

汽车用天然橡胶衬套开裂的失效分析

王丽娟¹, 杨振英², 韦 乔¹, 王嘉子²

(1. 深圳市美信分析技术有限公司, 广东 深圳 518108; 2. 深圳市美信检测技术股份有限公司, 广东 深圳 518108)

摘要:通过表观形貌观察、表面元素分析、热重分析、密度测定以及裂解气相色谱-质谱的有机成分检测, 分析汽车用天然橡胶(NR)衬套开裂失效的原因。结果表明:汽车用NR衬套发生开裂的原因是热氧老化;与未发生开裂样品相比,开裂样品的表面氧元素含量增大,热分解温度升高,密度增大,酚类抗氧化剂消失。

关键词:天然橡胶;汽车用衬套;开裂;失效;表观形貌;成分分析;热氧老化

中图分类号:TQ332;TQ330.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0701-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0701



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在橡胶制品使用过程中,随着时间的推移,其表面会产生变色、开裂、喷霜、发脆和变硬等现象,同时物理性能劣化,进而失去使用价值^[1-5]。

某汽车用天然橡胶(NR)衬套使用一段时间后表面出现裂纹。本工作对出现裂纹的汽车用NR衬套进行分析,查找其开裂的原因。

1 实验

1.1 试验样品

出现裂纹的汽车用NR衬套(以下称不良品)和同批次未使用的汽车用NR衬套(以下称良品)。

1.2 测试分析

(1)表观形貌分析。采用德国蔡司公司的Stemi 508型体式显微镜和日立高新技术公司的S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌,SEM测试电压为15 kV。

(2)表面元素分析。采用美国伊达克斯有限公司的550i型X射线能谱(EDS)仪进行样品表面元素分析。

(3)热重(TG)分析。采用德国耐驰仪器制造有限公司的TG209F3型TG分析仪进行样品TG分析,测试条件:氮气气氛,温度范围为30~800℃,升温速率为10℃·min⁻¹。

(4)密度测定。采用深圳群隆仪器设备有限

公司的QL-120C型高精度精密陶瓷孔隙率体积密度测试仪进行样品密度测定。

(5)成分分析。采用Frontier公司的裂解器和美国安捷伦科技公司的7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪进行样品有机成分分析。

裂解条件:初始炉温 40℃,裂解温度 300或600℃,保持时间 1 min。

气相色谱-质谱联用仪测试条件:色谱柱 UA5-30M-0.25F(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温 初温为40℃,保持2 min,以20℃·min⁻¹的速率升温至320℃,保持14 min;进样口温度 320℃;色谱-质谱接口温度 300℃;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;载气 高纯氦气,流量 1 mL·min⁻¹;电离方式 EI;测定模式 全扫描模式;进样 裂解器进样,分流比 50:1。

2 结果与讨论

2.1 表观形貌分析

采用体式显微镜对不良品和良品凹槽表面进行观察,照片见图1。可以看出不良品凹槽表面有黄色污迹,并有不同程度的开裂,为橡胶老化龟裂的纹路,而良品凹槽表面未见明显的开裂纹路。

采用SEM对不良品和良品反面凹槽表面进行观察,照片见图2。可以看出不良品表面粗糙不平,有较深的开裂纹路,良品凹槽表面相对光滑,有少量孔洞,无明显开裂纹路。

作者简介:王丽娟(1981—),女,山东济宁人,深圳市美信分析技术有限公司工程师,硕士,主要从事高分子材料失效分析研究。

E-mail:wanglijuan@mttlab.com

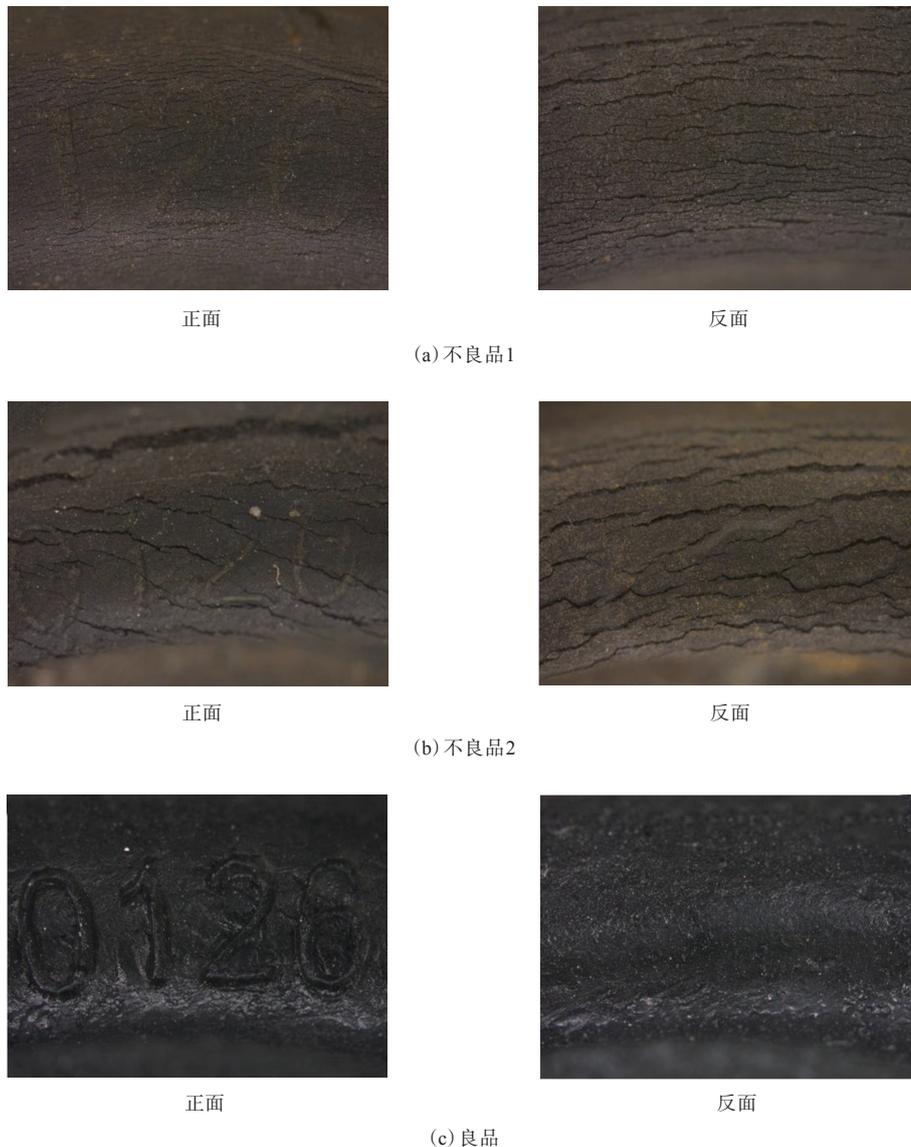


图1 不良品和良品凹槽表面体式显微镜照片

2.2 表面元素分析

利用EDS仪对不良品和良品反面凹槽不同区域表面元素进行分析,不良品和良品的反面凹槽表面分析区域分别如图3和4所示,检测结果分别如表1和2所示。

由表1和2可见,不良品和良品反面凹槽表面均含有C,O,Si,S,Ca和Zn元素。其中,S来自硫化剂;Zn一般以氧化锌形式存在,氧化锌起硫化促进作用;Si以二氧化硅(白炭黑)的形式存在,Ca以碳酸钙的形式存在,白炭黑和碳酸钙均起到补强作用。不良品表面的O元素含量明显大于良品,同时还含有少量的Mg,Al,Fe元素,Mg,Al,Fe元素为

前悬臂金属部分生锈的锈渍污染所致。

2.3 TG分析

不良品和良品反面凹槽部位样品的TG分析结果如图5所示。

由图5可见:不良品和良品第1次质量损失的起始分解温度分别为206.3和184.6℃,不良品第1次质量损失的起始温度比良品升高了21.7℃;不良品和良品的第2次质量损失的起始分解温度无明显差别;不良品和良品的第3次质量损失的起始分解温度分别为678.3和661.4℃,不良品第3次质量损失的起始分解温度比良品升高了16.9℃。

TG曲线中第1次质量损失是试样中增塑剂和

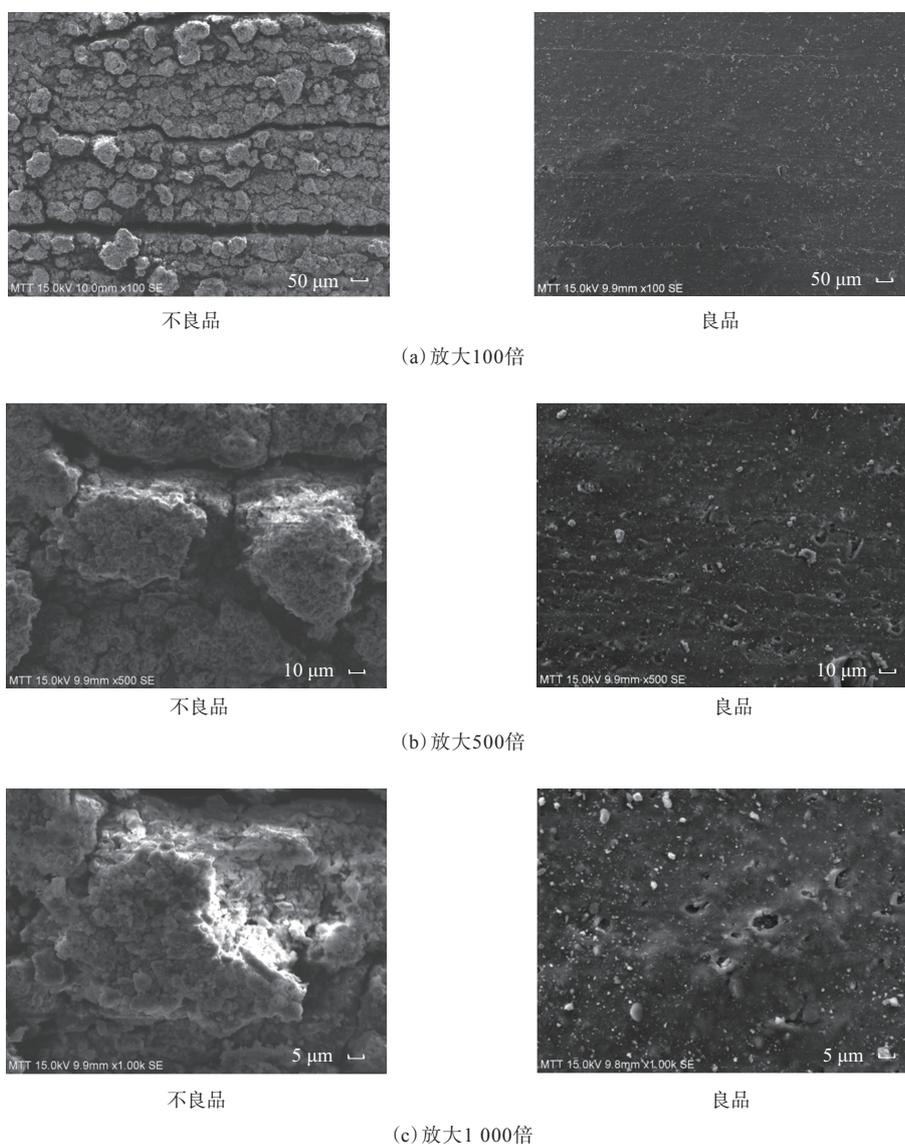


图2 不良品和良品反面凹槽表面SEM照片

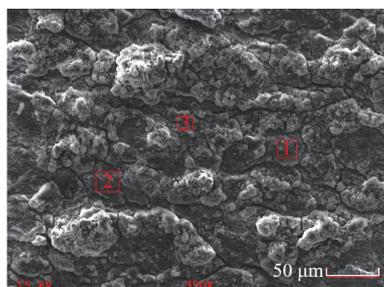


图3 不良品反面凹槽表面分析区域

抗氧化剂等小分子挥发引起的,在老化过程中,小分子组分会由样品内部向表面迁移并逐渐挥发,是第1次质量损失的成分,不良品的第1次质量损失起始分解温度较高,表明不良品凹槽表面的小

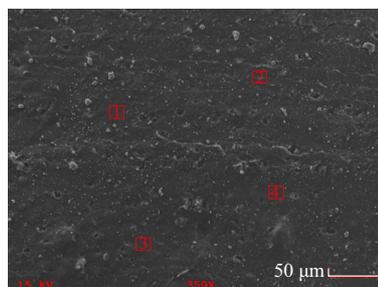


图4 良品反面凹槽表面分析区域

分子已经发生部分损失;第3次质量损失是主体橡胶引起的,不良品的第3次质量损失起始分解温度也较良品有明显升高,表明不良品表面的橡胶交联密度增大,从而提高了主体橡胶的热稳定性。

表1 不良品反面凹槽表面的元素分析结果

区域	元素质量分数 $\times 10^2$								
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn
1	45.8	19.1	0.5	1.2	4.5	5.3	15.8	2.7	5.2
2	36.2	22.6	1.1	2.4	6.5	5.4	11.8	7.3	6.7
3	38.4	21.9	0.6	2.0	5.7	5.3	15.3	5.7	5.0

表2 良品反面凹槽表面的元素分析结果

区域	元素质量分数 $\times 10^2$					
	C	O	Si	S	Ca	Zn
1	72.3	12.8	2.0	7.5	3.3	2.1
2	72.4	11.0	1.7	9.8	2.2	2.8
3	71.3	11.7	2.5	9.4	1.7	3.3
4	72.5	11.2	1.9	9.8	2.0	2.7

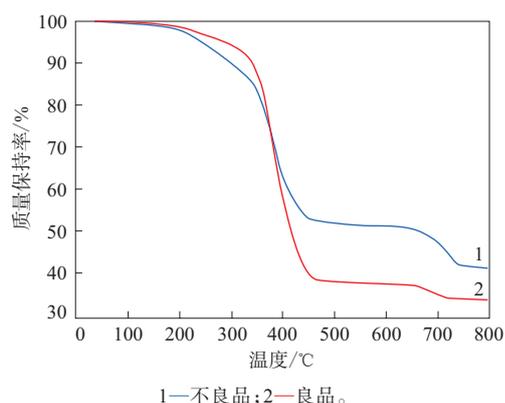


图5 不良品和良品反面凹槽部位样品的TG分析结果

2.4 密度分析

切取不良品和良品反面样品,如图6所示,密度测试结果见表3。

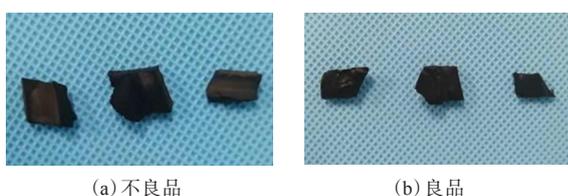


图6 切取的不良品和良品反面样品

表3 不良品和良品反面样品的密度测定结果

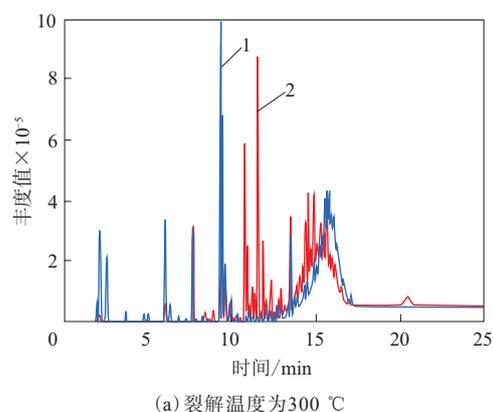
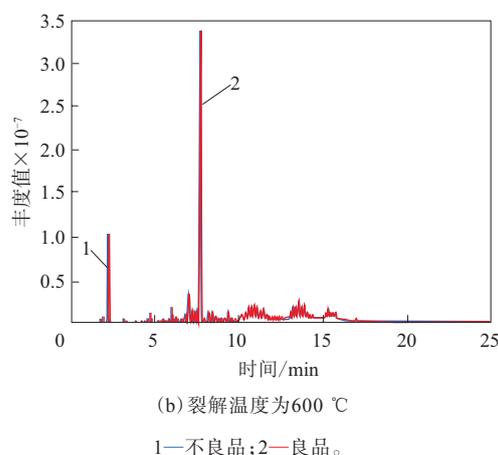
第1次样品质量/g	排水后样品质量/g	密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
不良品		
0.311	0.081	1.348 8
0.195	0.048	1.323 2
0.424	0.112	1.355 6
良品		
0.281	0.043	1.177 7
0.140	0.022	1.185 1
0.487	0.076	1.182 0

由表3数据计算得到不良品和良品的平均密度分别为 $1.342 5$ 和 $1.181 6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,不良品密度远大于良品密度。

2.5 成分分析

利用裂解气相色谱-质谱联用仪对不良品和良品反面样品进行有机成分分析,裂解气相色谱-质谱见图7,分析结果见表4。

由表4可见:不良品和良品主体均为天然橡胶(聚异戊二烯);与良品相比,不良品已无明显的酚类抗氧化剂。酚类抗氧化剂是一类在苯环羟基($-\text{OH}$)的一侧或两侧有取代基的化合物,由于 $-\text{OH}$ 受到空间障碍,H原子容易从分子上脱落,与自由基等结合使之失去活性,从而使热氧老化的链反应终止。酚类抗氧化剂消失,表明不良品凹槽处已经发生了热氧老化。聚异戊二烯发生热氧老化是一个吸氧过程,其吸氧后,分子链中的弱键(不饱和键)发生断裂,生成自由基;自由基生成后很快与空气

(a) 裂解温度为 300°C (b) 裂解温度为 600°C

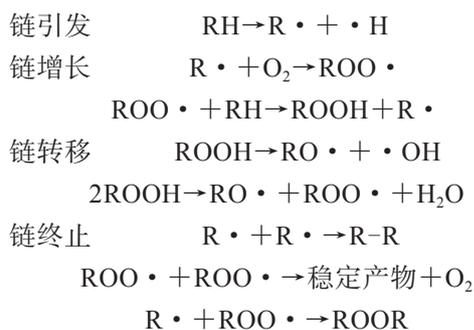
1—不良品;2—良品。

图7 不同裂解温度下不良品和良品反面样品的裂解气相色谱-质谱

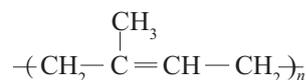
表4 不良品和良品成分对比

序号	不良品成分	良品成分	功能
1	聚异戊二烯	聚异戊二烯	主体成分
2	2,2,4,4-四甲基戊酸	2,2,4,4-四甲基戊酸	硫化活性剂
3	棕榈酸	棕榈酸	活性剂和增塑剂
4	硬脂酸	硬脂酸	活性剂和增塑剂
5	2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	防老剂
6	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	防老剂和抗氧剂
7	脂肪酸甲酯	脂肪酸甲酯	增塑剂
8	矿物油	矿物油	增塑剂
9		2,4-二叔丁基苯酚	抗氧剂
10		2,5-二叔丁基苯酚	抗氧剂
11		2,4,6-三叔丁基苯酚	抗氧剂

中的氧反应生成过氧自由基;过氧自由基又从另一大分子链上夺取氢原子,生成氢过氧化物和另一自由基,生成的自由基相互之间又可发生反应,生成大分子,即发生交联反应^[6],使整个体系的交联密度增大,从而终止链反应。热氧老化机理如下:



式中R为



聚异戊二烯发生热氧老化,会伴随着表面含氧量增大、热质量损失起始温度升高、密度增大和酚类抗氧剂消失的现象。

3 结论

由以上分析可以得出,该汽车用天然橡胶衬套的开裂失效模式是老化性开裂,开裂的根本原因是衬套表面发生了热氧老化。为避免该种汽车用橡胶衬套的开裂,建议提高材料的热氧稳定性。

参考文献:

- [1] 张丽珍. 浅析橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 科技与企业, 2015(17): 244.
- [2] Patel M, Skinner A R, Maxwell R S. Sensitivity of Condensation Cured Polysiloxane Rubbers to Sealed and Open-to Air Thermal Ageing Regimes[J]. Polymer Testing, 2005, 24: 663-668.
- [3] Gu H S, Itoh Y. Aging Behaviors of Natural Rubber in Isolation Bearings[J]. Advanced Materials Research, 2010, 163-167: 3343-3347.
- [4] 张北龙, 黄红海, 王永周, 等. 恒粘天然橡胶的老化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 24-27.
- [5] 袁兆奎, 李玲丽, 陈涛, 等. 天然橡胶老化过程中的结构和性能变化及储存寿命预测[J]. 橡胶工业, 2019, 66(7): 495-498.
- [6] 丁玲, 李志辉, 杨慧, 等. 天然橡胶的老化机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 81.

收稿日期: 2020-03-20

Failure Analysis of Cracking of NR Bushing for Automobile

WANG Lijuan¹, YANG Zhenying², WEI Qiao¹, WANG Jiazi²

(1. Shenzhen Meixin Analysis Technology Co., Ltd, Shenzhen 518108, China; 2. Shenzhen Meixin Testing Technology Co., Ltd, Shenzhen 518108, China)

Abstract: Through appearance inspection, surface element analysis, thermogravimetric analysis, density determination and organic component detection of pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, the cause of cracking failure of natural rubber (NR) bushing for automobile was analyzed. The results showed that the cracking of the NR bushing for automobile was caused by thermo-oxidative aging. Compared with the sample without cracking, the surface oxygen element content, thermal decomposition temperature and density of the cracked sample increased, and phenolic antioxidant disappeared.

Key words: NR; bushing for automobile; cracking; failure; appearance; component analysis; thermo-oxidative aging