任何条件下都是最明显的。因此可以确定:在已試驗的不同条件下,以扯断強力为指标,可以灵敏地反映硫化胶的老化速度,及其与不同条件的关系。这一点,已为不同季节中的温度、太阳辐射能不同,得到了相应不同的老化速度所証实(图8)。即温度高,太阳辐射能累积的強度大,老化也快。由此进一步証实了以扯断強力为指标所反映老化程度的客观性。

摘 要

研究了不同条件对硫化胶大气老化中各指标間相互关系的影响。可以确定:不同大气因素和实验条件不改变老化时硫化胶各指标变化的相互关系;对于天然、氯丁硫化胶,以扯断強力变化最明显,而丁苯硫化胶,則以扯断強力、相对伸长变化最明显。最大溶胀与定伸強力可以反映老化时硫化胶交联密度的变化。

不同条件对硫化胶大气老化速度,有不同的影响,以扯断強力为指标,可以灵敏地、客观地反映这些差别。大气因素按下列次序加快老化速度:室外日晒夜露>日晒>室内;試片1毫米厚的老化速度比2毫米的快;曝晒角度加速老化的次序为: $90^{\circ}>45^{\circ}$ 及 $23^{\circ}8'>180^{\circ}$;靜伸长加速硫化胶的老化。

太阳辐射总能量的大小,直接影响硫化胶的老化速度,由此也进一步証实了以扯断強力作为主要研究指标的客观性。

参 考 文 献

- [1] W. D. England, J. A. Krimian, R. H. Heinrich, Rubber Chem. Tech. **32**, 1143 (1959).
- [2] R. G. Newton, Rubber Chem. Tech. **18**, 504 (1945).
- [3] D. M. Smith, V. E. Gough, Rubber Chem. Tech. **27**, 175 (1954).
- [4] S. Adams, Anal. Chem. **23**, 1549 (1951).
- [5] H. M. Leeper, C. L. Gable. Rubber world № 8, 703 (1956).
- [6] D. C. Edwards, E. S. Storey, Chem. in Canada **11**, № 11, 34 (1959).
- [7] 龔克成、徐定宇等,广东省科技界学术活动月資料选編之十六(1961)。
- [8] 峯松楊一,铁道业务研究資料(日本) **13**, 302 (1956)。
- [9] A. G. Buswell, Trans. and Proc. Inst. Rubb. Ind. **36/7**, Transactions, 263 (1960).

报告會上的討論

陈忠汉: 老化涉及氧的扩散問題,厚度薄則氧化快,极限厚度如何測定?

龔克成: 1. 氧的扩散为热氧化中重要的問題之一,在研究高分子的热氧化时,高聚物膜的厚度对氧化速度有直接影响,由于高聚物結構不同,氧的扩散活化能也不一样。一般作高聚物的热氧化研究时,对具体的研究对象的厚度与氧化速度的关系,由实验来确定。如聚乙烯热氧化时薄膜厚度在0.1—

0.5 毫米范围内随厚度增加而增加吸氧速度,但在 0.5 毫米—3.0 毫米厚度范围内,吸氧速度不随厚度而变(B. Grievson 在伦敦“耐热高聚物会议”上的报告),由此可见,在一定厚度范围内高聚物的氧化速度可不受厚度影响,即扩散因素不起主要作用。

2. 对硫化胶的大气老化,影响因素很多,有光、热、氧、臭氧、水等等。因此氧的扩散只是影响因素之一,目前我们还没有资料可以确定影响大气老化的主要因素,而氧的扩散,又与硫化胶的不同组份的性质、数量、硫化胶的密度等有关,因此要确定试片厚度与老化速度的关系,必须对不同配方进行实验,得出资料,才能进一步探求氧扩散的作用。从我们在此报告中提出的实验结果看来,对无填料天然硫化胶来说,在老化前期,龟裂极少时,1—2 毫米厚的试片,老化速度一致,但对有填料的丁苯硫化胶,则老化一开始,1 毫米厚的老化速度即快于 2 毫米厚的,如果考虑扩散作用的话,则在此条件下才较明显。且硫化胶之厚度还与工艺条件有关,故进行大气老化时,不能只考虑扩散因素,必须与主要作用的因素,工艺条件等结合起来考虑,也就不会有统一的极限厚度了。

ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРНОГО СТАРЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ

I. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ВЗАИМНОЕ ОТНОШЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИССЛЕДОВАНИЯ

КУН Кэ-Чэн, ЯН Яон-У, ЧЭНЬ Ли, ОУ Куо и Е Би-Юнь

(Южно-китайский политехнический институт)

Резюме

Исследование атмосферного старения вулканизатов из натурального, бутадиен-стирольного каучука и хлопрена показало, что для вулканизатов на основе каучука без или с незначительной 1,2 структурой можно использовать прочность при разрыве как главный показатель исследования; для каучука с большими количеством 1,2 структуры (СКС-30) можно использовать относительное удлинение и прочность при разрыве как показатель определения скорости атмосферного старения. Модуль при растяжении и максимум набухания могут отражать изменение густоты поперечных связей в процессе атмосферного старения различных вулканизатов.

Влияние различных атмосферных фактов не изменяет взаимное отношение различных показателей, но увеличивает скорость старения по следующему порядку: Открытое, суточное > только открытое днём > в комнате.

Из опытов установлено, что различные испытательные условия (толщина образцов, угол солнечного сияния и статическое растяжение) не изменяют взаимное отношение и измененную тенденцию физико-механических показателей вулканизатов в процессе атмосферного старения, в частности, показатель — прочность при разрыве опять изменяется особенно сильно.

Показано, что скорость атмосферного старения для образцов толщиной 1 мм. больше чем у образцов толщиной 2 мм; угол солнечного сияния ускоряет старение по следующему порядку: $90^\circ > 45^\circ$ и $23^\circ 8' > 180^\circ$; статическое растяжение ускоряет скорость атмосферного старения вулканизатов, и это ускорение более сильно выражено у вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука чем у вулканизатов из натурального каучука.

Установлено, что общее количество энергии солнечной радиации прямо влияет скорость атмосферного старения. Этим ещё раз доказывается объективность полученных показателей.