

用化学应力松弛法快速估算橡皮 材料的貯存保险期*

吳人浩 沈靜姝

(中国科学院化学研究所)

硫化橡胶制品经过长期仓库存放后就会老化。虽然老化的原因很多，但最主要的还是氧的作用。估计橡皮制品究竟可以存放多少时间而不致丧失其应有的性能，亦即估算其贮存保险期，是很重要的实际问题。当然用实际存放定期检验的方法是比較直接可靠的，但是需要相当长的期间才能得到结果。所谓快速方法就是依靠加速老化来得到实验数据，再加上理论的或经验的关系进行外推，算出接近于存放条件下的数据。由于理论的局限性，处理一种老化机理比較简单，所以通常仅考虑热氧老化。尽管氧化是主要的，但并不能排除其他因素。因此在实用上还必須引入安全系数。

自1950年以来不少作者认为化学应力松弛是研究和测试橡皮材料热氧老化性能的既简便又有效的工具^[1-3]，因而也适合于快速估计贮存保险期。Кузьминский等^[4]用这种方法的估算结果与永久变定法是一致的。他们假设化学松弛简单地按一级反应过程进行，即：

$$f/f_0 = e^{-kt} \quad (1)$$

此处 f/f_0 为相对应力，其中 f_0 为试样在一定形变下的起始应力，而 f 为 t 时间下的应力， k 为速度常数并符合 Arrhenius 关系：

$$k = A \exp(-E^\ddagger/RT) \quad (2)$$

其中 E^\ddagger 为断裂活化能。因此在几个较高温度下测定化学应力松弛，并按式(1)以 $\lg(f/f_0)$ 对 t 作图，即可以从直线斜率上求出 k 。并以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图可以外推得到 25°C 下的 $k_{25^\circ\text{C}}$ ，从而作为估算保险期的基本依据。

然而在实际使用中，用 Кузьминский 所提出的以动力学关系为前提的方法常常遇到困难，因为橡皮的化学松弛机理复杂，即使同一种胶料也会由于配方不同而对松弛过程的动力学关系影响甚大。事实上，大多数橡皮在以 $\lg f/f_0$ 对 t 作图时得不到直线关系，甚至无法取出直线部分。本工作中的丁腈橡胶就是这种情况，而另一种丁基橡胶则較接近直线关系如图1所示。当然，还是可以通过寻找适当的动力学关系或经验关系设法把曲线直线化，但是这种处理是比較繁琐的，而且不一定令人满意。

由于上述困难，我们采用了另一种经验处理方法，以便撇开复杂动力学关系，从而适应于任何形状的化学松弛曲线，使之均能很好地用外推法来进行保险期的估算。我们用 f/f_0 值来表征化学松弛过程所达到的阶段。同时假定达到某给定阶段(即某 f/f_0 值)所

* 1964年8月3日收到。

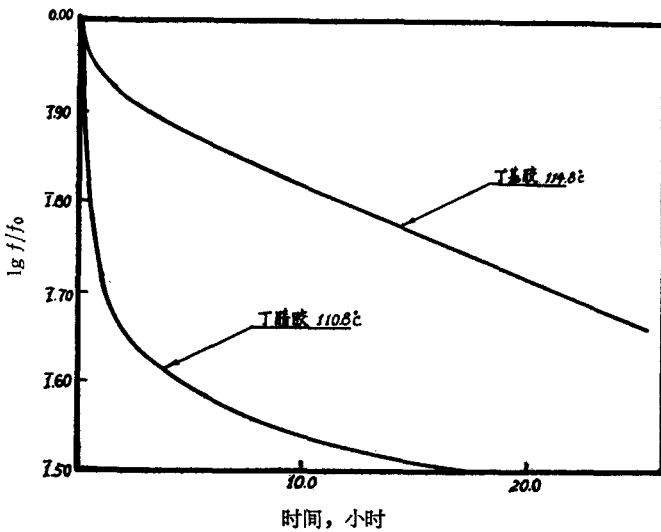


图1 试样相对应力的对数 ($\lg f/f_0$) 与时间 t 的关系

需的时间与温度之间的关系可以经验地引用 Arrhenius 式来表示:

$$\tau = A' \exp(E^\ddagger/RT) \quad (3)$$

其中 A' 是常数。按此 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图应呈直线, 同时可以利用这个关系从实验温度数据外推求出室温下达到给定 f/f_0 值时的松弛时间。必须指出, 从式(1)的动力学关系中亦能导出与式(3)相同的形式, 但是它们具有本质上的差别。首先, 式(3)并不要求服从一级反应的假设前提, 而仅是表征处在同一松弛阶段上的时间和温度的经验关系。所以常数 A' 没有明确的物理意义, 同时直线的斜率只表示处在该化学松弛阶段上的表观活化能 E^\ddagger 。随着松弛的阶段不同 E^\ddagger 值亦有所改变。这样如果从实际制品的模拟实验中得到其临界指标和化学松弛的 f/f_0 值之间的对应关系, 即可由此估计出贮存保险期。

实 验 部 分

仪器 用拉伸式化学应力松弛仪进行测定, 仪器的构造已在另文叙述^[5]。恒温箱内温度的起伏在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内, 并观察不到温度的长期偏移。此外, 还在每次测定前用参比电压来校准由于电子仪器所产生的漂移, 所以仪器能够满足长期测定的要求。

试样 为了通过在化学松弛过程中显著不同的试样来考验我们的假定是否成立, 选择了丁腈和丁基橡胶作为研究对象。前者由于含有丁二烯结构, 因此除了分子网断裂以外还极易发生氧化交联反应, 而且在总的效应中是以交联为主。但是后者因为不饱和程度很低则以断裂反应为主。这些现象可以用间断应力松弛方法来加以证实^[6]。试样的配方和硫化条件如表 1 所示, 均加工成外径 56 毫米, 内径 44 毫米的圆环试样*。

测定结果 在不同的温度下进行了两种橡胶的化学松弛测定(拉伸比为 72%), 并以 f/f_0 对 $\lg t$ 作图, 如图 2, 3 所示。考虑到橡胶试样具有一定的分散性, 所以每次实验均进

* 两种橡胶试样是不同的协作单位供给的, 因此丁腈橡胶厚度为 0.7 毫米, 丁基橡胶厚度为 2 毫米。

表 1 试样配方及硫化条件

		丁腈橡胶	丁基橡胶
试样配方	丁腈原胶 Polysar Krynac 800	100.0	—
	丁基原胶 Polysar Butyl 301	—	100.0
	硫黄	2.0	0.3
	促进剂 DM	1.1	—
	促进剂 P _z	—	5.7
	氧化锌	4.9	5.0
	硬脂酸	2.0	3.0
	喷雾炭黑	145.0	—
	抚顺槽黑	—	50.0
	苯二甲酸二丁酯	20.0	—
硫化条件	温度, °C	143±2	153
	时间, 分	30	80

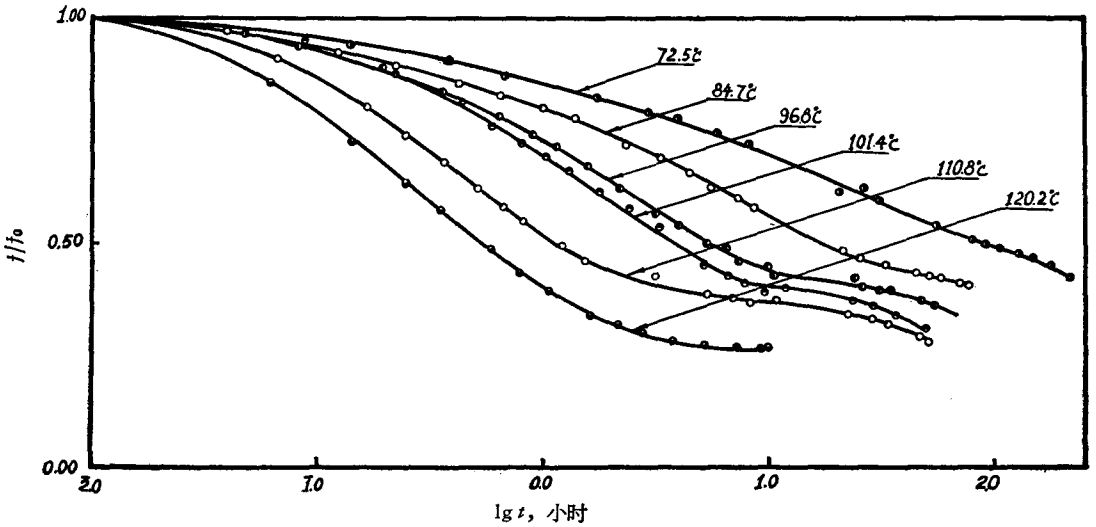


图 2 丁腈橡胶的连续松弛曲线

行五个试样的平行实验，然后取其平均结果作图。但一般数据的偏离是不大的。从这两个曲线族中任意选定一个 f/f_0 值即可得到不同温度下的 $lg \tau$ 值，图 4, 5 中示出两种橡胶以 $lg \tau$ 对 $1/T$ 作图的结果。以图 4, 5 中的直线外推即可得到 25°C 下各 f/f_0 值所对应的松弛时间，列在表 2 中。

表 2 25°C 下各 f/f_0 值所对应的松弛时间 $lg \tau$

f/f_0	0.30	0.35	0.40	0.43	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80
丁基橡胶	5.64	5.42	5.20	—	5.06	4.92	4.73	4.48	4.15	4.86	3.26	—
丁腈橡胶	—	—	—	5.47	5.35	4.90	4.42	4.06	3.66	3.27	2.82	2.25

如果从模拟试验中决定了该种橡胶 f/f_0 的临界值就可以估算保险期。此外我们还初

步試測了天然橡胶試样,发现亦能符合上述規律*.

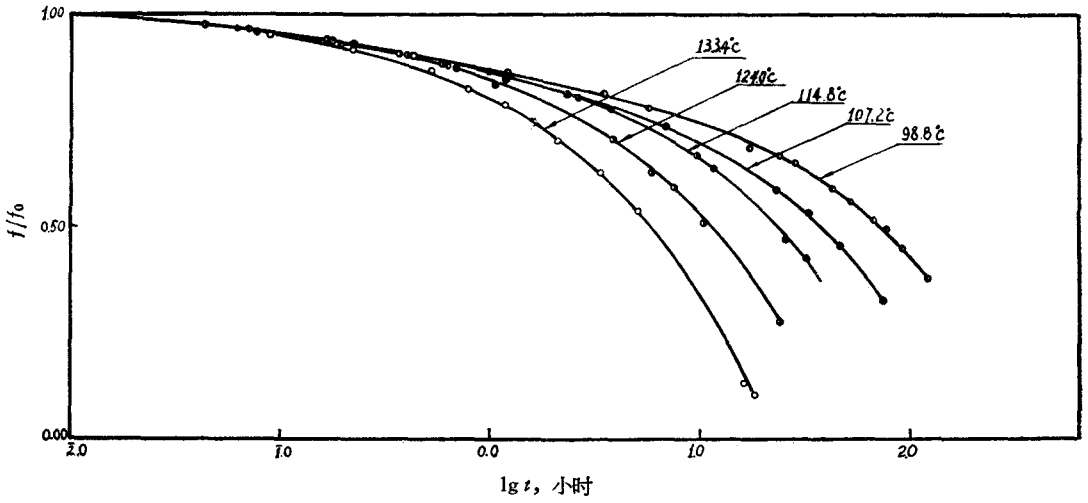


图 3 丁基橡胶的连续松弛曲线

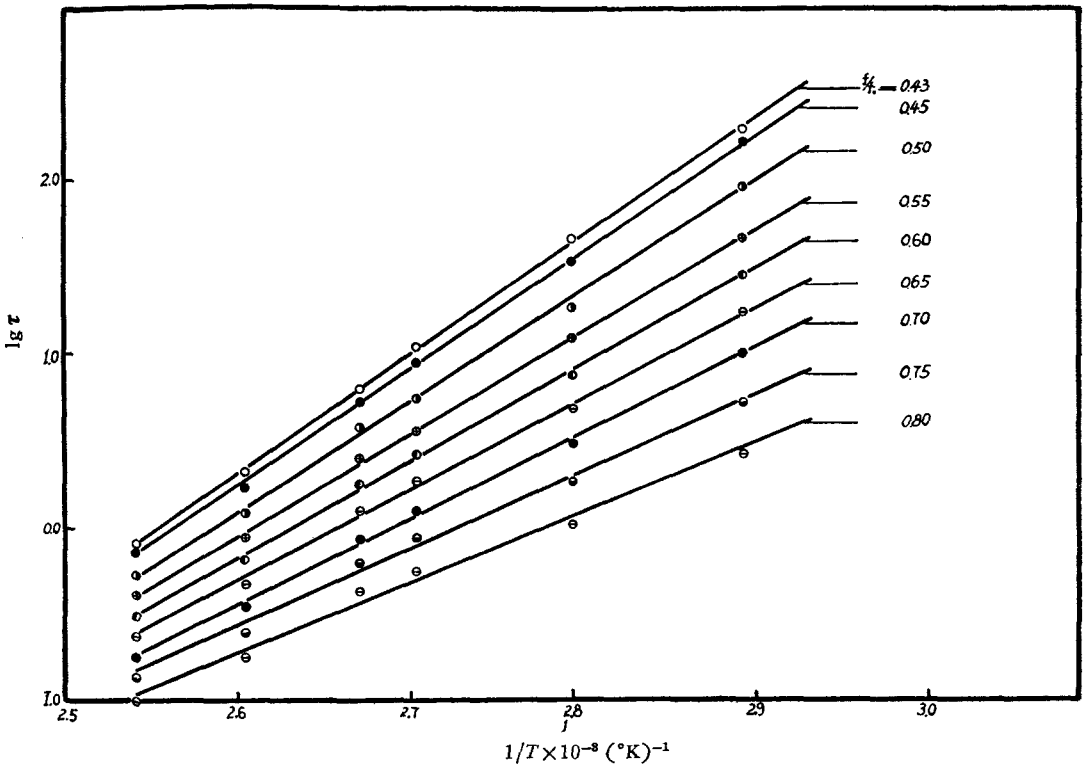


图 4 丁基橡胶在连续松弛过程中相对应力为不同值时所对应的 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图

* 由于试样较少,实验数据不够充分,未在本文中列出.

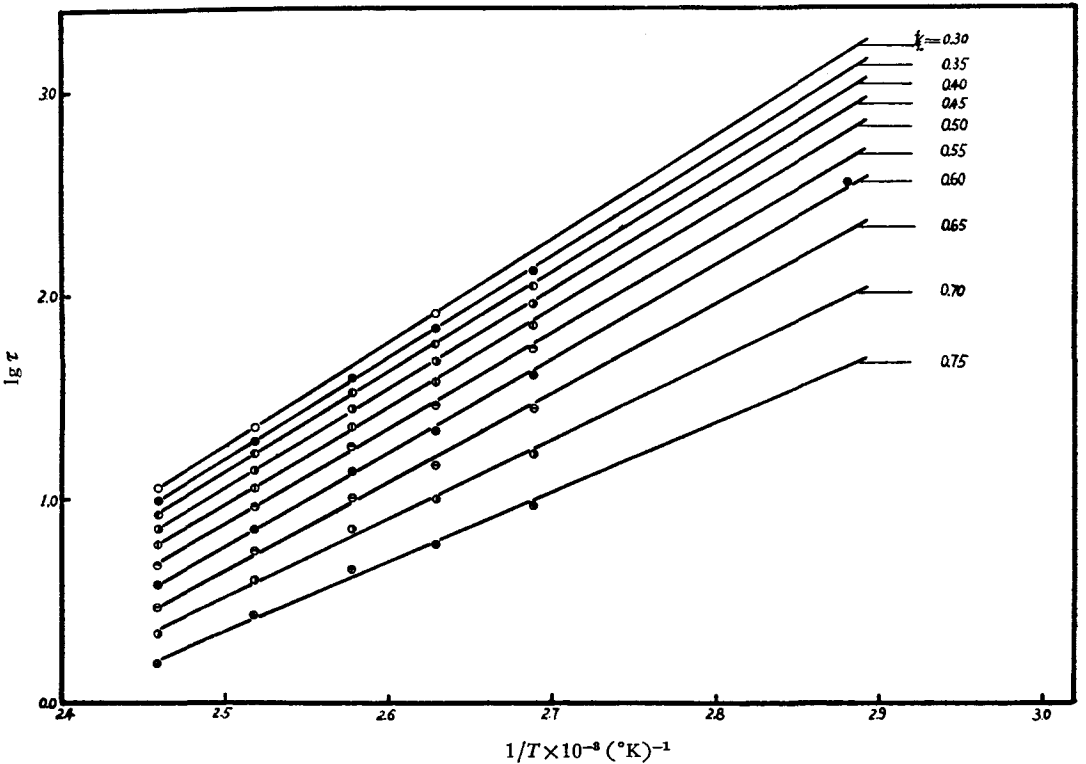


图5 丁基橡胶在连续松弛过程中相对应力为不同值时所对应的 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图

討 論

硫化橡胶的氧化断裂化学松弛的过程是十分复杂的，多年来对这种松弛机理争论颇多^[7,8]。最近 Baxter 等^[9]提出交联点断裂和网链无规断裂同时存在的观点，看来是比较合理的。同时化学松弛速率受所用硫化体系和抗氧剂的影响亦很大^[10,11]，所以无法依靠简单的动力学关系来描述整个反应过程。在不同反应阶段中究竟何种因素起主导作用，它与其他因素之间的关系如何，都是难以探知的，为此只能用经验的方法来加以处理。我们根据实验结果看出：同一种配方的橡胶在不同温度下的松弛曲线形状相似；从而设想处在同一松弛阶段下，尽管温度不同但是反应机理是一致的，这就是本工作的出发点。所以抛开动力学关系来进行外推处理，是与 Кузьминский 方法的根本差别。

从图4, 5中 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图均能呈较好的直线关系，说明实验结果符合上述假定。 $f/f_0 > 0.6$ 的数据较差，估计在化学松弛初期，由于分子链纠缠以及填料和橡胶分子形成的物理交联点所引起的物理松弛还占有不可忽略的效应，以致增大了实验的误差（主要是对 f_0 的影响，所以在 f/f_0 值较大时引入的误差亦大）。然而在实际估计中 $f/f_0 > 0.6$ 的数据是不需要的。

关于从实验温度到室温的范围内反应机理是否一致，亦即能否从高温数据直线外推到室温的问题，还缺乏直接的论证，主要是由于进行长期实验还受到一些条件的限制。但

是我們曾用丁基橡胶在 73.9°C 下进行了近一个月的实验得 $f/f_0 = 0.6$ 的数据, 结果亦很好地落在直线上。用丁腈橡胶在 72.5°C 下进行实验所得的一系列数据均能很好地落在各条直线上。同时我们认为即使由于在室温下反应机理有所偏差, 只可能真实的松弛时间比外推值更长。再者其他的老化因素可能比上述偏差影响更大, 因此进行更长时间的实验来作进一步的验证, 意义不大。

在图 4 中还可以看到各 f/f_0 的直线斜率彼此不同, 可以说明各松弛阶段的表现活化能或“反应速度常数”确实是有差别的。丁腈橡胶随着 f/f_0 值的减小而斜率有增大趋势, 表明松弛的后期反应速度减慢。从图 1 中亦可看到同样的趋势。这可以理解为由于在丁腈橡胶中交联反应占优势, 而其他橡胶并不一定具有同样的规律, 是完全被化学松弛的反应过程所决定的。

但是仅仅能够得到某种橡胶在室温下各种 f/f_0 值所对应的松弛时间, 还不能解决该种橡胶真实制件的保险期估算问题, 还需要知道制件的使用临界指标以及它在存放中所处的状态(自由状态或受某种形式力作用的状态)与测定出的 f/f_0 值究竟存在怎样的对应关系。解决这个问题必须要依靠模拟实验, 我们提出如下的模拟实验方案来寻找两者之间的对应关系: 用高温方法来加速橡胶制件的老化, 而制件所处的状态是模拟实际存放情况的, 经过定时检验其使用性能(如密封垫衬材料即检验其密封性能等)可以得到在这种条件下达到应有使用性能临界指标所需的时间。根据这个时间, 即可按同一温度条件下该种橡胶的化学松弛曲线找到对应的临界 f/f_0 值。

当然这种方法还需要进行更多试样的实验和实际估算的考验才能确定其应用价值。此外我们推测这种假设或有可能适用于其他测定老化系数的方法, 如化学永久变形、化学蠕变、吸氧法甚至一般烘箱老化法等。先用这些方法直接测出在不同温度下的动力学曲线族, 尽管所得到的动力学曲线形状各不相同, 但仍然可以用本文方法进行处理来求得保险期。

摘 要

提出了一种用化学应力松弛法快速估算橡胶材料贮存保险期的方法。这种方法撇开动力学的复杂关系, 用相对应力 f/f_0 来表征化学松弛过程所达到的阶段, 进一步假设处在不同温度下达到某阶段时的松弛时间与温度间存在着 Arrhenius 关系。因此以不同温度下达到某给定相对应力时的松弛时间对 $1/T$ 作图应得到直线关系, 由此外推即可求出室温下的松弛时间。

研究了松弛过程极不相同的丁基和丁腈橡胶。所有的实验结果支持了上述假设。

致谢: 本工作所用的试样是由化学工业部橡胶研究设计院等单位供给的。此外还得到钱人元先生的不少宝贵意见, 一并在此致谢。

参 考 文 献

- [1] R. B. Mesrobian, A. V. Tobolsky, Rubber Chem. Tech. **23**, 205 (1950).
- [2] H. L. Pederson, B. Nielson, J. Polymer Sci. **7**, 97 (1951).
- [3] H. W. H. Robinson, H. A. Vodden, Rubber Chem. Tech. **29**, 240 (1956).

- [4] A. C. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Каучук и Резина № 4, 17 (1963).
[5] 吳人洁, “中国科学院高分子学术会议(长春, 1961)会刊”, 科学出版社, 1963, 476 页.
[6] A. V. Tobolsky, R. D. Andraws, J. Chem. Phys. 11, 125 (1945).
[7] J. P. Berry, W. F. Watson, J. Polymer Sci. 25, 493; 497 (1957).
[8] A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. 25, 494 (1957).
[9] S. Baxter, H. A. Vodden, Polymer 4, 145 (1963).
[10] Л. И. Любчанская, Л. С. Фельдштейн, А. С. Кузьминский, Каучук и Резина № 1, 23 (1962).
[11] J. R. Dunn, J. Appl. Polymer Sci. 4, 151 (1960).

RAPID ESTIMATION OF THE SHELF LIFE OF RUBBER VULCANIZATES BY THE CHEMICAL STRESS RELAXATION METHOD

WU JEN-CHIEH AND SHEN ZING-SHU
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A method for the rapid estimation of the shelf life of rubber vulcanizates by means of chemical stress relaxation measurements is described.

The method is based on the consideration that the temperature dependence of the times required to reach various depths of the relaxation process as characterized by the relative stresses f/f_0 , may be expressed by an Arrhenius type relation, so that a plot of the relaxation times at different temperatures at which a given relative stress is reached vs $1/T$ should be a straight line. Then relaxation times at room temperature can be obtained by extrapolation.

Two vulcanizates of butyl and nitrile rubber were chosen for investigation as these rubbers show quite different behaviours in chemical relaxation. All experimental results support the present consideration and the shelf life of rubber vulcanizates can be easily estimated from the experimental data.