

天然橡胶/顺丁橡胶并用硫化胶的力学破坏机理*

刘卫东 顾建明 金政吉** 张士齐

(南京理工大学化工学院 210014)

摘要 用扫描电子显微镜对天然橡胶/顺丁橡胶并用硫化胶的力学破坏机理进行了研究,结果表明试样拉伸疲劳破坏断面具有拉伸断裂和屈挠龟裂的双重特征。白炭黑和 Si 69 的加入使硫化胶的屈挠疲劳初始裂口形式发生变化。热氧老化使试样的拉伸断裂由韧性向脆性转化。

关键词 天然橡胶,顺丁橡胶,并用硫化胶,力学破坏,拉伸断裂,屈挠龟裂,热氧老化,扫描电子显微镜

硫化橡胶的强度取决于它的粘弹性以及裂口的引发和扩展,而裂口的引发和扩展则直接影响橡胶制品的使用寿命。在疲劳和拉伸试验中,由于应力的不断集中,将使微裂纹扩展并导致硫化胶试样的断裂。这时硫化胶的强度取决于阻碍裂口引发和扩展的能力;而其断裂取决于微裂纹的引发和在某一弹性能量耗散速率下的裂口扩展,以及裂口长度和远离裂口的弹性能量密度所需达到的阈值。

Bhowmick, Basu 和 De 曾用扫描电子显微镜(SEM)分别对天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)硫化胶的形态和各种物理性能的关系进行了研究^[1~3]。Bhowmick 还对填充炭黑和不填充炭黑的 NR 硫化胶的磨损程度用 SEM 进行了研究^[4]。Bascom 研究了 NBR、NR 和 BR 硫化胶撕裂时断裂处的变形,以及氧和臭氧对破坏区的影响^[5]。Chakraborty 则对羧基丁腈橡胶(XNBR)的撕裂机理用 SEM 进行了研究^[6]。S. K. De 及其同事们认为,有填充剂的 NBR 的拉伸断面表现出两种不同的撕裂速率。屈挠龟裂试验(德墨西亚)使聚合物产生纤维薄层。然而 S. K. De 只研究了各种单一橡胶和一种填充剂的硫化胶的不同破坏形

式。我们则用 SEM 对加有不同填充剂和防老剂的 NR/BR 并用硫化胶的屈挠疲劳、拉伸疲劳和不同热氧老化程度的硫化胶试样拉伸断裂的断面进行了研究。

1 实验

NR/BR 并用胶的配方如表1所示。NR 的塑炼和共混胶的混炼在 XK-160 型开炼机上进行。全部助剂加完后,薄通、下片、冷却、停放。混炼胶在 60t 平板硫化机上硫化,硫化温度为 143℃。

表1 NR/BR 并用胶配方

配方组分	1#	2#	3#	4#	5#
天然橡胶	65	65	65	65	65
顺丁橡胶	35	35	35	35	35
硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
氧化锌	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	2	2	2
促进剂 CZ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
高耐磨炭黑	40	40	40	55	40
半补强炭黑	—	—	—	—	15
白炭黑	15	15	15	—	—
硅烷偶联剂 Si 69	3	3	3	—	—
防老剂 4010NA	3	5	—	3	3
防老剂 RD	2	—	5	2	2

屈挠龟裂试验和拉伸疲劳试验用往复频率为 300 次·min⁻¹ 的 PL-140 型疲劳试验机。屈挠龟裂试验的最小夹距为 19mm,最大夹距为 76mm;屈挠龟裂最终裂口长度取

* 国家自然科学基金资助项目。

** 现在北京理工大学化工学院,100081。



(1)



(2)



(3)



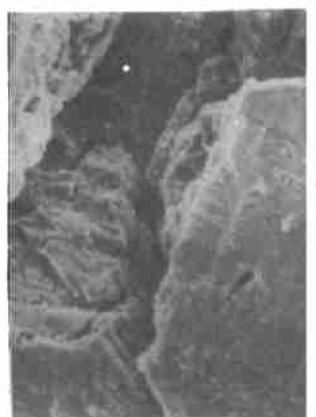
(4)



(5)



(6)



(7)



(8)



(9)

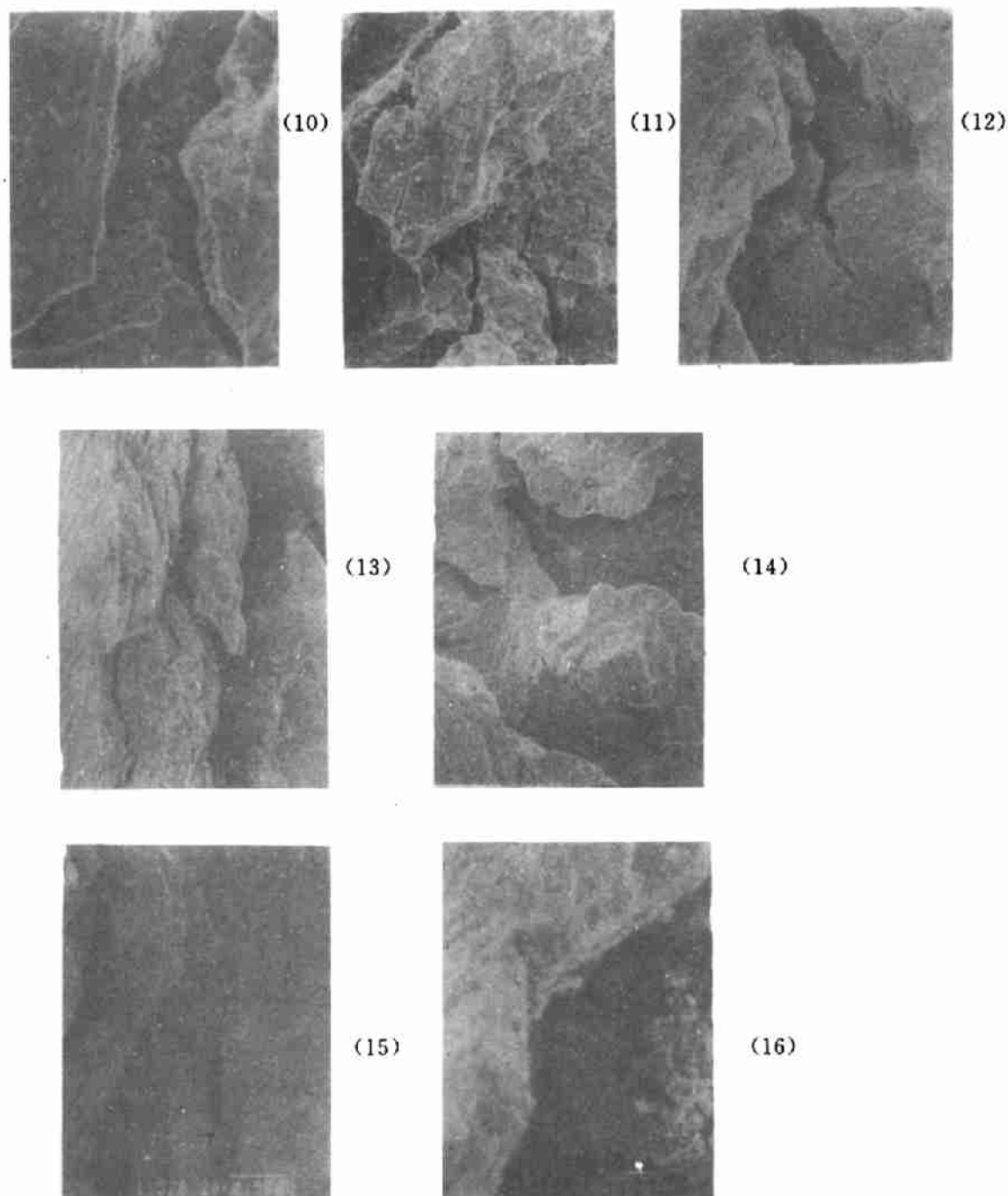


图1 各种硫化胶试样屈挠初始裂口及屈挠破坏时的SEM照片

- (1), (2)——1[#]硫化胶试样初始裂口(100×, 450×); (3), (4)——2[#]硫化胶试样初始裂口(100×, 450×); (5), (6)——3[#]硫化胶试样初始裂口(100×, 450×); (7), (8)——4[#]硫化胶试样初始裂口(100×, 450×); (9), (10)——5[#]硫化胶试样初始裂口(100×, 450×); (11), (12), (13), (14)——分别是1[#], 2[#], 3[#], 4[#]硫化胶试样屈挠破坏(100×); (15)——5[#]硫化胶试样屈挠破坏(50×); (16)——2[#]硫化胶试样屈挠破坏(450×)

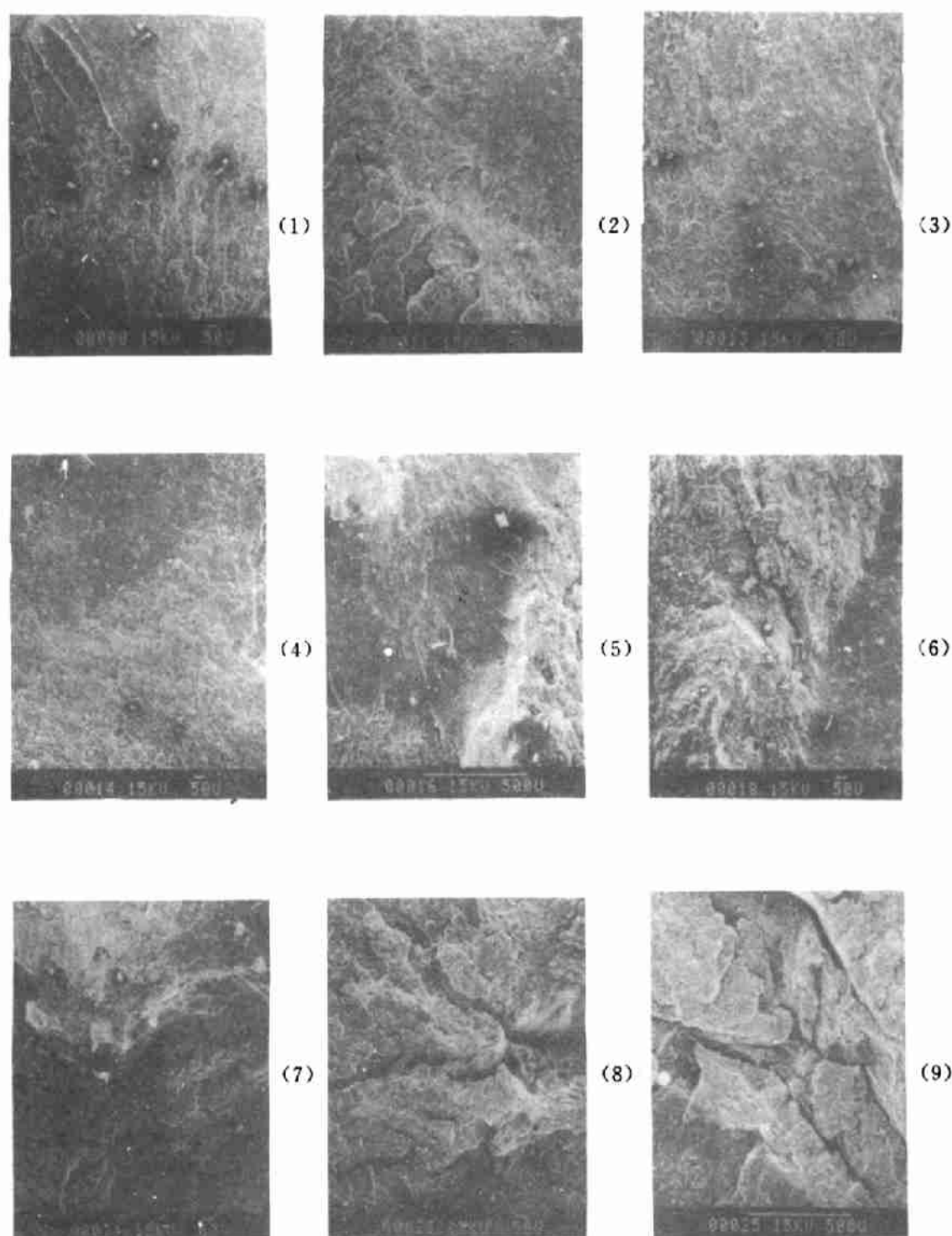


图2 试样疲劳不同次数后拉断断面和疲劳破坏断面的 SEM 照片(100×)

(1),(2),(3),(4) —— 分别是1#硫化胶试样疲劳试验前,1万次,3.7万次,7.5万次后的拉断断面;

(5),(6),(7),(8),(9) —— 分别是1#~5#硫化胶试样拉伸疲劳破坏断面

15mm。拉伸疲劳试验的最小夹距为25mm,最大夹距为67mm。试样老化温度为100℃,最长老化时间72h。将老化后的试样在XLL-100A型拉力试验机上进行拉伸试验。交联密度用平衡溶胀法测定。将上述试样的拉断面及疲劳破坏断面真空镀金后,用TOSHIBA S-450型电子显微镜拍照。各配方的胶料性能如表2所示。

表2 胶料硫化特征和物理性能

性能	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
143℃硫化时间,min	14	14	14	9	9
交联密度, $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.90	3.91	4.05	3.90	3.67
拉伸强度, MPa	21.10	21.00	22.43	20.44	19.31
扯断伸长率, %	420	430	440	443	452
100%定伸应力, MPa	3.90	3.81	3.63	3.21	3.06
邵尔A型硬度, 度	74	74	74	72	69.5
屈挠龟裂破坏, h	126.6	48.8	44.2	86.4	90.0
拉伸疲劳破坏, 万次	12.6	11.4	10.5	12.0	9.9

2 结果与讨论

2.1 屈挠龟裂断面

由图1的(1), (3), (5), (7), (9)可以看出, 1[#], 2[#], 3[#]硫化胶的初始裂口形式明显不同于4[#], 5[#]硫化胶[其中(3)因为拍初始裂口内部而剪掉了翻起的表皮, 但其特征仍可从上边的更小裂口看出]; 1[#], 2[#], 3[#]试样在初始裂口的周围形成与应力方向垂直的龟裂条

痕, 其裂口为不深的平行于试样表面的横向韧性破坏, 而4[#], 5[#]试样的初始裂口是垂直于试样表面且裂口较深的剪切断裂。从图1的(2), (4), (6), (8), (10)则可看出, 1[#], 2[#], 3[#]试样的初始裂口内又产生了新的类似于初始裂口的小裂口, 而4[#], 5[#]试样初始裂口内部的微裂口较少, 其形式也类似于初始裂口, 但是初始裂口周围没有龟裂条痕。上述差异表明, 白炭黑和Si 69的加入, 改变了硫化胶屈挠龟裂初始裂口的断裂形式, 其原因在于Si 69在屈挠过程中产生了新的交联, 使试样的纵向断裂减少。

图1的(11)~(15)表明, 各种硫化胶的最终屈挠破坏都是形成深的沟槽, 所不同的是4[#], 5[#]试样的断裂面始终较为平滑, 而1[#], 2[#], 3[#]试样的断裂面则略显粗糙, 并有微粒, 如图1之(16)。这是因为加有Si 69时, 白炭黑与橡胶大分子有较强的结合力, 断裂时大分子缠结在其上面。正是由于白炭黑和Si 69的作用, 1[#]硫化胶的耐屈挠性优于4[#]和5[#]硫化胶。此外, 对比1[#], 2[#], 3[#]硫化胶的屈挠寿命和屈挠破坏断面, 可知各防老剂对抗屈挠龟裂的作用强弱为4010NA/RD并用 > 4010NA > RD。

2.2 拉伸疲劳断面与疲劳后拉断面

由图2之(1)可见, 1[#]硫化胶疲劳前的拉



(1)



(2)



(3)

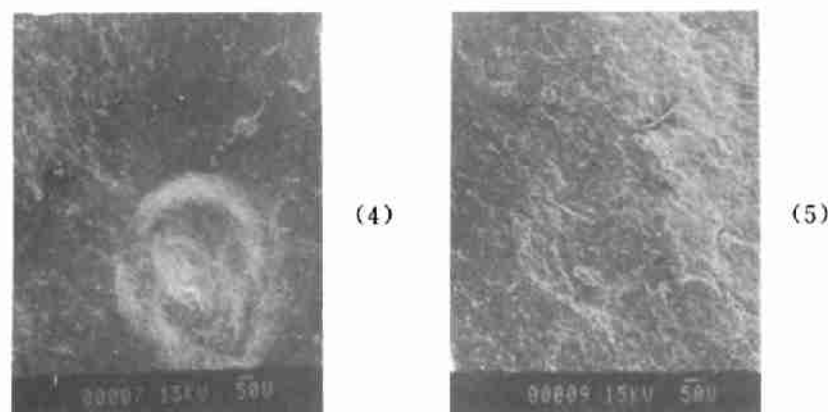


图3 1#硫化胶不同老化时间后拉伸断裂面的SEM照片(100×)

(1)——老化前;(2)——老化12h后;(3)——老化24h后;(4)——老化48h后;(5)老化72h后

断断面上,以缺陷部位为中心产生许多辐射形的纤维状条纹。其照片表现出两种不同的撕裂速率:从缺陷处开始为慢撕裂;而当试样的横截面积减小到一定程度后,撕裂变快,直至断裂。

随着拉伸疲劳次数的增加,在试样疲劳后拉断的断面上,断裂点附近的镜面区中的纤维状细纹变少,如图2之(2)~(4)所示。这可能是拉伸疲劳使得硫化胶中的各种分子发生取向的结果。

从图2之(5)~(9)可以看出,1#~5#硫化胶的拉伸疲劳断裂面上,其断裂点镜面区外的结构比图2之(1)~(4)中的拉断断面结构粗糙,而且未加白炭黑和Si 69的4#,5#试样出现不均匀的深沟槽结构。还可看出,拉伸疲劳断裂面明显地具有拉伸断裂和屈挠断裂的双重特征。观察防老剂相同而填充剂不同的1#,4#和5#硫化胶的拉伸疲劳断面[图2之(5),(8)和(9)]可知,1#硫化胶的断裂破坏程度远小于4#和5#硫化胶;而4#硫化胶的断裂块大于5#硫化胶的。这种差异,主要是填料的比表面积和表面活性不同所产生的[屈挠疲劳断面也是如此,参见图1之(12),(14),(15)]。

综观图2之(1)~(9),无论是拉伸疲劳断裂还是拉伸疲劳后的拉断断裂,都存在一个

带有辐射状镜面区的破坏源。

2.3 热氧老化后试样的拉伸断面

拉伸断裂形态已在图1之(1)展示。从图3之(1)~(5)可以看出,随着老化时间的延长,纤维状细纹不断减少,表面粗糙度降低,逐渐呈现出脆性断裂的特征。这是由于试样随老化程度的加深,硬度不断增加,特别是扯断伸长率降低很大^[7]。

3 结论

(1)白炭黑和Si 69的加入,改变了硫化胶屈挠初始裂口的形式。加入白炭黑和Si 69的试样,屈挠寿命最高。在耐屈挠性方面,以防老剂4010NA/RD并用最好。

(2)拉伸疲劳破坏断裂面和拉伸疲劳后拉断断面,都存在一个镜面区的破坏源。疲劳后拉断的试样具有拉伸断裂试样的特征;而拉伸疲劳破坏断裂则具有拉伸断裂和屈挠龟裂的双重特征。

(3)试样老化前主要表现为韧性断裂。随着疲劳和热氧老化时间的延长,破坏面上纤维层变薄,粗糙度下降,表现出向脆性断裂转化的性质。

参考文献

- 1 Bhowmick, A. K., Basu, S. and De, S. K., Rubber

- Chem. Technol. ,53[2],321(1980).
- 2 Bhowmick, A. K. ,Nanda, G. B. ,Basu, S. and De, S. K. ,Rubber Chem. Technol. ,53[2],327(1980).
- 3 Bhowmick, A. K. ,Basu, S. and De, S. K. , J. Mat. Sci. , 16[4],1654(1980).
- 4 Bhowmick, A. K. ,Rubber Chem. Technol. , 55 [4], 1055(1982).
- 5 Bascom, W. D. , Rubber Chem. Technol. , 50[3],875 (1977).
- 6 Chakaraborty, S. K. ,Bhowmick, A. K. and De, S. K. . Rubber Chem. Technol. ,55[1],41(1982).
- 7 顾建明,销耳胶的配方设计及疲劳、老化的研究,华东工学院硕士论文,65(1992).

收稿日期 1993-09-21

Mechanical Fracture Mechanism of NR/BR Blends

Liu Weidong, Gu Jianming, Jin Zhengji and Zhang Shiqi

(Nanjing University of Science Technology 210014)

Abstract The mechanical fracture mechanism of NR/BR blends was studied by SEM. The results showed that the fracture surface of the test piece of tensile fatigue test combined the characteristics of the tensile strength at break with that of the flex crack. The addition of silica and Si 69 changed the initial cracking form of the vulcanizate in flexural fatigue test. And the thermal oxidative ageing transformed the fracture of the test piece from toughness to brittleness.

Keywords NR/BR blend, mechanical fracture, tensile rupture, flex crack, thermal ageing, SEM

有机硅橡胶电缆胶料通过鉴定

吉林化学工业公司研究院研制成功的有机硅橡胶电缆胶料,日前正式通过专家技术鉴定。

有机硅橡胶电缆胶料主要用于生产硅橡胶电线电缆。由于硅橡胶具有杰出的耐高温、耐天候老化、耐臭氧、耐紫外线性能和优异的电绝缘性能,因此它在电线电缆工业中得到广泛的应用。有机硅橡胶电缆胶料是以甲基乙烯基硅橡胶为基础胶,配以处理白炭黑或进口白炭黑和必要的加工助剂混炼而成。该胶料投放市场后,社会效益和经济效益十分显著,胶料性能得到用户认可。

硅橡胶电缆胶料的用途很多。它不仅可以用于生产电力电缆、船舶电缆、航空电缆、加热电缆、汽车点火电缆等,而且还可生产一些模压和挤出制品。

专家鉴定认为:这种胶料配方合理、性能优良,较一般电缆胶料,撕裂强度有所提高,更适于挤出成型,可满足连续热空气硫化和电线电缆生产连续化的要求。它不仅填补了高强度耐高温新型硅橡胶电线电缆胶料的国内空白,而且用它制成的电缆与进口胶料生产的电缆技术指标相当。

(吉林化学工业公司研究院 张晓君供稿)