

热重点斜法估算硫化橡胶的热老化寿命

魏莉萍, 唐 磊, 林景雪, 马月琴, 吴忠泉

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 提出了用热重点斜法估算硫化橡胶热老化寿命的方法。该方法是利用热重分析测试结果计算出胶料的热老化表现活化能, 进而确定胶料热老化寿命线的斜率与截距, 最终得到胶料的热老化寿命线, 即可估算其热老化寿命。经实际测算, 所得结果与常规热老化方法的试验结果基本符合, 同时可节省大量物力、人力和时间。

关键词: 硫化橡胶; 热老化寿命; 热重点斜法
中图分类号: T Q330. 7⁺5 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X (2001)03-0174-03

硫化橡胶在贮存过程中, 受环境因素(主要是热和氧)的影响, 会使大分子发生降解或交联, 导致胶料物理性能下降, 最终丧失使用性能。因此, 在硫化橡胶及其制品的研制、生产和应用过程中, 经常需要对其贮存性能即热老化寿命进行预测和估算。现有的常规热老化试验方法是将胶料制成试样以后, 在 4~5 个老化温度下, 进行几百至几千小时的热老化试验, 直至试样的物理性能下降到规定的临界指标或失效指标以下为止。这样做一次试验, 不仅需要耗费大量的物力和人力, 而且占用时间长(一般需要 1 年左右)。因此, 实际操作起来, 常常使试验者难以承受。多年来, 由于材料研究和开发的需要, 我们一直在寻求一种既经济简便、又相对准确的材料热老化寿命或贮存寿命的估算方法。热重点斜法就是目前认为比较理想的一种方法, 经实际应用于硫化胶产品热老化寿命的估算, 得到了比较令人满意的结果。现将该方法介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号 SBR1502, 齐鲁石化公司橡胶厂

作者简介: 魏莉萍 (1959-) 女, 山东泗水县人, 山东非金属材料研究所高级工程师, 硕士, 主要从事热分析、温度计量等理化分析方面的研究。

产品。
1.2 仪器设备
ZB101-IN 电热鼓风干燥箱, DY08 型电子拉力试验机, TGS-2 型热重分析仪。
1.3 试样制备
配方 A: SBR 70; NBR 10; PE 20; 增塑剂 DOP 12; 硫化剂 BPO 0.5; 硫黄 1.5; 促进剂 1.6; 防老剂、补强剂等 适量。
配方 B: SBR 70; NBR 20; PE 10; 增塑剂 DOP 15; 硫化剂 BPO 0.7; 硫黄 1.8; 促进剂 1.6; 防老剂、补强剂等 适量。
两种配方原料按常规方法混炼得到 A 和 B 两种硫化胶。

1.4 性能测试
以胶料扯断伸长率作为其物理性能考察指标, 以胶料扯断伸长率下降到原始值的 50% 作为该材料的热老化临界值, 热老化性能试验按 GB 3512—83 进行, 扯断伸长率测试按 GB/T 528—92 进行。

2 结果与讨论

2.1 方法原理

高聚物材料通常的热老化寿命方程如下:
$$\lg \tau = a + \frac{b}{T} \tag{1}$$

式中 a, b ——常数, 分别表示热老化寿命线的截距和斜率;

T ——环境温度, K;
 τ ——材料在温度 T 下性能到达失效指标或临界值时所需要的时间, h.

$$b = \frac{E}{2.303 R} \tag{3}$$

式中 R ——气体常数。

热重点斜法就是通过式(2)的统计关系求出材料的热老化活化能, 进而通过式(3)求得热老化寿命线的斜率 b , 再通过一个温度点的材料热老化性能试验确定热老化寿命线方程的截距 a , 最后确定整个方程, 从而估算材料的热老化寿命。

材料的热重分析与实际热老化活化能的统计关系如下:

$$E = 12\,000 + 2.06 \sum_{n=1}^{10} \frac{t_n}{n \left(\frac{\Delta W}{W_a}\right)_n^{1/2}} \tag{2}$$

式中 E ——材料热氧老化的表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 W_a ——试样总质量损失率;
 ΔW ——试样的质量损失率;
 t_n ——对应于每一个 $\left(\frac{\Delta W}{W_a}\right)_n$ 的温度值, $^{\circ}\text{C}$ 。
热老化寿命线的斜率 b 按下式计算:

2.2 性能测试结果

胶料热老化性能测试结果见表 1, 热失重试验结果见表 2。

2.3 胶料热老化寿命估算

根据胶料热失重试验结果, 按公式(2)和(3)求得 A 和 B 两种胶料的 E 分别为 75 475 和 75 423 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 斜率 b 分别为 3 942 和 3 939。

根据表 1 的试验数据, 将性能保持率的自然对数 $\ln P$ 对老化时间作最小二乘法回归, 分别得到以下两个方程:

表 1 胶料热老化性能试验结果

项 目	胶料 A							
热老化时间/h	0	48	96	144	192	288	384	480
扯断伸长率/%	754	636	656	592	600	540	552	520
扯断伸长率保持率 P_A	1	0.844	0.870	0.785	0.796	0.716	0.732	0.690
$\ln P_A$	0	-0.170	-0.139	-0.242	-0.228	-0.334	-0.312	-0.371

项 目	胶料 B							
热老化时间/h	0	48	96	144	192	288	384	480
扯断伸长率/%	924	671	716	712	680	652	628	600
扯断伸长率保持率 P_B	1	0.726	0.775	0.771	0.736	0.706	0.680	0.649
$\ln P_B$	0	-0.320	-0.255	-0.260	-0.307	-0.348	-0.386	-0.432

注: 老化试验温度为 $(70 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 胶料热失重试验结果

项 目	胶料 A									
$(\Delta W / W_a)_n / \%$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\Delta W_n / \%$	3.4	6.9	10.3	13.7	17.1	20.6	24.0	27.4	30.8	34.3
$t_n / ^{\circ}\text{C}$	259.3	374.2	396.5	408.5	416.0	419.3	421.5	424.5	428.3	432.0

项 目	胶料 B									
$(\Delta W / W_a)_n / \%$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\Delta W_n / \%$	3.5	7.0	10.5	14.0	17.5	21.0	24.4	27.9	31.4	34.9
$t_n / ^{\circ}\text{C}$	255.8	380.6	393.0	405.6	414.8	418.8	422.8	427.0	431.0	436.3

注: 空气气氛, 升温速度为 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为 $40 \sim 500^{\circ}\text{C}$, A 和 B 两种胶料的 W_a 分别为 68.5% 和 69.8%。

$$\ln P_A = -0.138\ 801\ 762 - 5.051\ 395\ 007 \times 10^{-4} \tau_A$$

相关因数为-0.925 6

$$\ln P_B = -0.245\ 559\ 471 - 3.609\ 581\ 498 \times 10^{-4} \tau_B$$

相关因数为-0.882 2

将失效指标 0.5 代入上述方程,即可得到两种胶料在 70 °C 下热氧老化的寿命值:

$$\tau_{A, 70\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1\ 097\ \text{h}$$

$$\tau_{B, 70\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1\ 240\ \text{h}$$

将 b , $\tau_{70\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 及 $T = 343\ \text{K}$ 代入热老化寿命方程,即可算出 A 和 B 两种胶料的热老化寿命线的截距 a 分别为-8.452 5 和-8.390 9。由此可得胶料 A 和 B 的热老化寿命方程分别为:

$$\lg \tau_A = -8.452\ 5 + \frac{3\ 942}{T}$$

$$\lg \tau_B = -8.390\ 9 + \frac{3\ 939}{T}$$

由此可以计算出 20 °C 下, A 和 B 两个样品受热氧老化扯断伸长率下降至原始值的 50% 所需要的时间分别为 11.5 和 12.9 年。此结果

与文献^[1]中类似橡胶常规热老化法的试验结果接近。

3 结语

热重点斜法是在常规热老化法的基础上,结合仪器分析及统计规律演变而来的估算硫化胶热老化寿命的方法。其优点在于只需要做一个温度点的热老化性能试验,即可得到材料的热老化寿命,并保证一定的准确度,与传统方法相比,可节约大量的物力、人力和时间(整个试验过程大约需要 1 个月)。因此,在目前尚没有绝对准确而又经济的胶料快速热老化寿命试验方法的情况下,本方法对于硫化橡胶及其制品不失为一种经济、简便且相对准确的热老化寿命估算方法。

参考文献:

- [1] 刘其华. 橡胶贮存期研究中的相对湿度因素[J]. 合成材料老化与应用, 1997(2): 9.

收稿日期: 2000-09-29

欢迎订购《国内外橡胶制品配方手册》

应广大橡胶加工企业及有关技术人员的要求,全国橡胶工业信息总站积多次编辑出版国内外橡胶配方手册之经验,组织有关技术人员及专家收集整理国内外生产实用配方近 8 000 例,汇编了一套《国内外橡胶制品配方手册》。本书包括国内及日本、英国、德国、法国、意大利、美国等发达国家近几年的最新轮胎(子午线轮胎、绿色轮胎、斜交轮胎、摩托车轮胎、自行车轮胎、手推车轮胎及翻新轮胎等)、胶管、胶带、胶鞋、电线电缆、汽车用橡胶配件、密封制品、生活用橡胶制品、办公设备密封制品、胶布及建筑材料、其它工业用橡胶制品和橡塑制品生产的实用配方。为突出实用性,本书着力选取那些在生产中已获得实际应用效果的配方,或经试验已被证明用于橡胶制品具有优良性能的配方,有很高的实用和参考价值,是技术人员的必备工具书,也是业内收藏之必需。全书分为国内分册和国外分册,精装 16 开,美观大方,

内容丰富,定价 300 元/套(含邮费)。现已出版,欢迎广大业内人士踊跃订购!订购办法:

1. 单位及个人均可订购,份数不限,凡一次订购 5 套以上的用户按每套书基价优惠 10%,订款一次付清。

2. 欢迎来人来函或电子邮件订购,信件请填写详细地址、收件单位部门及收件人,字迹务必工整、清晰,以免邮递失误。印数有限,欲购从速!

3. 银行汇款请汇至北京橡胶工业研究设计院科研部,开户行:北京工商银行海淀支行永定路分理处,帐号:033009-53(配方手册);邮局汇款请汇至全国橡胶工业信息总站,详细地址:北京西郊半壁店北京橡胶工业研究设计院内,邮政编码:100039。

联系人:赏琦 杨静

电话:(010)68164371, 68182211-2150

传真:(010)68164371

E-mail: rubber@crminet.net.cn