前　言

本标准修改采用国际标准 ISO 1431-1:1989《硫化橡胶或热塑性橡胶耐臭氧龟裂　第一部分:静态拉伸试验》。

本标准代替 GB/T 7762—1987《硫化橡胶耐臭氧老化试验　静态拉伸试验法》,因为国际上的发展原标准在技术上已过时。

本标准根据 ISO 1431-1:1989 重新起草,其技术性差异及原因如下:

——臭氧浓度的选择除按 ISO 1431-1:1989 规定的浓度外,本版还增加了"如果需要,也可以选用其它更高浓度"(本版 8.1),因为在试验中经常有使用高浓度的情况。

——本标准删除了 ISO 1431-1:1989 的引用标准 ISO 1431-2,因为本标准的内容没有涉及臭氧动态试验。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

——用"本标准"代替"本国际标准";

——pphm 的表示方法用 10^{-8} 代替,因为 pphm 不是法定计量单位;

——增加资料性附录 B"臭氧浓度测定方法　碘量滴定法"(本版附录 B),因为碘量滴定法测臭氧浓度在国内一直被广泛使用。

本标准与前一版本相比主要变化如下:

——本标准长条标准试样长度不做规定,1987 版要求长度为(70～100) mm(1987 版 4.2.1,本版 6.2);

——本标准改变了哑铃标准试样尺寸(1987 版 4.2.2,本版 6.3);

——本标准改变了试样环境调节条件(1987 版 5.6,本版 7);

——本标准增加了临界应变和极限临界应变内容(本版 3);

——本标准修改了试验方法,增加为三种试验方法(A,B 和 C 方法)的应用和三种试验方法结果的表示(1987 版 6,7,本版 9,10)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准的附录 B 为资料性附录。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国橡标委橡胶通用物理试验方法分技术委员会(TC35/SC2)归口。

本标准委托全国橡标委橡胶通用物理试验方法分技术委员会(TC35/SC2)负责解释。

本标准起草单位:广州合成材料研究院。

本标准主要起草人:郑云中,谢宇芳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 7762—1987。

硫化橡胶或热塑性橡胶　耐臭氧龟裂静态拉伸试验

1　范围

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

不同橡胶材料的耐臭氧能力随臭氧浓度和温度的不同有明显差别。拉伸应变的试样进行臭氧试验和使用中的制品受臭氧的作用而产生的破坏程度，由于尺寸、类型和应变大小的不同有很大差别。

关于臭氧龟裂性质的注释参见附录 A。

2　规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款，凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准。然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 2941　橡胶试样环境调节和试验的标准温度、湿度及时间(eqv ISO 471)

GB/T 9865.1　硫化橡胶或热塑性橡胶样品和试样的制备　第一部分：物理试验(idt ISO 4661-1)

ISO 1431-3　硫化橡胶或热塑性橡胶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

3　定义

3.1　临界应变　threshold strain

将橡胶在给定温度下曝露于含规定臭氧浓度的空气中，在规定的暴露时间后，不出现臭氧龟裂的最大拉伸应变。

3.2　极限临界应变　limiting threshold strain

当拉伸应变低于某一数值时，臭氧龟裂所需要的时间明显增加，实际上为无限大，此时的拉伸应变为极限拉伸应变。

4　原理

静态拉伸应变试样暴露于含有恒定臭氧浓度的空气和恒温的试验箱中，按预定时间对试样龟裂情况进行检查。

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 A，B 和 C 三种方法：

A　在规定的时间和规定的应变下暴露后，检查是否出现龟裂，如果需要可以测定龟裂程度。

B　在任意规定的拉伸应变下，测定最早出现龟裂的时间。

C　对任意规定的暴露时间，测定临界应变。

5　试验装置

试验装置示意图如图 1 所示。

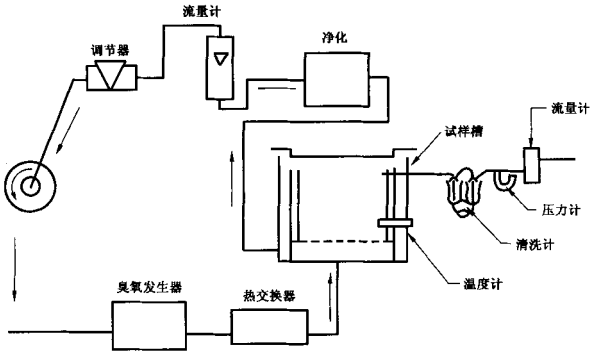


图 1 试验装置示意图

警告——注意臭氧是有毒性的，应尽量减少所有暴露工作的接触时间。推荐试验箱外周围环境中臭氧绝对最大含量其体积分数为：10×10^{-8}，最大的平均浓度应该更低。

注：建议使用排风管去除含臭氧的空气。

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±2℃，试验箱室的内壁、导管和安装试样的框架等应使用不易分解臭氧的材料(如铝)制成。试验箱设有观察试样表面变化的窗口，可安装灯光方便检查试样。

5.2 臭氧化空气发生器

可以采用以下任一种臭氧发生器：

a) 紫外灯；

b) 无声放电管。

当采用无声放电管时，为了避免氮氧化合物的生成，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要求的浓度。用以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、臭氧龟裂和臭氧测定的污染物。

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规定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

可以使用自动调节臭氧浓度的方法。

当采用紫外光源时，臭氧浓度可以通过调节加在灯管上的电压、气体流速或将暴露于流动空气中的灯管部分屏蔽起来来调节；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、氧气流速或减弱空气流速来调节。这些调节方法应该使臭氧浓度保持在 8.1 规定浓度的公差范围内。另外，当打开试验箱放入或检查试样后，应该使臭氧浓度在 30 min 内恢复到试验所规定的浓度。进入臭氧箱的臭氧浓度在任何情况下都不能超过试验规定浓度。

5.4 臭氧浓度的测定

在箱内试样附近采集臭氧化空气，测定方法按 ISO 1431-3 规定的进行。如果需要，也可参考附录

B的方法进行。

5.5 **调节气流的方法**

试验箱应该具有一个装置以调节臭氧化空气的平均流速不低于 8 mm/s，最好在 12 mm/s 到 16 mm/s之间。臭氧化空气流速可以用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来计算。作对比试验时，流速的变化不能超过±10%。气体流动速率是在单位时间内臭氧化空气通过的体积，为了防止箱内的臭氧浓度由于臭氧被试样消耗而自然降低，气体流动速率应该足够大。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动速率之比不超过 12 s/m，但是这数值并不总是足够低。当有怀疑时，必须通过试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。如果要求高速流速，可以在箱内安置风扇以提高臭氧化空气流速达到 600 mm/s±100 mm/s。

5.6 **试样架**

在所要求的伸长下用夹具固定试样的两端，与臭氧化空气接触时，试样的长度方向要与气流方向基本平行。夹具应由不容易分解臭氧的材料(例如铝)制成。

为了减少试验箱内不同臭氧浓度的影响，建议在试验箱中安装机械旋转架并在旋转架之上装配固定试样用的夹具和框架。例如，用适用的旋转框架，使试样旋转速度在(20～25) mm/s 之间，在一垂直于气流的平面内，每件试样连续地沿着相同的途径移动，同一个试样旋转一周的时间为(8～12) min。试样的扫描面积(图 2 中表示的阴影部分)最少是试验箱的有效面积的 40%。

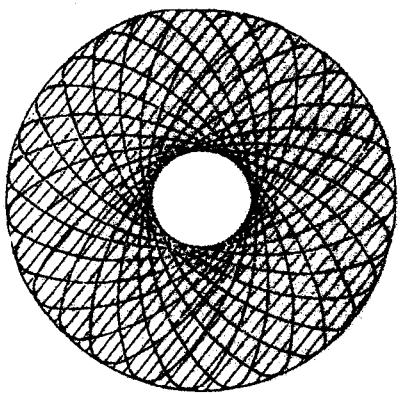


图 2 试样转动轨迹和扫描面积(阴影线)

6 试样

长条标准试样和哑铃标准试样应符合 6.2 和 6.3 的规定。

6.1 **试样制备**

试样制备应符合 GB/T 9865.1 的规定。试样最好从新制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。

每一试验条件至少使用 3 个试样。

6.2 **长条标准试样**

长条标准试样宽度为不小于 10 mm，厚度 2.0mm±0.2 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。为防止油漆所使用的溶剂使橡胶明显膨胀，应小心选用油漆。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，并在臭氧暴露期间不会在夹持处断裂。

6.3 哑铃标准试样

哑铃标准试样应该由两端为 12 mm×12 mm 的正方形和中间宽为 5 mm，长为 50 mm 的长条构成，如(图 3)。本试样不适用于试验方法 A。

单位为毫米

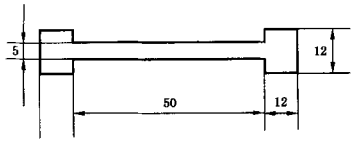


图 3 哑铃试样

注 1：建议用高度抛光的铝箔硫化试片，铝箔一直在试样上直到制成试样为止，这样可使试样表面免于触及受到保护，保持表面清洁。

注 2：不能裁取标准试样时，可采用长度为 50 mm，宽度为 2 mm 的 T50 哑铃试样。试验表明，当用此种试样检查龟裂开始时间时，在相同的伸长率下和标准试样得到的试验结果相近。

注 3：作为一种选择，由于拉伸环状试样时会产生一个连续变化的应变，所以环状试样已经被用于代替几种不同应变下暴露的试样。当用以确定临界应变时，发现这种方法得到的结果与标准试样得到的结果相近。

注 4：作为另一种选择，由于可以代替几种不同应变下的暴露试样，矩形试样可以以弯曲成环状的形式，以一个试样提供不同的拉伸应变。

7 调节

7.1 未拉伸试样的调节

对所有试验，试样硫化后到进行试验之间的最短时间间隔不得少于 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。

在硫化和在储存柜内存放期间，不允许不同组分的橡胶试样和试片相互接触，以防抗臭氧剂从一种橡胶表面迁移到相邻的橡胶表面上，这样会引起臭氧龟裂的发生。

建议在不同组分的试样和试片之间放置铝箔以防止添加剂的迁移，但也可以采用其他防止添加剂迁移的方法。

样品和试样应在暗处储存，从硫化后到试验前的期间内，应储存于基本无臭氧的大气环境中，标准储存温度应按 GB/T 2941 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。

7.2 拉伸试样的调节

拉伸后，试样应该在无光，基本无臭氧的大气中调节 48 h 到 96 h，调节温度应按 GB/T 2941 规定，但是对有特殊用途的，可采用其他适用温度。各试样在调节期间不要互相接触或受到其他损伤。作对

比试验时，调节时间和温度都应相同。

8 试验条件

8.1 臭氧浓度

试样臭氧试验可选用的臭氧浓度(体积分数为 10^{-8})有：$(25\pm5)\times10^{-8}$、$(50\pm5)\times10^{-8}$、$(100\pm10)\times10^{-8}$、$(200\pm20)\times10^{-8}$；如果需要，也可选用其他更高的浓度。

除非另有规定，一般在$(50\pm5)\times10^{-8}$的臭氧浓度下试验。试验采用的臭氧浓度应根据橡胶耐臭氧龟裂程度和使用条件选取。如果知道橡胶在低臭氧浓度环境下使用，只要求低臭氧浓度试验，建议在$(25\pm5)\times10^{-8}$浓度下试验；如果是耐高臭氧浓度的高聚物试验，建议在$(100\pm10)\times10^{-8}$或$(200\pm20)\times10^{-8}$浓度下试验。

注：臭氧浓度可用臭氧分压 MPa 表示，1×10^{-8}臭氧浓度相当于 1.01 MPa 的臭氧分压。

8.2 温度

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

注：在应用中可能会遇到明显变化的温度，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，试验应在 80%到 90%的相对湿度下进行。

8.4 伸长率

通常选用下列一种或多种伸长率进行试验：

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

注：试验方法 A 和方法 B 使用的伸长率应该与样品实际使用中的伸长率相近。

9 试验程序

9.1 概述

调节好规定的臭氧浓度，流速和试验温度。然后将已拉伸和经调节的试样放入试验箱内，并保持试验条件稳定。

用 7 倍放大镜定期检查试样龟裂情况，可用适当的光源照明以检查试样。放大镜可安装在箱壁的窗口上，或者将试样从试验箱内取出作短时间检查。进行检查时不要触摸或碰撞试样。

注：表面上由于裁样和抛光时导致的裂纹应该忽略。

三种暴露试样的试验程序都是可选用的。

9.2 方法 A

按 7.2 的规定进行调节后拉伸应变 20%的试样，在臭氧试验箱经 72 h 后检查试样的龟裂情况。或按适用材料特性选择任一伸长率和暴露时间。

9.3 方法 B

按 8.4 的规定采用一种或多种伸长率的试样，并按 7.2 的规定进行调节。仅采用一种伸长率时，应采用 20%伸长率，除非另有规定。在 2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、48 h、72 h 和 96 h 暴露后检查试样，必要时可适当延长暴露时间，并记录各种伸长率的试样出现龟裂的时间。

9.4 方法 C

按 8.4 的规定采用不少于四种伸长率的试样，并按 7.2 的规定进行调节。在 2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、48 h、72 h 和 96 h 暴露后检查试样。如果需要，可适当延长暴露时间，并记录每种伸长率的试样开始出现龟裂的时间，由此可以测定临界应变。

注：对方法 B 和方法 C，有时可省去 16 h 检查。

10 结果表示

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，可以用出现的裂纹说明龟裂情况（例如，个别裂纹，单位面积上的裂纹数目，以及 10 条最大裂纹的平均长度等）或拍照龟裂试样来说明。

10.2 方法 B

在规定拉伸条件下，按第一次出现龟裂所需要的时间作为评价试样的耐臭氧性能。

10.3 方法 C

确定在规定暴露时间后，不出现龟裂的最大应变和出现龟裂的最小应变的临界应变范围。如果重复试验得到不同的结果则列出试验中观察到的极限范围，例如，分别采用 10%、15%和 20%的 3 种试样，每种用 3 件试样，拉伸 10%的试样只有一件出现龟裂，拉伸 15%也只有一件出现龟裂，而拉伸 20%的 3 件试样都出现龟裂，在这种范围得出的极限范围为 10%到 20%。用图表示有助于解释结果。

注 1：以变形对数对开始龟裂时间的对数作图，不出现龟裂的最长时间和开始出现龟裂的最早时间两者都可作图。考虑到在每一拉伸应变时不出现龟裂的最长时间和出现龟裂最早时间的间隔便可作一条平滑曲线，以有助于估算在试验中任一时间的临界应变（图 4）。对某些橡胶，曲线接近直线，但此种曲线不宜采用，因为用此方法测定临界应变时会导致很大误差。

注 2：对有些橡胶，用应变与龟裂时间作出的直线图形能够观察到极限临界应变。

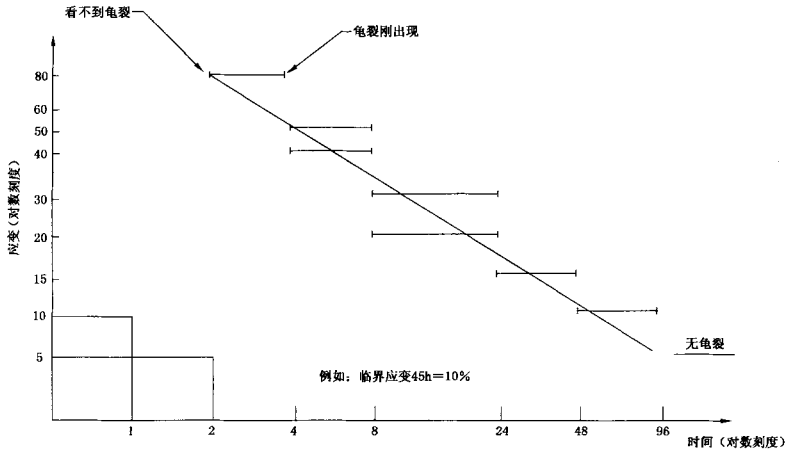


图 4 结果表示图

11 试验报告

试验报告应该包括以下内容：

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(A，B 或 C)；
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) 试样的应变；
4) 试验时间；
5) 非标准规定的方法。

d) 试验结果：
1) 每种应变试验的试样数量；
2) 仅对方法 A，应该说明是否出现龟裂，如果有要求应说明龟裂特征；
3) 对方法 B，应说明开始出现龟裂时间；
4) 对方法 C，应说明对于适当的暴露周期或几个暴露周期得到的临界应变范围，或极限临界应变。

e) 试验日期；
f) 试验者；
g) 审核者。

附 录 A
（资料性附录）
注 释

拉伸应变条件下仅橡胶表面出现龟裂。裂纹的形状和龟裂的严重程度，根据所受拉伸的大小和性质而变化。一件制品在使用中的应变将从某一点最小值（此最小值不一定为零）到另一点最大值而变化。当测定耐臭氧性能的时候，应考虑在此伸长范围内的裂纹形状。

要说明一种材料耐臭氧性能的标准首先是不出现龟裂。因此，试样在规定时间下暴露，其临界应变较大，或其极限临界应变较大，或其出现龟裂之前的时间较长，则其耐臭氧性能较好。

然而，当橡胶在指定的变形范围内，其臭氧龟裂的大小均低于允许极限值时，则应该改用另一种判断标准。此判断标准是以性能对比为根据，两种硫化橡胶在使用中如果其中一种硫化橡胶的臭氧龟裂程度低于另一种，则可以认为该种硫化橡胶的耐臭氧龟裂性能优于另一种。当试样表面出现肉眼可见的龟裂时，就应该立即记录下来，以便测定应变和臭氧龟裂严重程度之间的全部关系。

臭氧龟裂和应变之间并非一种简单关系。试样的裂纹数目和试样的尺寸大小有关系，而且此关系对某种材料而言与规定的试样伸长率和规定暴露时间的临界应变有关。

因此，对规定的暴露周期，在应变为零和临界值之间无臭氧龟裂出现（根据定义）。应变稍微超过其临界值是将出现一些大裂纹。随着应变逐渐增大，裂纹将变得更多和较小。在很多的应变条件下裂纹有时小到用肉眼看不出来。

当增加暴露时间，裂纹将集中，尤其当试样表面裂纹很多时更是如此，将使一些裂纹增加长度，但是在深度方面不按比例增加。裂纹集中可能由于臭氧侵蚀与撕裂过程所引起，并有时为一些大的裂纹所造成。这些大裂纹分布在高应变试样表面上的密集细裂纹之间。

附 录 B
臭氧浓度的测定方法 碘量滴定法
（资料性附录）

本方法是比较广泛使用的经典方法。

B.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。其化学反应式为：

$$O_3+2KI+H_2O \rightleftharpoons I_2+2KOH+O_2\uparrow$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI+Na_2S_4O_6$$

B.2 试剂

B.2.1 碘化钾(KI)水溶液：质量分数为 0.01%；

B.2.2 硫酸溶液：$c(H_2SO_4)=0.5$ mol/L；

B.2.3 硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3)=0.000\ 5$ mol/L；

B.2.4 淀粉溶液：质量分数为 0.01%。

B.3 测定方法

将碘化钾(KI)水溶液(B.2.1)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，并加入硫酸溶液(B.2.2)进行酸化，硫酸溶液的体积分数为 0.4%，然后以硫代硫酸钠标准溶液(B.2.3)滴定，至溶液呈浅黄色时，加入 2 滴淀粉溶液(B.2.4)指示剂，继续滴定至溶液蓝色刚消失即为终点。

B.4 臭氧浓度的计算

据 B.1 中的化学反应式，在标准状况下臭氧气体体积为 22.4 L。根据上述化学反应式，1 mol 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)对应的臭氧体积为 11.2 L，故臭氧量 U(L)为：

$$U=\frac{11.2}{1\ 000}\times 0.000\ 5\times B \qquad \cdots\cdots(B.1)$$

通过碘化钾(KI)吸收液的含臭氧空气量 V_0(L)在标准状况下为：

$$V_0=\frac{273}{1.013\times 10^5}\times\frac{P\times V}{T} \qquad \cdots\cdots(B.2)$$

由此得到臭氧浓度(c_{O_3})的计算式为：

$$[c_{O_3}]=\frac{U}{V_0}=\frac{11.2\times 0.000\ 5\times B\times 1.013\times 10^5\times T}{1\ 000\times 273\times PV}=207\ 795\times\frac{BT}{PV}\times 10^{-8} \qquad \cdots\cdots(B.3)$$

式中：

$[c_{O_3}]$——试验的臭氧浓度，(体积分数为 10^{-8})，1×10^{-8}臭氧浓度相当于 1.01 MPa 的臭氧分压；

B——硫代硫酸钠标准溶液的消耗量，单位为毫升(mL)；

T——试验温度，$K[T=273+t_{试}(℃)]$；

P——吸收瓶中的气压($P=P_{大气压}-P_{真空度}$)，单位为 Pa；

V——通过吸收液的含臭氧空气总量，单位为升(L)。