

# 约束条件下天然橡胶硫化胶 疲劳现象分析

Analysis on Fatigue Behavior of Vulcanized  
Natural Rubber Under Constrained Condition

袁 远, 栗付平, 孙霞容

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

YUAN Yuan, LI Fu-ping, SUN Xia-rong

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 通过凝胶色谱分析、衰减全反射傅里叶红外光谱分析及气相色谱-质谱联用分析等手段, 对天然橡胶硫化胶在约束条件下剪切疲劳的产物进行了研究。结果表明, 在一维受压状态下, 剪切疲劳过程中橡胶分子链首先主要发生力断裂现象, 进而发生氧化老化作用, 同时疲劳过程中部分低分子量降解产物和游离态填料会向应力集中的部位迁移集聚。

**关键词:** 天然橡胶; 剪切疲劳; 疲劳

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.07.008

**中图分类号:** TQ330.1<sup>+</sup>4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)07-0040-04

**Abstract:** The shear fatigue behavior of vulcanized natural rubber (NR) under constrained condition was investigated by Gel Permeation Chromatography (GPC), Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform InfraRed (ATR-FTIR) spectroscopy, and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The results showed that in the shear fatigue process molecular chains were first broken under one-dimensional compression load, and then oxygen aging occurred. At the same time, some of the low-molecular mass degradation products and free state fillers migrated and agglomerated at the stress concentration regions.

**Key words:** natural rubber; shear fatigue; fatigue

天然橡胶具有高强度、高弹性、大变形等优异的物理力学性能, 是最早也是应用范围最广泛的通用橡胶之一。由于其制品很多是在周期应力作用下使用, 因此对天然橡胶疲劳行为及疲劳机理的研究具有重要意义。目前国内外对于天然橡胶疲劳性能的研究主要集中在通过研究天然橡胶的疲劳破坏断面<sup>[1-5]</sup>, 从力学角度对天然橡胶的疲劳破坏过程做出解释, 以及天然橡胶制品的使用寿命预测上<sup>[6-8]</sup>, 对于在疲劳及疲劳破坏过程中天然橡胶的分子结构以及交联网络结构变化的研究相对较少。

目前国内外提出的橡胶疲劳机理主要是两类: 机械破坏理论与力化学理论。其中机械破坏理论<sup>[9]</sup>认为橡胶的疲劳老化不是一个化学反应过程, 而纯粹是由所施加到橡胶上的机械应力使其结构及性能产生变化, 以致最后丧失使用价值的过程; 如果说在这个过程中有化学反应产生的话, 那也只能认为是影响疲劳过程的一个因素。如藤本等<sup>[10]</sup>认为在周期性应力的作用下, 含有填料的硫化胶中首先发生了应力松弛现象,

然后硫化胶高次结构会发生变化, 其中填料周围形成的橡胶相会向不均匀化方向转变, 并形成较大的聚集结构, 成为宏观的应力集中点, 容易导致裂纹的形成, 进而发生破坏。

力化学理论<sup>[11-14]</sup>则认为, 橡胶的疲劳老化过程是在力的作用下的一个活化氧化过程, 是化学键断裂的结果, 即试样在周期性应变过程中, 应力不断集中于“弱”键处, 由于裂纹尖端处的分子链处在高应力场中, 分子链拉长。当应力达到键的强度时, 发生键断裂诱发微细裂纹, 在高度应力集中的情况下, 裂纹尖端处的分子链产生黏弹性伸长至断裂。当足够多的分子链断开时, 裂纹尺寸将增加一个微小的增量, 是随时间而发展并涉及分子链连续断裂的黏弹性非平衡过程。但具体反应过程, 不同的研究者尚存在一定的分歧。Gent 通过对 NR 疲劳老化研究后认为, 在疲劳过程中橡胶分子链被机械力打断, 由此所产生的自由基与氧反应, 引发了氧化老化。因此, 由分子链切断而形成的裂纹的顶端附近随着老化的进行使强度降低<sup>[13]</sup>。Kuzu-

minskii 则认为,与力学破坏相比,更可能发生的是应力活化的氧化破坏,即橡胶会与氧发生反应生成过氧化物,然后橡胶分子链产生断裂,防老剂的加入使得在分子链断裂之前过氧化物即与防老剂发生反应,夺取其中的氧,从而避免了橡胶分子链的断链。但在反复变形的作用下,橡胶分子主链的键变弱,从而使其与氧反应所需要的活化能降低,促进了氧化反应,导致硫化胶的物理性能发生变化<sup>[14]</sup>。

但这些研究主要是基于拉伸或压缩应力下,通过对疲劳过程中橡胶性能或一些物理参数的变化进行分析,而对于橡胶在疲劳过程中出现的一些现象及疲劳产物研究较少。

本工作主要从一维受压状态下剪切疲劳过程中天然橡胶的疲劳产物的分析入手,通过剪切疲劳前后天然橡胶硫化胶组分的对比,研究硫化胶在疲劳过程中的化学变化,同时从微观层面对天然橡胶疲劳过程进行研究。

## 1 实验

### 1.1 天然橡胶胶料的制备

首先将天然生胶在双辊炼胶机上塑炼 5min,然后依次加入 SA、ZnO、防老剂、炭黑、NOBS、S,薄通后出片,在室温下至少停放 8h 后返炼。基本配方为(phr):1 号烟片胶 NR(印尼 1# 烟片胶,上海多康实业有限公司)100;SA(工业纯,淄博市淄川汇通油脂精细化工厂)1;ZnO(工业纯,山东汇苑化工厂)5;防老剂 OD(工业纯,华星(宿迁)化学有限公司)0.5;防老剂 ODA(工业纯,华星(宿迁)化学有限公司)0.5;促进剂 NOBS(工业纯,黄岩浙东橡胶助剂有限公司)1.1;硫磺 S(工业纯,衡水天顺橡胶化工有限公司)2;炭黑 N774(工业纯,东莞市齐德利化工科技有限公司)18。

### 1.2 剪切疲劳试样的制备

剪切疲劳试样为四板剪切试样(参考 GB/T 12830—2008)(如图 1)。将返炼后的胶料,通过注压硫化黏结成所需规格的试样,硫化时间 45min,硫化温度  $143^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ,压力 10MPa,采用的胶黏剂为 Chemlok 205 和 Chemlok 220 (Lord 公司制造)。



图 1 四板剪切试样示意图

Fig. 1 Illustration of the four-plate shear specimen

### 1.3 剪切疲劳试验

本试验用 MPC-2 格拉西里疲劳试验机进行试验,先对试验机进行初始设置,即试样应变值设定为 100%,加载频率设为 5Hz。然后将上下夹具调至间距最小状态,此时将四板剪切试样两端的金属接头用夹具夹紧,保证在试验过程中金属接头与卡具间不发生相对位移,试样即安装完成,可开始进行疲劳试验。在实验过程中,定期(4~12h,随疲劳进程逐渐缩短观察间隔)对试样疲劳现象进行观察并记录现象。

### 1.4 凝胶色谱分析(GPC)

采用 M302TDA 凝胶渗透色谱分析仪进行测试。选取四氢呋喃为溶剂,以 5mg/mL 浓度对试样进行溶液配制。

### 1.5 衰减全反射红外光谱测试(FTIR-ATR)

采用 Magna750 红外光谱仪进行测试。将待测试样铺在透镜中央,再将测试的探针轻轻压在试样上表面,旋紧扣锁后开始测试。测试完毕后应用 OMMEC 软件对测试结果进行处理及分析。

### 1.6 气相色谱-质谱联用技术测试(GC-MS)

采用 ZAB-HS 色谱-质谱联用分析仪进行测试。选取甲苯作为萃取剂对油状物进行萃取。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验现象及产物

实验中发现,当试样经过剪切疲劳 60~72h 后,剪切疲劳试样的橡胶裸露部分出现裂纹,裂纹长度约 1~2mm,并随着疲劳进程裂纹逐渐扩展,当疲劳时间达到 160~180h 后,裂纹长度扩展至 20~30mm,同时有极为黏稠的黑色油状物质溢出于裂口边缘,并且伴随整个裂纹扩展过程不断增加。疲劳裂纹及产物如图 2 所示。

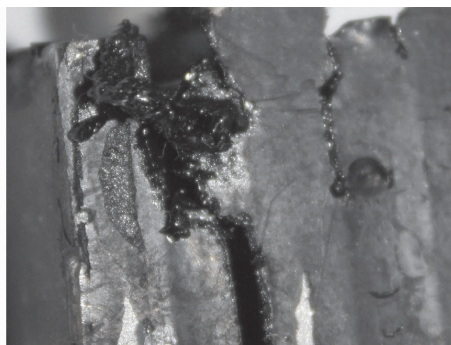


图 2 天然橡胶硫化胶试样剪切疲劳油状产物

Fig. 2 Photograph of the oily products from vulcanized NR in the shear fatigue process

2.2 疲劳产物的化学分析

按照“溶度参数相近相溶”原则，由于天然橡胶的溶度参数为  $17.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，选取溶度参数为  $17.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ <sup>[15]</sup> 的二甲苯作为溶剂；将天然橡胶生胶、疲劳过程油状产物及天然橡胶硫化胶于室温下同时浸没于

二甲苯中，48h 后观察发现，油状物已完全溶解，溶液呈淡黄色，无明显固体物质；生胶未完全溶解，但达到极大溶胀，呈淡黄色透明膜状（如图 3(a) 所示）；硫化胶仅发生溶胀，溶液呈透明（如图 3(b) 所示），这表明，油状物为非交联的可溶解的小分子物质。

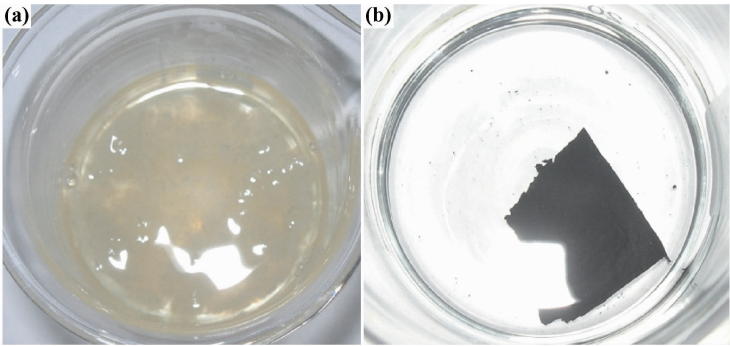


图 3 天然橡胶溶解实验照片  
(a)天然橡胶生胶；(b)天然橡胶硫化胶  
Fig. 3 Photographs of NR dissolution experiments (a)raw NR;(b)vulcanized NR

对天然橡胶生胶和疲劳油状物进行凝胶色谱分析，结果（如表 1 所示）表明，油状物的各项平均分子量远小于天然橡胶生胶，其数均分子量、重均分子量及 Z 均分子量为天然橡胶生胶相应分子量的 1/20 左右。一般情况下，在  $M_z$  相同时，低分子量成分多时反映为  $M_n$  减少，高分子量成分多时  $M_z$  增大；因此疲劳后，疲劳产物分子量分布明显变宽，结合溶解试验表明，疲劳过程中，硫化胶分子发生了明显的分子链断裂现象。

表 1 天然橡胶生胶及疲劳试验油状产物 GPC 测试结果  
Table 1 GPC test results of raw NR and oily products in the fatigue test

	Raw NR	Oily product
$M_n$	399577	17158
$M_w$	827853	37530
$M_z$	1367279	71826
$M_{z+1}$	1986737	114320
$M_v$	760389	33721
$M_w/M_n$	2.07	2.18

油状物的红外光谱测试结果如图 4 所示，与疲劳前样品相比， $2917\text{cm}^{-1}$  处的甲基与不饱和双键相连时的反对称伸缩特征峰出现了明显的减少，同时在  $3500\text{cm}^{-1}$  处出现了突出却不尖锐的醇羟基中 O—H 键的特征峰，在  $1736\text{cm}^{-1}$  处新的由饱和脂肪酸酯中的 C=O 的伸缩振动特征峰，表明油状物中含有醇类物质和酯类物质，这些氧化产物表明疲劳过程中可能发生了氧化反应。

为进一步确认天然橡胶疲劳油状产物的化学组

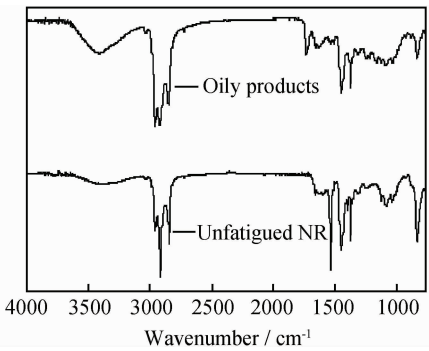


图 4 油状物与未疲劳天然橡胶红外光谱图  
Fig. 4 FTIR test results of the oily products and unfatigued NR

成，对油状物进行了气相色谱-质谱(GC-MS)分析，检测结果如表 2 所示。分析表明，天然橡胶硫化胶剪切疲劳降解产物中主要含有（离子流峰高百分比达 1% 以上的）长链烷烃（包括正十八烷、正二十烷、正二十一烷、正二十二烷、正二十二烷、正二十三烷、正二十四烷）、硬脂酸、2,8- 吩噻二胺、3,3'-辛基-二苯胺等，酮类物质、醚类物质以及酯类物质应是天然橡胶疲劳过程中由于分子力活化作用氧化得到的产物，这一点与红外光谱中检测得到的结果相符；而较多长链烷烃类物质的存在则应来自于橡胶分子主链上双键的断裂；疲劳产物中各成分结果说明，硫化胶在剪切疲劳的过程中橡胶分子主链可能发生了物理断裂，进而发生氧化作用；在动态外力的作用下，由分子链断裂产生的部分低分子产物向制品表面发生迁移，形成了氧化产物与物理断裂产物的混合体。

表 2 油状物 GC-MS 测试结果

Table 2 The results of oily products in GC-MS test

Peaks	Retention time/min	Compound	Ion current density/%
1	3.495	Toluene	0.06
2	5.676	2-Hexene,2,5,5-trimethyl-	0.04
3	6.758	5,9-Dodecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E,E))-	0.06
4	7.758	Cyclohexanone	0.09
5	8.303	9-Octadecene	0.05
6	8.991	Butane,1,1'-oxybis[3-methyl-	0.10
7	10.607	Isopropoxycarbamic acid,ethyl ester	0.87
8	13.586	Naphthalene	0.16
9	14.234	Benzothiazole	0.28
10	14.815	Dodecane,4,6-dimethyl-	0.33
11	15.191	Dodecane	0.24
12	16.584	Tridecane	0.36
13	17.733	Pentadecane	0.76
14	17.888	Hexadecane	0.49
15	18.305	Heptadecane	1.14
16	19.121	Octadecane	0.47
17	20.281	Nonadecane	1.61
18	20.769	Heneicasane	1.77
19	22.553	Docosane	2.21
20	23.054	Pentadecanoic	5.53
21	24.607	Tetracosane	1.49
22	24.981	Octadecanoic acid	4.86
23	25.970	Acetic acid,ocatadecyl ester	0.40
24	26.319	2,8-Phenazinediamine	2.24
25	29.699	1,2-Benzenedicarboxylicacid,mono-(2-ethylhexyl)ester	22.5
26	33.399	9-Octadecenamide	2.95
27	35.309	Benzenamine,4-octyl-N-(4-octylphenyl) -	35.05
28	35.557	Benzenepropanoic acid,3,5-bis (1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-,octadecyl ester	7.69
29	37.577	Phenol,2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl	2.73

3 结论

(1)在剪切应力作用下,天然橡胶硫化胶疲劳过程中产生的黑色黏稠油状物是一种可溶性小分子混合物,主要含有烯烃类物质、醚类物质及部分游离态的添加剂等,说明在剪切疲劳过程中天然橡胶分子主链会发生断裂,进而发生氧化老化作用,同时低分子量的部分降解产物和游离态填料会向应力集中的部位发生迁移聚集。

(2)天然橡胶硫化胶在疲劳过程中受到剪切应力的作用,部分橡胶分子主链及交联键断裂后造成硫化胶分子量及交联密度的降低,同时分子链上碳原子受活化,化学键变弱,与氧反应的活化能降低,发生了氧化老化,这也进一步佐证了力化学理论。

参考文献

[1] BARTENEV G M, GALIL-OGLY F A. Dynamic fatigue of rubber and the mechanism of failure by reported deformation[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1956, 29(2):504—508.

[2] WANG B, LU H B, KIM G A damage model for fatigue life of elastomeric materials[J]. Mechanics of Materials, 2002, 34:475—483.

[3] BHOWMICK A K. Fractographic investigation of tensile and fatigue fracture surfaces of rubber containing inhomogeneous inclusions[J]. Journal of Materials Science Letters, 1986,(5):1042—1044.

[4] 徐世清. 飞机用橡胶软管爆破失效的形貌特征及原因分析[J]. 航空工艺技术,1997,(1):33—35.

[5] THAVAMANI P, KHASTGIR D, BHOWMICK AK. Microscopic studies on the mechanisms of wear of NR, SBR and HNBR vulcanizates under different conditions[J]. Journal of Materials Science,1993, 28:6318—6322.

[6] 谷辛亥. 交联体系对疲劳寿命的影响[J]. 世界橡胶工艺,1999,26(1):8—10.

[7] KIM J H, JEONG H Y. A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks[J]. International Journal of Fatigue,2005,27:263—272.

[8] 肖建斌,郭红革. 炭黑/白炭黑补强硫化胶的疲劳过程及使用寿命预测[J]. 世界橡胶工业,2006,(1):29—32.

[9] ISAYEV A I, DENG J S. Non-isothermal vulcanization of rubber compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(2):340—381.

(下转第 49 页)

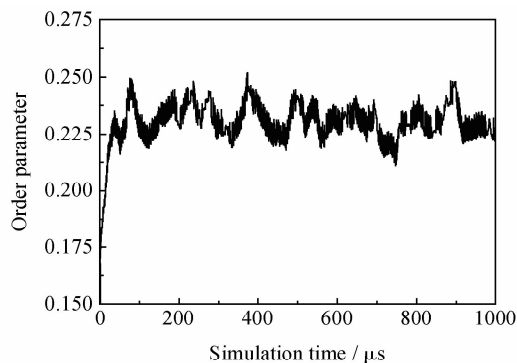


图7 POE与PA6共混物(PA6:POE=7:3)有序度参数

Fig. 7 The order parameter for PA6/POE(PA6:POE=7:3)

径向分布函数,纯PA6和POE及共混物各组分分子间主要作用方式为范德华作用力,通过比较共混物分子间径向分布函数可预测共混物的相容性。

(3)对PA6/POE共混体系的力学性能进行了预测,共混物拉伸模量、体积模量及剪切模量比较小,韧性比较好。

(4)介观动力学模拟中的等密度图与有序度参数说明PA6与POE相容性不好,与分子动力学模拟的结果一致。

#### 参考文献

- [1] BAI S L, WANG G T, HIVER J M, et al. Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends[J]. *Polymer*, 2004, 45(9): 3063—3071.
- [2] SELL C G, BAI S L, HIVER J M. Polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends[J]. *Polymer*, 2004, 45(17): 5785—5792.
- [3] MA L F, WEI X F, ZHANG Q. Toughening of polyamide 6 with  $\beta$ -nucleated thermoplastic vulcanizates based on polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber grafted with maleic anhydride blends[J]. *Materials & Design*, 2012, 33(1): 104—110.
- [4] DAS A, MAHALING R N, STÖCKELHUBER K W, et al. Reinforcement and migration of nanoclay in polychloroprene/ethylene-propylene-diene-monomer rubber blends[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(3): 276—281.
- [5] 张兴丽,孙兆伟.基于分子动力学对超晶格结构界面热阻的模拟研究[J]. *航空材料学报*, 2011, 31(4): 7—10.  
ZHANG Xing-li, SUN Zhao-wei. Molecular dynamics simulation on thermal boundary resistance of superlattice structure[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2011, 31(4): 7—10.

\*\*\*\*\*

(上接第43页)

- [10] 藤本邦彦,西敏夫.分析技术的进展橡胶的分析—结构与物性[J]. *日本橡胶协会志*, 1965, 38: 843.
- [11] 张士齐.用现代物理表征技术研究高聚物的力化学反应[J]. *合成橡胶工业*, 1995, 18(5): 257—259.
- [12] 张士齐,黄爱华.用电子自旋共振研究硫化橡胶疲劳历程[J]. *橡胶工业*, 1991, 38(12): 739—742.
- [13] GENT A N. Rubber elasticity: basic concepts and behavior[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, 6: 497.

- [6] 王建伟,尚新春,吕国才. bcc-Fe空位浓度对辐照损伤影响的分子动力学模拟[J]. *材料工程*, 2011, (10): 15—18.  
WANG Jian-wei, SHANG Xin-chun, LU Guo-cai. Molecular dynamics simulation of vacancy concentration on irradiation cascades damage effects in bcc-Fe[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (10): 15—18.
- [7] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384—1—10.
- [8] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684—1—7.
- [9] KARASAWA N, GODDARD W A. Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals[J]. *Macromolecules*, 1992, 25(26): 7268—7281.
- [10] EWALD P P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale[J]. *Annalen der Physik*, 1921, 369(3): 253—287.
- [11] SUN H. Compass: an abinitio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338—7364.
- [12] 何曼君,张红东,陈维孝,等. *高分子物理*[M]. 3版. 上海: 复旦大学出版社, 2007. 109—122.
- [13] CLANCY T H, PUETZ M, WEINHOLD J D, et al. Mixing of isotactic and syndiotactic polypropylenes in the melt[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9452—9463.
- [14] AKTEN E D, MATTICE W L. Monte Carlo simulation of head-to-head, tail-to-tail polypropylene and its mixing with polyethylene in the melt[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3389—3395.
- [15] QIU L, XIAO H M. Molecular dynamics study of binding energies, mechanical properties, and detonation performances of bi-cyclo-HMX-based PBXs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 329—336.
- [16] 肖继军,黄辉,肖鹤鸣. HMX晶体和HMX/F<sub>2311</sub> PBXs力学性能的MD模拟研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(17): 1746—1750.  
XIAO J J, HUANG H, XIAO H M. MD simulation study on the mechanical properties of HMX crystals and HMX / F<sub>2311</sub> PBXs[J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65(17): 1746—1750.
- [17] TANAKA G, GOETTLER L A. Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling[J]. *Polymer*, 2002, 43(2): 541—543.

基金项目: 山西省青年科技研究基金(2010021023-5)

收稿日期: 2012-03-15; 修订日期: 2012-07-11

作者简介: 张彦飞(1974—),男,副教授,博士,主要从事高分子及其复合材料研究,联系地址: 山西省太原市北大学材料科学与工程学院赵贵哲转(030051), E-mail: zgz@nuc.edu.cn

- [14] KUZUMINSKII A S. Fatigue of rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1955, 28: 429.

- [15] 范耀华,王光坝,邓春森. *溶剂手册*[M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2002. 56.

收稿日期: 2012-03-27; 修订日期: 2012-10-12

作者简介: 袁远(1985—),女,硕士,研究方向为高分子材料专业,联系地址: 北京 81 信箱 70 分箱(100095), E-mail: yyfanfan85@126.com