

丁腈橡胶应力加速老化行为的研究

熊英¹, 付宝强², 郭少云¹, 芦忠³

(1. 四川大学, 成都 610065; 2. 凯迪西北橡胶有限公司, 陕西 咸阳 712023;
3. 四川省经济和信息化委员会新兴产业推进处, 成都 610013)

摘要:以丁腈橡胶为例,采用高温加速老化法,以拉伸断裂伸长率作为贮存寿命指标,通过 Arrhenius 方程对丁腈橡胶贮存寿命的推算,研究了不同应力作用下丁腈橡胶的老化行为,并初步探讨了应力作用下丁腈橡胶的老化机理。结果表明,应力作用对丁腈橡胶的老化行为有较大影响,当丁腈橡胶不承受任何应力作用时,采用 Arrhenius 方程推算其在常温下的贮存寿命超过 19 a;受弯曲应力作用时,其贮存寿命降低了 50%;在拉伸应力和弯曲应力同时作用时,其贮存寿命小于 2 a。原因是在应力作用下丁腈橡胶的分子链发生取向变形,键长和键角发生改变并受到约束,分子链的断裂活化能降低、老化进程加快,寿命缩短。

关键词:丁腈橡胶; 应力作用; 加速老化; 寿命预测

中图分类号: TQ333.7; TQ317.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)03-0052-04

Study of Stress Accelerated Aging Behavior of Sulfured Nitrile-butadiene Rubber

XIONG Ying¹, FU Bao-qiang², GUO Shao-yun¹, LU Zhong³

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Kaidi Northwest Rubber Limited Company, Xianyang 712023, China;
3. Sichuan Provincial Economic and Information Commission, Chengdu 610013, China)

Abstract: The storage life of nitrile-butadiene rubber (NBR) was calculated according to Arrhenius equation by using high temperature accelerated aging method and the criterion of elongation. The aging behavior of NBR under different stress was studied and the aging mechanism was discussed. The results showed that stress has important impact on aging behavior of NBR; when there is no stress, NBR's storage life is over 19 years according to Arrhenius equation; its storage life reduces 50% under bending stress; its storage life is less than 2 years under tensile-bending stress. This is because stress will induce the orientation and deformation of NBR molecular chain, and change and restrain its bond lengths and bond angles, which also reduce the breaking activation energy of the molecular chain, accelerate the aging process, and shorten the storage life or the service life of NBR.

Key words: NBR; stress; accelerated aging; life forecast

橡胶制品有优良的能量吸收和阻尼制动特性,在常温下具有较长的使用寿命,其防潮、隔热、密封等性

收稿日期: 2012-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(51133005)

作者简介: 熊英(1980—),女,四川内江人,硕士研究生,讲师,主要从事高分子材料老化、高分子成形加工等方面的研究。

能均较优异,已在航空航天、交通运输、医疗等领域有广泛的应用。然而,因橡胶制品的老化而引起的各类事故的报道也愈来愈多。自1960年我国第一次以高聚物材料的老化问题为专题的高聚物老化座谈会召开以来,深入研究橡胶制品的老化性能、预测橡胶的贮存或使用寿命方面的研究逐渐增加^[1-6],如橡胶的热氧老化、光氧老化、溶剂浸泡老化以及橡胶在疲劳状态的老化行为等取得了丰富的研究成果^[7-11]。橡胶制品在使用和贮存过程中常常受到弯曲应力、拉伸应力或压应力的作用,而关于应力对橡胶使用和贮存寿命的影响却鲜有报道。文中以丁腈橡胶为例,选择承受不同应力作用的橡胶样品进行加速老化试验,采用阿伦尼乌斯方程对其寿命进行推算,研究了应力作用对丁腈橡胶老化的加速行为。

1 试验

1.1 试样

将凯迪西北橡胶有限公司提供的丁腈橡胶按GB/T 528—1998制成哑铃型试样,共160组,每组5个试样。

1.2 试验方法

1.2.1 老化试验

采用天津市泰斯特仪器有限公司生产的电热鼓风干燥箱101-1AB型(热空气老化箱),将哑铃状试样分别按图1所示悬挂在热空气老化箱中,老化温度分别为60,90,120,150℃,试验操作按GJB 92.1—1986进行,加速老化方式如下:

1) 无应力作用,将哑铃状试样直接悬挂在热空气老化箱中;

2) 弯曲应力作用,将哑铃状试样对折弯曲,固定两端部悬挂在热空气老化箱中;

3) 拉伸-弯曲应力作用,将哑铃状试样经一定拉伸作用(拉伸应变约2%)后对折弯曲,用薄片支撑固定两端后悬挂在热空气老化箱中。

1.2.2 拉伸性能测试

根据GB/T 528—1998,采用5567型Instron电子万能材料试验机进行测试,拉伸速度为500 mm/min,测试时环境温度为23℃。



图1 加速老化过程中应力的作用方式

Fig. 1 Stress modes of the accelerated aging samples

1.2.3 微观形貌观察

分别取60℃老化20d的未受应力作用、受弯曲应力作用和受拉伸-弯曲应力同时作用的3个拉伸后的样品,采用荷兰FEI公司的INSPECT F扫描电子显微镜观察拉伸断面的微观形貌。

1.2.4 贮存寿命推算

根据GB/T 20028—2005,硫化橡胶在老化过程中,性能变化指标 P 与老化时间 t 的关系,一般用Arrhenius方程表示:

$$P = Ae^{-Kt} \quad (1)$$

性能变化速度常数 K 与 $1/T$ 服从Arrhenius方程:

$$K = Ze^{-E/(RT)} \quad (2)$$

结合式(1)和式(2),推出:

$$\lg t = k/T + B \quad (3)$$

式中: A 为常数; t 为加速老化时间,d; Z 为频率因子; E 为活化能,J/mol; T 为热力学温度,K; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; P 为拉伸断裂伸长率与老化前断裂伸长率的比值,当进行寿命预测计算时,其值为一定值; $k=E/(2.303R)$; $B=\lg 2.303 - \lg Z - \lg(\lg P/A)$ 。可测得不同温度下材料的性能变化-时间曲线,求出各温度下材料的寿命值,根据式(3)作出寿命-温度曲线,由此即可外推得到常温下材料的寿命。

选用断裂伸长率的变化值作为丁腈橡胶的贮存寿命指标,根据GB/T 20028—2005,当拉伸断裂伸长率降低到初始状态的50%时,材料视为失效。故实验以 $P=50\%$ 作为丁腈橡胶贮存寿命的临界值。

2 结果与讨论

图2是不同应力作用下加速老化温度和老化时

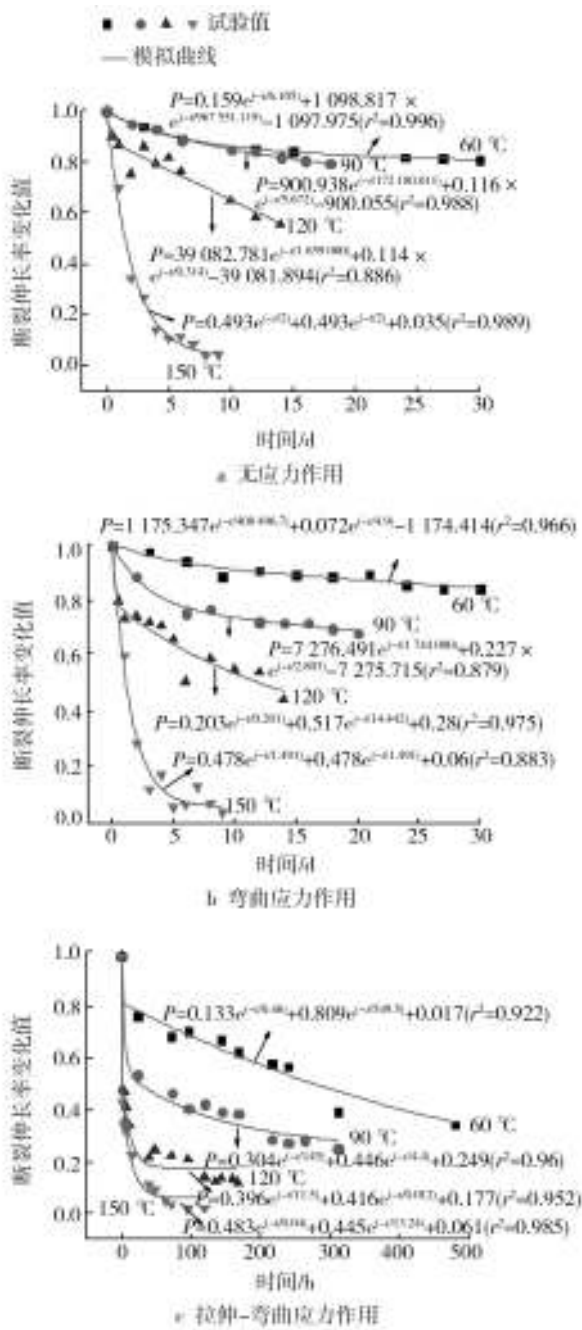


图2 不同应力作用下老化时间和老化温度对断裂伸长率变化值的影响

Fig. 2 Effect of t and T on the value of P under different stress

间对样品的断裂伸长率变化值的影响。从图2中可以看出,加速老化时间越长,丁腈橡胶的断裂伸长率降低得越多;加速老化温度越高或应力作用越剧烈,橡胶的断裂伸长率降低得越快。

对不同温度下的数据模拟如图2所示,得到相关模拟曲线方程。根据图2中的拟合曲线方程,当

拉伸断裂伸长率降低到初始状态的50%时(材料寿命的临界值),得到丁腈橡胶在上述应力作用和加速老化温度下的贮存寿命(见表1)。结果表明,随着老化温度的升高,丁腈橡胶的贮存寿命大幅度缩短。

表1 不同应力作用下NBR在试验温度下的寿命预测值

Table 1 Storage life of NBR at different temperature and under different stress

加速老化 温度/°C	寿命/d		
	无应力作用	弯曲应力作用	拉伸-弯曲作用
60	301	150.5	11.8
90	73.1	66.1	1.2
120	16.4	12.3	0.1
150	1.5	1.1	0.01

根据表1中数据和式(3),拟合出不同加速老化方式下的寿命-温度方程。

根据图3中的贮存寿命-温度曲线方程,采用Arrhenius方程外推得到不同贮存状态的丁腈橡胶在25°C时的贮存寿命:当丁腈橡胶不受任何应力作用时,贮存寿命可达19 a;受弯曲应力作用时,其贮存寿命约9.7 a;在拉伸应力和弯曲同时作用时,贮存寿命不到2 a。故不同的应力作用方式对丁腈橡胶的贮存寿命影响较大,应力作用大大加速了丁腈橡胶的老化进程,使其贮存寿命大大缩短。

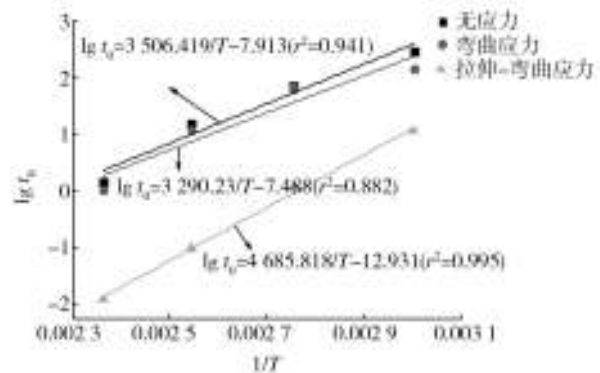


图3 不同应力作用下贮存温度对丁腈橡胶贮存寿命的影响

Fig. 3 Effect of temperature on storage life of NBR under different stress

3 机理

当高分子材料受到应力作用时,高分子链将沿

应力作用方向变形,键长和键角将发生改变并受到约束;当材料受到外界机械能的作用时,通过分子滑动和链构象变化等各种松弛过程来消耗能量的能力将被减弱;当松弛过程不足以消耗接收的机械能时,材料将会发生损坏^[12-13]。

图4是丁腈橡胶经60℃热老化20 d后拉伸断面的SEM照片。从图4中可以看出:丁腈橡胶受到应力作用时,其断裂方式更趋向于脆性断裂,且断裂表面有较多空洞产生,尤其是受到拉伸和弯曲折叠应

力同时作用的样品。这是由于丁腈橡胶在拉伸和弯曲应力作用下,其分子链先因拉伸应力的作用而取向,再因弯曲应力的作用使处于折叠部位的分子链发生变形,这大大约束了分子链的各种松弛行为,降低了分子链的断裂活化能,从而使分子链更易发生断裂,产生更多的自由基,链降解反应加剧。同时,空洞的产生为空气中的氧顺利进入材料内部打开了通道,由于氧的进入,加速了材料内部氧化反应的发生,加剧了材料的老化。

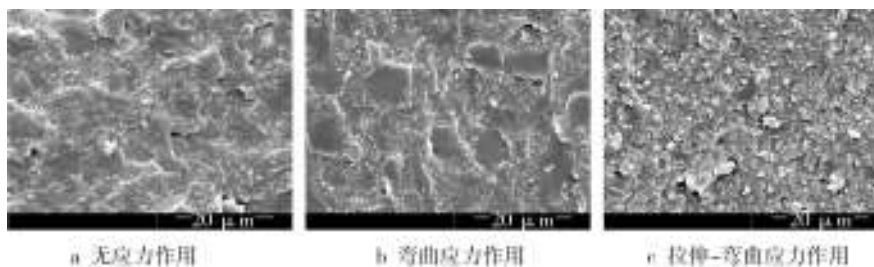


图4 不同应力作用下,丁腈橡胶经60℃热老化20 d后拉伸断面的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of the tensile fracture surface at 60 °C after 20 days

4 结论

应力作用对丁腈橡胶的贮存寿命影响较大,当丁腈橡胶不受任何应力作用时,采用Arrhenius方程推算其在常温下的贮存寿命可达19 a;受弯曲应力作用时,其贮存寿命不到10 a;在拉伸应力和弯曲应力同时作用时,贮存寿命不到2 a。这是因为应力作用大大加速了丁腈橡胶的老化行为:在应力的作用下,丁腈橡胶的分子链发生取向变形,其键长和键角发生改变并受到约束,分子链的断裂活化能降低,老化进程加快,从而使其使用或贮存寿命缩短。

参考文献:

[1] JOHN M Baldwin, DAVID R Bauer. Rubber Aging in Tires—Part 1: Field Results[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007(92): 103—109.

[2] JOHN M Baldwin, DAVID R Bauer. Rubber Aging in Tires—Part 2: Accelerated Oven Aging Tests[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007(92): 110—117.

[3] ABDUL M Kader, ANIL K Bhowmick. Thermal Ageing, Degradation and Swelling of Acrylate Rubber, Fluororubber and Their Blends Containing Polyfunctional Acrylates[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003(79): 283—295.

[4] 高晓敏, 张晓华. 橡胶贮存寿命预测方法研究进展与思考建议[J]. *高分子通报*, 2010(2): 80—87.

[5] BUZAR J Y, SILLY G, EMERY J. Aging Effects on Vulcanized Natural Rubber Studied by High Resolution Solid State ¹³C-NMR[J]. *European Polymer Journal*, 2001(37): 85—91.

[6] SUN Yang-yang, LUO Shi-jian. Electrical Approach to Monitor the Thermal Oxidation Aging of Carbon Black Filled Ethylene Propylene Rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004(86): 209—215.

[7] MOGON Patel, ANTHONY R Skinner, ROBERT S Maxwell. Sensitivity of Condensation Cured Polysiloxane Rubbers to Sealed and Open-to Air Thermal Ageing Regimes [J]. *Polymer Testing*, 2005(24): 663—668

[8] 王进, 左国兵. 疲劳试验在橡胶减振制品寿命预测中的应用[J]. *铁道车辆*, 2005, 43(7): 7—10.

[9] 胡文军, 刘占芳, 陈勇梅. 橡胶的热氧加速老化试验及寿命预测方法[J]. *橡胶工业*, 2004, 51(10): 620—624.

[10] 朱立群, 黄慧洁, 赵波. 丁腈橡胶硫化胶在乙二醇中的加速老化失效及寿命预测[J]. *航空材料学报*, 2007, 27(3): 69—73.

[11] 那洪东. 汽车用橡胶件使用寿命预测方法[J]. *世界橡胶工业*, 2005, 32(7): 38—41.

[12] 焦剑, 雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 460—464.

[13] KAZUHIRO Takahara, HIROMU Saito. Physical Aging in Poly(methyl methacrylate) Glass: Densification via Density Fluctuation[J]. *Polymer*, 1999(40): 3729—3733.