

硫化橡胶耐臭氧老化试验
静态拉伸试验法

Rubber, vulcanized— Resistance to ozone
ageing— Static strain test method

1 适用范围

本标准适用于硫化橡胶在静态拉伸变形下,暴露于含有一定浓度臭氧的空气和一定温度、湿度的环境中,但无直射光照下进行的老化试验。

本标准参照采用国际标准 ISO 1431/1—1980《硫化橡胶——耐臭氧龟裂——第一部分:静态拉伸试验》。

2 试验原理和目的

硫化橡胶在静态拉伸变形下置于臭氧介质环境中,会受到臭氧的作用而发生老化,使硫化橡胶表面发生臭氧龟裂,导致性能变劣。利用人工模拟或强化大气中的臭氧等条件对橡胶试样进行试验,可以观测试样外观和性能的变化,从而评价橡胶的耐臭氧性能。

臭氧老化试验的目的是研究橡胶在臭氧作用下的老化规律,快速鉴定硫化橡胶的耐臭氧老化性能,评价抗臭氧老化剂的防护效果,或为提高橡胶制品的使用寿命提供依据。

3 试验装置

人工臭氧老化试验的装置是臭氧老化仪。应具备臭氧发生器、老化试验箱和臭氧浓度检测等装置。

3.1 臭氧发生器

可以选用下面任一种装置发生臭氧:

3.1.1 紫外灯;

3.1.2 无声放电管。

用来发生臭氧或作稀释用的空气,首先应通过硅胶干燥塔进行干燥,或通过活性炭进行净化处理。从发生器出来的含臭氧的空气,应经过热交换器后才输入老化试验箱内。

3.2 老化试验箱

老化试验箱是一个密闭的、无光照(除间歇使用的照明灯外)的箱子,是放置试样进行老化试验的空间。箱内容积不小于100L,能恒定控制试验温差 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。箱室的内壁、导管和安装试样的框架等,应不使用易被臭氧分解腐蚀和影响臭氧浓度的材料制成。

安装试样的框架应通过机械装置在箱内旋转,能使试样的转动速度保持在20~25mm/s。试样与含臭氧的空气接触时,其长度方向要跟气流方向基本平行。

4 试样

4.1 试样的制备应符合 GB 527—83《硫化橡胶物理试验方法的一般要求》中的规定。

4.2 试样的形状规格可根据评价指标或测试性能来选定。观测臭氧龟裂的试样采用矩形试样,测试拉伸性能的试样采用哑铃形试样。

4.2.1 矩形试样的规格为:长度 70~100mm (有效长度应大于 40mm),宽度 10 ± 0.5 mm,厚度 2.0 ± 0.2 mm。若作断裂试验,也可采用宽度 5 ± 0.1 mm,厚度 0.5 ± 0.05 或 1 ± 0.1 mm 的矩形试样。

4.2.2 哑铃形试样的规格应符合 GB 528—82《硫化橡胶拉伸性能的测定》中的规定。可采用 1 型或 2 型哑铃形试样。

4.3 试样表面应平整、光滑、干净、无明显的杂质或配合剂等析出物。

不同规格的试样的试验结果不能作比较。

4.4 试样的数量应根据评价指标和测试要求预定。观测臭氧龟裂的试样,一般不少于 3 个。

5 试验条件

5.1 臭氧浓度

试验采用的臭氧浓度应根据硫化橡胶的耐老化程度和使用条件来选取。可选用的臭氧浓度(单位:pphm)有:

25 ± 5 , 50 ± 5 , 100 ± 10 , 200 ± 20 , 500 ± 50 或 1000 ± 100 以上(允许偏差 $\pm 10\%$)。

对通用的硫化橡胶一般可采用 50 ± 5 pphm 做试验。对较耐老化的硫化橡胶宜采用较高的臭氧浓度进行试验。

注:臭氧浓度也可用臭氧分压 mPa 表示,在标准状况下,1pphm 臭氧浓度相当于 1.01mPa 的臭氧分压。

5.2 温度

最适宜的试验温度应为 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 。也可以根据使用环境或设备的控温条件采用其他试验温度(如 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 或 $23 \pm 2^\circ\text{C}$),但不应高于 60°C 。

不同温度的试验所得的结果不能相互比较。

5.3 相对湿度

含臭氧空气的相对湿度除特殊要求外,一般不应超过 65%。

5.4 流速或流量

通入老化试验箱中的含臭氧空气的流速,平均不少于 8mm/s,最宜在 12~16mm/s 之间(其值可由箱内测定的气体流动速率除以箱与气流垂直的有效横截面积计算),或含臭氧空气的流量,即每分钟的置换量以占箱体容积的 3/4 为适宜。

5.5 伸长率

试样的静态拉伸条件可以选用下列一种或几种伸长率(%):

5 ± 1 , 10 ± 1 , 15 ± 2 , 20 ± 2 , 30 ± 2 , 40 ± 2 , 50 ± 2 , 60 ± 2 , 80 ± 2 。

如试验仅用一种伸长率,一般应采用 20%。

5.6 处理条件

5.6.1 试样在试验前的环境处理

按 GB 2941—82《橡胶试样停放和试验的标准温度、湿度及时间》中的规定。

5.6.2 试样在拉伸之后的环境处理

应在标准温度(如 $23 \pm 2^\circ\text{C}$)的无臭氧的暗室中静置 24~48h。

5.6.3 试样在通入臭氧试验前的恒温处理

应在老化箱中进行恒温处理 15min。

6 试验步骤

6.1 仔细检查试样外观必须符合 4.3 中的规定。将符合规定的试样按 5.6.1 中的规定进行处理。

6.2 先测好试样的初始性能(包括厚度),然后用对试验无害的颜料绘好试样的标距线,再将试样夹

紧在试样框架上并拉伸至要求的伸长率。不同配方的试样不能互相接触,试样的间距至少 5cm。

在靠近夹具的试样末端部位涂上耐臭氧涂料或覆盖耐臭氧材料和用其他方法防护。然后按 5.6.2 中的规定进行静置处理。

6.3 开动臭氧老化仪,调节试验箱内的温度至规定的试验温度,将经拉伸静置后的试样移入试验箱内,使试样在箱内转动并恒温处理(15min)。

6.4 将调节好的规定浓度和流速(或流量)的含臭氧空气通入试验箱内与试样接触,并开始记录时间。

6.5 按预定的试验周期,通过装在试验箱的透明窗口,用 4~7 倍放大镜观测试样的表面变化,或者将试样从试验箱内取出进行外观检查或性能测试,从而评定试样的耐臭氧老化性能。

用不同工具和方法观测的结果不能作比较。

7 试验结果

试验结果可以用观测的数据和评价指标来表示。

7.1 用试样表面臭氧龟裂的表示法:

7.1.1 用出裂时间(t_a)来表示(即记录试样表面首先出现裂纹的时间)。

7.1.2 用断裂时间(t_f)来表示(即记录试样表面裂纹首先断裂的时间)。

7.1.3 用龟裂等级来表示(即评定在规定时间老化后试样表面裂纹变化的深浅和数量等程度),龟裂等级可分为 0~4 级,参照 GB 3511—83《橡胶大气老化试验方法》附录 B 的规定进行评定。即 0 级——没有裂纹;1 级——轻微裂纹;2 级——显著裂纹;3 级——严重裂纹;4 级——临断裂纹。

7.2 用试样老化性能变化率的表示法:

试样老化性能变化率即老化率,可按 GB 3511—83《橡胶大气老化试验方法》10.1 中的规定进行计算,即:

$$P = \frac{A - O}{O} \times 100$$

式中: P ——老化率(%);

O ——老化前的性能测定值;

A ——老化后的性能测定值。

7.3 用其他指标表示。

8 试验报告

试验报告包括以下内容:

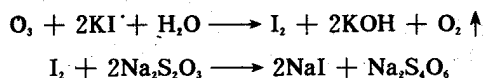
- a. 试验目的要求;
- b. 臭氧老化仪的型号;
- c. 试样名称、规格和数量;
- d. 试验条件(包括臭氧浓度、温度、伸长率等项);
- e. 采用的评价指标和方法;
- f. 试验时间;
- g. 试验结果及其他。

附录 A
臭氧浓度的测定方法 碘量滴定法
(补充件)

本方法是比较广泛采用的经典方法。

A.1 测定原理

利用碘化钾与臭氧反应而析出游离碘,以硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,然后计算出臭氧量。其反应式为:



A.2 测定方法

将1%碘化钾(KI)水溶液盛于吸收瓶中,再将吸收瓶连接在由老化试验箱至取样真空泵之间,吸取一定容积的含臭氧空气后,移入滴定瓶中,并加入0.4%体积(为吸收液体积的百分数)的1N硫酸(或10%乙酸)进行酸化,然后以0.001N的(硫代硫酸钠)标准液滴定,至溶液呈浅黄色时,加入2滴1%淀粉液指示剂,继续滴定至溶液蓝色刚消失即为终点。

A.3 臭氧浓度的计算

据上述化学反应式,在标准状况下,1克当量硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)的臭氧体积当量为11.2,故臭氧量 U (单位:L)为:

$$U = \frac{11.2}{1000} \times N \cdot B \quad \dots\dots\dots(1)$$

通过碘化钾(KI)吸收液的含臭氧空气量 V_0 (单位:L)在标准状况下为:

$$V_0 = \frac{273}{760} \cdot \frac{p \cdot V}{T} \quad \dots\dots\dots(2)$$

由此得到臭氧浓度 $[\text{O}_3]$ 的计算式为:

$$[\text{O}_3] = \frac{U}{V_0} = 3118000 \times \frac{N \cdot B \cdot T}{p \cdot V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: $[\text{O}_3]$ —— 试验的臭氧浓度,pphm;

N —— 硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度;

B —— 硫代硫酸钠标准溶液的消耗量,ml;

T —— 试验温度,K(273+试验温度 $^{\circ}\text{C}$);

p —— 吸收瓶中的气压($p_{\text{大气压}} - p_{\text{真空度}}$),mmHg柱;

V —— 通过吸收液的含臭氧空气总量,L。

GB 7762—87

附加说明：

本标准由化学工业部北京橡胶工业研究设计院归口。

本标准由化学工业部合成材料老化研究所负责起草。

本标准主要起草人陈经盛、郑云中。