分析 测试

16 种实用配方硫化胶长期室内自然老化压缩永久变形变化及预测

张法源

(西北橡胶塑料研究设计院,陕西 咸阳 712023)

摘 要:对用于丁腈橡胶、天然橡胶、氟橡胶、硅橡胶和三元乙丙橡胶等 16 个实用配方硫化胶试样进行了各种状态下 30 个室内自然老化试验,测量了 20a 至 33a 之久的压缩永久变形,并讨论了变化结果。用 16 种配方硫化胶试样的 30 个室内自然老化前期压缩永久变形的数据变化进行预测长期变化结果,并与实测长期老化结果进行对照,结果表明 2 者的符合程度较好,预测方法可行。

关键词:硫化橡胶;室内自然老化;压缩永久变形;预测;实测

中图分类号:TQ330.1^{+4} **文献标识码**:B **文章编号**:1005 - 4030(2002)04 - 0056 - 08

(前半部分见 22 卷第 3 期)

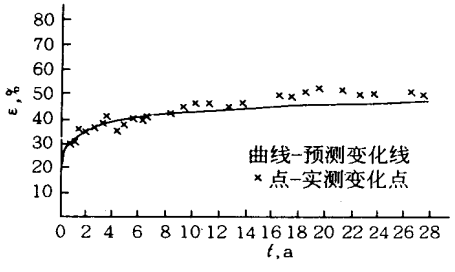


图 23 F101 胶在空气中压缩率 30 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

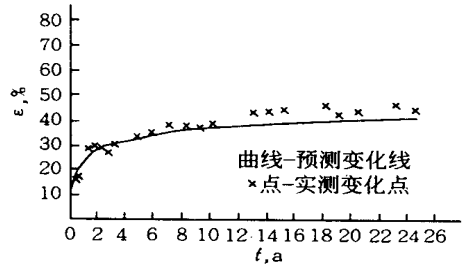


图 24 F101 胶在空气中压缩率 23 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

1.3 长期室内自然老化结果讨论

从图 1 至图 22 中看出:15 %和 30 %2 种压缩率的永久变形变化对照结果显示相差不大,其中 1152,1142 和在 10# 航空液压油中的 5171,5470 胶基本相同,而 5171 和 5470 胶在空气及在 8# 航空润滑油中变化相差基本也在 5 %以下。

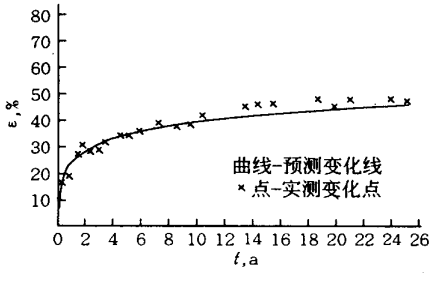


图 25 F101 胶在 MK-8 润滑油中压缩率 23 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

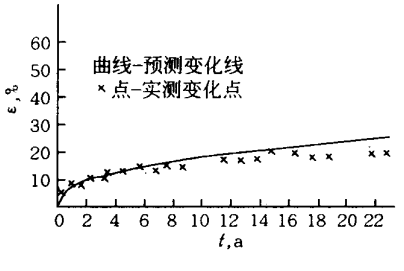


图 26 F202 胶在空气中压缩率 27 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

收稿日期:2002 - 04 - 08

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

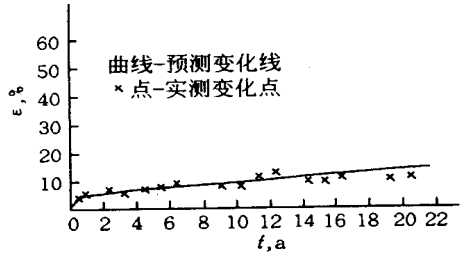


图 27　调-5 胶在空气中压缩率 15 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

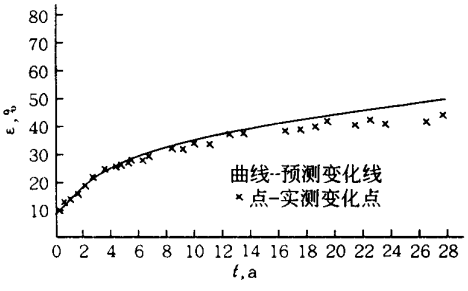


图 28　6144 胶在空气中压缩率 30 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

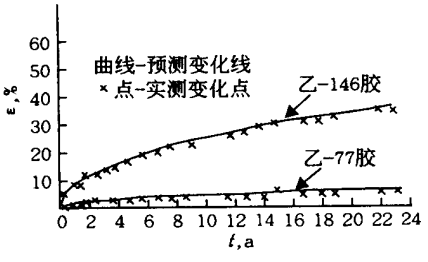


图 29　乙-146,乙-77 胶在空气中压缩率 28 %时预测自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照

图 1 至图 12 中的老化变化结果表明:5171,5470 胶不论在空气中还是在 2 种油介质中的耐老化性能比较差,尤其是 5470 胶更为突出,虽然老化后期变化平缓,但由于早期永久变形增加特别快而失去使用价值。从耐油老化性能来看显然 5171 胶比 5470 胶好,早期变化比 5470 胶慢得多,虽然 5470 胶所使用的生胶是丁腈-40,耐油性能远比 5171 胶的丁腈-18 好,但由于其它配合剂的差异而导致相反的结果。

从图 1 至图 18 中可以看出,在全部丁腈胶配方试样自然老化试验中耐压缩永久变形最好的是 2-26 胶和 58-357 胶,比较好的有 P232,M-50,P115 胶,比较差的是 P228-1 和 5171 胶,最差的是 5470 胶。从硫化体系看,镉镁硫化体系、钙镁硫化体系、DCP 硫化体系比通用的硫载体和硫黄硫化体系好。从防老体系看,NAPM、防老剂 4010N_A + 防老剂 MB 比单用其他防老剂好。

图 19 至图 22 中,2 种配方皆使用天然胶为基材,但 1142 胶耐压缩永久变形性能在长期室内自然老化时比 1152 胶好,在老化 2a 时间后,2 个配方胶的变化程度基本相同,压缩永久变形达到 40 %左右,但 2a 后 1152 胶明显比 1142 胶的变化快,老化时间越长差距越大,这原因除了 1142 胶使用的炭黑量较少和未用硬质炭黑外,主要是因为 1142 胶使用防老剂 4010 时并用了防老剂 D,并且总量也比 1152 胶多 1 份,因而更有效地发挥了防老剂协同效应的防老化作用。

图 29 中 2 种三元乙丙胶配方乙-146 和乙-77 都是耐压缩永久变形非常好的配方胶,但是由于硫化体系不同,耐老化性能也有很大差异,用 DCP 硫化的乙-77 胶的耐压缩永久变形性能远远超过用硫和硫载体并用硫化的乙-146 胶。乙-77 胶在空气中压缩率约 30 %时经 23a 室内自然老化后的永久变形变化不到 10 %,老化速度特别慢,目前所有使用和研究的硫化胶中还没有发现比此配方硫化胶更慢的配方胶。

图 23 至图 28 是 3 种氟橡胶和 1 种硅橡胶试样的室内自然老化压缩永久变形变化结果。从图 23～28 中可以看出,F101 胶在同样压缩率和预处理条件下,在 MK-8 润滑油中的老化速度比在空气中的快一些,但差值并不超过 3 %,属于耐润滑油老化较好的配方胶。同是 F101 胶,排除压缩率相差约 7 %的微小影响因素,由于试样生产投试时间不同,预处理条件不同,变化结果也就有所不同,老化时间为 100d 时先期投试预处理为 30 ℃×5d 的比后期投试预处理为 70 ℃×6d 的快约 6 %,以后老化曲线变化基本上按这一差值增加,说明老化规律是一样的,同时也说明此胶的塑性变形较大,很难在预处理过程中完全消除。在 3 种氟胶配方试样中耐压缩变形最好的是调-5 胶,与 F101 胶相比,生胶同样是氟胶 26-41,补强体系相同,而 F101 胶则明显差得多,这主要是硫化体系上的不同引起的,说明用双酚 AF + 苄基三苯基氯化磷硫化比用 3# 硫化剂硫化的好。F202 胶与 F101 胶相比,硫化体系和补强体系相同,但 F202 胶比 F101 胶的耐压缩变形性能好,这主要是由于

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

F202胶用的是氟胶246而F101胶用的是氟胶26-41而引起的。F202胶在受压缩应力状态下空气中经过室内自然老化约23a压缩永久变形不超过20%,这在所有氟胶配方的硫化胶中属于最耐压缩变形的硫化胶之一。图28中6144胶是甲基乙烯基硅胶用BP油膏硫化、2#气相法白炭黑补强的硫化胶,在受压缩应力状态下空气中经过约28a的室内自然老化,压缩永久变形达到约45%,仍然具有一定的使用价值,是一种耐压缩变形较好的硅胶配方硫化胶。

2 用较短时间自然老化的压缩永久变形数据预测长期老化的压缩永久变形的变化程度

2.1 室内自然老化压缩永久变形的变化与老化时间的关系方程

用4a至6.8a自然老化的时间和相对应的16种配方硫化胶30个不同压缩率和介质的试验,相对选用12个至8个老化测试周期实测的试验数据进行预测。

压缩永久变形随老化时间的变化,可用通用经验公式(1)来描述:

$$1 - \varepsilon = A e^{-kt^{\alpha}} \quad (1)$$

式中:ε——压缩永久变形(%);

A——常数;

k——老化速度常数(d^{-1});

t——老化时间(d);

α——常数。

将(1)式处理为直线关系式(2)

$$\log(1 - \varepsilon) = a + bt^{\alpha} \quad (2)$$

式中:$a = \log A$;$b = -k\log e$。

表2 各配方硫化胶长期室内自然老化时压缩永久变形变化的预测方程

序号	配方号	压缩率,%	老化介质	预测方程
1	5171	15	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.02988-0.0023683t^{0.60}$
2	5171	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.00621-0.00076870t^{0.74}$
3	5171	15	8#润滑油	$\log(1-\varepsilon)=0.00893-0.0021294t^{0.61}$
4	5171	30	8#润滑油	$\log(1-\varepsilon)=0.02008-0.0022905t^{0.62}$
5	5171	15	10#液压油	$\log(1-\varepsilon)=-0.02505-0.00031295t^{0.85}$
6	5171	30	10#液压油	$\log(1-\varepsilon)=0.00180-0.00080846t^{0.73}$
7	5470	15	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.58455-0.30828t^{0.14}$
8	5470	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.40641-0.17455t^{0.19}$
9	5470	15	8#润滑油	$\log(1-\varepsilon)=14.16708-13.33098t^{0.014}$
10	5470	30	8#润滑油	$\log(1-\varepsilon)=10.59063-9.91445t^{0.015}$
11	5470	15	10#液压油	$\log(1-\varepsilon)=15.32846-14.47977t^{0.013}$
12	5470	30	10#液压滑	$\log(1-\varepsilon)=12.28983-11.61214t^{0.013}$
13	P115	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.03092-0.000058696t^{0.96}$
14	P228-1	28	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.01240-0.00017584t^{0.90}$
15	P232	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.00903-0.00010757t^{0.83}$
16	M-50	28	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.02819-0.023086t^{0.26}$
17	2-26	28	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.43056-0.35971t^{0.050}$
18	58-357	13	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.00238-0.0016826t^{0.53}$
19	1152	15	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.16407-0.028342t^{0.39}$
20	1152	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.08767-0.0080954t^{0.54}$
21	1142	15	空气	$\log(1-\varepsilon)=9.08963-8.67680t^{0.011}$
22	1142	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=8.25720-7.85787t^{0.012}$
23	F101	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=2.78062-2.74265t^{0.012}$
24	F101	23	空气	$\log(1-\varepsilon)=0.76575-0.69519t^{0.040}$
25	F101	23	MK-8润滑油	$\log(1-\varepsilon)=0.15214-0.12615t^{0.13}$
26	F202	27	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.01040-0.0011716t^{0.50}$
27	调-5	13	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.00568-0.00069723t^{0.48}$
28	6144	30	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.01878-0.0028870t^{0.50}$
29	乙-146	28	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.00872-0.00099000t^{0.58}$
30	乙-77	29	空气	$\log(1-\varepsilon)=-0.00599-0.000081062t^{0.62}$

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

α 值用逐次逼近方法尝试确定,逼近的准则是当 α 精确至小数点后 2 位时使 $I=\sum_{i=1}^{m}(P_i-\hat{P}_i)^2$ 最小,当小数点后 2 位不能使 I 达到最小时则取小数点后 3 位。P_i 是第 i 个测试点的压缩永久变形变化试验实测值,$\hat{P}_i$ 是第 i 个测试点的压缩永久变形变化的预测值。

依据确定的 α 值及自然老化周期的时间 t 和相对应的 $\log(1-\varepsilon)$ 值用最小二乘法计算出方程(2)中的 a, b 参数及线性相关系数 r。用自由度 $N-2$、置信度 99 %相关系数检验计算的 $|r|$ 值远大于表值,达到显著相关,线性关系成立。

用确定的 α 值和计算出的 a, b 参数值分别代入方程(2)中,便可得到长期室内自然老化时各试样压缩永久变形随老化时间变化的具体预测方程。各配方硫化胶在不同压缩状态下和不同介质中的预测变化方程见表 2。

2.2　长期室内自然老化各配方硫化胶压缩永久变形的预测变化与实测结果对照

用表 2 中各配方硫化胶试样的预测方程,将相应的自然老化各老化周期的时间代入,可计算到各试样在不同老化时间时的预测变化值,已有各试样自然老化变化的实测值,可以进行对照比较。用偏差的绝对值 $\Phi=|\varepsilon_{实测}-\varepsilon_{预测}|$ 来衡量每一老化周期预测值与实测值的符合程度,用平均偏差 $\Phi_0=\frac{(\sum_{i=1}^{m}|\varepsilon_{实测}-\varepsilon_{预测}|)}{N}$ 来衡量该项试验预测的符合程度。16 种配方硫化胶 30 个试验预测结果与实测结果对照见图 1 至图 29。建立预测方程所依据的老化时间及周期数和预测结果对照的平均偏差 Φ_0 见表 3。

表 3　预测方程依据老化周期数及老化时间和预测值与实测值对照的平均偏差 Φ_0

序号	配方号	压缩率,%	老化介质	预测依据老化时间及老化周期数	预测最长老化时间及老化周期数	Φ_0,%
1	5171	15	空气	4.1a,12 个周期	33.2a,38 个周期	1.40
2	5171	30	空气	4.1a,12 个周期	33.2a,38 个周期	1.78
3	5171	15	8# 润滑油	4.1a,12 个周期	33.2a,38 个周期	3.13
4	5171	30	8# 润滑油	4.1a,12 个周期	33.2a,38 个周期	3.42
5	5171	15	10# 液压油	4.1a,12 个周期	32a,37 个周期	5.15
6	5171	30	10# 液压油	4.1a,12 个周期	32a,37 个周期	2.14
7	5470	15	空气	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	1.44
8	5470	30	空气	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	1.38
9	5470	15	8# 润滑油	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	3.41
10	5470	30	8# 润滑油	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	1.07
11	5470	15	10# 液压油	4.1a,12 个周期	31.9a,36 个周期	4.63
12	5470	30	10# 液压滑	4.1a,12 个周期	31.9a,36 个周期	1.73
13	P115	30	空气	4.5a,8 个周期	22.9a,21 个周期	1.54
14	P228-1	28	空气	4.5a,8 个周期	22.9a,22 个周期	1.31
15	P232	30	空气	6.8a,10 个周期	22.9a,21 个周期	1.23
16	M-50	28	空气	6.8a,11 个周期	22.9a,22 个周期	2.24
17	2-26	28	空气	6.8a,11 个周期	22.9a,22 个周期	2.30
18	58-357	13	空气	6.3a,8 个周期	20.4a,17 个周期	2.78
19	1152	15	空气	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	3.51
20	1152	30	空气	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	1.28
21	1142	15	空气	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	3.07
22	1142	30	空气	4.1a,12 个周期	33.1a,37 个周期	2.62
23	F101	30	空气	5.1a,12 个周期	27.6a,30 个周期	2.81
24	F101	23	空气	4.8a,8 个周期	24.4a,21 个周期	2.88
25	F101	23	MK-8 润滑油	4.8a,8 个周期	24.4a,21 个周期	2.18
26	F202	27	空气	6.7a,11 个周期	22.8a,22 个周期	1.91
27	调-5	13	空气	6.3a,8 个周期	20.4a,17 个周期	1.24
28	6144	30	空气	5.1a,12 个周期	27.6a,30 个周期	1.99
29	乙-146	28	空气	6.8a,11 个周期	22.9a,22 个周期	0.56
30	乙-77	29	空气	6.8a,11 个周期	22.9a,22 个周期	0.38

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

2.3 结果讨论

从30个试验的 Φ_0 值及对照图1～29中可以看出,用较短时间的室内自然老化压缩永久变形变化数据,通过适当的数学处理,建立预测方程可以预测出较长时间的变化结果。预测的总平均偏差为2.22%,其中最大的平均偏差5.15%(油介质中),最小平均偏差0.38%,绝大多数的偏差皆接近总平均偏差值,说明总的符合程度是相当好的。从图1～29中与实测点的对照来看,图1,7,8,10,12,13,14,15,20,27,29中预测变化除后期稍有偏差外,基本上与实测变化相一致,其余图中在老化时间中期内预测也基本与实测结果相符,只是在老化后期偏差稍大一点,但在时间长达32a中,最大的平均偏差也不超过5.15%(5171胶在10#航空液压油中压缩率15%试样),从所有的对照图中直观地说明虽然预测值与实测值对照有小的偏差,但预测变化的曲线规律和实测的变化规律是一致的。

在丁腈胶试样18个试验中总的表明在空气介质中老化的预测结果对照比在油介质中老化的预测结果对照符合程度要好,其主要原因可能是由于油介质在长期贮存中引起变化而影响到硫化胶在介质中的老化变化,在空气中老化时主要的环境因素如温度、湿度、臭氧浓度等基本上皆按年度循环,所以前期与全期环境相差不大,可以认为是同一环境因素,因此对照的符合程度就好一些。在丁腈硫化胶18个试验预测中,总的平均偏差是2.62%,对照的符合程度是比较好的。

天然硫化胶4个试验预测的总平均偏差为2.62%,氟胶硫化胶5个试验预测的总平均偏差为2.20%,三元乙丙硫化胶2个试验预测的总平均偏差为0.47%,硅胶硫化胶的预测平均偏差为1.99%,从这4种硫化胶试样的预测对照结果也可以看出符合程度是比较好的,特别是三元乙丙胶的符合程度相当好,但预测的试验较少,以后还必须有更多的预测试验来验证。

在30个试验预测计算中,选用自然老化的时间是4a至6.8a不等,试验周期是8至12个,自然老化时间比较长,预测时效受到一定的限制,由于在室内自然老化试验开始的前期,试验周期数安排不够多,致使老化使用的时间长,周期数不等,是本次研究试验的缺陷。如果在自然老化前期2a至3a中能安排8至12个周期,这样预测的时效会更好,能节省更多的自然老化时间就可预测到长期老化的结果。

3 结论

9种丁腈配方硫化胶19个室内自然老化试验结果中,耐压缩永久变形最好的是2-26胶和58-357胶,最差的是5470胶。2种配方耐油介质老化较好的是5171胶。硫化体系以镉镁、钙镁、DCP硫化体系的耐压缩永久变形性能优于硫载体和硫黄硫化体系。防老剂体系中以NAPM和4010N_A+MB体系比单用其他通用防老剂的耐压缩永久变形性能好。

天然胶并用丁苯胶加入防老剂4010能提高长期室内自然老化的耐压缩永久变形性能。

氟胶硫化胶中调-5胶表现出卓越的耐长期自然老化压缩永久变形性能,硫化体系用双酚AF+苄基三甲基氯化磷比用3#硫化剂的耐压缩永久变形性能好。

三元乙丙胶中乙-77硫化胶在长期室内自然老化中表现出了极其卓越的耐压缩永久变形性能,在23a中压缩永久变形变化不到10%,用DCP硫化提高了耐老化性。

总的自然老化结果说明硫化胶虽然使用同样胶种,但由于使用的硫化体系、补强体系、防老体系等配合剂的种类和量的不同,耐老化压缩永久变形性能相差很大,在制订制品贮存或使用期时不能使用相同的时间标准。

16种配方硫化胶30个试验预测长期室内自然老化压缩永久变形变化与实测结果对照,总的平均偏差为2.22%,符合程度较好,证明用较短时间的自然老化试验,数据经过适当的数学处理,建立预测变化方程,可以预测较长时间室内自然老化压缩永久变形的变化,这种时间外延预测法是适用的。如果自然老化时间用2a至3a,试验周期有8至12个,可以预测出10a至20a的变化程度,这在试验时效上更显出其优越性。

(下转第52页)

《特种橡胶制品》是您致富的最佳助手

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

此外,由于液体硅橡胶混合物料在室温下有24h的贮存稳定期,所以其成型设备不需连续运转,可以在运行1d后停机,将物料在机器内存留一夜,第2天再开机继续工作。若停机时间大于24h时,应将机筒内、混合器内的物料排出,并将其存放在冰箱中(-18℃)。

4 结束语

液体硅橡胶注射成型之所以有如此多的优点,主要源于液体硅橡胶本身的特性。掌握与应用液体硅橡胶注射成型技术不仅可生产出高质量产品,还可节省能源、减少浪费,因此开发液体硅橡胶注射成型技术具有十分重要意义。目前国外对液体硅橡胶注射成型的研究越来越深入,开发的产品多种多样,应用领域也日益广泛。在我国液体硅橡胶注射成型还仅仅处于起步阶段,大量的研究开发工作需要进行,如液体硅橡胶的原料生产;成型设备的研制;新产品的开发等。相信在不久的将来经过同行们的共同努力,液体硅橡胶注射成型技术会在我国得到迅速发展。

参考文献:

[1] Menough Jon. Injecting Liquid Silicones[J]. Rubber World, 1991, 204(5):12.

[2] Menough Jon. Liquid Silicones - take two[J]. Rubber World, 1991, 204(6):14.

[3] Daby lance. The function of meter mix machines in the liquid silicone moulding process[J]. Rubber World, 1999, 220(3):22.

[4] Pohmer. K. Liquid Silicone Rubber[J]. Kunststoffe plast Europe, 1997, 87(10):46.

[5] Pohmer Klaus. Molded silicone rubber automotive parts[J] Rubber World, 2001, 224(3):34.

Injection Molding of Liquid Silicone Rubber

ZHANG Hui-min

(New Rubber Technique Institute of Qungdao Science and Technology University, Shandong Qingdao 266042, China)

Abstract: Liquid silicone rubber injection process, equipment and characteristics were reviewed. The fine performances of liquid silicone rubber products and the significance of developing the technique were pointed out in this paper.

Key Word: liquid silicone rubber, injection molding, meter-mix machine

(上接第60页)

Compression Set Change and Its Prediction of 16 kinds of Practical Formulation Vulcanizates for Long-term Indoor Natural Ageing

ZHANG Fa-yuan

(Northwest Rubber & Plastics Research & Design Institute, Shaanxi Xianyang 712023, China)

Abstract: Compression sets of 30 indoor natural ageing specimens of 16 practical formulation vulcanizates for NBR, NR, fluoro-rubber, Silicone rubber and EPDM under all conditions for 20～30 years were tested, and the changes were discussed. The long-term changes of the compression sets were all predicted by using the measured data of 30 specimens of 16 formulas, and compared with truly measured data. It was shown that the conformance point of the both was good, the method was valid.

Key Words: vulcanizate, indoor natural ageing, compression set, prediction

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.