文章编号:1674-2974(2025)05-0185-10 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025059

基于DSC的隔震支座用橡胶材料低温结晶试验

杜永峰[1,2],王光环[1†],李元[1],张超[1]
(1. 兰州理工大学 防震减灾研究所,甘肃 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 土木工程减震隔震技术研发甘肃省国际科技合作基地,甘肃 兰州 730050)

摘 要:为分析低温下橡胶隔震支座的性能劣化机理,对无应变状态下我国隔震支座所用橡胶材料的低温结晶性能开展了试验研究.采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC),对两家典型企业用于生产隔震支座的天然硫化橡胶开展了玻璃化转变温度和等温结晶熔融试验.结果表明:无应变状态下,随着在低温下保持时间的延长,隔震支座的结晶度会逐渐增大;且受产地、生长环境及硫化工艺等不同因素的影响,不同硫化天然橡胶的结晶性能不同;仅环境温度低于-60 ℃时,用于本文研究的橡胶材料所生产的橡胶隔震支座才会丧失工程实用价值.考虑到实际服役过程中隔震支座会受低温和应变的双重作用,本文研究成果可为揭示其低温下力学性能劣化机理、理解力学行为提供参考和依据.

关键词:差示扫描量热法(DSC);隔震支座;橡胶材料;结晶;熔融
中图分类号:TU352.1+2 **文献标志码**:A

Experimental Study on Low Temperature Crystallization of Rubber Material for Isolation Bearing Based on DSC

DU Yongfeng[1,2], WANG Guanghuan[1†], LI Yuan[1], ZHANG Chao[1]
(1. Institute of Earthquake Protection and Disaster Mitigation, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. International Research Base of Seismic Mitigation and Isolation of Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: To analyze the deterioration mechanism of rubber isolation bearings at low temperatures, the low temperature crystallization properties of rubber materials used for isolation bearings in China under no-strain conditions were investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the glass transition temperature and isothermal crystallization melting of natural vulcanized rubber used for the production of isolation bearings by two typical enterprises in China. The results show that the crystallinity of the isolation bearing increases with the extension of the holding time at low temperatures without strain. Additionally, the crystallization properties of different vulcanized natural rubbers are different due to various factors such as origin, growing environment, and vulcanization process. Only when the ambient temperature is below -60 ℃ the rubber isolation bearings produced by the materials used in this study lose their practical engineering value. In the actual service process, the isolation bearing is affected by the dual factors of low temperature and strain. The research results in this paper provide a

* **收稿日期**:2024-03-06
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178291), National Natural Science Foundation of China(52178291)
作者简介:杜永峰(1962—),男,甘肃正宁人,兰州理工大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail:wanggh715@163.com

reference and basis for revealing the deterioration mechanism of the mechanical properties of the isolation bearing at low temperatures and enhance our understanding of the mechanical behavior of the rubber isolation bearing at low temperatures.

Key words: differential scanning calorimetry (DSC); isolation bearings; rubber materials; crystallization; melting

近年来,隔震技术不仅广泛用于普通建筑结构中,也应用于重大、超长、复杂的生命线工程.在高烈度、高寒地区,隔震建筑也日益增多.我国70%的国土处于严寒和寒冷地区[1],若这些地区冬季寒冷时节发生地震,橡胶隔震支座的力学性能就显得至关重要.

橡胶隔震支座的变形能力取决于橡胶材料.20世纪60年代,Murray等[2]研究发现,低温环境下橡胶材料常短时间内发生瞬时热硬化,这种热硬化一般与时间无关,且硬化程度不高;而当温度降低至二阶转变温度以下时,材料的瞬时热硬化效应增强,短时间内急剧硬化,甚至发生玻璃化转变.在此基础上,Fuller等[3]研究了应变率对结晶比率的影响,并探讨了添加剂对橡胶低温结晶温度和结晶比率的影响.

同时,学者们对隔震支座的低温力学性能开展了研究.Yakut等[4]对剪切模量分别为0.69、1.08 MPa的橡胶支座开展了试验研究,探讨了不同温度下(23、-10、-20、-30 ℃)加载速率、应变幅度、摩擦系数和温度历史对支座性能的影响.Cardone等[5]研究了-20~40 ℃范围内6种硫化弹性支座在剪切循环加载作用下温度变化对其力学性能的影响,并对足尺的弹性支座热性能进行了模拟分析.由世岐等[6]对两种叠层橡胶支座开展了冬季寒冷环境下的刚度对比试验.庄学真等[7]研究了-20~40 ℃范围内温度对叠层橡胶隔震支座的竖向刚度、水平刚度、屈服力及等效阻尼比的影响.李黎等[8]对不同温度下(-40~40 ℃)铅芯橡胶隔震支座的力学性能进行了试验研究,提出了温度变化对支座力学性能影响的近似公式.刘文光等[9]研究了-40 ℃下铅芯橡胶支座的力学性能变化特征,以及-40~40 ℃区间支座的温度相关性.沈朝勇等[10]对不同尺寸、不同生产厂家、具有相同橡胶剪切模量的HDR和LRB支座进行了试验,对比分析了应变相关性、温度相关性、极限应变等对支座等效刚度、等效阻尼比的影响.本课题组在国内较早开展了低温作用下隔震支座力学性能试验,对-20、-35、-50 ℃低温环境中的叠层橡胶隔震支座进行了往复水平压剪试验,建立了用Bouc-Wen模型模拟橡胶隔震器滞变回复力的多目标优化拟合数学模型和求解方法[11].

最近几年,杨加瑜等[12]研究了-40~23 ℃范围内铅芯橡胶隔震支座的力学性能变化;袁谱等[13]开展了GFRP隔震支座的冻融试验,并给出了支座的力学性能衰变函数.杨然等[14]在对天然橡胶支座开展了300%以上极限剪切变形和极限变形后100%水平剪切变形试验的基础上,分析了橡胶刚度退化与最大剪应变之间的关系.Zhang等[15-16]对直径为220 mm的隔震支座开展了-30~20 ℃范围内的压剪性能试验,并探究了加载速率对橡胶隔震支座力学性能的影响.庞辉等[17]对700型橡胶隔震支座开展了-20~23℃范围内的力学性能试验.Xu等[18]测试了-40、-25、0、20和40°C下高性能橡胶支座的力学性能,并基于隔震结构的三维有限元模型,评估了考虑温度相关性时支座对隔震结构抗震性能的影响.Yasar等[19]研究了低温下不同暴露时间对铅芯橡胶支座力学性能的影响.Zhu等[20]在-25 °C下对LRB的力学性能退化开展了研究工作.Pang等[21]在23、0和-20°C下对900 mm的铅芯橡胶隔震支座开展了压剪性能试验.

现有研究表明,低温下橡胶隔震支座的力学性能会发生一定程度的劣化.在实际服役过程中,橡胶隔震支座会受到低温和应变的共同作用而出现性能劣化.为了揭示低温下橡胶隔震支座的性能劣化机理,并深入理解低温下隔震支座的力学行为,本文采用差示扫描量热法,对我国生产隔震支座的两家典型企业用于生产隔震支座的橡胶材料,开展了玻璃化转变温度和等温结晶熔融的测定.旨在分析仅考虑低温影响,而不考虑应变时,天然橡胶隔震支座结晶的一般规律,从而为揭示低温下隔震支座的力学性能劣化机理提供参考和依据.

1 试 验

1.1 差示扫描量热法简介

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)是在程序控制温度下,测量输入到试样和参比物的热流随温度或时间变化而变化的技术.用该法记录到的曲线称为DSC曲线,它以样品吸热或放热的速率,即热流率 dH/dt 为纵坐标,以温度 T 或时间 t 为横坐标,可以测定多种热力学或动力学参数,主要用于研究材料的物理变化(如晶型转变、熔融、升华和吸附等)和化学变化(如脱水、降解、分解、氧化等),可以用来测量聚合物的玻璃化转变温度 T_g 以及结晶度、熔融焓、样品纯度等[22-23].

1.2 玻璃化转变温度的测试与表征

1.2.1 试验材料及仪器设备

试验用橡胶材料由我国生产橡胶隔震支座的两家典型企业生产并提供,橡胶材料的配方、组分及硫化工艺等和隔震支座成品中使用橡胶完全相同.为了表述方便,以下分别将两种橡胶材料依次编号为NR1和NR2.这两种橡胶材料都以天然橡胶作为基料,依据两家企业的不同生产工艺,使用不同组分的添加剂和硫化工艺生产而成.由于涉及商业机密,生产商并未提供橡胶材料的详细配方信息.试验采用德国NETZSCH公司生产的DSC200F3型差示扫描量热分析仪,该设备提供的温度范围为-170~600 ℃,测量范围为-600~600 mW,升温速率在0~100 ℃/min,且利用液氮降温.试验所用仪器设备如图1所示.

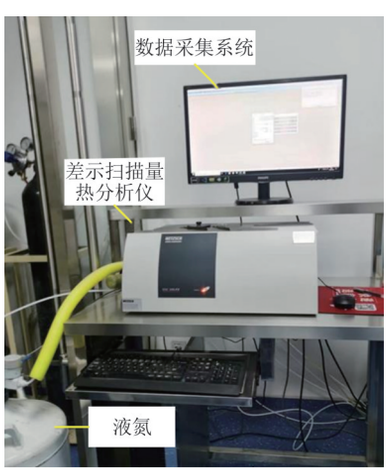


图1　DSC200F3型差示扫描量热分析仪

Fig.1　DSC200F3 differential scanning calorimeter

1.2.2 试验方法

将试样剪碎,称取5~10 mg,放入40 μL铝坩埚中制成标准试验试样,随后将其置于DSC样品室.在氮气环境下,先以10 ℃/min的速率从室温降至-100 ℃,并保持该温度1 min,接着再以10 ℃/min的速率升温至25 ℃,测试得到DSC曲线.

1.3 等温结晶与熔融测试

天然硫化橡胶的结晶速率很慢,这使得结晶焓的测量变得困难,因此本文采用熔融焓来表示结晶度的大小.为了对比不同温度下橡胶材料的结晶度,对上述两种橡胶材料进行了等温结晶与熔融测试.

1.3.1 试验材料及仪器设备

试验用橡胶材料和玻璃化转变温度测试中所用橡胶材料来源相同.由于采用液氮降温的方式无法满足等温结晶试验长时间降温的需求,故本试验不再采用上述试验设备,而是利用瑞士梅特勒-托利多公司生产的DSC3型差示扫描量热分析仪,并配合Huber TC45型压缩机进行降温,该设备提供的温度范围为-35~700 ℃.试验所用仪器设备如图2所示.

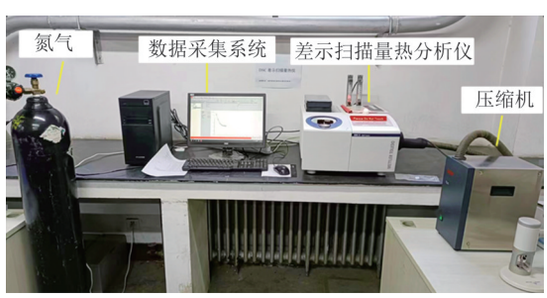


图2　DSC3型差示扫描量热分析仪

Fig.2　DSC3 differential scanning calorimeter

1.3.2 试验方法及工况设置

将试样剪碎,称取5~10 mg,放入40 μL铝坩埚中制成标准试验试样,并将试样置于DSC样品室.在氮气环境下,采用压缩机制冷,将消除热历史的试样,在设置温度下等温处理设定的时间,然后以10 ℃/min的速率从保温温度升至25 ℃,测试得到DSC曲线.在试验过程中,考虑到未硫化天然橡胶在-25 ℃下的结晶速度最快,因此,本试验首先开展了NR1在-25 ℃和-20 ℃下的等温结晶与熔融试验.试验发现,在等温8、10、12 h,甚至24 h后NR1在-20 ℃下基本不会出现结晶.由于橡胶材料的结晶度会随着时间的延长而不断增大,因此,基于-20 ℃下等温结晶24 h的试验结果,在0、-10和-15 ℃下,对NR1材料仅开展了等温结晶24 h的试验.具体试验工况如表1所示.

表 1 试验温度工况设定

Tab.1 Test conditions of temperature ℃

材料类别	等温时长/h			
	8	10	12	24
NR1	—	—	—	0
	—	—	—	−10
	—	—	—	−15
	−20	−20	−20	−20
	−25	−25	−25	−25
	−30	−30	−30	−30
	−35	−35	−35	−35
NR2	0	0	0	0
	−10	−10	−10	−10
	−15	−15	−15	−15
	−20	−20	−20	−20
	−25	−25	−25	−25
	−30	−30	−30	−30
	−35	−35	−35	−35

2 结果与讨论

2.1 玻璃化转变温度分析

图 3 为两种橡胶材料的 DSC 测试曲线. 聚合物在玻璃化转变温度 T_g 以下时,链段会被冻结,呈现出类似固体的玻璃态. 随着温度的升高,到达 T_g 时,链段开始解冻,相应地,在 DSC 升温曲线上就会出现一个台阶,由于玻璃化转变前后天然橡胶的比热容会发生突变,基线会向吸热方向偏移. 反向延长两基线,此时交点所对应的温度就是玻璃化转变温度 T_g[23]. 从图 3 可以看出,橡胶材料 NR1 的玻璃化转变温度是−63.6 ℃;NR2 的 DSC 曲线上有两个台阶,说明该材料有两个玻璃化转变温度,分别为−39.0 ℃和−60.4 ℃. 此温度是链段可以独立运动的温度,即为天然橡胶在低温下能够结晶的最低温度. 试验结果表明,在低于−60 ℃的环境下工作时,由这两种材料生产的橡胶隔震支座才会进入玻璃化状态,完全丧失弹性和工程实用价值. 在我国,出现−60 ℃这种极端气候环境的可能性很小,几乎为零. 因此,采用这两种材料生产的橡胶隔震支座可以满足生产实践的要求. 测试中,NR2 出现了两个玻璃化转变温度,这可能与橡胶材料中混有杂质有关. 众所周知,天然橡胶生胶的玻璃化转变温度约为−72 ℃,试验结果表明,硫化后橡胶材料的玻璃化转变温度会升高.

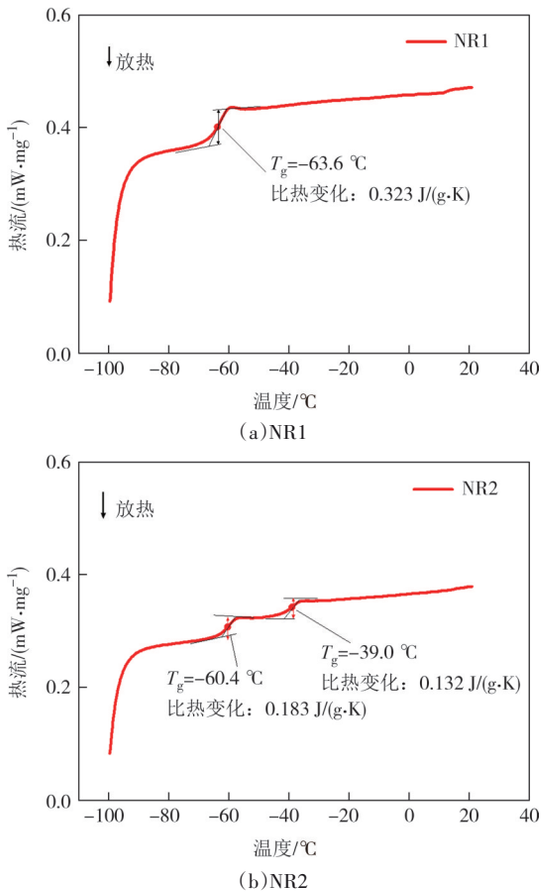


图 3 两种橡胶材料的玻璃化转变温度测试曲线

Fig.3 Test curves of the glass transition temperature of two types of rubber materials

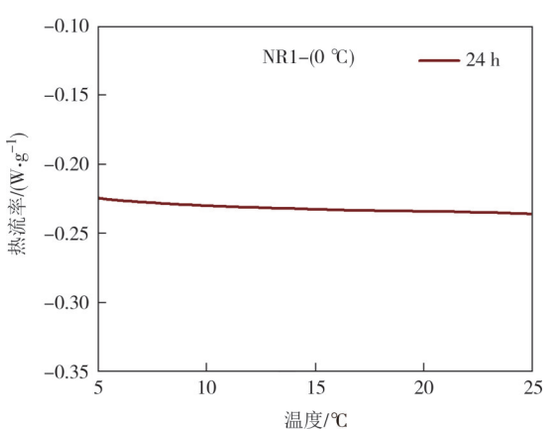
2.2 等温结晶后熔融分析

2.2.1 温度对天然橡胶结晶的影响

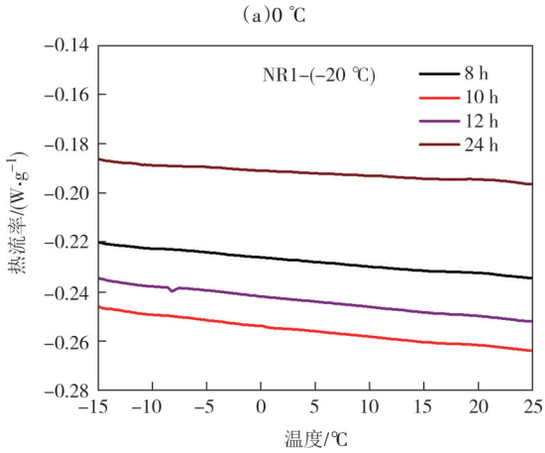
图 4 为 NR1 在 0 ℃下等温结晶 24 h 及在−20、−25、−30 和−35 ℃下分别结晶 8、10、12 和 24 h 的 DSC 升温熔融曲线. 由于在 0、−10、−15 ℃下等温结晶 24 h 后得到的升温熔融曲线规律一致,基本都是一条平坦的直线,因此,本文仅给出了 NR1 在 0 ℃下等温结晶 24 h 的试验结果. 从图 4 可以看出,NR1 在−20 ℃下等温结晶不同时长时,所得到的 DSC 曲线基本都是平坦的直线,说明天然硫化橡胶 NR1 在低温−20 ℃下恒温 8、10、12 h,甚至 24 h 都未出现明显的结晶. 在−25 ℃下保持 8 h 时,DSC 曲线在−17.5~−10 ℃范围内会出现一个微弱的熔融峰,表明 NR1 在−25 ℃下保持 8 h 会出现低温诱导结晶,但其结晶非常微量. 当恒温时间延长至 10、12 和 24 h 时,在同一温度范围内也都出现了熔融峰,其结晶程度依然很低. 在−30℃下保持 8 h 时,DSC 曲线在−20~−10 ℃

范围内出现了一个微弱的熔融峰,表明此时NR1发生了微量结晶;并且可以看到在等温结晶10、12以及24 h时,DSC曲线在同一温度区段也出现了熔融峰,在此温度下产生的结晶依然非常微量.在-35 ℃下保持8 h和10 h时,DSC曲线在-25~-11 ℃温度范围内均出现了一个微弱的熔融峰,表明此时NR1发生了少量的结晶,当结晶时间延长至12 h和24 h时,该曲线上又在1.5~5 ℃范围内出现了另外一个熔融峰.这意味着,在-35 ℃下,随着结晶时间的延长,NR1的分子链段发生了重排,出现了两个熔融峰,表明此时橡胶出现了两种不同类型的晶体,分别对应于稳定性较低的α晶型和稳定性较高的β晶型[23].对比不同温度下的晶体熔融范围可以发现,在不同温度下产生的晶体,均在高于结晶温度约10 ℃时开始熔融.

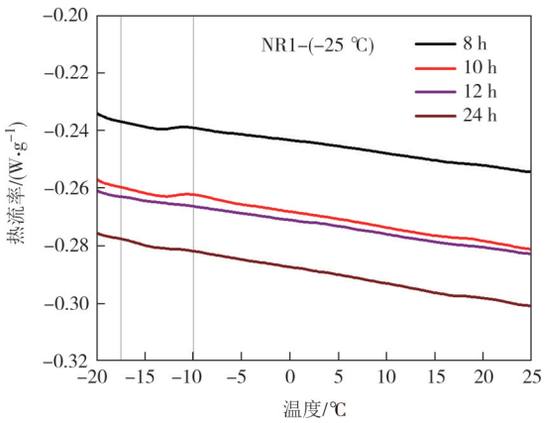
通过以上分析可以发现,在不发生应变的条件下,短时间的降温(24 h内)不会使采用天然硫化橡胶NR1生产的隔震支座产生大量结晶,因此在24 h内由低温诱导产生的结晶不会导致其力学性能发生明显改变.



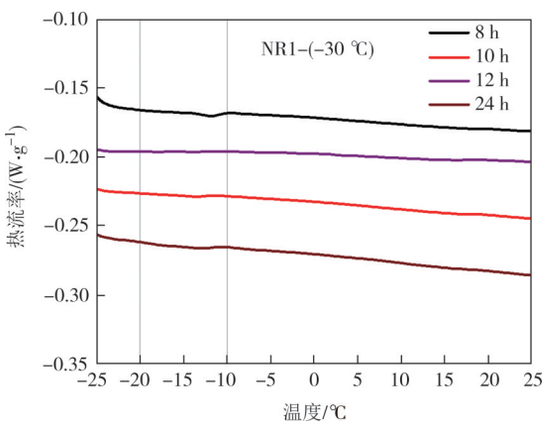
(a)0 ℃



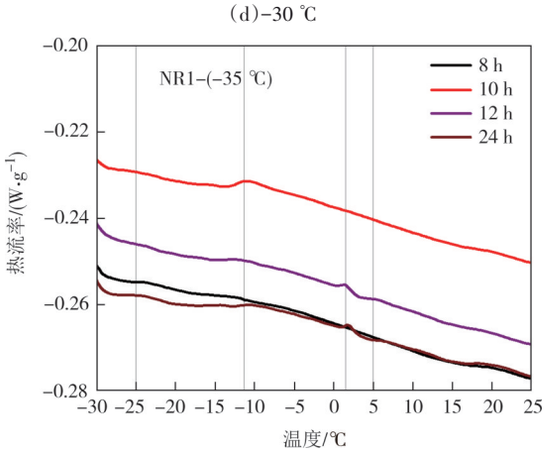
(b)-20 ℃



(c)-25 ℃



(d)-30 ℃



(e)-35 ℃

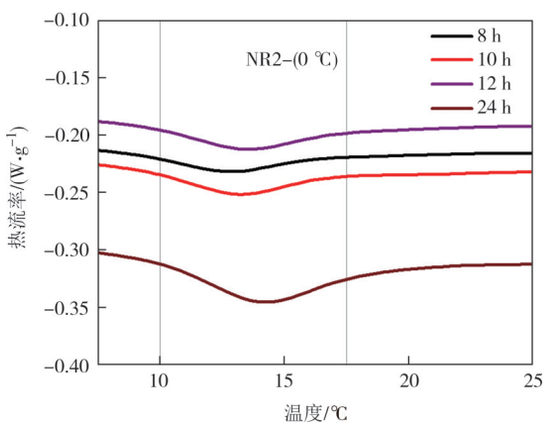
图4　不同温度下NR1的等温结晶熔融曲线

Fig.4　Isothermal crystallization and melting curves of NR1 at carious temperatures

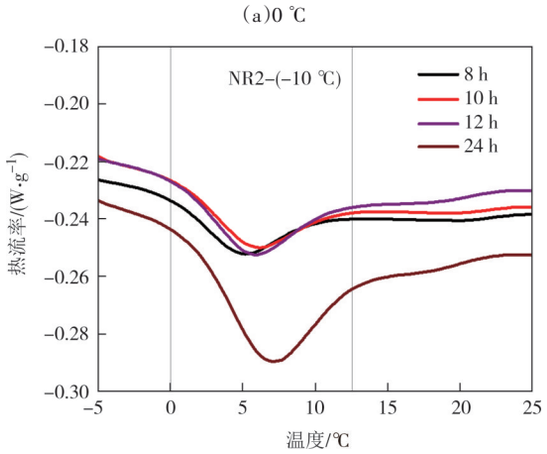
图5是NR2在0、-10、-15、-20、-25、-30和-35 ℃下恒温不同时长,再以10 ℃/min的速率升温得到的熔融曲线.对图5进行分析可以发现,天然硫化橡胶NR2在0 ℃下等温结晶8、10、12和24 h时,在10~17.5 ℃范围内都出现了一个明显的熔融峰;当在-10 ℃下等温结晶不同时长时,该橡胶材料在0~12.5 ℃范围内出现了明显的熔融峰;当在-15 ℃下等

温结晶不同时长时,该橡胶材料在-5~10 ℃范围内出现了明显的熔融峰;当在-20 ℃下等温结晶不同时长时,该橡胶材料在-10~5 ℃范围内出现了明显的熔融峰;当在-25 ℃下等温结晶不同时长时,该橡胶材料在-12.5~2.5 ℃范围内出现了明显的熔融峰.从以上各低温条件下晶体熔融的温度范围可以看出,在不同温度下产生的晶体,均在高于该结晶温度约10 ℃时开始熔融,并且温度越低,熔融的温度范围越广.

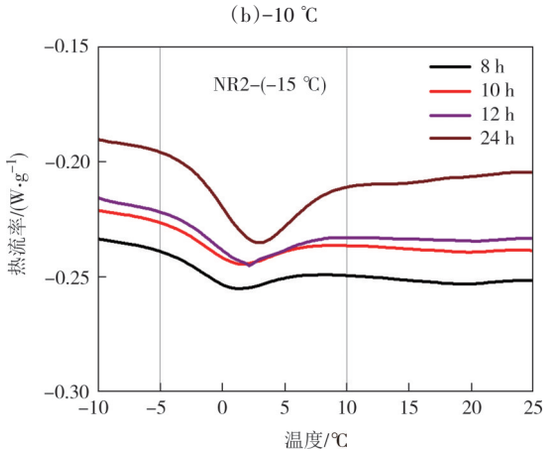
在-30 ℃下等温结晶8、10和12 h时,NR2的DSC曲线上没有明显的熔融峰.当等温结晶时间延



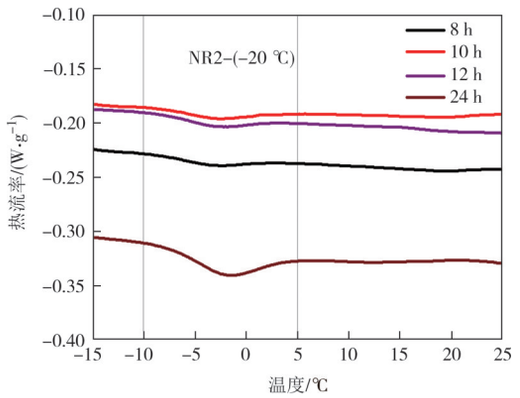
(a)0 ℃



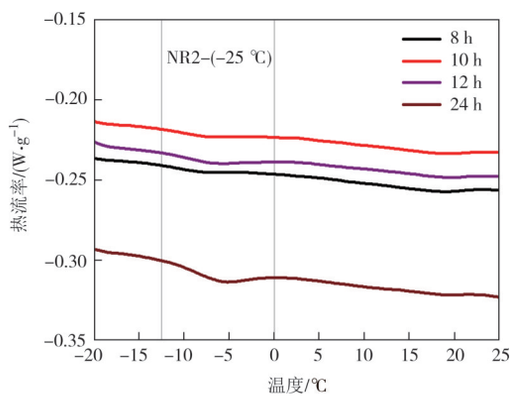
(b)-10 ℃



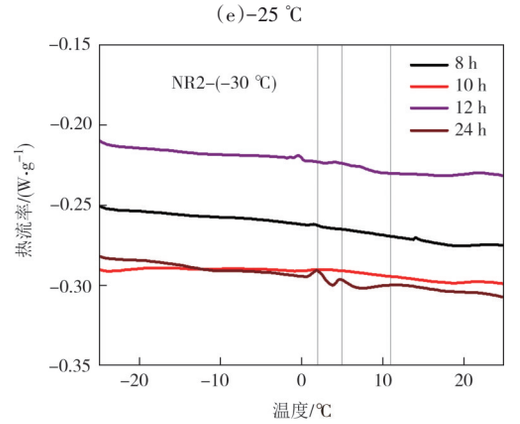
(c)-15 ℃



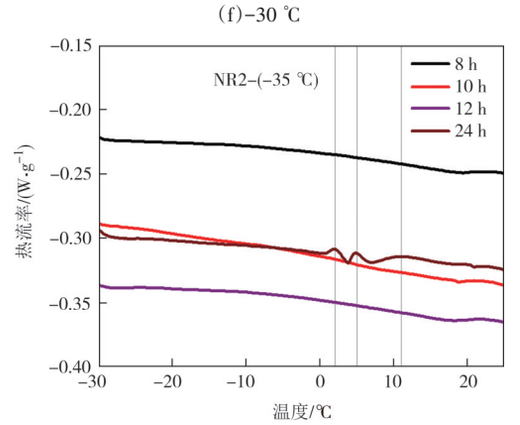
(d)-20 ℃



(e)-25 ℃



(f)-30 ℃



(g)-35 ℃

图5 不同温度下NR2的等温结晶熔融曲线

Fig.5 Isothermal crystallization and melting curves of NR2 at carious temperatures

长至 24 h 时,DSC 曲线上分别在 2~5 ℃和 5~11 ℃范围内各出现一个熔融峰,表明此时由于结晶,橡胶材料 NR2 的分子链段发生了重排,出现了两种不同类型的晶体,即稳定性较低的α晶型和稳定性较高的β晶型.

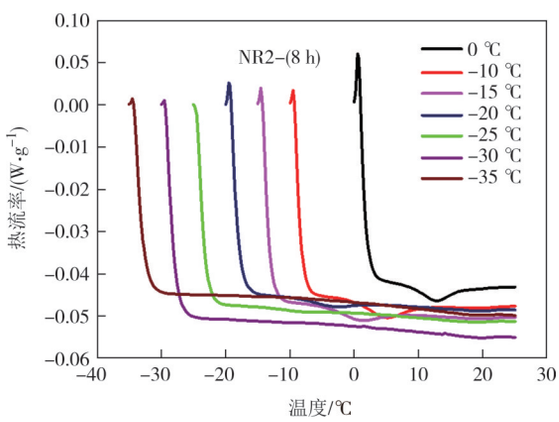
在−35 ℃下等温结晶 8、10 和 12 h 时,NR2 的升温熔融曲线比较平坦,没有明显的熔融峰. 但当结晶时间延长至 24 h 时,类似于−30 ℃的情形,NR2 的 DSC 曲线在 2~5 ℃和 5~11 ℃之间分别出现一个熔融峰. 比较−30 ℃和−35 ℃下的晶体熔融温度和−25~0 ℃下的晶体熔融温度可以发现,在−30 ℃和−35 ℃下生成的晶体比在−25~0 ℃下生成的晶体稳定性好. −25~0 ℃下生成的晶体,在高于结晶温度 10 ℃时就会开始熔融;而在−30 ℃和−35 ℃下生成的晶体,均在 2~5 ℃和 5~11 ℃下才会熔融. 这意味着,在实际服役过程中,当环境温度降低到−30 ℃以下且持续时间较长时,橡胶隔震支座就会由于低温诱导结晶而出现力学性能劣化,且直到温度升高至 2 ℃以上时,随着晶体的熔融,其力学性能才能逐渐恢复正常. 同理,当低温环境在−25~0 ℃之间变化时,只要气温升高 10 ℃,橡胶隔震支座的力学性能就会随着晶体的熔融而逐渐恢复正常.

对不同温度下的升温熔融曲线进行比较可以发现,当温度从 0 ℃降低到−35 ℃的过程中,橡胶的熔融曲线从明显的单峰逐渐变得平坦,之后又出现了明显的双峰. 说明不同温度下,橡胶材料 NR2 的结晶性能不同. 在低温结晶的过程中,随着温度的变化,橡胶材料的内部分子链段发生了明显的变化. 这表明,对于用 NR2 这种天然硫化橡胶生产的隔震支座而言,在不受外力作用的情况下,不同低温下橡胶材料的结晶性能不同,在不同低温下保持 24 h 时橡胶隔震支座的力学性能会发生很大的变化.

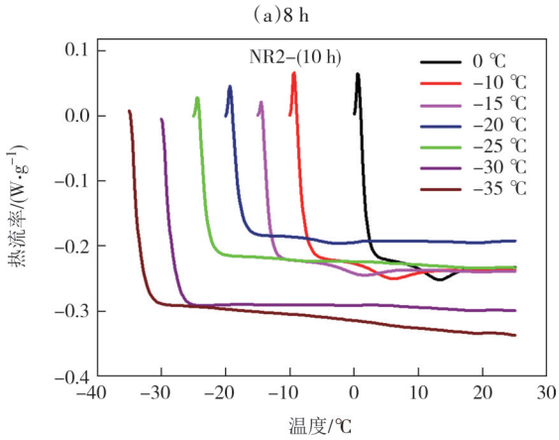
2.2.2　时间对天然橡胶结晶的影响

通过前面的分析可知,橡胶材料 NR1 在不同低温环境下等温结晶后的升温熔融曲线比较平坦,即使恒温 24 h,也只能发生非常微量的结晶. 说明该材料在低温下要发生大量的结晶还需要更长的时间. 因此,以下仅对橡胶材料 NR2 在不同温度下等温结晶相同时长的升温熔融曲线进行对比分析.

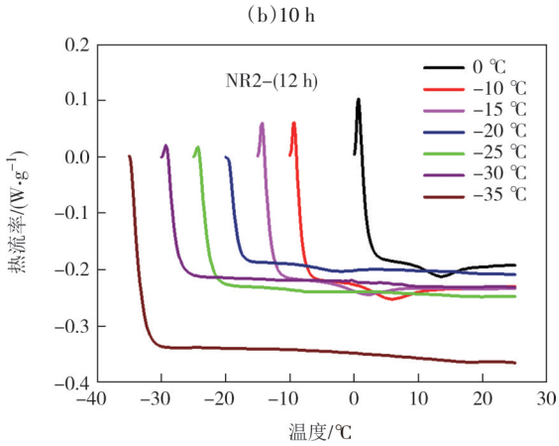
图 6 是 NR2 在不同温度下分别等温结晶 8、10、12 和 24 h 的升温熔融曲线,从图中可以发现,NR2 比较容易发生结晶,在 0 ℃下等温结晶 8 h 就可以观察到明显的熔融峰,并且随着温度的降低,熔融峰的位置会往低温区偏移. 当温度从−20 ℃降低到−25 ℃的过程中,NR2 的熔融曲线逐渐变得平坦;当温度进一步下降时,其熔融曲线会由平坦逐渐出现微弱的单峰. 比较同一温度下等温结晶不同时长时的熔融峰,可以发现,随着等温结晶时间的延长,相同温度下的熔融峰面积在增大. 在−30 ℃和−35 ℃下,在结晶时间由 8 h 延长至 10、12 和 24 h 的过程中,NR2 的熔融曲线会由平滑变成逐渐出现微弱的单峰,然后出现较明显的双峰. 说明在温度降低过程中,随着等温结晶时间的延长,NR2 的微观结构发生了明显的变化.



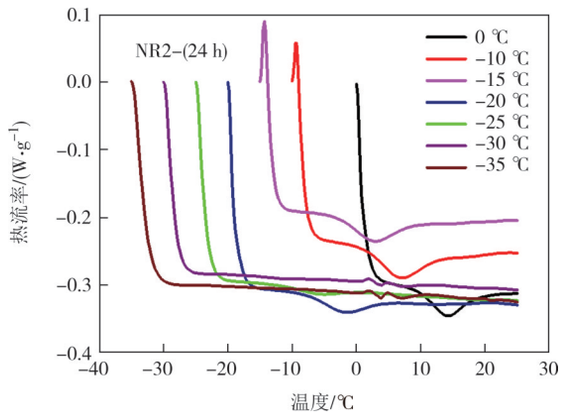
(a)8 h



(b)10 h



(c)12 h



(d)24 h

图6 不同温度下NR2等温结晶相同时长的熔融曲线

Fig.6 Melting curves of NR2 isothermal crystallization of the same duration at different temperatures

对等温结晶8、10、12和24 h的升温曲线进行对比之后可以发现,当温度从0 ℃降低到-15 ℃的过程中,NR2的熔融峰非常明显;但当温度进一步下降到-20 ℃和-25 ℃时,其熔融曲线逐渐平坦;当温度进一步降低到-30 ℃和-35 ℃时,随着在低温下保持时长的增加,NR2中出现了两种类型的晶体.在这两种温度条件下,保持温度为8、10和12 h时,并没有观察到明显的熔融峰,但当恒温时间达到24 h时,出现了两种不同类型的晶体.说明不同温度下,NR2具有不同的结晶速率.

2.2.3 不同橡胶试验结果差异分析

从NR1和NR2等温结晶后的熔融曲线可以看出,虽然两种橡胶材料都是以天然橡胶作为基料硫化而成的,但两者的结晶性能差别较大.在不同温度下恒温处理24 h时,NR1基本不会出现结晶或者只出现微量的结晶;但在0 ℃下恒温处理8 h时,NR2就会出现明显的结晶现象.分析出现这种现象的原因可能是:①两种橡胶材料的分子量不同;②两种橡胶材料的配方中含有的杂质不同[24-25].一般认为,在相同结晶条件下,分子量低时,结晶速度大;分子量高时,结晶速度小.因此,为了得到同样的结晶度,分子量高的比分子量低的聚合物需要更长的热处理时间[26].此外,杂质的存在对聚合物的结晶过程有很大的影响.有些杂质能阻碍结晶的进行,有些杂质则能促进结晶[25-26].本文使用的两种硫化天然橡胶来源于不同生产厂家,其配方和组分不同,这是导致其结晶性能不同的重要原因.

3 结晶动力学分析

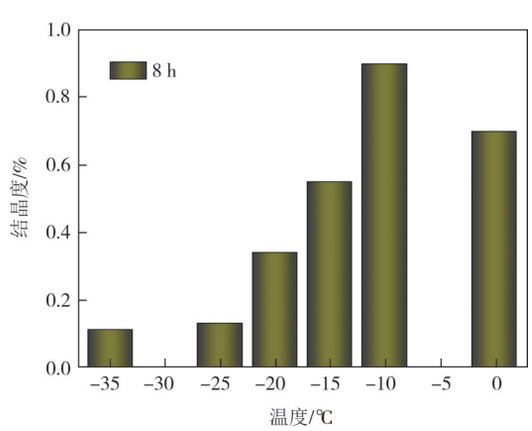
通过测量在不同温度下等温结晶后的DSC温度曲线,对样品热流和时间曲线上的吸热峰进行积分,可获得天然硫化橡胶的熔融焓.可由式(1)进行结晶度的计算.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \tag{1}$$

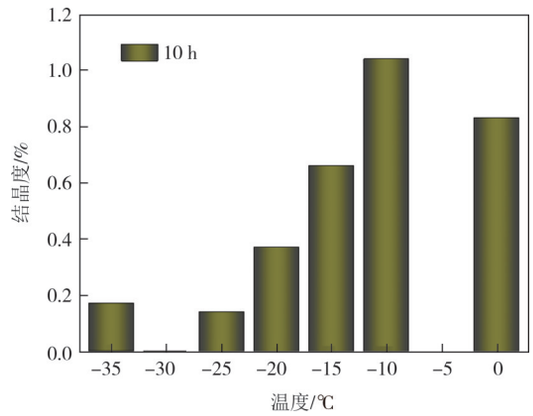
式中:ΔH_f为样品的熔融热焓,ΔH_f^*为样品100%结晶时的熔融热焓.天然橡胶的ΔH_f^*为67.35 J/g[23].

由于NR1在不同温度下仅出现了非常微量的结晶,不便于积分计算,因此,本文只计算了NR2的结晶度,NR2结晶度的变化趋势如图7所示.

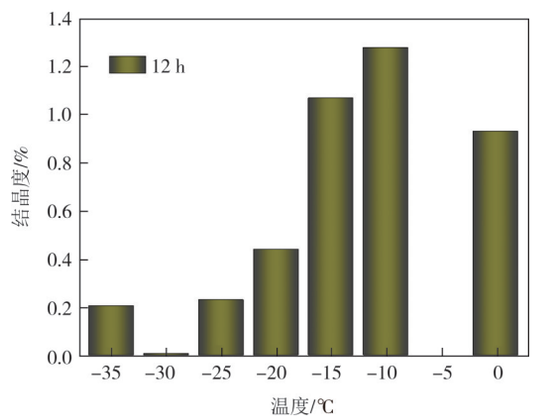
从图7可以发现,在-35~0 ℃的温度范围内,NR2的结晶度随着在低温下保持时长的增加而逐渐增大.对比不同温度下恒温相同时间的结晶度可以发现,从0 ℃降低到-25 ℃的过程中,NR2的结晶度先增大后减小,在-10 ℃时结晶最快,之后结晶速度逐渐降低.等温结晶24 h时,-30 ℃下结晶度最低.等温相同时长时,-35 ℃下橡胶的结晶度高于-30 ℃的结晶度.结合前文中熔融峰的形状,可以得出结论:当温度降低到-30 ℃时,NR2的内部分子结构开始发生重排,材料内部开始生成两种不同类型的晶体,由于分子链段的重排需要一定的时间才能逐渐趋于完善,因此在等温结晶相同时长时,橡胶的结晶性能降低.这一结果表明,对于由NR2这种材料生产的橡胶隔震支座而言,在无应变状态下,当隔震支座在低温下保持相同时长时,其在-30 ℃下的力学性能劣化程度会低于-25 ℃和-35 ℃.



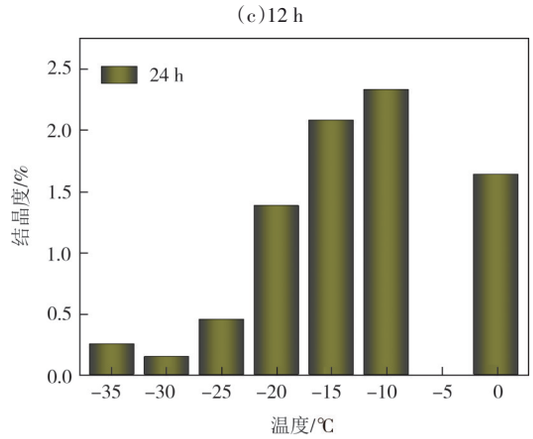
(a)8 h



(b)10 h



(c)12 h



(d)24 h

图7　NR2在不同温度下等温结晶不同时长的结晶度

Fig 7　Crystallinity of NR2 at different temperatures for different isothermal crystallization times

4　结 论

在实际服役过程中，橡胶隔震支座会受到低温和应变的共同作用而出现性能劣化．通过本文开展的玻璃化转变温度测试和等温结晶熔融试验结果，针对仅受低温影响时橡胶隔震支座的结晶性能，可以得出以下结论：

1）我国用于生产橡胶隔震支座的天然硫化橡胶，即使材料的玻璃化转变温度相近，但由于产地、生长环境和硫化工艺等因素的不同，其在低温下的结晶性能差别很大．

2）基于本文试验结果可知，采用天然橡胶材料作为基料生产的隔震支座，在低于−60 ℃的环境下服役时会由于材料发生玻璃化转变而丧失弹性和工程实用价值．但由于本研究仅对两种橡胶材料开展了研究工作，本结论未必适用于所有厂家生产的隔震支座．

3）无应变状态下，随着在低温下保持时间的延长，隔震支座的结晶度会逐渐增大；在−25~0 ℃下由低温诱导产生的结晶，会在温度升高10 ℃时开始熔融，且结晶温度越低，晶体熔融范围越广；在−30 ℃和−35 ℃下，随着结晶时长的增加，材料内部会生成两种不同类型的晶体，且在该温度下生成的晶体，其稳定性高于在−25~0 ℃下生成的晶体．保持相同时长时，材料的结晶度低于−25 ℃下的结晶度．在实际服役过程中，隔震支座可能会受到低温和应变的共同作用，其结晶性能可能与仅受低温影响时有所不同．

4）在低温下服役时，当环境温度降低到0 ℃以下且持续时间较长时，橡胶隔震支座就会由于低温诱导结晶而出现力学性能劣化，直到温度升高至晶体的最低熔融温度时，晶体才会开始熔融．且随着晶体熔融量的增加，其力学性能会逐渐恢复正常．在−25~0 ℃下服役时，只要气温升高10 ℃，橡胶隔震支座的力学性能就会随着晶体的熔融而逐渐恢复正常．而在−30 ℃和−35 ℃下服役时，根据橡胶材料的不同，一般需要环境温度升高到2 ℃以上，隔震支座的力学性能才会逐渐恢复正常．

参考文献

[1]　李爱群，张瑞君，徐刚．橡胶隔震支座温度相关性的研究进展[J]．建筑结构学报，2021，42(7)：1-11．
LI A Q，ZHANG R J，XU G．Research progress on temperature dependence of rubber isolation bearings[J]．Journal of Building Structures，2021，42(7)：1-11．(in Chinese)

[2]　MURRAY R M，DETENBER J D．First and second order transitions in neoprene[J]．Rubber Chemistry and Technology，1961，34(2)：668-685．

[3]　FULLER K N G，GOUGH J，THOMAS A G．The effect of low-temperature crystallization on the mechanical behavior of rubber[J]．Journal of Polymer Science Part B：Polymer Physics，2004，42(11)：2181-2190．

[4]　YAKUT A，YURA J A．Parameters influencing performance of

elastomeric bearings at low temperatures [J]. Journal of Structural Engineering, 2002, 128(8): 986-994.

[5] CARDONE D, GESUALDI G, NIGRO D. Effects of air temperature on the cyclic behavior of elastomeric seismic isolators [J]. Bulletin of Earthquake Engineering, 2011, 9(4): 1227-1255.

[6] 由世岐, 刘斌, 楼永林. 低温环境对叠层橡胶支座变形特性影响的试验研究[J]. 东北大学学报, 2005, 26(3): 297-299.
YOU S Q, LIU B, LOU Y L. Low-temperature effect on deformation behavior of laminated rubber isolators [J]. Journal of Northeastern University, 2005, 26(3): 297-299. (in Chinese)

[7] 庄学真, 周福霖, 徐丽, 等. 大直径建筑叠层橡胶隔震装置温度相关性及老化性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2009, 41(6): 791-798.
ZHUANG X Z, ZHOU F L, XU L, et al. Research on temperature dependence and aging rigidity of lead steel-plate-laminated-rubber-bearing isolation bearings for building [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2009, 41(6): 791-798. (in Chinese)

[8] 李黎,叶昆,江宜城. 橡胶铅芯隔震支座力学性能的温度效应研究[J]. 华中科技大学学报(城市科学版),2009,26(3):1-3.
LI L, YE K, JIANG Y C. Thermal effect on the mechanical behavior of lead-rubber bearing [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Urban Science Edition), 2009, 26(3): 1-3. (in Chinese)

[9] 刘文光, 秦皇婷, 何文福, 等. 极低温度下LRB力学性能及对高层结构地震响应的影响[J]. 振动与冲击,2012,31(13): 85-90.
LIU W G, QIN H T, HE W F, et al. Mechanical properties of LRB in low temperature state and its influence on earthquake response of high buildings [J]. Journal of Vibration and Shock, 2012, 31(13):85-90. (in Chinese)

[10] 沈朝勇, 周福霖, 崔杰, 等. 高阻尼隔震橡胶支座的相关性试验研究及其参数取值分析[J]. 地震工程与工程振动, 2012, 32(6): 95-103.
SHEN C Y, ZHOU F L, CUI J, et al. Dependency test research of mechanical performance of HDR and its parametric value analysis [J]. Journal of Earthquake Engineering and Engineering Vibration, 2012, 32(6): 95-103. (in Chinese)

[11] 李慧,邓学晶,杜永峰,等. 寒区叠层橡胶隔震支座拟静力试验研究[J]. 低温建筑技术,2003,25(4): 33-35.
LI H, DENG X J, DU Y F, et al. Pseudo-static experimental study of rubber isolator under low temperature [J]. Low Temperature Architecture Technology, 2003, 25(4): 33-35. (in Chinese)

[12] 杨加瑜, 潘文, 李志祥. 铅芯橡胶支座在极低温度下的力学性能研究[J]. 四川建筑科学研究, 2021, 47(1): 46-52.
YANG J Y, PAN W, LI Z X. Research on mechanical properties of lead rubber bearing at extremely low temperature [J]. Sichuan Building Science, 2021, 47(1): 46-52. (in Chinese)

[13] 袁谱, 谭平. 冻融条件下GFRP隔震支座力学性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2021, 42(9):198-204.
YUAN P, TAN P. Experimental study on mechanical properties of GFRP isolation bearing under freeze-thaw condition [J]. Journal of Building Structures, 2021, 42(9):198-204. (in Chinese)

[14] 杨然, 张文芳. 隔震橡胶支座刚度退化及其对地震响应的影响[J]. 结构工程师, 2018, 34(6): 45-50.
YANG R, ZHANG W F. Stiffness degradation of seismic isolation bearings and its effects on seismic response [J]. Structural Engineers, 2018, 34(6): 45-50. (in Chinese)

[15] ZHANG R J, LI A Q. Experimental study on temperature dependence of mechanical properties of scaled high-performance rubber bearings [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 190: 107932.

[16] ZHANG R J, LI A Q. Experimental study on loading-rate dependent behavior of scaled high performance rubber bearings [J]. Construction and Building Materials, 2021, 279: 122507.

[17] 庞辉, 姜涛, 戴君武, 等. 考虑环境温度效应的隔震橡胶支座力学性能试验[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2024, 56(6): 91-103.
PANG H, JIANG T, DAI J W, et al. Experimental study on mechanical properties of rubber bearings considering the effects of ambient temperature [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2024, 56(6): 91-103. (in Chinese)

[18] XU G, GUO T, LI A Q, et al. Influence of ambient temperature on seismic performance of elastomeric isolation structural system [J]. Structures, 2023, 55: 1763-1773.

[19] YASAR C, KARUK V, KAPLAN O, et al. Amplification in mechanical properties of a lead rubber bearing for various exposure times to low temperature [J]. Buildings, 2023, 13(2): 478.

[20] ZHU L H, MENG L F, DONG Y R, et al. Study on the performance degradation of LRB under the combination of low temperature cycles and superstructure weight [J]. Journal of Earthquake Engineering, 2024, 28(10): 2763-2780.

[21] PANG H, JIANG T, DAI J W, et al. Experimental study of the mechanical properties of full-scale rubber bearings at 23 ℃, 0 ℃, and -20 ℃ [J]. Polymers, 2024, 16(7): 903.

[22] 邓思娟, 周衡刚. 差示扫描量热法在橡胶材料分析中的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(3): 120-123.
DENG S J, ZHOU H G. Application of differential scanning calorimetry method in analysis of rubber materials [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(3): 120-123. (in Chinese)

[23] 郑兴邦, 韦燕婵, 罗明超, 等. 天然橡胶低温结晶性能分析[J]. 高分子通报, 2019(4): 65-72.
ZHENG X B, WEI Y C, LUO M C, et al. Analysis of low temperature crystallization properties of natural rubber [J]. Polymer Bulletin, 2019(4): 65-72. (in Chinese)

[24] 高扬建树, 汪志芬, 李思东, 等. 差示扫描量热法研究天然橡胶的低温结晶与熔融行为[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(1): 101-104.
GAO Y J S, WANG Z F, LI S D, et al. Low temperature crystallization and melting behavior of natural rubber as studied by differential scanning calorimetry [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(1): 101-104. (in Chinese)

[25] 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.
HE M J, ZHANG H D, CHEN W X, et al. Polymer physics [M]. 3rd ed. Shanghai: Fudan University Press, 2007. (in Chinese)

[26] 高扬建树. 分子量和硫化体系与天然橡胶结晶行为的关系研究[D]. 海口: 海南大学, 2015.
GAO Y J S. Study on the relationship between molecular weight, curing system and crystallization behavior of natural rubber [D]. Haikou: Hainan University, 2015. (in Chinese)