

动态热机械法评估减震橡胶制品的耐老化性能

谭亮红, 张友南, 周淑华, 池雪春, 晏美娟
(株洲时代橡塑元件开发有限责任公司 技术中心, 湖南 株洲 412007)

摘要: 介绍了用动态热机械分析仪(DMTA)测定减震橡胶制品耐老化性能的原理及方法。通过测定胶料在 160 ℃、恒温 30 min 下的损耗模量谱, 跟踪减震橡胶制品的损耗模量变化率($\Delta E''$)来评估橡胶制品的耐老化性能。实际测定表明, $\Delta E''$ 的大小在一定程度上可反映硫化胶的老化程度, 该方法的测定结果与常规老化性能试验结果接近, 并具有操作简单、试验周期短等优点。

关键词: 动态热机械法; 减震橡胶制品; 耐老化性能; 损耗模量变化率

中图分类号: TQ330.7⁺3 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)03-0167-03

橡胶的老化会影响橡胶制品的性能和使用寿命, 因而橡胶的耐老化性能是人们普遍关心的问题。在胶料耐老化性能研究中, 配方设计者和工艺技术人员多年来一直用常规物理性能来表征胶料的老化程度, 如热空气老化已成为 ISO 和 GB 的标准方法。近十几年来, 热分析手段应用于材料的老化和氧化等方面的研究非常活跃, 并取得了令人瞩目的成绩。

减震橡胶制品通常是在动态条件下工作, 动态生热必将加速橡胶的老化, 使其性能下降。动态热机械分析仪(DMTA)可在动态条件下跟踪测试橡胶的性能变化, 因此, 用动态热机械法评估减震橡胶制品的耐老化性能比常规方法更具有实际意义。

1 实验

1.1 仪器

动态热机械分析仪, 型号 DMTA IV, 美国 Rheometric Scientific 公司产品; 材料试验机, 型号 QT/10, 美国 MTS 公司产品。

1.2 基本配方

基本配方如下: NR 100; 硬脂酸 2; 氧化锌 4; 半补强炭黑 40; 促进剂 CZ 1; 硫黄 2;

防老剂(变品种) 2。

1.3 试样制备

试样的制备按 GB 2941—91 规定进行。硫化胶试样尺寸(mm): $(24 \pm 0.2) \times (6 \pm 0.2) \times (2 \pm 0.2)$ 。

1.4 试验条件

试验条件为: 频率 3 Hz; 温度 160 ℃; 恒温时间 30 min; 气氛 空气。

1.5 试验方法

材料动力学研究方式包括温度扫描和时间扫描等。温度扫描是在程序温度下, 测定硫化胶的热力学性能随温度的变化, 由于它能在一定温度范围内显示明显的转变而受到重视。为了能更接近减震橡胶实际运行过程, 试验采用恒温时间扫描方式, 根据材料老化的时温等效原理, 本研究选择在 160 ℃下测试材料损耗模量随时间的变化关系。

2 结果与讨论

2.1 基本原理

橡胶是粘弹性材料, 在周期性外力作用下其应力-应变关系可用复合模量(E^*)表示^[1]:

$$\sigma = E^* |\epsilon| \sin \omega t \tag{1}$$

式中, σ 为应力, ϵ 为应变幅值, ω 为角频率, t 为时间。

$$E^* = E' + iE''$$

式中, E' 为实数模量或称储能模量, 它反映材料

作者简介: 谭亮红(1974), 男, 湖南株洲人, 株洲时代橡塑元件开发有限责任公司助理工程师, 学士, 主要从事橡胶和塑料的性能测试分析及仪器分析工作。

变形时能量储存的大小即回弹能力; E'' 为虚数模量或称损耗模量, 它反映材料变形时能量损耗的大小。

应力还可以表示为:

$$\sigma = |E^*| |\epsilon| \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

式中, δ 为应力和应变之间的相位角。

$$\begin{aligned} \tan \delta &= E''/E' \\ E' &= |E^*| \cos \delta \\ E'' &= |E^*| \sin \delta \end{aligned}$$

则在 1 周内单位体积材料耗散的能量 W_L 为:

$$\begin{aligned} W_L &= \int_0^T \sigma d\epsilon \\ &= \pi |\sigma| |\epsilon| \tan \delta \\ &= \frac{\pi |\sigma|^2 \tan \delta}{E'} \\ &= \pi |\sigma|^2 E'' \end{aligned} \quad (3)$$

从式(3)可以看出, W_L 的大小正比于 E'' 和 σ 的平方。这部分损耗的能量一部分用于克服分子之间的内摩擦力而转变为热量, 从而导致材料温度升高而加速老化, 致使材料性能下降。按照橡胶老化理论, 影响橡胶老化的物理因素中, 热是最基本且最重要的因素^[3]。因此, E'' 可以间接反映橡胶的耐老化性能。

2.2 减震橡胶制品耐老化性能评估

图 1 所示为 5 种配方硫化胶的 $E''-t$ 关系曲线。由图 1 可见, 所有配方胶料的 E'' 都随 t 的延长

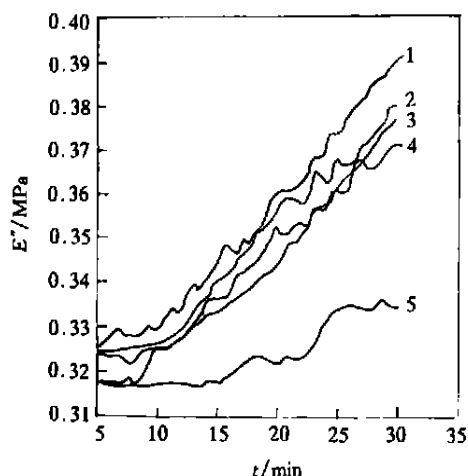


图 1 5 种配方胶料的 $E''-t$ 关系曲线

配方 1~5 所用防老剂品种(份数)分别为防老剂 H(2)、

防老剂 RD+4010NA(1+1)、防老剂 D(2)、防老剂 4010NA(2)和防老剂 RD+MBC(1+1)

呈明显上升趋势。 E'' 的增大必然引起动态生热的增加, 而动态生热引起 NR 硫化返原, 硫化返原又反过来促进动态生热^[3]。同时还可以看出, 配方 5 胶料的 E'' 上升最慢, 配方 1 胶料的 E'' 上升最快, 配方 2, 3 和 4 胶料的 E'' 上升速度相近。这种现象是由于不同防老剂防护效果的差异引起的。因为 NR 在热氧老化过程中主要是以氧化断链为主^[2], 不同防老剂体系抑制和缓解分子链断裂氧化的速度不同, 产生的分子链数目及分子链的滑移程度不同, 从而胶料的 E'' 上升速度不同。

不同配方胶料的损耗模量变化率($\Delta E''$)按下式计算:

$$\Delta E'' = (E_t'' - E_0'')/E_0'' \quad (4)$$

式中 E_t'' ——终止损耗模量, Pa;

E_0'' ——初始损耗模量, Pa。

配方 1~5 胶料的 $\Delta E''$ 计算结果见表 1。取配方 1~5 的胶料在 100 °C 热空气老化箱中热老化 22 h, 所测胶料老化前后的物理性能和溶胀指数见表 1。

由表 1 可以明显看出, 配方 5 胶料的耐老化性能最好, 配方 1 胶料的耐老化性能最差, 配方 2, 3 和 4 胶料的耐老化性能居中且相近。这与 DMTA 测得的各减震橡胶的 $\Delta E''$ 变化趋势一致, 即配方 5 胶料的 $\Delta E''$ 最小, 配方 1 胶料的 $\Delta E''$ 最大, 配方 2, 3 和 4 胶料的 $\Delta E''$ 相近。 $\Delta E''$ 反映了能量损耗的快慢, $\Delta E''$ 越大, 能量损耗越快, 这样损耗的能量很快转变为热量, 使材料内部热量来不及向外散发, 形成热量集中, 导致材料温度升高而加速老化。因此, $\Delta E''$ 越大, 材料老化越快, 反之材料老化越慢。

表 1 5 种配方硫化胶的 $\Delta E''$ 及老化前后物理性能

项 目	配方号				
	1	2	3	4	5
$\Delta E''/\%$	28.20	18.0	22.26	20.38	15.35
老化溶胀指数变化值	+0.45	+0.38	+0.32	+0.39	+0.25
老化前					
拉伸强度/MPa	27.3	21.0	26.9	22.0	20.5
扯断伸长率/%	603	617	607	627	576
老化后					
拉伸强度/MPa	17.1	18.4	20.6	15.4	19.9
扯断伸长率/%	423	416	476	517	506

3 结语

利用 DMTA 恒温跟踪减震橡胶的 $\Delta E''$, 其值的大小在一定程度上反映了硫化胶的老化程度, $\Delta E''$ 越大, 胶料的耐老化性能越差; 反之耐老化性能越好。DMTA 测试结果与常规老化性能试验结果很接近。此外, DMTA 测试结果也可说明防老剂品种对胶料防老化性能的影响, 其结果与防老剂的防老化理论相吻合。本方法与常规老化试验方法相比, 具有操作简单、周期短等优点, 对硫化胶老化性能的预测以及快速筛选防老剂、考察

防老剂的协同效应都具有很大意义。

参考文献:

- [1] 危银涛, 杨挺青, 马六成, 等. 炭黑填充橡胶复合材料动力学性能和生热预报[J]. 橡胶工业, 2000, 47(2): 67-72.
- [2] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 249.
- [3] 黄琛, 范汝良, 张隐西. 硫化返原对 NR 硫化胶结构与性能的影响[J]. 橡胶工业, 2001, 48(2): 69-74.

收稿日期: 2001-10-06

“99 作训鞋研究”通过技术鉴定

中图分类号: TS943.714 文献标识码: D

在军队使用了 50 年的旧式解放胶鞋将被一种新型耐磨、舒适、透气防臭的作训鞋所取代。日前, 总后勤部军需部在北京组织召开了“军用鞋靴材料及 99 作训鞋研究”技术鉴定会, 徐僖院士等 11 位专家对该项目的研究成功给予了高度评价。

据介绍, 该项目主要在以下 10 个方面有所创新。

(1) 采用空气变形长丝加工技术, 配合硫化胶浆设计, 首次解决了非浸渍长丝织物与橡胶材料的粘合难题, 填补了国内空白。

(2) 在综合各种材料性能基础上, 运用新技术、新配方和新工艺, 采用空气变形聚酯长丝作为鞋用纺织材料的主体材料, 解决了布面胶鞋多年未解决的不耐穿和帮底不匹配的难题。

(3) 采用五叶形凉爽聚酯长丝生产蜂巢组织中底布和皱组织鞋里布, 增加了中底布和鞋里布的耐磨性, 抑制了脚底打滑现象的发生, 显著提高了中底布和鞋里布的吸湿、导湿和散湿性能。

(4) 优选了适合作训鞋用系列织物的专用染料、助剂和整理剂, 重点解决了匀染性、日晒牢度、整理剂兼容性和防止变色等难点, 满足了鞋用织物的多种要求。

(5) 在军鞋史上首次采用长丝原液着色技术, 配合印花技术生产迷彩鞋面布, 色差小、工序少、成本低、效率高、风格独特、色牢度优异。

(6) 采用热熔胶浆点合布方式代替面涂合布方式, 提高了复合鞋面布的透气和透湿性能。

(7) 设计研究橡胶新配方, 提高了鞋底的耐磨

性。

(8) 鞋底由外至内采用密实橡胶、短纤维发泡橡胶缓冲层和普通海绵橡胶组成的复合鞋底, 使其强度、质量、弹性和结构更趋合理。

(9) 99 作训鞋湿热舒适性理论探讨、测试及试穿结果表明: 合理的纤维结构设计与适当的纺织染整工艺相结合, 使 99 作训鞋用系列织物的透湿能力和湿蒸能力有很大提高, 具有很好的“易洗快干”性能。

(10) 大量研究试验数据表明, 作训鞋抑菌防臭效果得到进一步提高。

目前 99 作训鞋已生产 600 多万双, 进入了工业化生产阶段, 已决定正式装备全军。

(北京橡胶工业研究设计院 吕秉棠供稿)

DC 东爵有机硅集团有限公司成立

中图分类号: TQ330.8 文献标识码: D

2001 年 12 月 19 日, 美国道康宁公司与香港新能源化工集团有限公司宣布合资组建 DC 东爵有机硅集团有限公司, 新公司位于香港, 在南京和上海设有生产厂, 在国内主要城市设立销售机构, 并将于 2002 年 1 月 1 日开始运作。

这一新的联盟策略将美国道康宁公司在产品技术、服务理念及全球化运作的领先优势与香港新能源化工集团有限公司对中国热硫化硅橡胶市场的深入理解和广泛占有相结合, 致力于提高热硫化硅橡胶产品的市场竞争能力, 以合理的价格为中国热硫化硅橡胶用户提供适应各种不同需求的优质产品及服务。

(安可顾问有限公司 杜凌供稿)