

利用蠕变试验研究硫化胶热氧老化过程中的链键断裂和交联特性

顾建明*

(无锡减震器厂研究所 214026)

刘卫东 张士齐

(南京理工大学化工学院 210014)

金政吉

(北京理工大学化工学院 100081)

摘要 利用蠕变试验研究了天然橡胶/顺丁橡胶(NR/BR)并用硫化胶在热氧老化过程中的链键断裂和交联特性,并将试验结果与平衡溶胀试验结果进行了比较。实验表明,这是一种切实可行的试验方法,具有设备简单、测试快速而准确的特点。

关键词 蠕变,链键断裂,交联密度

1 前言

蠕变是指材料在固定的应力作用下,其应变随时间逐渐增加的现象。蠕变试验比较简单,人们一般用它来研究聚合物材料的粘弹性。在实际测试时,人们研究聚合物材料在老化过程中的分子链及交联键的断裂和新交联的交联键主要是采用应力松弛试验,而用蠕变试验对聚合物材料在老化过程中的链键断裂和交联特性进行研究还未见报道。

本文就是利用连续蠕变试验和间歇蠕变试验相结合的方法,通过数学推导得出计算天然橡胶/顺丁橡胶(NR/BR)并用硫化胶在热氧老化过程中的链键断裂密度和新交联的交联键密度的数学公式;并将计算结果与平衡溶胀试验结果进行了比较。

2 理论与数学推导

这里先对连续蠕变试验和间歇蠕变试验进行定义:连续蠕变试验是指试样在老化过程中一直处于固定负荷作用下的受力状态,在规定的时间内测量试样的伸长率;间歇蠕

变试验是指试样在老化过程中不受力,只是在规定的时间内加上负荷并迅速测定试样的伸长率。

连续蠕变试验中新交联的交联键一直处于受力状态,因而对应变没有贡献,对应变作出贡献的是分子链和硫交联键的断裂。间歇蠕变试验中新交联的交联键在受力时就会对应变作出贡献。因此,间歇蠕变试验的蠕变比连续蠕变试验的蠕变要慢得多,有时甚至会出现应变下降现象。因此,与应力松弛试验一样,应用连续蠕变和间歇蠕变的差值,可以估计出橡胶在试验过程中的交联数目和链键断裂数目。下面对此计算公式作一数学推导。

设作用在试样上的负荷为 f ,试样的截面积为 A ,试样伸张比为 $\alpha(\alpha>1)$;假设试样在老化过程中体积不发生变化。

橡胶统计理论公式为^[1]:

$$f/A = \sigma = \gamma(t) \cdot R \cdot T (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (1)$$

式中 $\gamma(t)$ —— 每立方厘米橡胶中网链的摩尔数;

R —— 气体常数;

T —— 绝对温度。

在连续蠕变试验情况下,由式(1)可得:

* 系南京理工大学93届硕士研究生。

$$\frac{\gamma(tc)}{\gamma(0)} = \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)A_0}{(\alpha_{tc} - 1/\alpha_{tc}^2)A_{tc}} \quad (2) \quad \text{故}$$

式中 $\gamma(tc)$ ——硫化胶在连续蠕变试验情况下 t 时刻的交联密度;

$\gamma(0)$ ——硫化胶的起始交联密度;

α_0 ——硫化胶的起始伸张比;

α_{tc} ——硫化胶在连续蠕变试验情况下 t 时刻的伸张比;

A_0 ——硫化胶的起始截面积;

A_{tc} ——硫化胶在连续蠕变试验情况下 t 时刻的截面积。

在间歇蠕变试验情况下由式(1)还可得:

$$\frac{\gamma(ti)}{\gamma(0)} = \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)A_0}{(\alpha_{ti} - 1/\alpha_{ti}^2)A_{ti}} \quad (3)$$

式中 $\gamma(ti)$ ——硫化胶在间歇蠕变试验情况下 t 时刻的交联密度;

α_{ti} ——硫化胶在间歇蠕变试验情况下 t 时刻的伸张比;

A_{ti} ——硫化胶在间歇蠕变试验情况下 t 时刻的截面积。

由式(2)和(3)可得:

$$\gamma(tc) = \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)A_0}{(\alpha_{tc} - 1/\alpha_{tc}^2)A_{tc}} \gamma_0 \quad (4)$$

$$\gamma(ti) = \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)A_0}{(\alpha_{ti} - 1/\alpha_{ti}^2)A_{ti}} \gamma_0 \quad (5)$$

式(5)减去式(4)得:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma(ti) - \gamma(tc) \\ &= \gamma_0(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)A_0 \left[\frac{1}{(\alpha_{ti} - 1/\alpha_{ti}^2)A_{ti}} - \frac{1}{(\alpha_{tc} - 1/\alpha_{tc}^2)A_{tc}} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\gamma(t)$ 即为硫化胶在 t 时间内新交联的交联密度。

当试样在老化过程中不受力时,由间歇蠕变试验测得的交联密度 $\gamma(ti)$ 应为:

$$\gamma(ti) = \gamma_0 - q(t)/2 + \gamma(t) \quad (7)$$

式中 $q(t)$ 为硫化胶在 t 时间内的断链密度。

由式(5)、(6)、(7)可得:

$$q(t) = 2\gamma_0 \left[1 - \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)A_0}{(\alpha_{tc} - 1/\alpha_{tc}^2)A_{tc}} \right] \quad (8)$$

又因试样在蠕变试验过程中体积不变,

$$A_0/A_{tc} = \alpha_{tc}/\alpha_0$$

$$A_0/A_{ti} = \alpha_{ti}/\alpha_0$$

这样式(5)、(6)、(8)可分别转化为:

$$\gamma(ti) = \gamma_0 \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)\alpha_{ti}}{(\alpha_{ti} - 1/\alpha_{ti}^2)\alpha_0} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma_0(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2) \left[\frac{\alpha_{ti}}{(\alpha_{ti} - 1/\alpha_{ti}^2)\alpha_0} - \frac{\alpha_{tc}}{(\alpha_{tc} - 1/\alpha_{tc}^2)\alpha_0} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

$$q(t) = 2\gamma_0 \left[1 - \frac{(\alpha_0 - 1/\alpha_0^2)\alpha_{tc}}{(\alpha_{tc} - 1/\alpha_{tc}^2)\alpha_0} \right] \quad (11)$$

3 实验

3.1 原材料及配方

实验配方:NR 65;BR 35;硬脂酸 2;氧化锌 5;促进剂 CBS 1.4;硫黄 1.2;高耐磨炭黑 40;白炭黑 15;偶联剂 Si-69 3;防老剂 4010NA 3;防老剂 RD 2。其它主要为分析纯苯。

3.2 试样制备

按配方在 XK-160 开炼机上混炼,用 60t 平板硫化机在 $143^\circ\text{C} \times 14\text{min}$ 的条件下硫化成强力试片,然后用裁刀裁成哑铃形试样。

3.3 试验仪器及试验条件

试验采用 63-A 型鼓风式恒温干燥箱。试样工作部位取 30mm,夹具自制,老化温度为 100°C ,老化时间依次为 0, 2, 6, 12, 24, 36, 48, 72h, 负荷 1kg。平衡溶胀时间为 72h。

3.4 数据处理

平衡溶胀法测得的交联密度由下式^[2,3]求得:

$$\gamma = -\frac{\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_1(V_0^{2/3}V_0^{1/3} - V_r/2)} \quad (12)$$

式中 γ ——交联密度, mol/cm^3 ;

V_r ——溶胀试样中硫化胶的体积分数;

V_1 ——溶剂的摩尔体积, cm^3/mol ;

μ ——聚合物与溶剂苯的作用参数;

V_0 ——试样的生胶体积分数。

式(12)中 V_r 的计算公式如下:

$$V_r = \frac{1}{1 + (\frac{m_r}{m_a} - 1) \frac{\rho_r}{a\rho_a}}$$

(13)

式中 m_r ——溶胀后试样质量;
 m_a ——溶胀前试样质量;
 ρ_r ——溶剂苯的密度;
 ρ_a ——生胶的密度;
 a ——配方中生胶的质量分数。

4 结果与讨论

由式(12)和(13)求得试样在不同老化时间后由平衡溶胀法测得的交联密度见表1。

表1 NR/BR 并用硫化胶老化后的交联密度

t, h	$\gamma, \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$	t, h	$\gamma, \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$
0	3.90	24	4.64
2	4.33	36	6.36
6	4.91	48	4.62
12	4.80	72	4.45

由蠕变试验测得的 NR/BR 并用硫化胶试样在老化 t 时间时的伸张比见表2。

由式(9)、(10)、(11)求得 NR/BR 并用硫化胶试样在老化 t 时间时的 $\gamma(ti)$ 、 $\gamma(t)$ 、 $q(t)$ 见表3。

由表1和3可以看出,利用间歇蠕变试验测得的交联密度 $\gamma(ti)$ 与用平衡溶胀法测得的交联密度很接近,因此可以认为利用蠕变试验来估计 NR/BR 并用硫化胶在热氧老化过程中的断链和新交联的交联键密度是一种切实可行的方法。

由表3中的计算结果还可以看出,链键断裂贯穿着整个老化过程,这可以从断链密度持续增长上反映出来。而交联作用在0~36h这段时间明显地进行着,而且在这段时间内新交联的交联键密度一直增长;在36~48h内,新交联的交联键密度由 $2.85 \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$ 下降到 $1.64 \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$,引起这个变化的原因只可能是新交联的交联键发生了断

裂,使得 $\gamma(t)$ 下降。

表2 NR/BR 并用硫化胶试样老化 t 时间时的伸张比

t, h	α_t	α_{ti}
0	1.33	1.33
2	1.36	1.27
6	1.41	1.26
12	1.43	1.26
24	1.55	1.26
36	1.65	1.18
48	1.75	1.27
72	1.92	1.28

表3 NR/BR 并用硫化胶在老化 t 时间时 $\gamma(ti)$ 、 $\gamma(t)$ 、 $q(t)$ 值

t, h	$\gamma, \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$		
	$\gamma(ti)$	$\gamma(t)$	$q(t)$
0	3.90	0	0
2	4.41	0.66	0.35
6	4.60	1.05	0.82
12	4.49	1.09	0.98
24	4.49	1.40	1.68
36	5.89	2.85	2.03
48	4.37	1.64	2.30
72	4.29	1.68	2.57

5 结论

(1)利用连续蠕变试验和间歇蠕变试验可近似计算 NR/BR 并用硫化胶试样在热氧老化过程中的链键断裂密度、新交联的交联键密度和 t 时刻试样的交联密度,从而分析试样在热氧老化过程中的链键断裂和交联特性。

(2)NR/BR 并用硫化胶老化到一定时间后,新生成的交联键会发生断裂。

(3)应用蠕变试验研究 NR/BR 并用硫化胶在热氧老化过程中的链键断裂和交联特性是一种切实可行的方法,且具有设备简单、测试快速而准确等特点;再者,从理论上说此试验方法也适用于其它胶种,这有待于在今后的工作中进行研究。

参考文献

- [1] James, H. M. et al. , J. Chem. Phys. , [11], 470 (1943).
[2] Gerard, Kraus, Rubber World, [10], 67(1956).
[3] 李俊山等, 橡胶工业, 35[11], 650(1988).
收稿日期 1993-05-27

Study on Crosslinking Characteristics of Vulcanizate and Its Molecular Chain Scission and Crosslink Break during Thermal Oxidative Aging with Creep Test

Gu Jianming

(Wuxi Vibration Isolator Factory, Jiangsu)

Liu Weidong and Zhang Shiqi

(Nanjing University of Technology, Jiangsu)

Jin Zhengji

(Beijing University of Technology)

Abstract Using the creep test a study was made on the vulcanization characteristics of NR/BR blend vulcanisate and its molecular chain scission and crosslink break during thermal oxidative aging. The test results were compared with those by equilibrium swelling method. Experiments show that such a type of test proves to be practical and feasible, with the features of simple devices and rapid and accurate measurements.

Keywords creep, molecular chain scission and crosslink breaking, crosslink density.

通 知

由化工部北京橡胶工业研究设计院、香港力囊股份有限公司等联合主办《S&S 橡胶加工助剂技术交流会》将于5月9日~11日在广州召开, 欢迎各届人士参加。