

几种防老剂的 BR/NR 并用胶疲劳破坏和断裂参数及寿命预测

郭景学, 刘毓真, 范新刚, 傅 政
(青岛化工学院 橡胶工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 以拉伸疲劳实验为基础, 研究了几种防老剂的 BR/NR 并用胶拉伸疲劳性能、高应变与低应变范围内胶料动态疲劳破坏性能及断裂参数(β), 用数学回归处理, 预测了拉伸比(λ)与疲劳寿命的关系, 其结果与实验结果基本相符。通过疲劳断裂界面状态分析了断裂过程的特点。实验结果表明, 胺类防老剂可有效地提高胶料的疲劳寿命。

关键词: BR; NR; 并用胶料; 疲劳破坏; 断裂特性; 寿命预测

中图分类号: T Q330. 38⁺ 3; TQ332; TQ333. 2 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)01-0003-06

橡胶的疲劳破坏是一个非常复杂的机械化学作用过程。经过较长时间的疲劳作用, 橡胶产生疲劳裂纹, 裂纹的增长对环境非常敏感。在橡胶的疲劳破坏过程中, 氧和臭氧将影响使分子链破坏的力和破坏点附近的结构, 被氧化的分子链只需要较小的作用力就会断裂破坏。加入抗氧化剂和抗臭氧剂可有效地阻止氧和臭氧对橡胶的破坏, 提高橡胶寿命。

国外对橡胶疲劳破坏的研究已有不少报道^[1~7], 但防老剂对 BR/NR 并用体系疲劳性能的防护作用鲜见报道。为此, 以断裂力学为基础, 研究了加有防老剂的 BR/NR 并用胶的动态疲劳破坏曲线及断裂参数 β ^[8], 并预测了并用胶料的疲劳破坏寿命, 分析了其断裂特性。

1 实验

1.1 主要原料及配方

BR, 齐鲁石化公司产品; NR, 牌号为 SMR-20, 马来西亚进口产品。

基本配方为: NR 30; BR 70; 硬脂酸 3.0; 氧化锌 5.0; 高耐磨炭黑 50; 促进剂 CZ

1.0; 促进剂 TMTD 0.2; 硫黄 1.8; 防老剂 1.0。

不同配方的防老剂品种为: 1[#]配方 防老剂 DTPD; 2[#]配方 防老剂 6PPD; 3[#]配方 防老剂 4010NA; 4[#]配方 防老剂 BLE; 5[#]配方 防老剂 DNP; 6[#]配方 防老剂 RD; 7[#]配方 防老剂 D; 8[#]配方 防老剂 MB; 9[#]配方 防老剂 2246; 10[#]配方 防老剂 WH-02。

1.2 试样制备与测试

在 $\Phi 160$ mm 开炼机上(前后辊温度分别为 50 和 55 $^{\circ}\text{C}$), 先将 BR 和 NR 分别与炭黑制成母炼胶后再进一步混炼, 然后加小料、硫黄等, 打三角包 5 次, 薄通 6 次下片, 停放备用, 用 25 t 平板硫化机硫化试片, 硫化温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 15 MPa。

疲劳试样用裁刀制成 80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm 的哑铃形试片, 然后在自制的模具上切割出不同深度的锐利的单边切口, 试样示意图见图 1, 切口深度(C)用读数显微镜进行测量。

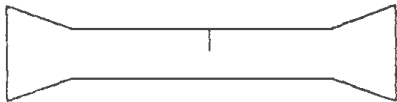


图 1 试样示意图

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59573002)
作者简介: 郭景学(1966-)男, 河南遂平人, 齐鲁石化化工公司橡胶厂工程师, 硕士, 主要从事合成橡胶的生产与管理工

试样在拉伸疲劳试验机上以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行拉伸疲劳试验, 观察疲劳的过程并记录。在疲劳一定时间后, 将未切口试样在拉伸机上拉断, 并与未疲劳试样进行对比。试样的断口形态采用日本产 JEM-2000EX 型扫描电镜观察并分析。

2 结果与讨论

2.1 疲劳对硫化胶拉伸强度变化率的影响

各配方试样经过一定疲劳时间后的拉伸强度变化率(%)分别为: 1[#]配方 — 6.21; 2[#]配方 — 1.82; 3[#]配方 — 3.48; 4[#]配方 — 4.31; 5[#]配方 — 7.20; 6[#]配方 — 4.57; 7[#]配方 — 4.26; 8[#]配方 — 8.79; 9[#]配方 — 8.81; 10[#]配方 — 4.5。

由此可知, 加有胺类防老剂的 2[#], 3[#], 4[#], 6[#], 7[#] 和 10[#] 配方试样疲劳后的拉伸强度下降较小, 说明胺类防老剂对疲劳具有较好的防护作用。这是由于胺类防老剂在防护过程中, 氮氧自由基可以不断地再生, 从而有效地对橡胶进行防护, 保护大分子不致降解或断裂的缘故。

2.2 防老剂对 β 的影响

通过动态疲劳破坏曲线拟合法得出各配方的 β 值。具体方法是: 先作出各配方未切口试样及切口试样的拉伸比(λ)-疲劳寿命(N)的关系曲线(λ - $\lg N$, 见图 2), 然后将切口试样的 λ - $\lg N_i$ 关系曲线移至与未切口试样的 λ - $\lg N$ 关系曲线重叠, 即得拟合曲线(见图 3), 则移动量 $\lg N - \lg N_i$ 对切口深度的对数 $\lg C_i$ 作图得一直线, 直线斜率为 $(\beta-1)$, 由此可得 β 值。

β 表示试样中裂纹扩展的速度, 即 β 越大, 随着 λ 的增大, 裂纹扩展的速度越快。

各配方的 β 值分别为: 1[#]配方 3.10; 2[#]配方 2.98; 3[#]配方 2.94; 4[#]配方 3.04; 5[#]配方 3.68; 6[#]配方 3.37; 7[#]配方 3.26; 8[#]配方 3.65; 9[#]配方 3.88; 10[#]配方 3.76。

由此可知, 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 6[#] 和 7[#] 配方试样具有较小的 β 值, 其对应的防老剂都是胺类防老剂, 说明它们对疲劳裂纹增长具有较好的防护作用。

2.3 疲劳断裂过程解析

试样疲劳断裂断面的 SEM 照片见图 4。

从图 4 可以看出, 在试样疲劳断裂断面中间有一明显的粗糙区域, 而周围是光滑区域。这说明, 在试样疲劳破坏的过程中, 先经过裂纹引发和缓慢扩展过程, 即粗糙区域, 当裂口扩展到一定程度时试样瞬间断裂, 即光滑区域。

所有的固体物质, 包括硫化胶都不可避免地含有各种形状和尺寸各异的小缺陷, 当受到应力作用时, 缺陷尖端的局部应力达到平均施加应力的很多倍, 导致材料破坏, 而氧和臭氧的存在则加速材料的破坏过程, 因此可以认为疲劳裂纹增长是机械化学作用的结果。

按分子论的观点, 动态疲劳断裂归因于化学键断裂的结果。试样在周期性应变过程中, 应力不断地集中于“弱键”, 当应力达到弱键的强度时, 发生了键的断裂, 从而引发细微裂纹。

在高度应力集中的情况下, 裂纹尖端处的分子链产生粘弹性伸长至断裂, 在足够多的分子链断裂之前, 裂纹尺寸只增加一个微小的增量, 但是随着时间而发展并涉及分子链连续断裂的粘弹性非平衡过程, 这一微观过程的宏观描述是, 在动态疲劳过程中裂纹穿过试样并不断扩展直至试样断裂, 并随之伴有热效应出现。

动态疲劳过程大致分为 3 个阶段: 在初期阶段, 应力发生急剧变化, 出现明显的应力软化现象(如图 5 所示); 在第 2 阶段, 应力变化缓慢, 材料表面或内部产生损伤; 在第 3 阶段, 损伤引发裂纹, 裂纹连续扩展, 直至材料破坏, 这是材料疲劳破坏的关键阶段。

2.4 通过数学回归处理预测不同拉伸比试样的寿命

对各配方的拟合曲线进行数学处理, 即从拟合曲线中选一些有代表性的点, 用最小二乘法进行回归处理, 即可得到这些曲线的数学表达式: $\lg N = f(\lambda)$, 由此可对每一配方试样的寿命进行较为准确的预测。

用回归得到的方程对疲劳寿命进行预测, 预测值和实验值吻合良好, 说明回归效果良好, 回归的显著性水平也说明了这一点, 见表 1。回归方程如表 2 所示。

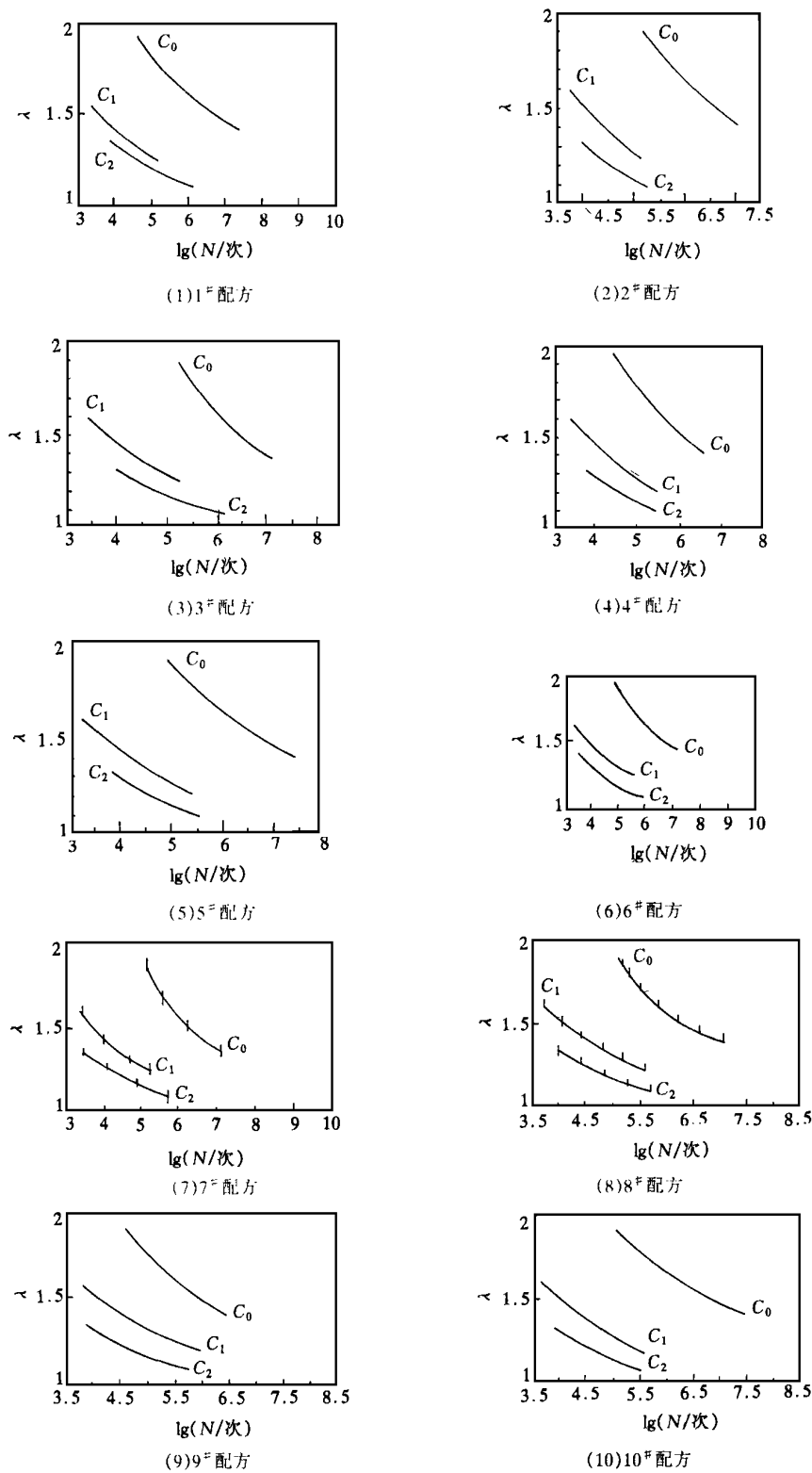


图 2 各配方的 λ - $\lg N$ 关系图

C_0 —未切口; C_1 —切口深度为 1.1 mm; C_2 —切口深度为 1.5 mm

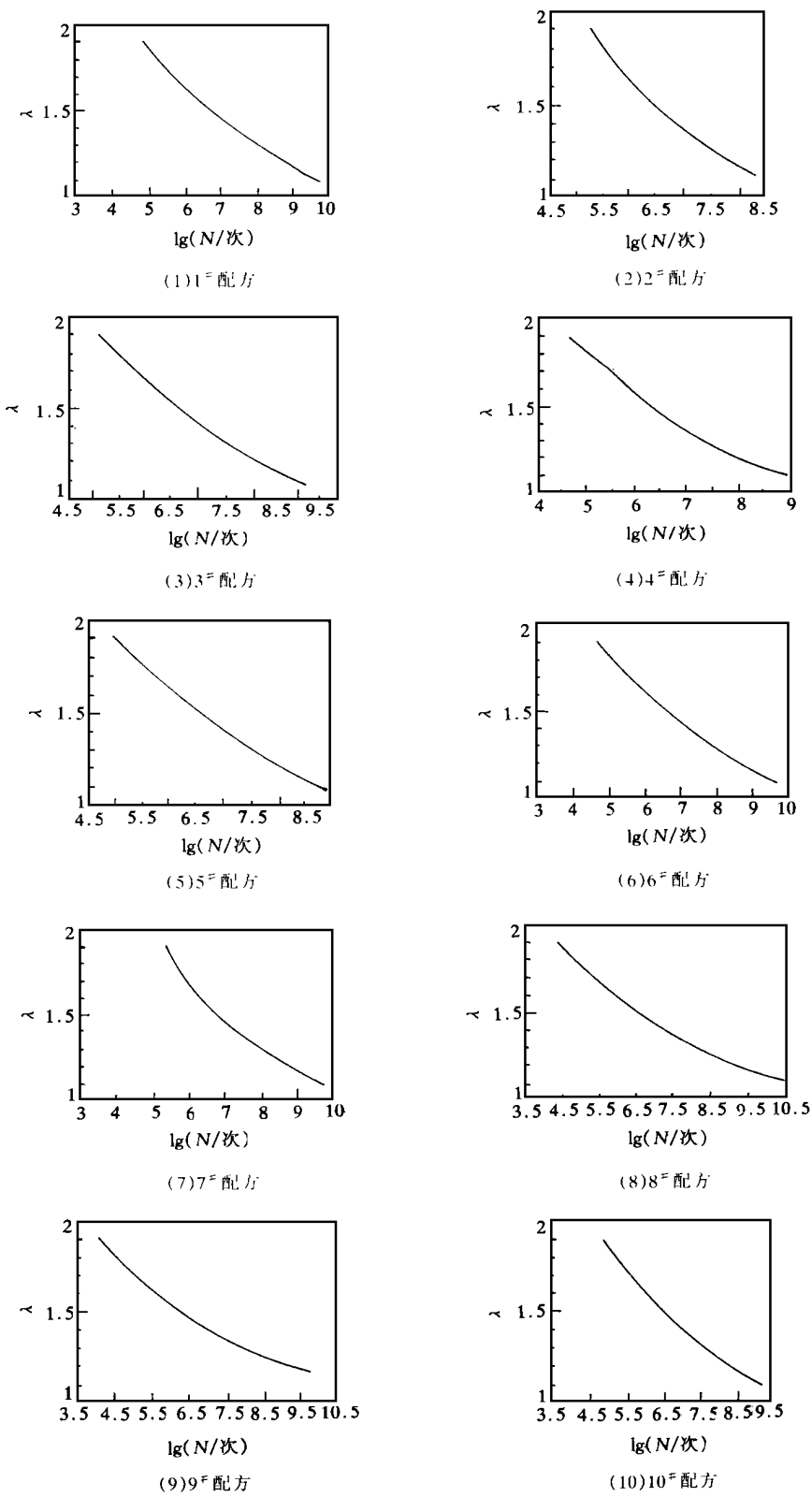


图 3 各配方的拟合曲线

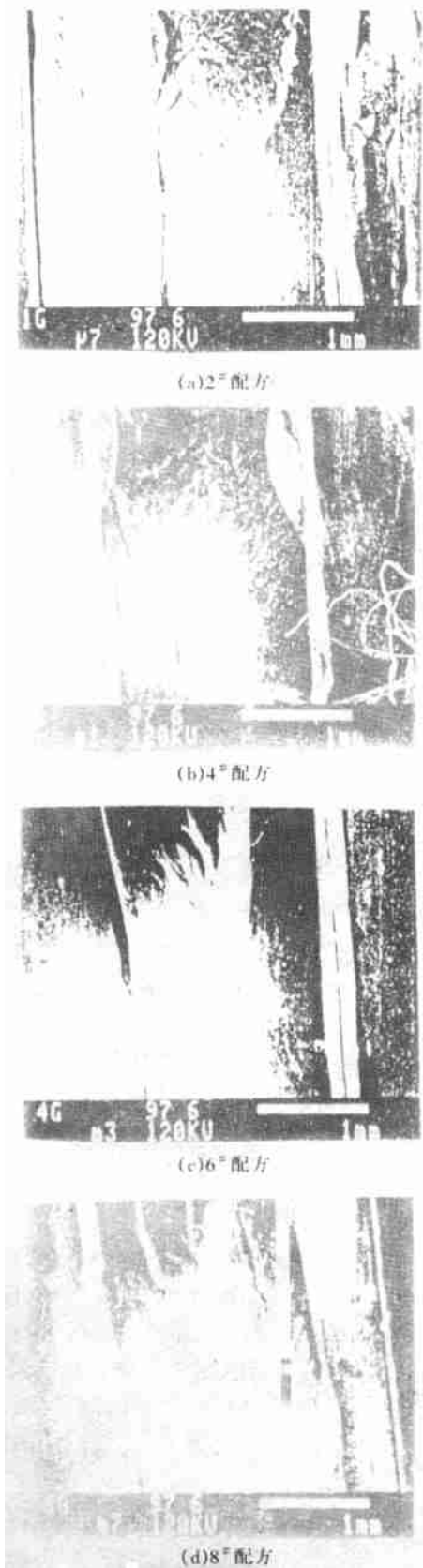


图 4 疲劳破坏试样的 SEM 照片

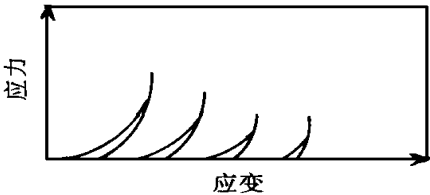


图 5 应力软化现象示意图

表 1 各配方的回归及寿命预测情况

配方 编号	lgN 试 验值	lgN 预 测值	lgN 的 残差	显著性 水平
1 [#]	8.6	8.50	0.10	0.005 950
2 [#]	7.9	8.06	-0.16	0.021 211
3 [#]	8.3	8.34	-0.04	0.026 522
4 [#]	7.9	7.95	-0.05	0.033 167
5 [#]	8.3	8.22	0.08	0.007 866
6 [#]	8.8	8.63	0.17	0.010 214
7 [#]	8.5	8.53	-0.03	0.012 519
8 [#]	8.2	8.21	-0.01	0.018 876
9 [#]	7.7	7.78	-0.08	0.018 282
10 [#]	8.3	8.28	0.02	0.005 281

表 2 各配方对应拟合曲线的回归方程

配方编号	回归方程
1 [#]	$lgN_1 = 2.326\ 84\lambda^2 - 12.397\ 2\lambda + 20.027\ 5$
2 [#]	$lgN_2 = 3.495\ 67\lambda^2 - 14.703\ 7\lambda + 20.679\ 4$
3 [#]	$lgN_3 = 4.718\ 61\lambda^2 - 19.022\ 5\lambda + 24.380\ 7$
4 [#]	$lgN_4 = 5.292\ 11\lambda^2 - 20.860\ 0\lambda + 20.363\ 0$
5 [#]	$lgN_5 = 2.608\ 23\lambda^2 - 12.774\ 7\lambda + 19.797\ 4$
6 [#]	$lgN_6 = 3.106\ 06\lambda^2 - 15.001\ 5\lambda + 22.162\ 1$
7 [#]	$lgN_7 = 3.430\ 74\lambda^2 - 15.275\ 5\lambda + 21.921\ 0$
8 [#]	$lgN_8 = 4.004\ 33\lambda^2 - 16.713\ 0\lambda + 22.503\ 9$
9 [#]	$lgN_9 = 3.841\ 19\lambda^2 - 16.142\ 6\lambda + 21.624\ 5$
10 [#]	$lgN_{10} = 2.077\ 92\lambda^2 - 11.233\ 8\lambda + 18.770\ 7$

3 结论

- (1)加入胺类防老剂的 BR/NR 并用胶(2[#],3[#],4[#],6[#],7[#]和 10[#]配方)疲劳后的拉伸强度变化率较小。
- (2)1[#],2[#],3[#],4[#],6[#]和 7[#]配方试样具有较小的 β 值,疲劳裂纹扩展速度较慢。
- (3)在疲劳破坏过程中,试样先经历一缓慢裂纹增长过程,尔后是一快速破坏过程,从断裂断面的 SEM 照片中可以发现,中心为粗糙区而周围是光滑区域。
- (4)通过数学回归处理,可对不同拉伸比的试样进行寿命预测,而且预测结果与实验值基

本吻合。

参考文献:

- [1] Barnard D, Lewis P M. Natural rubber science and technology[M] . London: Oxford Science Publish, 1988. 621.
- [2] Chudnovsky A, Moet A. On the law of fatigue crack layer-propagation in polymers[J] . Polymer Engineering and Science, 1982, 22(15): 922.
- [3] Bohatka T J, Moet A. Crack layer analysis of fatigue crack propagation in ABS polymer[J] . Journal of Material Science, 1995, 30(18): 4 669.
- [4] Haglan, Moet A. The resistance of rubber compounds to brittle crack propagation[J] . Rubber Chem. and Technol , 1989,

62(1): 98.

- [5] Hamed G R. Molecular aspects of the fatigue and fracture of rubber[J]. Rubber Chem. and Technol , 1994, 67(3): 529.
- [6] Kim S G, Lee S H. Effect of crosslink structures on the fracture crack growth behavior of NR vulcanizates with various aging conditions. Rubber Chem. and Technol[J] . , 1994, 67(4): 649.
- [7] Lee B L, Lim D S, Chawla M, *et al.* Fatigue of cord-rubber composites[J] . Rubber Chem. and Technol , 1994, 67(5): 761.
- [8] 深堀美英. エラストマーの疲労寿命予測[J] . 日本ゴム協会誌, 1985, 58(10): 625.

收稿日期: 1999-07-15

Fatigue failure, rupture parameter β and life expectancy of BR/NR blend with various antioxidants

GUO Jing-xue, LIU Yu-zhen, FAN Xin-gang, FU Zheng

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract: The tension fatigue property, dynamic fatigue failure property at high or low strain and rupture parameter β of BR/NR blend with various antioxidants were determined by test to obtain a regressive equation which could be used to predict the fatigue life with any tension ratio λ . It was found that the predictive fatigue life was basically in accordance with the measured one. The characteristics in rupture process on ruptured cross-section was analysed. The test results showed that the amine-type antioxidants were effective to improve the fatigue life of BR/NR blend.

Keywords: BR; NR; blend; fatigue failure; rupture characteristics; life expectancy

抗氧化剂 TNP 小试通过鉴定

中图分类号: TQ330.38⁺2 文献标识码: D

由兰化有机厂研究所开发的抗氧化剂 TNP 小试技术日前通过了甘肃省科委和石化局组织的技术鉴定。TNP 是生产橡胶、胶乳的稳定剂和抗氧化剂,尤其对 NBR 和 SBR 具有很好的抗氧化降解和防止过度交联的作用。此外,该产品也可用作 PE、高抗冲击聚苯乙烯、PP、聚酯、ABS 树脂等产品的辅助抗氧化剂。目前兰化有机厂研究所已成功地开发了以国产壬基酚为主要原料的生产工艺,产品基本无“三废”,易工业化生产,产品质量达到国际同类产品水平。

(摘自《中国化工报》,1999-10-26)

新型汽车液压胶管批量投产

中图分类号: TQ336.3 文献标识码: D

一种应用于汽车液压传动系统的专用胶管,近日在河北景县胜华橡胶厂研制成功并投入批量生产。

这种新产品具有耐压性能高、使用寿命长等特点。其中,Φ16 II 胶管爆破压力达 110 MPa,比国内目前同类产品高 30% 以上;脉冲寿命达 20 万次以上,且耐油性能优越。经国家石油和化学工业局质量检测中心测试,该产品完全达到国外同类产品水平,有着广阔的市场前景。

(摘自《中国汽车报》,1999-11-11)