

橡胶压缩疲劳性能的研究

姚宁¹, 尹东海², 张广泰², 张辉亮¹, 吴继平¹

(1. 常州博瑞电力自动化设备有限公司, 江苏 常州 213025; 2. 南京南瑞继保电气有限公司, 江苏 南京 211100)

摘要: 采用压缩屈挠试验方法, 研究氯丁橡胶 (CR)、三元乙丙橡胶 (EPDM) 和硅橡胶 (MVQ) 的压缩疲劳性能。结果表明: 在相同的试验条件下, CR的疲劳寿命最长, EPDM次之, MVQ最短; 3种胶料的静、动压缩变形率与永久变形的一致性较好, 且永久变形越大, 胶料的温升越高。

关键词: 氯丁橡胶; 三元乙丙橡胶; 硅橡胶; 压缩疲劳性能

橡胶制品在受到外力作用时会产生较大的变形。当外力去除时, 形变可以迅速恢复。橡胶材料的这种特殊性质是金属和塑料等无法替代的^[1]。橡胶由于具有高弹性、大变形、耐疲劳和耐磨损等特性, 广泛应用于汽车、医用设备和电力设备等领域^[2-4]。橡胶制品在使用时往往处于周期性应变状态, 其疲劳断裂性能很大程度上决定其使用安全性和使用寿命。因此研究橡胶材料的疲劳性能具有重要理论和实际意义。目前, 研究橡胶制品的疲劳性能的方法主要有虚拟分析法和疲劳试验法等, 虚拟仿真算法虽然成本低、周期短, 但并不能代替疲劳试验法, 橡胶制品的疲劳性能最终要通过疲劳试验来检验^[5-6]。

本工作对我公司常用的氯丁橡胶 (CR)、三元乙丙橡胶 (EPDM) 和硅橡胶 (MVQ) 进行压缩疲劳性能研究, 为胶种选择提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号M-40, 日本电气化学工业公司产品; EPDM, 牌号1446A, 荷兰帝斯曼公司产品; MVQ, 牌号HD-8750, 江苏宏达新材料股份有限公司产品。

1.2 配方

试验配方见表1。

表1 试验配方

组 分	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
CR	100	0	0
EPDM	0	100	0
MVQ	0	0	100
硬脂酸	0.5	1	0
氧化镁	4	0	0
快压出炉黑	40	0	0
炭黑N330	0	70	0
气相法白炭黑	0	0	30~60
环烷烃操作油	10	0	0
氧化锌	5	5	0
促进剂NA-22	0.5	0	0
防老剂RD	0	1	0
环烷油	0	5	0
防老剂A	2	0	0
促进剂M	0	0.5	0
促进剂TMTM	0	1.5	0
硫黄	0	1.5	0
有机过氧化物	0	0	0.5~1

1.3 试验设备

WPL-100型屈挠试验机 (昆山科瑞特试验仪器有限公司产) 如图1所示, 技术要求符合HG/T 2070规定。试验工装 (用于试样夹持), 自制。



图1 屈挠试验机

1.4 试样制备

胶料混炼按照常规混炼工艺进行,下片后停放24 h,再进行硫化。3种胶料均进行二次硫化,硫化工艺条件如表2所示。圆柱体试样直径为 (17.8 ± 0.15) mm,高度为 (25 ± 0.25) mm,试验时每种胶料选取10个试样,取平均值。

表2 硫化工艺条件

配方编号	一次硫化		二次硫化		压力/MPa
	温度/℃	时间/min	温度/℃	时间/h	
1 [#]	160 ± 5	3~5	40~50	5~6	75
2 [#]	170 ± 5	3~5	40~50	5~6	75
3 [#]	180 ± 5	3~5	40~50	5~6	75

1.5 性能测试

屈挠试验条件为:冲程 (5.71 ± 0.03) mm,预应力 (1.00 ± 0.03) MPa,恒定室温 (55 ± 1) °C,压缩频率 (30 ± 0.3) Hz,预热时间30 min。其它试验参数按GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第2部分:压缩屈挠试验》要求执行。所有试验符合GB/T 2941—2006《橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序》规定,硫化与性能测试的最短时间间隔为16 h。

2 结果与讨论

2.1 压缩屈挠试验结果

压缩屈挠试验结果如表3所示。从表3可以看出:在3种橡胶中,EPDM的温升和永久变形最小,MVQ的温升和永久变形最大,CR的温升和永久变形介于两者之间;CR的疲劳寿命最长,EPDM次之,MVQ最短。

表3 压缩屈挠试验结果

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
温升/℃	9	7	14
静压缩变形率/%	2.1	1.7	9
动压缩变形率/%	1.6	1.4	7
永久变形/%	0.7	0.4	3
疲劳寿命/次	156600	149400	97200

2.2 疲劳寿命影响因素分析

橡胶疲劳破坏机理主要有3个观点:唯象论、断裂力学和分子运动论等^[6]。尽管3种观点的出发点不同,但都认为橡胶疲劳破坏源于在外加载荷作用下,橡胶材料内部结构的微观缺陷逐步扩大的过程。下面分几个方面进行讨论。

2.2.1 材料性质

材料性质是影响材料疲劳寿命的关键因素。橡胶材料的应力结晶对其疲劳行为有较大影响^[4]。本工作中的3种橡胶材质有较大差异。CR是应力结晶性橡胶,而EPDM和MVQ都是非结晶性的^[1]。在周期性的压缩负荷下,CR由于具有应力结晶特性,在裂纹尖端发生应变结晶,阻碍了材料内部微观缺陷的扩展,延长了疲劳寿命;而非结晶性的EPDM和MVQ中连续裂纹的增长是显著的。因此,从应力结晶角度分析,CR的疲劳寿命长于EPDM和MVQ。

3种橡胶的玻璃化温度(T_g)从高到低依次为CR, EPDM, MVQ^[7]。在低应变条件下, T_g 越高,由于松弛机理的作用,橡胶的耐疲劳破坏性能越好。因此,从 T_g 角度分析,3种橡胶的疲劳寿命从长到短依次为CR, EPDM, MVQ。

结合橡胶应力结晶特性和 T_g 可以看出,在相同的试验条件下,3种橡胶的疲劳寿命从长到短依次为CR, EPDM, MVQ。但是,如果胶种变化,相应的硫化体系、防护体系和填充体系等都会改变,所以不能只根据胶种判断其疲劳性能优劣,还应考虑其他因素^[8]。

2.2.2 硫化体系

根据促进剂与硫黄用量比值由小到大的变化,硫化体系分为普通硫化体系(CV)、半有效

硫化体系（SEV）和有效硫化体系（EV）。除了硫黄硫化体系外，还有一些非硫体系，如金属氧化物硫化体系和过氧化物硫化体系。

一般来说，由于多硫键键能低且易滑动，其相应橡胶的疲劳寿命比键能较高的双硫键、单硫键和碳-碳键对应的橡胶更长。交联键类型及其特性见表4。

表4 交联键类型及特性

交联键类型	硫化体系	键能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	特性
—C—C—	过氧化物	351.7	不易断裂，断裂后很难重新生成
—C—S—C—	EV	284.8	易断裂，断裂后不易重新生成
—C—S ₂ —C—	SEV	267.9	易断裂，断裂后较易重新生成
—C—S _x —C—	CV	<267.9	易断裂，断裂后容易重新生成

本工作中的EPDM采用SEV硫化，CR采用金属氧化物硫化体系、MVQ采用过氧化物硫化体系。采用SEV硫化，EPDM网络结构中既有适量的多硫键，又有适量的单、双硫交联键，疲劳寿命介于CV硫化EPDM与EV硫化EPDM之间。采用过氧化物硫化体系硫化，MVQ网络形成碳-碳交联键，键能最高，其疲劳寿命短。采用金属氧化物硫化CR时，氧化物将CR结构中的氯原子置换出来，使橡胶分子链产生交联，橡胶动态疲劳性能好，弹性高^[9]。从表3的试验结果来看，采用不同硫化体系的橡胶疲劳寿命从长到短依次为CR，EPDM，MVQ，但CR的疲劳寿命比EPDM长得不多，这可能与CR的应力结晶特性有关。

硫化体系对橡胶疲劳寿命的影响比较复杂，因为疲劳破坏不仅与交联类型和密度有关，还受外界环境等因素所制约。因此，需综合考虑各方面的因素，才能确定硫化体系的影响。

2.2.3 橡胶材料的温升和变形

橡胶疲劳破坏不单纯是力学疲劳破坏，往往伴随有热疲劳破坏。由于试样较厚，在受到周期性压缩载荷作用时，形变中永久变形产生的滞后损失转化为热量，使橡胶材料内部温度升高，高温促进

了橡胶的疲劳破坏过程。不同橡胶的疲劳寿命对温升的依赖性也不同。

3种橡胶疲劳寿命和温升如图2所示。从图2可以看出，试验结果来看，MVQ的温升最高，疲劳寿命最短；EPDM和CR的温升和疲劳寿命接近。

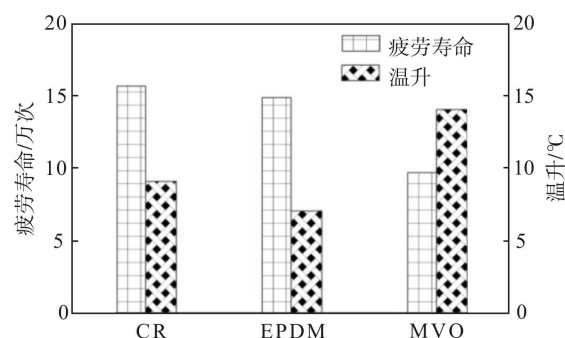


图2 橡胶疲劳寿命和温升

EPDM采用SEV硫化，网络结构中多硫键和单硫、双硫交联键并存，多硫键的互换反应保证了交联键的数量，同时交联体系在温度下具有较高的稳定性，因此EPDM的疲劳温升最低；MVQ采用过氧化物硫化体系硫化形成碳-碳交联键，交联体系最稳定，温升应该较低，而试验结果却是MVQ的温升最高，这可能是由于MVQ的导热性能在3种试样中最好，温升速度最快，加速了热疲劳破坏，导致MVQ的疲劳寿命最短；采用金属氧化物硫化的方法，CR可以获得较好的动态疲劳性能，温升较低。

橡胶变形率和温升如图3所示。从图3可以看出，3种橡胶的静、动压缩变形率与永久变形的一

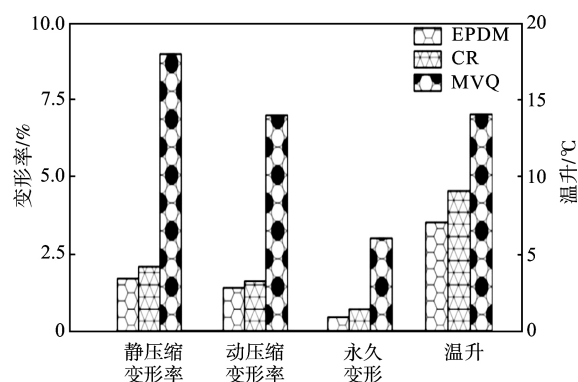


图3 橡胶变形率和温升

致性较好,且永久变形越大,温升就越高。由于热和氧气的作用,暴露在热空气中的橡胶分子发生了氧化反应,分子链发生降解,导致橡胶的永久变形不断增大,而增幅取决于橡胶种类。鉴于橡胶的氧化破坏机理较复杂,本文不做进一步的讨论。

3 结论

(1) 在相同压缩屈挠试验条件下,CR的疲劳寿命最长,EPDM次之,MVQ最短;

(2) 从硫化体系角度分析,金属氧化物硫化体系CR的疲劳寿命最长,半有效硫化体系EPDM次之,过氧化物硫化体系MVQ最短;

(3) 3种橡胶材料静、动压缩变形率与永久变形的一致性较好,且永久变形越大,橡胶材料的温升越高。

参考文献:

[1] 方昭芬. 橡胶工程师手册[M]. 北京: 机械工业出版社,

2011: 84-90.

[2] 刘宇艳, 万志敏. 橡胶疲劳性能研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 128-131.

[3] 孙学红, 刘从伟. 橡胶材料耐疲劳破坏性能因素的分析[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(3): 52-56.

[4] 右田哲彦. 橡胶的疲劳与疲劳破坏——关于机理与配方设计[J]. 橡胶译丛, 1981, 2: 1-19.

[5] 上官文斌, 刘泰凯, 王小莉, 等. 汽车动力总成橡胶悬置的疲劳寿命实测与预测方法[J]. 机械工程学报, 2014, 50(12): 126-132.

[6] 李晓芳, 张春亮. 橡胶材料疲劳断裂特性研究进展[J]. 计算机辅助工程, 2010, 19(3): 64-69.

[7] 吕百龄. 实用橡胶手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 360-361.

[8] 王进文. 改性炭黑对SBR 拉伸性能和屈挠性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2000, 27(4): 4-6.

[9] 王雪飞, 黄良平, 程海涛. 氯丁橡胶屈挠疲劳性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 42-46.

Compression Fatigue Properties of Different Rubber Materials

Yao Ning¹, Yin Donghai², Zhang Guangtai², Zhang Huiliang¹, Wu Jiping¹

(1. NR Electric Power Electronics Co. Ltd., Changzhou 213025, China; 2. NR Electric Co. Ltd., Nanjing 211100, China)

Abstract: The compression dynamic properties of CR, EPDM and MVQ were tested using controlled stress dynamic mechanical tester (flexometer). The experimental testing results showed that CR possessed the best fatigue life and MVQ showed the worst. For all three kinds of rubber, the permanent set showed good correlation with the static and dynamic compression ratios. Moreover, when the permanent set was higher, the heat build-up was higher.

Keywords: CR; EPDM; MVQ; compression fatigue properties

欢迎参加第10期全国轮胎结构设计技术高级培训班
(2015年10月11-22日 北京)