

屈挠温度和屈挠频率对天然橡胶耐屈挠疲劳性能的影响

苏俊杰,魏雪峰,冯 莺*

(青岛科技大学 山东省烯烃催化与聚合重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究屈挠温度和屈挠频率对天然橡胶耐屈挠疲劳性能的影响。结果表明:随着屈挠温度升高,硫化胶的耐屈挠疲劳性能先提高后降低,屈挠疲劳断面的粗脊痕线先增多后减少,脊痕线规整性先降低后提高;随着屈挠频率增大,硫化胶的耐屈挠疲劳性能降低,屈挠疲劳断面的粗脊痕线减少,细脊痕线增多且规整性提高。

关键词:天然橡胶;屈挠温度;屈挠频率;耐屈挠疲劳性能;脊痕线;规整性

中图分类号:TQ332;TQ330.7⁺3

文章编号:2095-5448(2019)00-0000-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.00.0000

橡胶制品在周期性应力下的耐疲劳性能决定其疲劳寿命^[1]。橡胶大分子链在周期性应力下出现微破坏并在其周围产生应力松弛,作用一段时间后产生以破坏中心为起点的微破坏扩展^[2]。为了保证橡胶制品的使用安全性和可靠性,研究其耐屈挠疲劳性能具有重要意义^[3-6]。橡胶制品的耐屈挠疲劳性能不仅取决于橡胶原料和胶料配方,疲劳破坏条件(屈挠温度和屈挠频率)对其影响也较大。

本工作研究屈挠温度和屈挠频率对天然橡胶(NR)胶料耐屈挠疲劳性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]烟片胶,马来西亚产品。

1.2 试验配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 2, 硫黄 2, 促进剂TMTD 0.6, 促进剂DM 1。

1.3 主要设备和仪器

PoloyLabOS-Rheomix3000型转矩流变仪,美国Thermo公司产品;BL-6175型两辊开炼机,赛轮

精密检测仪器有限公司产品;HS100TRTMO-950型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Tgairvertex 70型傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR),德国Bruker公司产品;JEM-2100F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;高低温疲劳试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

先将NR在开炼机上塑炼,然后加入转矩流变仪(温度设定为90℃)中,依次加入氧化锌、硬脂酸和防老剂,混炼6 min后取出;在开炼机上加入硫磺和促进剂进行混炼,左右割刀3次,薄通,打三角包,调整辊距至2 mm,下片。混炼胶停放24 h后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为160℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) FT-IR分析。波数扫描范围为400~4 000 cm^{-1} 。

(2) 屈挠疲劳试验。按GB/T 13934—2006进行测试,每组试验包括3个半圆形试样,夹持器行程为(57±1) mm。

(3) SEM分析。在氮气氛围下对胶样疲劳断裂断面进行喷金处理,采用SEM观察断面形貌。

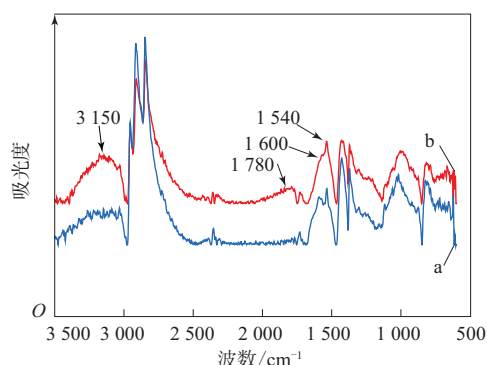
2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

屈挠前后硫化胶的红外光谱如图1所示。

作者简介:苏俊杰(1987—),男,山东菏泽人,青岛科技大学博士研究生,主要从事橡胶材料加工的研究。

*通信联系人(yingfeng@qust.edu.cn)



a—屈挠疲劳前;b—屈挠疲劳后(屈挠温度为室温, 屈挠频率为10 Hz)。

图1 屈挠前后硫化胶的红外光谱

从图1可以看出:硫化胶屈挠疲劳后, 3150 cm^{-1} 附近的一OH对称伸缩振动特征峰增强,表明橡胶分子链上出现羟基或羧基基团; 1600 cm^{-1} 处的一C=C—特征吸收峰增强,表明橡胶分子链中双键含量增大; $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 区间的C=O伸缩振动吸收峰^[7]明显增强。

分析认为,上述特征峰的强度变化受屈挠疲劳条件影响,因此本试验进一步研究屈挠温度和屈挠频率对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响。

2.2 屈挠温度和屈挠频率对硫化胶耐屈挠疲劳性能的影响

2.2.1 屈挠温度(屈挠频率为5 Hz)

不同屈挠温度下硫化胶的屈挠疲劳裂口增长

如表1所示。

从表1可以看出,随着屈挠温度升高,硫化胶的耐屈挠疲劳性能先提高后降低。分析认为,在较低屈挠温度下,橡胶分子链的运动能力较差,在屈挠外力作用下的滞后现象明显,因此硫化胶的耐屈挠疲劳较差;当屈挠温度较高时,橡胶分子链的运动能力增强,此时生成的自由基能够快速引发橡胶分子发生氧化反应,因此硫化胶的耐屈挠疲劳性能也较差。当屈挠温度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,硫化胶的耐屈挠疲劳性能较好。

2.2.2 屈挠频率(屈挠温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

不同屈挠频率下硫化胶的屈挠疲劳裂口增长如表2所示。

从表2可以看出,随着屈挠频率增大,硫化胶的耐屈挠疲劳性能降低。分析认为,硫化胶的耐屈挠疲劳性能主要与橡胶分子链运动有关,随着屈挠频率增大,橡胶分子链与屈挠外力同步运动的能力下降,滞后现象更明显,因此橡胶分子链在高屈挠频率下容易发生断裂,硫化胶的耐屈挠疲劳性能降低。当屈挠频率大于 10 Hz 时,在相同屈挠疲劳次数下,硫化胶的屈挠疲劳裂口增长变化较小,这是因为屈挠频率大于 10 Hz 后,橡胶分子链运动的滞后现象不再明显。

2.3 SEM分析

不同屈挠温度下硫化胶的SEM照片见图2。

表1 不同屈挠温度下硫化胶的屈挠疲劳裂口增长

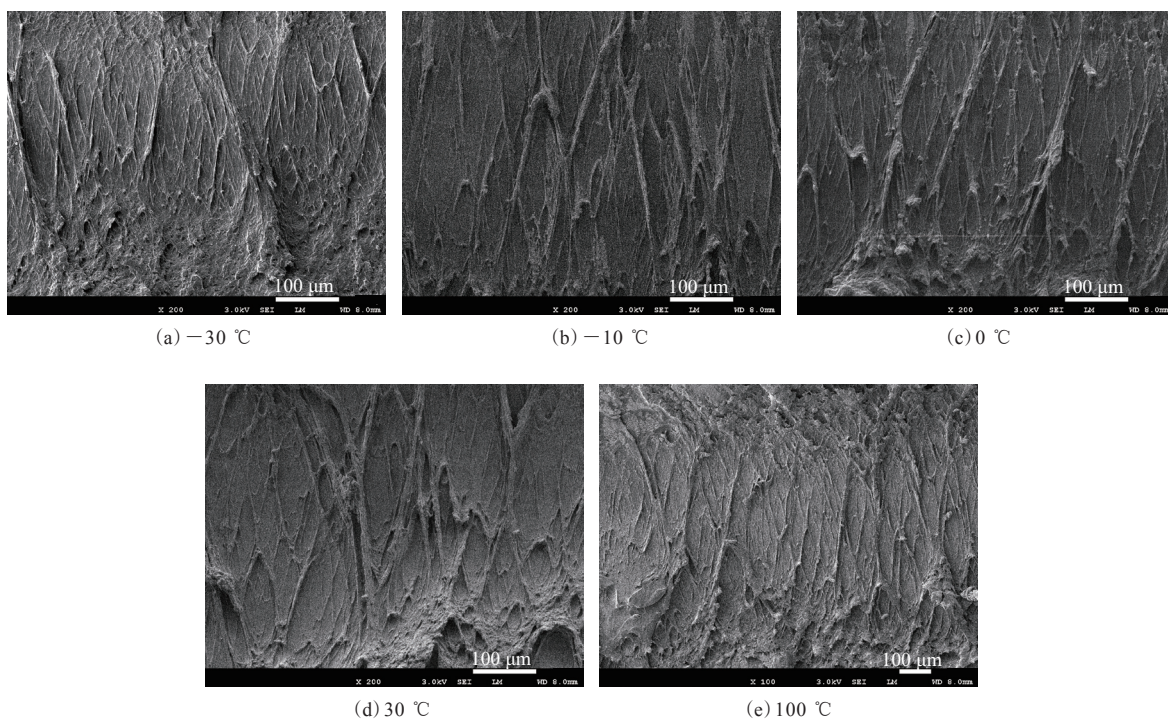
mm

屈挠疲劳次数 $\times 10^{-3}$	屈挠温度/ $^{\circ}\text{C}$						
	-30	-10	0	10	30	60	100
3	2.03	2.01	2.01	2.00	2.01	2.04	2.09
4.5	2.63	2.38	2.28	2.29	2.34	2.51	2.74
7.5	3.62	3.24	3.02	2.90	3.10	4.26	4.75
12	5.14	4.38	3.56	3.14	4.56	5.86	6.43
18	8.69	8.12	5.34	5.18	7.99	8.81	9.15
27	12.38	12.16	8.31	8.16	11.12	13.01	13.61
50	15.03	14.21	10.76	10.52	13.12	14.74	15.15

表2 不同屈挠频率下硫化胶的屈挠疲劳裂口增长

mm

屈挠疲劳次数 $\times 10^{-3}$	屈挠频率/Hz					
	1	3	5	10	20	30
3	2.00	2.00	2.01	2.04	2.16	2.30
4.5	2.31	2.33	2.34	2.61	2.66	2.70
7.5	2.52	2.66	2.99	3.18	3.23	3.34
12	3.16	3.30	4.11	6.21	7.20	7.23
18	4.59	4.80	6.01	9.26	10.03	10.16
27	6.62	6.99	9.13	12.34	12.98	13.20
50	7.12	7.80	10.02	13.35	14.46	14.68



屈挠频率为5 Hz。

图2 不同屈挠温度下硫化胶的SEM照片

从图2可以看出,随着屈挠温度升高,硫化胶屈挠断面的脊痕线规整性先降低后提高,粗脊痕线先增多后减少,细脊痕线先减少后增多。分析认为,屈挠温度较低时,橡胶分子链的运动能力较弱,在屈挠外力作用下的滞后现象明显,易发生疲劳断裂。橡胶分子链发生疲劳断裂后,脊痕线收缩能力较低,因此硫化胶屈挠断面的粗脊痕线较少,多为细脊痕线,规整性较好。随着屈挠温度逐渐升高,橡胶分子链的运动能力增强,与屈挠外力同步的能力提高,因此硫化胶屈挠断面出现较多由细脊痕线断裂收缩形成的粗脊痕线,规整性较差。当屈挠温度较高时,橡胶分子链的运动能力大幅增强,体系中发生的氧化反应导致屈挠破坏作用明显增大,屈挠外力产生的脊痕线易被氧化而发生断裂,因此硫化胶屈挠疲劳断面的细脊痕线较多,规整性较好。

不同屈挠频率下硫化胶的SEM照片见图3。

从图3可以看出,随着屈挠频率增大,硫化胶屈挠疲劳断面的脊痕线规整性先降低后提高,粗脊痕线减少,细脊痕线增多。分析认为,屈挠频率越大,橡胶分子链运动的滞后现象越明显,硫化胶

的耐屈挠疲劳性能越差。当屈挠频率较小时,发生断裂的脊痕线迅速收缩、聚集,形成较粗且规整的脊痕线。当屈挠频率较大时,脊痕线在抵抗屈挠外力下发生断裂的几率相同,且断裂后不发生聚集,因此硫化胶屈挠疲劳断面的细脊痕线较多且规整性较好。

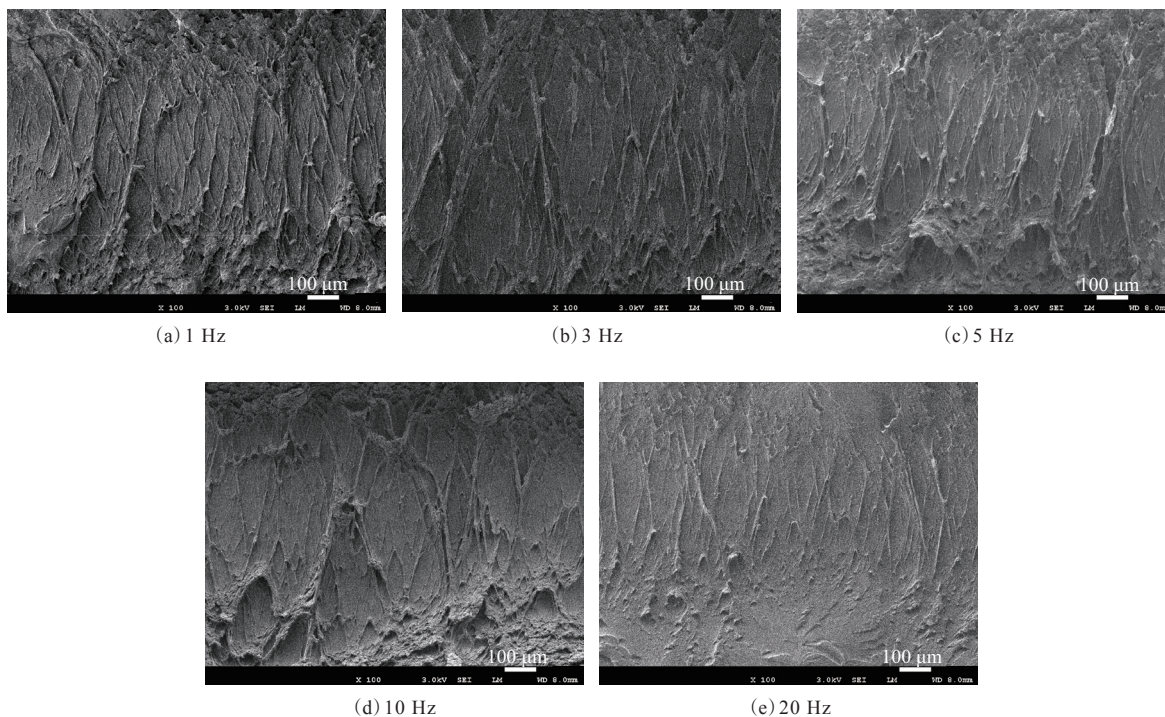
3 结论

(1)随着屈挠温度升高,硫化胶的耐屈挠疲劳性能先提高后下降,屈挠疲劳断面的粗脊痕线先增多后减少,脊痕线规整性先降低后提高。

(2)随着屈挠频率增大,硫化胶的耐屈挠疲劳性能降低,屈挠疲劳断面的粗脊痕线减少,细脊痕线增多且规整性提高。

参考文献:

- [1] 肖建斌,国继红,邹志德,等.不同补强体系胶料疲劳断裂性能的研究[J].橡胶工业,2000,47(10):584-587.
- [2] 张士齐,黄爱华.硫化橡胶疲劳和磨损时的力化学后活化效应研究[J].橡胶工业,1990,37(6):354-359.
- [3] 张友南,杨军,陈忠海.天然橡胶制品抗疲劳性能的因素简析[J].世界橡胶工业,2002,29(6):35-39.



屈挠温度为25℃。

图3 不同屈挠频率下硫化胶的SEM照片

- [4] 毕莲英. 防老剂对胶料耐疲劳强度系数的影响[J]. 世界橡胶工业, 1998, 25(4): 8-10.
- [5] 傅政, 谷恒勤, 郑弘志, 等. N R胶料疲劳破坏寿命的断裂力学描述[J]. 青岛化工学院学报. 1992, 13(1): 1-7.
- [6] 孙学红, 崔宝平, 董凌波, 等. 溶聚丁苯橡胶耐疲劳性能与微观结构

的相关性分析[J]. 橡胶工业, 2016, 63(5): 266-270.

- [7] Lemaire J, Arnaud R, Gardette J L. Low Temperature Thermo-oxidation of Thermoplastics in the Solid State[J]. Polymer Degr Stab, 1991, 33: 277-294.

收稿日期: 2018-10-23

Effect of Flexural Temperature and Flexural Frequency on Flexural Fatigue Resistance of Natural Rubber

SU Junjie, WEI Xuefeng, FENG Ying

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of flexural temperature and flexural frequency on the flexural fatigue resistance of natural rubber was investigated. The results showed that, with the increase of flexural temperature, the flexural fatigue resistance of vulcanizate was improved first and then reduced, the thick ridge lines of flexural fatigue section increased first and then decreased, and the regularity of ridge lines reduced first and then improved. With the increase of flexural frequency, the flexural fatigue resistance of vulcanizate was reduced, the thick ridge lines of flexural fatigue section decreased, the thin ridge lines increased and the regularity was improved.

Key words: natural rubber; flexural temperature; flexural frequency; flexural fatigue resistance; ridge line; regularity