

动态热机械法研究天然橡胶硫化胶的热氧老化性能

曹翠微^{1,2} 肖 琰¹ 魏伯荣¹

(1 西北工业大学,西安 710072)

(2 第二炮兵驻西安地区专装军事代表室,西安 710072)

文 摘 介绍了用动态热机械分析仪测定天然橡胶(NR)硫化胶耐老化性能的原理及方法。通过测定胶料在 160 °C、恒温 30 min 下的动态模量谱,来评估硫化胶的耐老化性能。同时测定硫化胶力学性能随老化时间的变化情况。结果显示:老化后储能模量减少,损耗模量和损耗因子 $\tan \delta$ 总体呈增加趋势。力学性能随老化时间的延长呈先增加而后下降趋势。

关键词 天然橡胶,动态热机械分析,老化,力学性能,动态性能

Study of Thermo-Oxidizing Aging of NR With Dynamic Mechanical Thermal Analyses Technique

Cao Cuiwei^{1,2} Xiao Yan¹ Wei Borong¹

(1 Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Military Representative Office of Xi'an, Xi'an 710072)

Abstract The principle and the dynamic mechanical thermal analyses and application of NR vulcanizate are reviewed. The thermo-oxidative aging of rubber by DMA curve is evaluated. Result indicates storage modulus decreases after aging, but in a whole, loss modulus and $\tan \delta$ increase. Mechanical properties increase at first, then decrease with increasing aging time.

Key words NR, DMA, Aging, Mechanical property, Dynamic property

1 引言

天然橡胶具有优异的加工性能、物理力学性能以及动态力学性能,一直倍受橡胶工业的青睐。天然橡胶属不饱和非极性橡胶,耐老化性能差,老化后的弹性和强度均会大幅度下降,而橡胶的硬度(等同于模量)会因胶料配方、环境因素及实验条件不同而变软或变硬。因而橡胶的耐老化性能是人们普遍关心的问题。在胶料耐老化性能研究中,设计者和工艺技术人员多年来一直用常规物理力学性能来表征胶料的老化程度。近年来,热分析手段应用于材料的老化和氧化等方面的研究非常活跃,其中动态热机械分析仪(DMA)是测定动态力学性能的一

种十分有效的方法^[1~3],可在动态条件下跟踪橡胶的性能变化。本文以 DMA 为主要手段研究了不同老化程度的天然橡胶硫化胶的动态力学性能。

2 实验

2.1 原材料

天然橡胶,SCAS烟片一级;氧化锌;半补强炭黑,N774;促进剂,NOBS;促进剂,TMID;硫化剂,硫黄;黏合剂,RS;防老剂,4010NA;白炭黑,A-380(4[#])。

2.2 试样制备及老化实验

橡胶制品在热和氧的共同作用下产生的老化称为热氧老化^[4]。为实验方便,橡胶的热氧老化都以热空气老化的方式来进行。按 GB3512—83 制样。

收稿日期:2005-09-29;修回日期:2005-12-07

作者简介:曹翠微,1968年出生,高级工程师,主要从事固体火箭发动机的研究工作

将试样放入温控电热鼓风干燥箱内,在 90 °C 下老化了 12、26、44 d,并对其邵氏 A 硬度、回弹率、300% 定伸应力分别按 GB531—83、GB1681—82、GB/T528—82 进行测定。其中试样 D 为老化前试样,试样 A、B、C 分别为老化 12 d、26 d、44 d 试样。

2.3 DMA 实验

所有试样用动态热机械分析仪 (DMA - 2980, 美国 TA 公司) 测试,材料动力学研究方式包括温度扫描和时间扫描等。温度扫描是在程控温度下,测定硫化胶的热力学性能随温度的变化。本试验采用恒温时间扫描方式,根据材料老化的时温等效原理,选择在 160 °C 下测试材料动态模量随时间的变化。试样的制备按 GB2941—91 规定进行。硫化胶试样尺寸: (24 ± 0.2) mm × (6 ± 0.2) mm × (2 ± 0.2) mm。试验条件:频率为 3 Hz,温度为 160 °C,恒温时间为 60 min,气氛为空气。

2.4 交联密度的表征

硫化胶具有在溶剂中溶胀的特性,溶胀程度随交联密度的增大而减小,在充分交联时,出现最低值。本试验中采用平衡溶胀指数倒数表征交联密度。按照 GB7763—87,将不同老化程度的试样置于正癸烷中,在 25 °C 下溶胀 48 h 达溶胀平衡后,将试样取出称量,然后计算平衡溶胀指数: $Q = (G_2 / G_1)^{3/2}$, G_1 和 G_2 分别是试样溶胀前、后的质量。

3 结果与讨论

3.1 基本原理

动态热机械分析是在程控温度下,测定材料在交变应力 (或应变) 作用下,应变 (或应力) 响应随频率变化的技术,是研究高分子结构变化—分子运动—性能的有效手段。它通过高聚物的结构、分子运动的状态来表征材料的特性,能同时提供高聚物的弹性与黏性。橡胶是黏弹性材料,在周期性外力作用下其应力—应变关系可用复合模量 (E^*) 表示^[5-6]:

$$E^* = E' - iE'' \quad (1)$$

式中, σ 为应力, ϵ 为应变振幅, ω 为角频率, t 为时间。

$$E^* = E' + iE'' \quad (2)$$

式中, E' 为实数模量或称储能模量,它反映材料变形时能量储存的大小即回弹能力; E'' 为虚数模量或称损耗模量,它反映材料变形时能量损耗的大小。应力还可以表示为:

$$\sigma = |E^*| \cdot \epsilon \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (3)$$

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (4)$$

式中, δ 为应力和应变间的相位角, $\tan \delta$ 为损耗因子。

损耗的能量部分用于克服分子之间的内摩擦而转变为热量,从而导致材料升温而加速老化。按照橡胶老化理论,影响橡胶老化的物理因素中,热是最基本且最重要的因素^[7]。因此, E'' 可以间接反映橡胶的耐老化性能。

3.2 老化对 NR 硫化胶黏弹性能的影响

图 1 ~ 图 3 显示了频率为 3 Hz 时的老化前后试样的 DMA 曲线比较图。

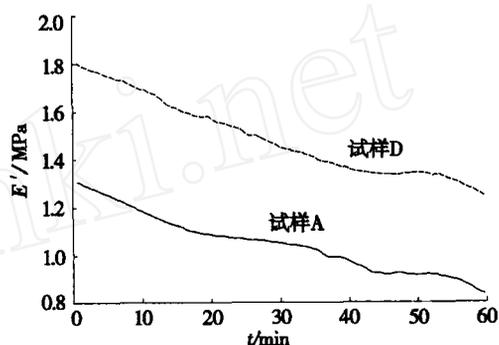


图 1 试样的 E' — t 关系曲线

Fig 1 Comparison of storage modulus for samples

从图 1 可知,样品 D 的储能模量 E'_D 大于样品 A 的 E'_A ,说明样品 D 在变形时储存的能量大,即回弹能力强。图 2 说明,样品 A 的 $\tan \delta$ 比样品 D 的 $\tan \delta$ 大,样品 A 的内耗比样品 D 大,即吸收的能量较大,回弹性也就较差,这与前面的 E'_D 大于 E'_A 是一致的。造成两者 $\tan \delta$ 差异的原因可能是硫化胶的交联密度不同引起的。热空气老化使分子链间过度交联、支化或环化,提高了网络的刚性,使动态性能提高。结果与文献 [8] 一致。图 3 所示为硫化胶的 E'' — t 关系曲线。由图可见, E'' 都随 t 的延长呈总体上升趋势。胶料的损耗模量变化率 (\dot{E}'') 按式 (5) 计算:

$$\dot{E}'' = (E''_t - E''_0) / E''_0 \quad (5)$$

式中, E''_t 为终止损耗模量; E''_0 为初始损耗模量。

\dot{E}'' 反映了能量损耗的快慢, \dot{E}'' 越大,能量损耗越快,这样损耗的能量很快转变为热量,使材料内部热量来不及向外散发,形成热量集中,导致材料温度升高而加速老化。因此, \dot{E}'' 越大,材料老化越快,反之材料老化越慢。试样 D 是未老化试样,在 160 °C 下最初的几分钟内 E'' 下降,可能是高温下硫化胶迅速氧化断链引起的。然后 E'' 又迅速增加,甚至比老化后试样 A 的 E'' 还大,这是因为 NR 硫化胶在热氧老化过

程中主要是以交联为主,老化后的交联缓解了分子链断裂氧化的速度,从而使老化前后的 E 上升速度不同。老化到一定程度后分子链断裂和交联键断裂同时发生, E 增大,但趋于平缓。

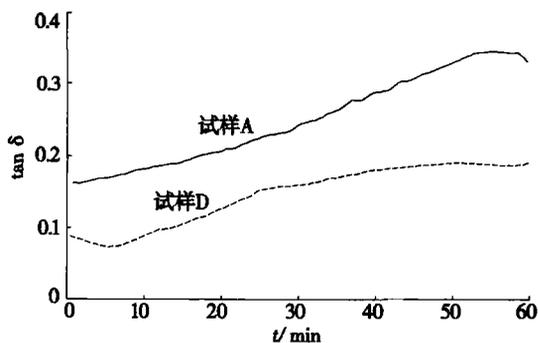


图 2 试样的 $\tan \delta$ — t 关系曲线

Fig 2 Comparison of $\tan \delta$ for samples

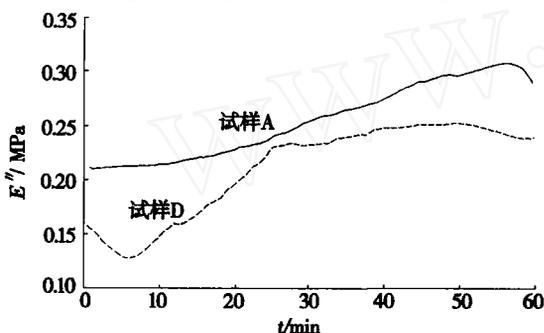


图 3 试样的 E'' — t 关系曲线

Fig 3 Comparison of loss modulus for samples

3.3 老化对 NR 硫化胶力学性能的影响

橡胶材料的定伸应力和硬度表征了材料抵抗变形的能力。定伸应力对应于拉伸变形,硬度对应于压缩变形。在橡胶材料其他条件不变的情况下,定伸应力、硬度与橡胶的交联密度的变化趋势保持一致。

由表 1 可知,在 90 °C 下老化时,随着老化时间的延长,硫化胶的邵氏 A 硬度先增大然后下降,与文献 [7] 一致。因为热空气老化过程中存在氧参与的反应。NR 分子中存在 $C=C$, 在热作用下氧容易与橡胶分子链反应生成自由基,继而迅速发生氧化反应,最终导致橡胶分子主链断裂,产物为醛、酮和水等低分子化合物,使力学性能和交联密度下降;同时,在自由基作用下,硫化胶中残留的硫化组分继续交联或使多硫键脱硫生成更多的单硫键、双硫键,使硫化胶力学性能和交联密度提高。

表 1 中数据表明:NR 硫化胶在老化初期以交联为主,溶胀指数的倒数、定伸应力和硬度因交联键

的不断生成而增大,但继续老化后,多硫键的断裂改性逐渐占据主导地位,发生了氧化裂解,使力学性能和交联密度下降,类似于硫化返原现象。

表 1 老化前后物理性能的变化情况

Tab 1 Mechanical properties of virgin and aged NR vulcanizates

试样	邵氏 A 硬度	回弹率	300%定伸应力	溶胀指数
		/%	/MPa	/%
D	42	55	2.89	1.93
A	45	48	3.52	1.12
B	43	42		1.44
C	42	39		1.92

4 结论

(1) NR 硫化胶的热氧老化不仅产生交联,同时还存在主链断裂。在老化初期以交联为主,交联密度升高,硬度增加,回弹率下降,溶胀指数减小,300%的定伸应力上升。老化后期以主链断裂为主,交联密度下降,力学性能有所损失,类似于硫化返原现象。

(2) 橡胶在热氧老化中发生了交联密度的变化或物理老化,可从模量的变化得到证实,这一点用动态力学性能分析很容易揭示。90 °C 老化后试样的储能模量减少,损耗模量和 $\tan \delta$ 总体呈增加趋势。

参考文献

- 1 Tod D A. Aging of elastomer modified cast double base propellants In: 20th Annual Conference of ICT Karlsruhe, Germany, 1989
- 2 Schuller C, Se La Fuente J L. Aging studies on HTPB propellants by dynamic mechanical analysis, AGART CP586, 1997: 33
- 3 Wei Y T. Experimental investigations on the dynamic mechanical properties of aged rubber Polymer Testing, 2004; 23: 447 ~ 453
- 4 金冰等.天然橡胶的热氧老化研究.特种橡胶制品, 2003; 24(2): 41 ~ 44
- 5 谭亮红等.动态热机械法评估减震橡胶制品的耐老化性能.橡胶工业, 2002; 49(3): 167 ~ 169
- 6 危银涛等.炭黑填充橡胶复合材料动态力学性能和生热预报.橡胶工业, 2000; 47(2): 67 ~ 72
- 7 杨清芝.现代橡胶工艺学.北京:中国石化出版社, 1997: 249
- 8 黄琛等.老化对 NR 硫化胶结构的影响.合成橡胶工业, 2000; 23(5): 288 ~ 290

(编辑 吴坚)