

# 热氧老化对天然橡胶硫化胶交联结构及力学性能的影响

肖 琰 魏伯荣 刘郁杨 宫大军

(西北工业大学理学院高分子研究所,西安 710072)

**文 摘** 主要研究了天然橡胶 (NR)硫化胶在热氧老化过程中交联结构与力学性能的变化规律。结果表明: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,老化后期则以主链断裂为主。

**关键词** 天然橡胶,热氧老化,交联结构,力学性能

## Influence of Hot-Oxygen Aging on Crosslink Structure and Mechanical Performances of NR Vulcanite

Xiao Yan Wei Borong Liu Yuyang Gong Dajun

(Polymer Institute of Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** The hot-oxygen aging of NR vulcanite and the influence of hot-oxygen aging on crosslink structure and mechanical performances of NR vulcanite were studied. The experimental results showed that the hot-oxygen aging of NR vulcanite does not only produce crosslink, but also exists main chains breakdown and at the initial stage of aging, crosslink is mainly observed. At the later stage of aging, main chains breakdown is mainly observed.

**Key words** NR, Hot-Oxygen aging, Crosslink structure, Mechanical property

### 1 引言

固体火箭发动机柔性喷管的一个主要功能是借助于其柔性接头的全轴摆动,为导弹或火箭的俯仰与偏航提供侧向力。柔性接头由若干个同心环状的弹性件和增强件相互交替地粘接而成,前后各有法兰组成一个完整的部件,柔性接头的性能变化直接影响喷管摆动可靠性<sup>[1]</sup>。

硫化橡胶的热空气老化在某种程度上等同于热氧老化。橡胶制品在热和氧两种因素的共同作用下产生的老化称为热氧老化<sup>[2]</sup>。在热氧老化过程中,热促进了橡胶的氧化,而氧促进了橡胶的热降解。

本文研究了柔性接头用天然橡胶 (NR)硫化胶在热氧老化过程中其交联结构和常规力学性能的变化

规律。

### 2 实验

#### 2.1 原材料

NR 牌号为 3<sup>#</sup>烟片胶,产于马来西亚;其他助剂:硬脂酸、氧化锌、半补强炭黑、促进剂 NOBS、硫黄、促进剂 TMTD、黏合剂 RS、防老剂 4010NA、防老剂 A、黏合剂 A、4<sup>#</sup>白炭黑、凡士林、月桂酸等,均为橡胶工业用品级。

测定硫化胶交联结构所用的试剂:丙酮、正癸烷、2-丙烷硫醇、吡啶、正己硫醇等为市售分析纯试剂。

#### 2.2 主要设备与仪器

主要设备与仪器:电热鼓风干燥箱 101 - I 型,上海沪南科学仪器联营厂;拉伸试验机 C TM8303,深圳

收稿日期:2007 - 06 - 20;修回日期:2007 - 10 - 16

作者简介:肖琰,1978年出生,硕士研究生,主要从事橡胶方面的研究

市新三思材料检测有限公司;光电分析天平 TG328A,上海长江仪器厂。

### 2.3 试样制备

NR的混炼参照 ASTM D3182—87标准,在双辊开炼机上进行,辊筒温度为 80~90;老化试样按 GB3512—83制备。

### 2.4 性能测试

(1)拉伸性能试验:按 GB/T 528—1998标准测试,试样的形状为哑铃型,取标准中的 II型,拉伸速度为 500 mm/min。

(2)回弹率测试:参照 GB1681—82标准。

(3)硬度(邵尔 A)测试:按 GB/T531—1999标准测试。

(4)压缩永久变形:按照 GB1683—1981标准测试,使用 B型试样,压缩率为 40%,温度为 70、80、90、100,介质为热空气。

(5)交联密度测定,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,将出现最低值。

在本试验中,天然橡胶硫化胶的总交联密度和各种键型密度采用 Cunneen和 Russell介绍的方法进行测定<sup>[3]</sup>。

首先将试样预处理:试样经分析天平称重后用铜网包扎好,以丙酮为溶剂在索氏抽提器中抽提 48 h,在 50 下真空干燥(约 4 h)。然后用 2-丙烷硫醇和正己烷硫醇作为化学探测剂,分别破坏多硫交联键和同时破坏多硫交联键和双硫交联键,用吡啶提高 2-丙烷硫醇和正己烷硫醇对交联键的亲核性,以便破坏交联键的反应进行彻底。每个样品分别在 25 下用 2-丙烷硫醇和正己烷硫醇处理 2 h和 48 h后,在真空干燥箱中烘干(50 下约 4 h)。然后将试样放在装有 25 mL正癸烷的带塞的磨口锥形瓶中,浸入恒温水浴中,在 25 下溶胀 48 h后称重。再在 50 下真空干燥至恒重(50 下约 4 h)。重复三次操作,根据文献[4~5]可求出交联密度。测定交联密度的 NR硫化胶试样尺寸为 10 mm ×10 mm ×0.2 mm,每个样品平行测定两次,结果取其平均值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热氧老化对 NR硫化胶常规力学性能的影响

#### 3.1.1 硬度与定伸应力

橡胶材料的定伸应力和硬度表征其抵抗变形的能力,即表征材料产生一定变形所需的应力。定伸应力对应于拉伸变形,硬度对应于压缩变形。在其他条件不变的情况下,定伸应力、硬度与橡胶交联密度的

变化趋势保持一致。

图 1为不同温度下 NR硫化胶硬度随时间的变化情况。当老化温度低于 90 时硫化胶硬度  $H$ 随时间的增加而增加,当老化温度高于 90 时,曲线上出现一个峰值,硫化胶的邵氏 A 硬度变化呈先增大而后下降的趋势。因为在热空气老化过程中存在氧参与的反应, NR 分子中存在碳碳不饱和双键,在热作用下氧容易与橡胶分子链反应生成自由基,继而迅速进行氧化反应,最终导致橡胶分子主链断裂,使硬度和定伸应力下降;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,使硫化胶硬度和定伸应力增大。这两种反应会同时发生,就看那种反应占优势。该实验表明, NR 硫化胶在高温下老化时(90 以上),反应初期交联效应占优势,后期降解占优势,从而使性能发生相应的变化。此结果与文献报道一致。

然而李咏今的试验研究结果表明<sup>[6]</sup>:在 90 时,天然橡胶硫化胶的硬度  $H$ 随老化时间的增加而增加,这说明老化过程中的硬度变化与硫化胶配方组成也有很大的关系,不同配方的 NR 硫化胶的耐老化性能是有差别的。

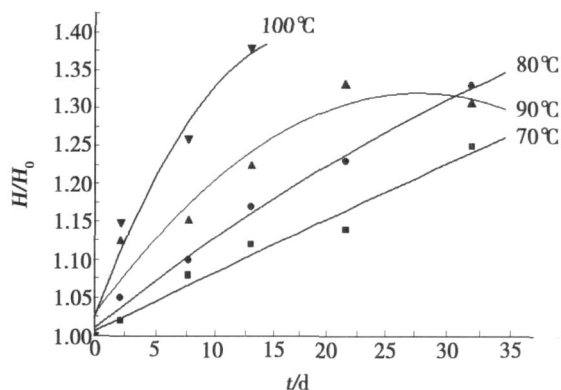


图 1 NR硫化胶硬度随老化时间的变化曲线

Fig 1 NR curing rubber hardness along with aging time change

#### 3.1.2 拉伸强度和扯断伸长率

橡胶的拉伸强度表征其抵抗拉伸破坏的极限,断裂伸长率则表征硫化胶网络的特性。对于老化降解型橡胶,其拉伸强度和扯断伸长率都会随着老化时间的延长而下降。

表 1中反映了 NR 硫化胶试样老化前后的拉伸强度和扯断伸长率的变化情况。实验表明:在 90 下老化时,拉伸强度和扯断伸长率随老化时间的延长而下降。在老化初期,300%的定伸应力上升。

表 1 NR硫化胶老化前后物理性能的变化情况

Tab 1 Physical performance of NR curing rubber before and after aging

试样	老化条件	回弹率 / %	300%定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	溶胀指数 /%
1#	90 /0 d	55	2.89	16.8	660	1.93
2#	90 /12 d	48	3.52	17.3	634	1.12
3#	90 /26 d	42	3.56	13.5	526	1.10
4#	90 /44 d	39	2.88	6.46	388	1.92

### 3.1.3 回弹率

回弹率是指受冲击的试样在产生变形并恢复原形的过程中,输出能与输入能的比值。表 2 表明,在 28 下 NR 硫化胶的回弹率随老化时间的增加而下降,随试样厚度的增加而增加。回弹率的变化在一定程度上反映材料高弹性的变化,因此研究热氧老化对 NR 硫化胶回弹性能的影响是十分必要的。

表 2 NR硫化胶老化回弹率的变化 (28 )

Tab 2 Change of elastic recovery rate after aging (28 )

试样	回弹率 / %			
	1.58 mm	2.16 mm	4.74 mm	6.32 mm
1#	35	50	54	55
2#	16	38	45	48
3#	14	32	40	42
4#	12	28	35	39

### 3.1.4 压缩永久变形

NR 硫化胶压缩永久变形随老化时间、老化温度的变化规律见图 2。在同一温度下,老化时间越长,压缩永久变形越大;在相同老化时间下,温度越高,压缩永久变形越大。压缩永久变形的大小直接反映橡胶弹性的大小。

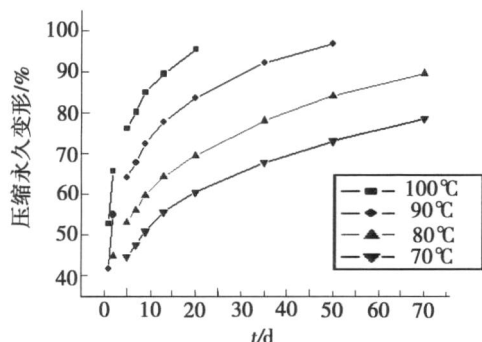


图 2 NR硫化胶压缩永久变形随老化时间、老化温度的变化曲线

Fig 2 Permanent compression deformation of NR curing rubber vs aging time and aging temperature

### 3.2 热氧老化对 NR硫化胶交联结构的影响

硫化胶交联键结构主要由单硫键、双硫键和多硫键组成,而且随着硫化体系及硫化剂用量的不同,各种交联键的相对浓度不同。由于硫化胶交联结构对硫化胶的性能有很大的影响,所以交联键密度已成为研究硫化橡胶性能的重要参数<sup>[7]</sup>。测量交联密度的常用方法有:应力—应变法和平衡溶胀法。前者目前仍局限于测定不含任何填充剂的硫化胶,而后者同时适用于填充和未填充的硫化胶。本实验采用第二种方法。

硫化胶具有在溶剂中溶胀而不能溶解的特性,其溶胀程度与交联密度密切相关,溶胀程度随交联密度的增大而减小,在充分交联时,将出现最低值。表 3 是 NR 硫化胶的交联密度在老化温度为 90 下随热空气老化历程的变化趋势。

表 3 老化前后 NR硫化胶的交联密度和键型变化 (老化温度:90 )

Tab 3 Junction density and key forms before and after aging at 90

老化时间 /d	交联密度 /10 <sup>5</sup> mol·mL <sup>-1</sup>			
	总交联	单硫键	双硫键	多硫键
0	4.71	2.34	1.43	0.94
1	25.64	3.45	1.58	0.61
26	6.18	4.15	1.53	0.50
44	4.07	2.31	1.26	0.50

可以看出,随着热空气老化时间的延长,总交联密度呈先增加后减小的趋势,单、双硫键逐渐增加,而多硫键逐渐减少,总交联密度与邵氏 A 硬度变化趋势一致。这可能是由于在老化初期,天然橡胶硫化胶中游离硫继续交联或使多硫键脱硫生成更多的单硫键、双硫键,交联键的增加使试样溶胀量下降。交联密度增加,同时也限制了链段的运动,导致橡胶 T<sub>g</sub> 随老化时间的增加移向高温。随着老化历程的进行,交联网络的增加使自由基相互接近的位阻增大,发生交

联反应的几率下降,而降解反应的几率上升,最终以降解效应为主,橡胶溶胀量上升,总交联密度下降。硫化胶的结构是复杂的,其中有化学交联键,也有分子间作用力所形成的组合,如结晶区和氢键,或其他形式的化学键如离子键的交联,这些形式所缔合的硫化胶结构形成三维网状。用 FTIR 可以观察到 NR 硫化胶交联结构中,除了单硫键、双硫键和多硫交联键之外,同时也有嵌在橡胶分子链内的含硫直链键,而且认为这种内硫键是由于橡胶大分子与  $\cdot S_x \cdot$  自由基发生力化学反应而形成。范汝良等人也对天然橡胶硫化胶的交联结构进行了综述<sup>[8]</sup>:没有 C—C 交联键;有三种类型的含硫交联键,即单硫键 —C—S—C—、双硫键 —C—S<sub>2</sub>—C—和多硫键 —C—S<sub>x</sub>—C—,这三种键型的比例和  $x$  值的大小,取决于促进剂类型和用量以及硫化条件;硫化反应初期比后期有更多的多硫键存在,其原因是硫化反应后期部分多硫键转化为单、双硫键,而使交联键短化;当促进剂用量大于硫磺用量时,单硫键才明显增加;只有无硫磺的硫载体硫化时,才有可能只形成双硫键、单硫键和碳碳键,然而因碳碳键含量极少,往往被认为不存在;多硫键比单双硫键的热稳定性要小,多硫键易造成返原导致硫化胶力学性能下降。

#### 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,总交联密度升高,硬度增大,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) 天然橡胶硫化胶压缩永久变形随老化时间、

老化温度变化的规律性较好。在同一温度下,老化时间越长,压缩永久变形越大;在相同老化时间下,温度越高,压缩永久变形越大。

(3) 随着老化历程的进行, NR 硫化胶拉伸强度和扯断伸长率下降;老化温度低于 90 时,硫化胶硬度随老化时间延长而增加;老化温度高于 90 时,随老化时间延长,其硬度先增加而后降低。

#### 参考文献

- 1 刘勇琼,汪亮. 固体火箭发动机柔性接头贮存老化可靠性研究. 推进技术, 1999; 20(3): 53~55
- 2 杨清芝. 现代橡胶工艺学. 北京:中国石化出版社, 1997: 264
- 3 Cunneen J I, Russell R M. Occurrence and prevention of changes in the chemical structure of natural rubber tire tread vulcanizates during service. Rubber Chemistry and Technology, 1967; 40: 866~875
- 4 王作龄编译. 橡胶的交联密度与测定方法. 世界橡胶工业, 1998; 25(4): 41~35
- 5 范汝良. 静态热老化对 NR 硫化胶交联密度结构及力学性能的影响. 上海交通大学学报, 2002; 34(11): 1511~1515
- 6 李咏今. 硫化胶热氧老化时性能变化的基本规律及其应用. 合成橡胶工业, 1993; 16(2): 105~109
- 7 Ahagon A, Kida M, Kaidou H. Aging of tire parts during service. I Types of aging in heavy-duty tire. Rubh. Chem. Tech, 1990; 63(4): 683~690
- 8 范汝良. 天然橡胶在硫化和老化条件下的交联密度和力学性能研究. 上海交通大学博士学位论文, 2001

(编辑 任涛)