



中华人民共和国国家标准

GB/T 13642—2015
代替 GB/T 13642—1992

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 动态拉伸试验

Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—
Dynamic strain testing

(ISO 1431-1:2004, Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone
cracking—Part 1: Static and dynamic strain testing, NEQ)

2015-05-15 发布

2015-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13642—1992《硫化橡胶耐臭氧老化试验 动态拉伸试验法》，与 GB/T 13642—1992 相比主要技术变化如下：

- 增加了术语(见第 3 章)；
- 增加了“臭氧浓度的调节”(见 5.3)；
- 增加了“臭氧浓度的测定”(见 5.4)；
- 增加了“调节气流的方法”，并将对气体流速的规定调整到该节(见 5.5, 1992 年版 6.4)；
- 修改了试样的尺寸(见第 6 章, 1992 年版第 5 章)；
- 修改了试样的状态调节(见第 7 章, 1992 年版 6.7)；
- 修改了试验条件中的臭氧浓度(见 8.1, 1992 年版 6.1)；
- 修改了最大伸长率(见 8.4, 1992 年版 6.5)；
- 修改了试验结果的表示(见第 10 章, 1992 年版第 8 章)。

本标准使用重新起草法参考 ISO 1431-1:2004《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 第 1 部分：静态和动态拉伸试验》编制，与 ISO 1431-1:2004 的一致性程度为非等效。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准起草单位：广州合成材料研究院有限公司、江苏明珠试验机械有限公司、北京橡胶工业研究院、赛轮股份有限公司。

本标准主要起草人：谢宇芳、易军、朱明、谢君芳、李静、林世军、孙伟坤。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 13642—1992。

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 动态拉伸试验

警告 1: 使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

警告 2: 必须注意高浓度臭氧具有的毒性。应采取措施减少试验人员接触臭氧的时间。通常认为人体能接触的最大臭氧浓度为 0.1 份臭氧每 10⁶ 份空气(体积分数),应使人体接触的臭氧浓度低于允许的最大浓度。如果使用不完全密闭的系统,建议采用排风管排除含臭氧的空气。

1 范围

本标准规定了硫化橡胶或热塑性橡胶在动态拉伸应变下,暴露于含一定浓度臭氧的空气中和在环境温度且无光线直接影响下的环境中进行的耐臭氧龟裂的试验方法。

本标准适用于硫化橡胶或热塑性橡胶。

注 1: 不同橡胶的相对耐臭氧性能取决于其所处的条件,尤其是臭氧浓度和温度,因此试图将标准试验的结果推广到使用情况时应特别小心。另外,用薄试样进行拉伸试验的结果与实际应用中制品的老化情况会因尺寸、形状和变形的不同存在差异。

注 2: 测定臭氧浓度的方法见 ISO 1431-3。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2941 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(GB/T 2941—2006,ISO 23529:2004,IDT)

GB/T 11206 橡胶老化试验 表面龟裂法

ISO 1431-3 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 第 3 部分:在实验室试验箱中测定臭氧浓度的参考方法和可选择的方法(Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—Part 3: Reference and alternative methods for determining the ozone concentration in laboratory test chambers)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

动态应变 dynamic strain

在选定的重复率或频率下以正弦形式随时间变化的应变(一般是拉伸应变)。

4 试验原理

将硫化橡胶或热塑性橡胶试样在连续的动态拉伸应变或间断的动态拉伸与静态拉伸交替的应变下,暴露于含有恒定臭氧浓度的空气和恒温的密闭试验箱中,按预定时间对试样龟裂情况进行检测。

在选定的臭氧浓度和试验温度条件下评价臭氧龟裂可任选如下方法:

a) 在规定的试验时间后,检查试样是否出现龟裂,如果需要可以测定试样的龟裂程度;

- b) 测定试样最早出现龟裂的时间。

5 试验装置

5.1 试验箱

试验箱应该是密闭无光照的,能恒定控制试验温度差在 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,试验箱的内壁、导管和框架应使用不易被臭氧分解或不易分解臭氧的材料(如铝)制成。试验箱可设观察试样表面变化的窗口,可安装灯光检查试样,但是在试验时应保持无光照。

5.2 臭氧化空气发生器

臭氧化空气中应尽量避免氮氧化物的存在,以免影响臭氧浓度。

可以采用下列任一种臭氧发生器:

- a) 紫外灯;
- b) 无声放电管。

当采用无声放电管时,为了避免产生氮氧化物,最好使用氧气。臭氧化氧气或臭氧化空气可用空气稀释到所需浓度。用于产生臭氧或稀释用的空气,应先通过活性炭净化,并使其不含有影响臭氧浓度、臭氧测定和使试样龟裂的污染物。

发生器的温度应能保持恒定,温差应在 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。

从发生器出来的臭氧化空气必须经过一个热交换器,并将其调节到试验所需的温度和相对湿度后才输入试验箱内。

5.3 臭氧浓度的调节

当采用紫外灯时,臭氧浓度可以通过调节施加在灯管上的电压、气体流速或遮盖部分灯管的方法来控制。当使用无声放电管时,臭氧浓度可以通过调节加在发生器上的电压、电极尺寸、氧气流速或空气流速来控制。这些调节方法应使臭氧浓度保持在 8.1 规定浓度的公差范围内。另外,打开试验箱放入或检查试样后,臭氧浓度应能在 30 min 内恢复到试验规定的浓度。试验箱内的臭氧浓度在任何情况下都不能超过试验规定的浓度。

5.4 臭氧浓度的测定

应提供在试验箱内试样附近采集的臭氧化空气、测定臭氧浓度的方法。

测定臭氧浓度的方法按 ISO 1431-3 的规定进行。

5.5 调节气流的方法

试验箱应具有调节臭氧化空气平均流速的装置,使流速不应低于 8 mm/s,适宜流速在 12 mm/s~16 mm/s 之间。臭氧化空气流速可以通过在试验箱内测定的气体流量除以试验箱与气流垂直的有效截面积来计算。进行对比试验时,流速的变化不应超过 $\pm 10\%$ 。气体流量是单位时间内通过的臭氧化空气的体积,流量应足够大以防止试样老化消耗引起的臭氧浓度降低。臭氧的消耗速率随使用的橡胶、试验条件和其他试验细节而变化,通常推荐试样暴露表面积与气体流量之比不超过 12 s/m(见注 1)。但是这个数值也不必过低。当有质疑时,应通过实验对消耗影响进行校验,必要时可减少试样的表面积。进入试验箱内的气体可用扩散隔膜或等效的装置以加速与箱内的气体混合。

为了调节箱内的臭氧浓度,排除试样产生的挥发性组分,可以使用空气循环装置引入空气。

如果需要较高的流速,可以在箱内安装风扇以提高臭氧化空气流速达到 600 mm/s \pm 100 mm/s。

注 1: 试样暴露表面积与气体流动速率之比的单位为秒每米(s/m),由面积 m^2 除以体积流速 m^3/s 得到。

注 2: 臭氧化空气的流速不同得到的结果可能不同。

5.6 动态拉伸装置

动态拉伸装置应由不易分解臭氧的材料(如铝)制成。动态拉伸装置由固定部件和往复运动部件组成。两部分均含有试样夹持端,试样的一端夹紧在固定部件上,另一端夹紧在往复运动部件上。往复运动部件的行程应从固定部件和往复运动部件之间试样拉伸应变为零的最小间距开始,直至达到规定的最大拉伸应变时的最大间距为止。

往复运动部件应在两部分试样夹持端的中心线方向上进行直线运动,在整个运动过程中,试样夹持端的端面应保持相互平行。

往复运动部件由恒速电机驱动,往复运动的频率为 (0.5 ± 0.025) Hz。如果需要,可以为往复运动部件安装一个计时器,使动态拉伸装置能够实现动态拉伸和静态拉伸交替的功能。

试样夹持端应能牢固夹紧试样,无打滑或撕裂现象,并且能将试样准确地调整到规定的位置。每个试样安装好后应使其四周同含臭氧的空气接触,而且试样的长度方向应跟气流方向基本一致。

6 试样

6.1 概述

标准试样应符合 6.2 和 6.3 的规定。

试样制备应符合 GB/T 2941 的规定,试样应从模压出的试片上裁取,如果需要,可以从成品上裁取。试样至少应具有一个完好无损的表面,被裁切或打磨后的试样表面不能用来评价试样的耐臭氧性能。不同材料的比较只有用相同方法制成的相同样品来评价其表面龟裂才有效。

注:建议在高度光洁的铝箔上硫化试片,直到制备试样时再取下铝箔,这样可使试样表面免于触及而受到保护,保持试验表面的清洁。

6.2 宽试样

试样条的宽度不小于 10 mm,厚度为 $2.0 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$,拉伸前夹具两端间试样的长度不少于 40 mm。

试样被夹持的端部可用耐臭氧漆防护。应小心选用油漆,防止油漆所使用的溶剂使橡胶明显膨胀,不得采用硅油。此外也可用改善试样两端的办法,例如试样端部采用突出部分,使其两端能延伸而不致引起应力过分集中,且在臭氧暴露期间不会在夹持处断裂。

6.3 窄试样

窄试样条的宽度为 $2.0 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$,厚度为 $2.0 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$,长度为 50 mm,试样端部为 6.5 mm 的正方形,试样的形状如图 1。该试样不能用于 A 法。

单位为毫米

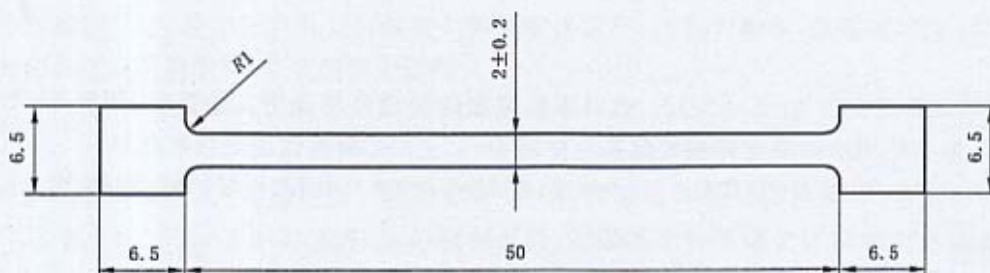


图 1 窄试样

注:也能选择使用符合 GB/T 528 规定的哑铃型试样。

7 状态调节

对所有试验,试样硫化后到进行试验之间的最短时间不得少于 16 h。

对非产品试验,试样在硫化后到进行试验之间的最长时间间隔为 4 周。

对产品试验,试样在硫化后到进行拉伸试验之间的时间间隔应尽可能不超过 3 个月,在其他情况下,试验应在用户收到产品后 2 个月内进行。

试样和试片在硫化后到进行试验前,不允许不同组分的橡胶试样相互接触,以防止能影响臭氧龟裂发展的助剂,如防臭氧剂,从一种橡胶表面迁移到相邻的橡胶表面上。

建议在不同组分的试样之间放置铝箔以防止添加剂的迁移,但也可以采用其他方法防止添加剂迁移。

样品和试样应在暗处储存,从硫化后到试验前的期间内,应储存在基本无臭氧的大气环境中,标准储存温度应按照 GB/T 2941 的规定,对有特殊用途的,也可采用其他适用的控制温度。对于产品来说,也尽可能采用这些储存条件。作对比试验时,储存时间和条件都应相同。

对于热塑性橡胶应该在成型后立即储存。

8 试验条件

8.1 臭氧浓度

试验时可选用的臭氧浓度如下,以每 10 亿份空气中臭氧的体积分数表示(ppb),括号里以每 1 亿份空气中臭氧的体积分数表示(pphm)(见注 1):

——250 ppb±50 ppb(25 pphm±5 pphm);

——500 ppb±50 ppb(50 pphm±5 pphm);

——1 000 ppb±100 ppb(100 pphm±10 pphm);

——2 000 ppb±200 ppb(200 pphm±20 pphm)。

除非另有规定,一般在 500 ppb±50 ppb(50 pphm±5 pphm)的臭氧浓度下试验。如果知道橡胶在低臭氧浓度环境下使用,需要在低臭氧浓度试验,建议在 250 ppb±50 ppb(25 pphm±5 pphm)的臭氧浓度下进行试验。如果是耐臭氧橡胶,建议在 1 000 ppb±100 ppb(100 pphm±10 pphm)或 2 000 ppb±200 ppb(200 pphm±20 pphm)的臭氧浓度下进行试验。

注 1: ppb 是环境科学中用于衡量大气污染浓度的单位,pphm 是橡胶工业中衡量臭氧浓度的传统单位。

注 2: 研究发现当以每 1 亿份空气中臭氧的体积分数表示臭氧浓度时,气压不同会对臭氧的有效浓度产生影响,并影响试验结果。该影响在用臭氧分压来表示臭氧含量时可消除,在标准大气压力和温度(101 kPa, 273 K)下,臭氧浓度 10 ppb 等价于分压 1.01 mPa,更多指导见 ISO 1431-3。

8.2 温度

最适宜的试验温度为 40 °C±2 °C。也可根据橡胶的使用环境选用其他温度,例如 30 °C±2 °C 或 23 °C±2 °C,但是使用这些温度得到的结果与使用 40 °C±2 °C 时的试验结果有差异。

注:在实际应用中可能会遇到温度明显变化的情况,建议使用包括在应用范围内的 2 种或多种温度。

8.3 相对湿度

在试验温度下,臭氧化空气的相对湿度一般不超过 65%。

过高的湿度会影响试验结果;在潮湿气候中使用的制品,如果可行的话,试验应在 80%~90% 的相对湿度下进行。

8.4 最大伸长率

通常选用以下一种或几种伸长率进行试验:

(5±1)%、(10±1)%、(15±2)%、(20±2)%、(25±2)%、(30±2)%、(40±2)%、(50±2)%、(60±2)%、(80±2)%。

试验选用的伸长率应与应用时的伸长率相符。

9 试验程序

9.1 概述

按实验要求调整好试验箱内的温度、臭氧浓度和气体的流速。

在动态拉伸试验装置上,将每个试样按无应变状态夹紧,移动装置的往复运动部件,按所要求的最大伸长率调整好动态拉伸装置的最大行程,然后再将往复运动部件移动到最小行程的位置,检查试样回复到无应变的状态。

将试样放入到试验箱中,启动动态拉伸和转动装置,开启试验箱,维持试验条件稳定。

在试验期间,不允许由于试样永久变形产生的伸长率变化而调整动态拉伸装置的行程。

按预定的试验时间,短暂地停下动态拉伸装置,使试样处于最大拉伸位置,用7倍放大镜检查试样表面的龟裂情况。可用适当的光源照明以帮助检查试样。放大镜可安装在箱壁的窗口上,或者将试样从试样箱内取出作短时间检查,在相同最大伸长率下进行观测。用4~7倍的放大镜观测试样表面的龟裂变化,用10~20倍的读数显微镜观测和评价试样龟裂的等级。

进行检测时,不应用手触摸或碰撞试样。

采用不同的工具和方法观测的结果不能作比较。

动态拉伸试验一般有两种方式,即连续动态拉伸方式和间断动态拉伸方式。可根据需要选用任一方式进行试验。

注1:试样表面上由于裁样和抛光所导致的裂纹应该忽略。

注2:臭氧具有毒性,试验时操作人员尽量少接触臭氧,试验室应设置良好的通风设施。

9.2 连续动态拉伸试验

本方式是使试样从伸长率为零至最大伸长率之间连续循环拉伸进行暴露试验。

9.2.1 A法

使试样从零至最大伸长率之间循环拉伸,连续暴露至规定时间后检测试样,记录表面有无裂纹和表面裂纹的等级,观测和评定龟裂等级的方法按照GB/T 11206的有关规定进行。

如无特别规定,试验条件应采用10%的最大伸长率,0.5 Hz的拉伸频率,暴露时间为72 h。如需采用其他最大伸长率或暴露时间,应在报告中说明。

9.2.2 B法

使试样伸长率从零至8.4中规定的一种或多种最大伸长率之间连续循环拉伸,暴露至适当的间隔时间,如2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、72 h、96 h后检测试样,记录各个伸长率下试样表面首先出现裂纹的时间。

9.3 间断动态拉伸试验

本方式是先使试样从伸长率为零至规定的最大伸长率之间往复拉伸下暴露一定时间后,然后固定

GB/T 13642—2015

在最大伸长率处,使试样处于静态拉伸状态下在含有相同臭氧浓度的空气中继续暴露一定时间。动态拉伸与静态拉伸交替暴露的时间按产品规范的要求周期性地循环进行。

如无特别规定,最大伸长率应为 10%。

9.3.1 A 法

使试样按照预定周期经动态拉伸和静态拉伸交替暴露,至规定的暴露时间后检测试样,记录试样表面有无裂纹及裂纹的等级,观测和评定龟裂等级的方法按照 GB/T 11206 的有关规定进行。

9.3.2 B 法

使试样按照预定周期经动态拉伸和静态拉伸交替暴露,在每个周期临近结束时检测试样。如有必要,也可选择适宜的间隔暴露时间检测试样,直至试样表面出现裂纹。

10 试验结果

10.1 方法 A

以无龟裂或出现龟裂报告试验结果。如果有龟裂,需要评定龟裂程度,可以用裂纹等级描述。

10.2 方法 B

在规定的拉伸条件下,以第一次出现龟裂所需时间评价试样的耐臭氧性能。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 试样详细情况:
 - 1) 试样的详细说明及其来源;
 - 2) 胶料的标志;
 - 3) 试样制备的方法,例如,模压或裁取。
- b) 试验方法:
 - 1) 引用本标准的名称及代号;
 - 2) 采用的方法(连续动态试验或间断动态试验);
 - 3) 试样尺寸;
 - 4) 是否采用转动框架。
- c) 试验详细说明:
 - 1) 臭氧浓度及测定方法;
 - 2) 试验温度和相对湿度;
 - 3) 试样的最大伸长率;
 - 4) 试验时间(对于间断动态拉伸试验,还应报告动态拉伸和静态拉伸的暴露时间);
 - 5) 动态拉伸频率;
 - 6) 气体流速或流量。
- d) 试验结果。
- e) 试验日期。
- f) 试验者。