

天然橡胶老化过程中的结构和性能变化及储存寿命预测

袁兆奎¹, 李玲丽², 陈涛², 肖建斌^{1*}

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2. 江西金利隆橡胶履带有限公司, 江西 宜春 336400)

摘要:采用核磁法交联密度测定仪测定天然橡胶(NR)硫化胶交联密度,研究老化过程中NR硫化胶的结构和性能变化,并利用Arrhenius方程预测NR硫化胶在常温下的储存寿命。结果表明:随着老化时间延长和老化温度升高,NR硫化胶的纵向弛豫时间和横向弛豫时间均缩短;弛豫函数中高斯部分(网链部分)质量分数减小,弛豫函数中指数部分(自由悬挂链末端及活动性强的小分子等部分)质量分数增大;采用Arrhenius方程预测NR硫化胶在常温下拉伸强度保持75%时的储存寿命约为25年。

关键词:天然橡胶;老化;储存寿命;核磁共振;交联密度;Arrhenius方程

中图分类号:TQ332.1;TQ330.7

文章编号:1000-890X(2019)07-0495-04

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0495

高分子聚合物(包括橡胶、塑料、纤维等)在加工、储存和使用过程中,因受到内部和外部等因素的作用,其组成和结构被破坏,性能降低,甚至丧失使用价值,即称之为老化^[1-2]。

老化是高分子聚合物固有特性^[3],由于结构的特殊性,天然橡胶(NR)硫化胶老化后变色、变软,表层变粘。分子结构中的双键、电子效应和位阻效应是影响橡胶老化的主要因素。

经过大量试验研究^[4-6]得出,试验结果与实际自然老化结果最接近的人工加速老化方式为烘箱加速老化。

本工作采用核磁法交联密度测定仪测定NR硫化胶交联密度,研究老化过程中NR硫化胶的结构和性能变化,并利用Arrhenius方程预测NR硫化胶在常温下的储存寿命。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR10, 青岛邦豪国际贸易有限公司提供;微晶蜡654、硫黄(S-80)和促进剂TBTD-70,青

岛莱茵化学公司产品;分散剂RL-16,上海品盛化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N550 50, 氧化锌 10, 硬脂酸 2, 分散剂RL-16 2, 环烷油 5, 防老剂RD 1, 防老剂4020 2, 防老剂DAPD 2, 58#石蜡 1, 微晶蜡654 1.5, 硫黄 1.5, 促进剂CZ 1.2, 促进剂TBTD-70 0.6。

1.3 主要设备和仪器

S(X)R-160A型开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;XLB型电热平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力机和GT-7017型老化试验箱,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS100T-FTMO-90型电加热平板硫化机,佳鑫电子设备科技有限公司产品;邵氏硬度计,上海险峰电影机械厂产品;HD-10型厚度计,上海化工机械四厂产品;MR-CDS 3500-D型核磁法交联密度测定仪,德国IIC公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上进行混炼,薄通数次后下片,停放24 h;胶料的硫化特性采用硫化仪测定;胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为150

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51243007)

作者简介:袁兆奎(1993—),男,山东日照人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶加工与改性方面的研究。

*通信联系人(963592012@qq.com)

$^{\circ}\text{C} \times t_{90}$, 硫化胶片厚度为2 mm。硫化胶停放12 h后进行各项性能测试。

1.5 性能测试

硫化胶的拉伸强度按照GB/T 528—2009测试; 老化试验按照GB/T 3512—2014进行; 交联密度和相关参数采用核磁法交联密度测定仪测试, 测试温度为60 $^{\circ}\text{C}$, 磁场强度为0.35 Tesla (15 MHz)。

2 结果与讨论

2.1 拉伸强度

不同老化时间硫化胶的拉伸强度如表1所示。

老化时间/h	老化温度/ $^{\circ}\text{C}$		
	100	110	120
0	20.7	20.7	20.7
24	20.5	17.4	16.3
48	18.1	17.0	12.2
72	17.1	16.5	10.0
120	15.8	14.9	
144	15.4		

2.2 核磁共振分析

核磁法交联密度测定仪的测试原理是利用核磁共振技术对烃链上质子的运动状况进行测量, 从而得出交联密度。通过程序计算, 可以得到硫化胶的化学交联密度、纵向弛豫时间(t_1)和横向弛豫时间(t_2), 以及弛豫函数中高斯部分(即网链部分)质量分数(A_{M_c})和弛豫函数中指数部分(即自由悬挂链末端及活动性强的小分子等部分)质量分数(A_{t_2})。

在硫化过程中橡胶完成了由线性大分子向三维网状结构的转变, 因此其微观结构和大分子运动特性发生了改变。硫化胶的交联密度变化可以通过 t_1 和 t_2 反映。交联密度增大, 橡胶大分子运动受到的限制增多, 因此弛豫速率加快, t_1 和 t_2 缩短。NR硫化胶的 t_1 和 t_2 与老化时间的关系分别如图1和2所示。由图1和2可以看出, 随着老化时间延长和老化温度升高, 硫化胶的 t_1 和 t_2 均呈缩短趋势, 说明硫化胶的交联密度增大。

NR硫化胶的 A_{M_c} 与老化时间的关系如图3所示。由图3可以看出: 老化前硫化胶的 A_{M_c} 大于老化后硫化胶, 说明老化前硫化胶的大分子链段长度保持较好, 交联网络结构较完整; 老化时间和

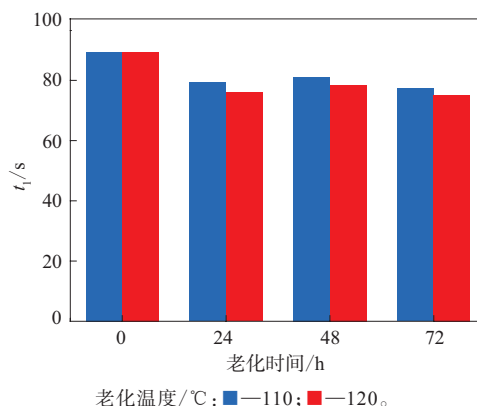


图1 NR硫化胶的 t_1 与老化时间的关系

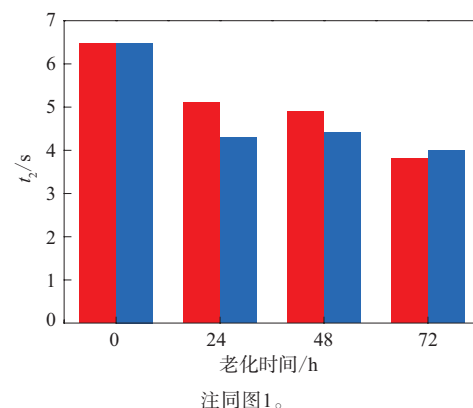


图2 NR硫化胶的 t_2 与老化时间的关系

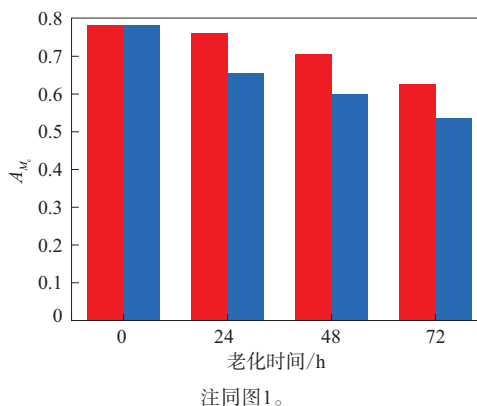


图3 NR硫化胶的 A_{M_c} 与老化时间的关系

老化温度对 A_{M_c} 影响较大, 硫化胶受高温影响导致其交联网络断裂或大分子裂解, A_{M_c} 减小; 老化时间越长, A_{M_c} 减小越明显。

NR硫化胶的 A_{t_2} 与老化时间的关系如图4所示。由图4可知: 老化前硫化胶的 A_{t_2} 较小, 说明硫化胶中自由末端数少, 大分子链段长度保持较好, 交联网络结构完整性较好; 老化时间较长的硫

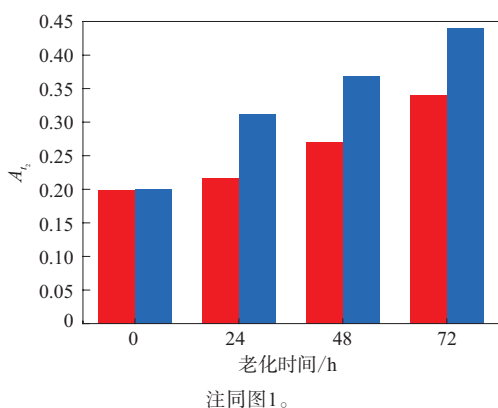


图4 NR硫化胶的 A_t 与老化时间的关系

化胶 A_t 明显大于老化前的硫化胶,这可能是因为老化过程中硫化胶受到高温作用,交联网络断裂或大分子裂解,导致低分子聚合物和自由链段增多。

2.3 储存寿命预测

橡胶制品在储存过程中逐渐变质,最终失去使用价值。采用实际储存的方法确定橡胶制品的储存寿命虽简单易行,数据可靠,但经历的时间较长,不现实。经过对橡胶制品自然老化和人工加速老化的研究可知,可以利用热空气老化箱加速橡胶制品老化,并测定其性能的变化及达到指定临界值的时间,再利用Arrhenius方程推算橡胶制品的储存寿命。本试验采用热空气老化箱进行试验,根据NR硫化胶的拉伸强度变化作图,得到达到临界拉伸强度的时间,并利用Arrhenius方程拟合线性曲线,从而求出NR硫化胶在室温下的储存寿命。

橡胶的化学反应速率常数与温度的关系可以用Arrhenius方程表示:

$$K(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中, $K(T)$ 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为频率因子, min^{-1} ; E_a 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为热力学温度, K 。

化学反应关系函数用式(2)表示:

$$F_x(t) = K(T) \cdot t \quad (2)$$

式中, $F_x(t)$ 为反应关系函数; t 为反应时间, min 。

在不同反应温度(T_i)、反应速率(K_i)下以不同反应时间(t_i)达到相同临界值(F_a),即

$$F_a(t_i) = K_i(T_i) \cdot t_i \quad (3)$$

将式(1)代入式(3),则

$$F_a(t_i) = A \cdot e^{-E_a/RT_i} \cdot t_i \quad (4)$$

合并常数项为 B ,取自然对数,则

$$\ln t_i = E_a/RT_i + B \quad (5)$$

在相应Arrhenius方程曲线中, $\ln t_i$ 与 $1/T_i$ 呈线性关系,斜率为 E/R ,将式(4)中的 t_i 求解可得:

$$t_i = F_a(t_i) / A \cdot e^{-E_a/RT_i} \quad (6)$$

将式(6)取常数对数可得:

$$\lg t_i = \lg[F_a(t_i) / A] - (E_a \lg e / R) / T_i \quad (7)$$

令 $a = \lg[F_a(t_i) / A]$, $b = (E \lg e / R)$,代入式(7)

可得:

$$\lg t_i = a - b/T_i \quad (8)$$

对于相同的老化反应和温度, E_a 为常数,因此可以通过外推法求出硫化胶在某一温度下测定性能达到指定老化程度所需时间,即储存寿命。利用外推法以短时间的数据预测长时间的性能时,需以短时间的数据作出适宜的曲线。

利用NR硫化胶的拉伸强度进行试验,临界值选取初始值的75% (15.5 MPa), 试验温度选取100, 110和120 °C, 将拉伸强度变化看作时间函数, 定期取样测试至达到响应性能的临界值为止, 得到在该温度下的老化失效时间, 以失效时间与温度的函数作出Arrhenius方程拟合线性曲线, 由此可外推出室温或使用温度下的失效时间。

预先设定NR硫化胶老化后的拉伸强度临界值为初始值的75%, 即拉伸强度减小至初始值的75%后失去使用价值。根据表1中的数据作出拉伸强度变化与老化时间的关系曲线, 如图5所示。由图5可以看出, 随着老化时间延长, 硫化胶的拉伸强度减小, 在较高温度下, 硫化胶失效的速度较快。根据曲线得到硫化胶拉伸强度减小至临界值时所对应的时间, 即试验温度为100, 110和120 °C时硫化胶拉伸强度减小至临界值的时间分别为140, 115

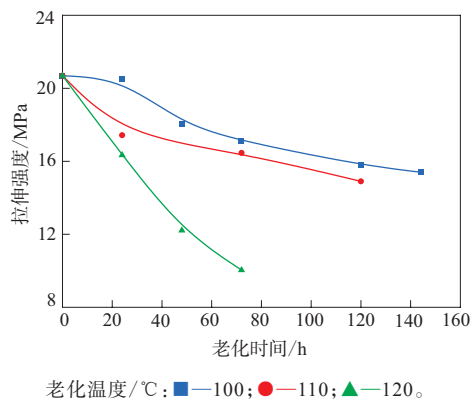


图5 NR硫化胶拉伸强度变化与老化时间的关系曲线

和30 h。由此可知,在较高温度下,硫化胶的拉伸强度到达临界值所需时间较短,说明温度越高,硫化胶的失效时间越快。

根据硫化胶拉伸强度在不同试验温度下达到临界值时所用时间,可以得到 $\lg t$ 与 $1/T$ 之间的关系,在此 t 为硫化胶拉伸强度减小至临界值的时间, T 为试验温度,如图6所示。

由图6可以看出, $\lg t$ 与 $1/T$ 之间关系的线性拟合方程为: $y=4\ 889.737\ 68x-10.876\ 96$ 。利用外推法计算常温(23℃)下NR硫化胶的储存寿命,计算过程为:常温下温度的倒数为 $1/(23+273)=0.003\ 378$, $y=5.641$,即 $\lg t=5.641$,求得 $t=437\ 522\ \text{h}\approx 50$ 年,安全系数取2,则NR硫化胶在常温

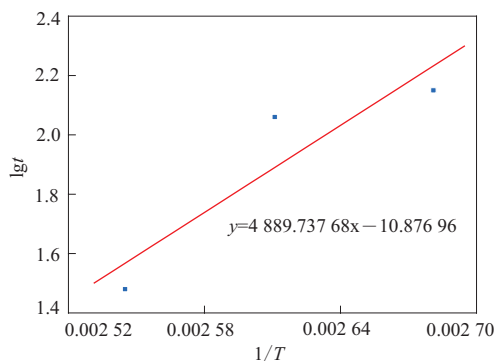


图6 $\lg t$ 与 $1/T$ 之间的关系

下的储存寿命约为25年。

3 结论

(1) 随着老化时间延长和老化温度升高,NR硫化胶的 t_1 和 t_2 均缩短。

(2) 随着老化时间延长,NR硫化胶的 A_{M_e} 减小, A_{t_2} 增大。

(3) 随着老化时间延长或老化温度升高,NR硫化胶的拉伸强度减小。采用Arrhenius方程预测NR硫化胶在常温下拉伸强度保持75%时的储存寿命约为25年。

参考文献:

- [1] 江军. 全球化视野下的中国天然橡胶资源供给安全研究[D]. 海口: 海南大学, 2011.
- [2] 化学工业部合成材料老化研究所. 高分子材料老化与防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.
- [3] 刘春和, 李久祥, 袁玉华. 橡胶、塑料的老化机理及预防措施[A]. 第九届全国可靠性物理学术讨论会, 延安: 2001: 200-203.
- [4] 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.
- [5] 郎咸华, 张涛, 赵晓培, 等. 胶塞胶料在生理盐水中的老化以及寿命预测[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 466-470.
- [6] 李咏今. 丁腈硫化胶烘箱加速老化与室内自然老化相关性的研究[J]. 合成橡胶工业, 1985, 8(6): 423-428.

收稿日期: 2019-02-16

Change in Structure and Property of NR during Aging and Its Storage Life Prediction

YUAN Zhaokui¹, LI Lingli², CHEN Tao², XIAO Jianbin¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Jiangxi Jinlilong Rubber Track Co., Ltd, Yichun 336400, China)

Abstract: The crosslinking density of natural rubber (NR) vulcanizate was measured by nuclear magnetic resonance method, the structure and property changes of NR vulcanizate during aging were investigated, and Arrhenius equation was used to predict the storage life of NR vulcanizate at normal temperature. The results showed that, with the prolongation of aging time or the increase of aging temperature, the longitudinal relaxation time and transverse relaxation time of NR vulcanizate were shortened, the mass fraction of Gaussian part (the network chain part) in the relaxation function decreased, and the mass fraction of index part (the free chain ends and small molecules with high activity) in the relaxation function increased. The storage life of NR vulcanizate at normal temperature with retention of 75% tensile strength predicted by Arrhenius equation was about 25 years.

Key words: NR; aging; storage life; nuclear magnetic resonance; crosslinking density; Arrhenius equation