

聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响

王梦蛟

(Cabot Corporation, Billerica Technical Center)

中图分类号:TQ330.38

文献标识码:A

文章编号:1006-8171(2000)10-0601-05

众所周知, 填料加入聚合物体系后会导致聚合物动态性能发生相当大的变化, 不仅涉及动态模量, 包括粘性模量和弹性模量, 而且涉及其比值, 即与动态形变过程中能量损耗有关的损耗因子。实际上, 橡胶产品在动态应变中的能量损耗是很重要的, 例如防振垫和汽车轮胎, 前者受其影响的是与生热和疲劳寿命有关的使用性能, 后者则是滚动阻力、牵引性能和抗滑性能。事实上, 就轮胎应用而言, 已确认由于旋转和制动而使胶料产生的反复应变可近似为一个涉及不同温度和频率的恒定的能量输入过程。例如, 滚动阻力与相当于在 10~100 Hz 和 50~80 °C 条件下变形的整个轮胎的运动有关。在滑或湿滑情况下, 应力由路面阻力和胎面表面或接近表面的橡胶的运动阻力产生。这种运动的频率与路面的粗糙度有关, 但是应该很高, 在室温下大约为 $10^4 \sim 10^7$ Hz。因此很明显, 胶料在不同频率和温度下动态滞后的任何变化都会改变轮胎的使用性能。由于某些轮胎性能涉及的频率太高而无法测量, 故可应用时间-温度等效定律(即 WLF 温度-频率转换定律)将这些频率降低至较低温度下可测量的水平(如 1 Hz), 尽管建立填充硫化胶弹性模量叠合曲线的转换因子, 与建立粘性模量进而是 $\tan\delta$ 叠合曲线的转换因子不完全相同, 但是每个性能的叠合曲线都可根据 WLF 温度-频率定律通过实验建立。对于轮胎各种性能, 在 1 Hz 下的折算温度已作为轮胎胶料中聚合物和填料开发的判据(见图 1)。从粘弹性看, 能满足高性能轮胎要求的理想材料在 50~80 °C 下应具有低 $\tan\delta$

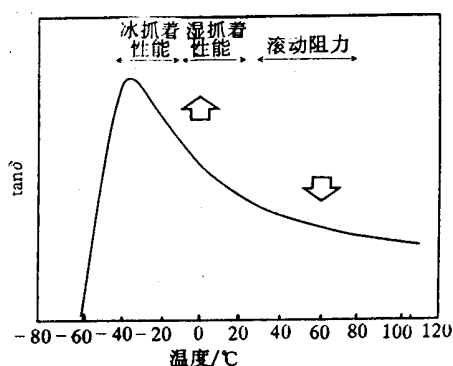


图1 不同轮胎性能在 1 Hz 下的折算温度

值, 以便能降低滚动阻力和节能。这种理想的材料为了获得高抗滑和湿抓着性能, 还应在如 -20~0 °C 较低温度下具有高滞后特性。然而, 已了解到涉及抗滑性能的因素要比单一胶料性能复杂。

另外人们还了解到, 胶料的动态性能, 尤其是动态滞后及其与温度的依赖关系在很大程度上会受到填料参数的影响。对填料形态即与表面积和/或粒径和分布有关的细度和与粒子聚集形状不规则性及其分布有关的结构的影响已进行过研究和评价。然而, 这种表面特性对填充硫化胶动态性能的重要性并没有受到应有的重视, 尽管在文献中已提供了大量数据。例如炭黑的石墨化, 会剧烈改变其表面物理化学性质, 并在一定程度上减小表面积, 然而其结构却可保持基本不变, 最终会导致滞后升高。通过填料表面的化学改性也可大大改变包括模量和损耗因子的动态性能, 而化学改性却不可能改变填料的表面形态。

由于填料对填充橡胶动态性能的影响的讨论是基于聚合物的粘弹性能,故简要评价有关轮胎应用聚合物材料的某些基本滞后机理可能是有益的。

1 表征动态性能的参数

在频率 ω 下,对具有粘弹特性的弹性体施加一正弦周期性变化的剪切应力时,应变也呈正弦变化,但不同相,应变滞后于应力(见图2)。因此,应变 γ 和应力 σ 可表示为:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

式中 t ——时间;

δ ——应力与应变的相位差;

γ_0 ——应变的最大振幅;

σ_0 ——应力的最大振幅。

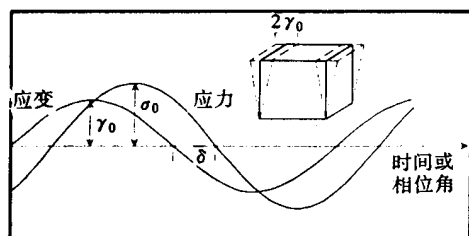


图2 正弦应力和应变对应关系

换一种方式,应力还可进一步划分为2个分量,即与应变同相和不同相的2个分量,表示为

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (3)$$

相应地,弹性体材料的动态应力-应变特性可由与应变同相的模量 G' (弹性模量或储存模量)和相位角相差 90° 的损耗模量 G'' (粘性模量或损耗模量)来表征:

$$\sigma = \gamma_0 G' \sin \omega t + \gamma_0 G'' \cos \omega t \quad (4)$$

$$\text{式中 } G' = (\sigma_0 / \gamma_0) \cos \delta \quad (5)$$

$$G'' = (\sigma_0 / \gamma_0) \sin \delta \quad (6)$$

$$\text{因此 } \tan \delta = G'' / G' \quad (7)$$

换言之,模量可以由复数模量 G^* 来表示:

$$G^* = (\sigma_0 / \gamma_0) = G' + iG'' \quad (8)$$

在一个应变周期内的能量损耗 ΔE 由下式

表示:

$$\Delta E = \int \sigma d\gamma = \int_0^{2\pi\omega} \frac{\sigma d\gamma}{dt} dt \quad (9)$$

根据公式(1)和(4)可以得到

$$\Delta E = \omega \gamma_0^2 \int_0^{2\pi\omega} (G' \sin \omega t \cos \omega t + G'' \cos^2 \omega t) dt = \pi \gamma_0^2 G'' \quad (10)$$

根据 G'' 和 G^* 的定义, ΔE 还可以表示为:

$$\Delta E = \pi \sigma_0 \gamma_0 \sin \delta \approx \pi \sigma_0 \gamma_0 \tan \delta \quad (11)$$

$$\Delta E = \omega \sigma_0^2 G'' / G^{*2} = \omega \sigma_0^2 J'' \quad (12)$$

式中, J'' 是定义为 G'' / G^{*2} 或 $G'' / (G'^2 + G''^2)$ 的损耗柔量。

因此,根据 γ_0 , σ_0 或 $\gamma_0 \sigma_0$ 在动态形变过程中是否保持恒定(与恒定的应变、应力或恒定的能量输入相应),能量损耗或动态滞后分别与 G'' , J'' 或 $\tan \delta$ 成正比。

关于轮胎胎面,其变形可援引 Medalia 的论述“近似为恒定应变(弯曲)和恒定应力(压缩)条件;既然在这两个条件下滞后的几何平均值与 $\tan \delta$ 近似成正比,那么轮胎胎面的滞后也大体上与 $\tan \delta$ 成正比。”因此在本文中,动态滞后将主要使用 $\tan \delta$ 来讨论,它是一个也可衡量在周期形变过程中损耗能量与储存能量比例[公式(7)]的无量纲参数。

2 未填充硫化胶动态滞后与温度的关系

众所周知,依靠弹性体的分子运动,未填充橡胶的动态滞后性能显示出很强的温度-时间(频率)依赖关系。在给定的动态应变频率下,由 G' , G'' , $\tan \delta$ 和 J'' 表征的模量和动态滞后与温度的典型关系曲线及分子运动能力 Ψ_T 与温度的关系曲线示于图3。

在温度足够低的情况下, $\tan \delta$ 值很低,这是因为橡胶的粘性太高及聚合物内的自由空间太小,以至于在正常动态试验的时间范围(频率)内几乎不可能发生聚合物分子链段的运动及其相对位置的调整。这可降低能量损耗,进而降低滞后。在这种条件下,聚合物进入仍具有很高弹性模量的玻璃态。

随着温度提高,聚合物分子链段的运动加强。当温度达到一定水平,聚合物内的自由空

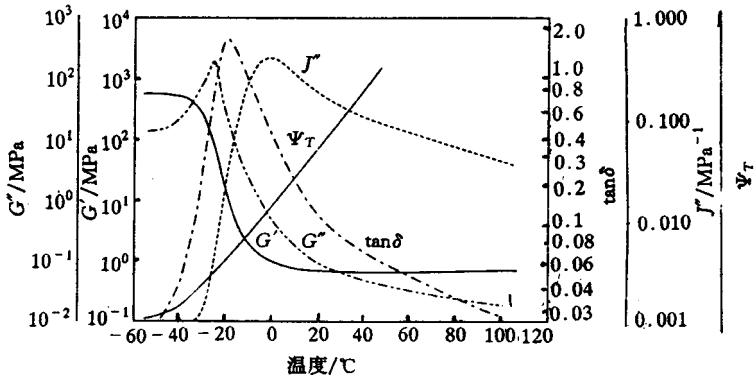


图 3 S-SBR Duradene 715 未填充胶料弹性体分子运动能力 Ψ_T 和动态参数与温度的关系(5% DSA, 10 Hz)

间增大比分子体积膨胀快,这有利于分子链段运动。从该点即玻璃化温度开始,聚合物的粘性急剧下降,分子相对位置的调整也比较容易,结果使弹性模量下降,聚合物分子间的能量损耗也将随温度提高而增大,进而提高滞后。

然而,在温度足够高,可使布朗运动很快,聚合物固体粘性很低,以至于热能与分子链段旋转势垒相当时,分子相对位置调整速度快得足以跟上动态应变。在这种情况下,聚合物分子链可能会发生大范围外形变化,在此过程中,熵弹性高、应变阻力低。聚合物材料进入具有低模量,在动态形变过程中能量损耗也很低的所谓橡胶态。

在玻璃态和橡胶态之间的区域是转变区。在此区域,弹性模量按照若干数量级单调下降, G' 和 $\tan\delta$ 经历已公布的最大值。对大多数弹性体而言,当温度接近 $\tan\delta$ -温度曲线上的最大值时,在动态应变过程中输入能量的一半以上会转化为热,因为 $\tan\delta$ 通常大于 1。

对于给定的聚合物,上述讨论中动态性能与温度的函数关系必须依赖试验的时间长短是固有特性。事实上,根据 WLF 公式所表征的温度-时间等效定律,不同温度下的动态模量和滞后与不同频率下的值互相关联。

3 填料用量对动态性能与温度关系的影响

人们普遍观察到,聚合物中填料用量会影响填充橡胶性能与温度的关系。图 4~6 示出填充 0~70 份炭黑 N234 的 S-SBR(Duradene

715,质量分数为 0.235 的结合苯乙烯和 0.46 的乙烯基丁二烯)的 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线。动态性能采用 II 型流变动态光谱仪(NJ Rheometrics 公司产品)以扭转方式(剪切)在 10 Hz, 5% $\pm 0.1\%$ 的双倍应变振幅(DSA)下进行测量。应变振幅保持不变,直到温度降低到 $\tan\delta$ 曲线峰值温度以下。再进一步降低温度(这种特定聚合物在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下),应变振幅随温度降低,材料变得很硬。可以看到,弹性和粘性模量在所研究的温度范围内随填料用量增大而增大,而填料用量对 $\tan\delta$ 的影响可根据温度分类。在低温下, $\tan\delta$ 值随填料用量增大而降低,然而在高温下的情形则正相反,对该特

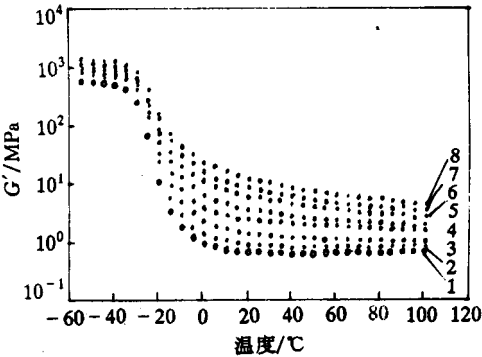


图 4 炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料 G' 与温度的关系(5% DSA, 10 Hz)

1—0; 2—10 份; 3—20 份; 4—30 份; 5—40 份; 6—50 份; 7—60 份; 8—70 份。

配方: S-SBR Duradene 715 100; 炭黑 N234 变量; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; 抗氧化剂 1; 促进剂 CBS 1.25; 促进剂 MBT 0.2; 硫黄 1.75

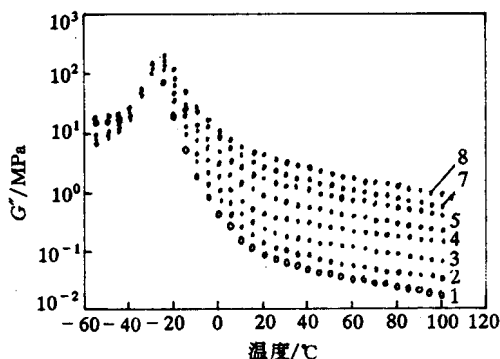


图5 炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料
 G' 与温度的关系 (5% DSA, 10 Hz)

注同图4

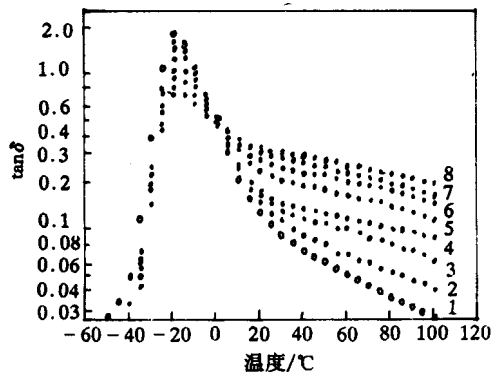


图6 炭黑 N234 用量不同的 S-SBR 胶料
 $\tan\delta$ 与温度的关系 (5% DSA, 10 Hz)

注同图4

定体系及在这些特定试验条件下,在 0 °C 左右出现一交叉点,填料用量对 $\tan\delta$ 最大值出现的温度没有影响。

这个发现意味着在有关轮胎应用场合,只要减小填料用量,至少从滞后特性看即可得到满意的动态性能。事实上,尽管未填充胶料在较高温度下具有较低的滞后,但其摩擦因数却是最大的。然而,在轮胎胶料中必须填充足够的填料以满足硫化胶在刚性、耐磨性能、抗撕裂性能和强度方面的要求。这些性能不仅影响轮胎的使用寿命,而且也影响行驶安全性能,因为滞后性能不是控制抗滑和转弯性能的唯一因素。

从图6所示结果立即可推断出,不同温度区填料的影响受不同机理的支配。在转变区中 $\tan\delta$ 峰值附近的温度下,给定能量输入,看起

来填充炭黑会降低滞后。这可根据混炼胶中聚合物分数减小来解释,因为大部分能量损耗是由聚合物本身造成的,混炼胶中各个固体填料粒子不可能吸收很多能量。尽管这种解释对转变区内的滞后性能是合理的,但在滞后因添加填料而升高的高温区就不适用了。

在日常橡胶配合中已证实,在相同聚合物体系中添加相同体积分数的填料时,形态和表面特性各异的不同填料对滞后与温度的关系的影响也不同。通过填料性能对其在填充橡胶中的有效体积的影响的讨论和在不同温度下动态性能参数与应变的关系的研究,在不同温度区填料用量的影响机理可得到很好的揭示。

4 填料性能对其在填充硫化胶中有效体积的影响

已发现在聚合物体系中填料体积分数在许多方面起作用,例如胶料的流变性能、硫化胶的拟静态应力-应变特性和动态粘弹响应,填料体积分数好像比根据密度和用量计算的实际体积分数大得多。在许多方面,为了描述填料对橡胶性能的影响,往往采用有效体积分数而不是实际体积分数。既然填料是根据其粒径、结构和表面活性来分类,那么这些参数(或许还有其它参数)似乎会以不同方式影响填料的有效体积,有效体积与温度和应变的关系也可能互不相同。

Medalia 提出,由 DBP 吸收值表征的炭黑结构与受屏蔽而不易变形的“吸留橡胶”有关。这部分橡胶所起的是填料而不是聚合物母体的作用,其有效固定化使填料的有效体积超过了根据其质量和密度的计算值。这是一个与温度和应变关系较小的几何因素。

另一个与结构有关的因素是填料粒子聚集体的不同轴性。Guth-Gold 将 Einstein-Smallwood 方程用于杨氏模量提出一个填料形状因素,用以解释填料胶体粒子不同轴性的影响。胶料所用填料的表面积和化学性质相同而形状不同时,其模量随不同轴性增大而提高。

根据聚合物-填料相互作用强度,在填料表面可能发生聚合物分子物理和/或化学吸附这

一点还存有争议。这种相互作用导致弹性体链段的有效固定化。根据填料-聚合物的相互作用强度和与填料表面的距离,在界面附近的聚合物分子链段的活动能力比聚合物母体内部的低。采用核磁共振法(NMR),确认这部分橡胶为准玻璃态。Kaufman, Slichter 和 Davis 证实了聚合物内存在分子活动能力不同的 3 个区:活动橡胶区、活动能力较低的围绕炭黑的外壳及橡胶分子链段活动受到极大限制的坚硬的内壳。这个概念与 Smit 提出的围绕填料具有一定厚度的橡胶壳模型理论类似。通常可以假设,内壳的模量很高,但随着与填料表面的距离增大而逐渐减小。很明显,这种准玻璃态橡胶的量即橡胶壳的体积取决于聚合物-填料的相互作用的强度及填料的表面积。因此,填料的“表面活性”即表面能和其粒径可以看作影响填料有效体积的因素。

另外有明显证据表明,填料聚集体有附聚成附聚体的趋势,尤其在填料用量高的情况下。这可能产生链状填料结构或通常称为二次结构

或填料网络的絮聚体,它也被描述为不良微观分散。根据流变性能、导电性、动态性能和应力衰减的测量可推断填料聚集体附聚的出现。由胶料粘度、杨氏模量和硬度所示,包覆在填料附聚体或二次结构内的橡胶可大幅度增大有效填料体积。这种影响取决于填料聚集体-聚集体相互作用、聚集体-聚合物相互作用及聚集体间距离。正如后面所讨论的,填料与聚合物表面能的巨大差异及聚集体之间小间距会导致高附聚化。当然,这种附聚化与应变和温度的关系很密切。在中、高应变下,附聚体基本破坏,包覆在填料二次结构内的橡胶起聚合物母体的作用。另一方面,升高温度会减弱聚集体间相互作用,并通过与固定化相反的作用将橡胶壳的模量减至最小。因此可预计到会降低填料附聚化。

根据上述讨论,将各个填料参数对有效填料体积的影响与和应变和温度有不同依赖关系的不同机理相联系也许不会太出人意料。这些机理示于图 7。

	影响	机理	相关填料参数	与温度或应变的关系	有效填料体积
	体积	流体动力学			ϕ
	形状	取向	结构	应变	$\phi', \phi' > \phi$
	支化聚集	取向	结构	应变	$\phi'', \phi'' > \phi'$
	聚合物-填料相互作用	吸留橡胶 固定橡胶 橡胶壳	表面积 表面活性	温度 温度(强)	$\phi''', \phi''' > \phi''$
	聚集体间相互作用	填料网络化 包覆橡胶	聚集体尺寸 表面能	温度(强) 应变(强)	$\phi''', \phi''' > \phi''$

图 7 填料性能和填料-聚合物相互作用对填料有效体积的影响

对动态性能与应变的关系的研究可能提供一些确定哪个因素对控制有效体积分数,进而影响填充橡胶动态滞后与温度关系最重要的信

息和证据。
(未完待续)

大陆推出仿生花纹轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D
英国《国际轮胎技术》2000 年 6 月号 8 页报道:

大陆公司推出一种仿生花纹轮胎——Conti Premium-Contact,据说这种轮胎的花纹是受猫爪的启发研制出来的。

大陆公司轮胎工程师 Geert Roik 说:“通常猫行走时其接地爪痕比较小,但是当它跳跃后抓地时,爪的接地面积增大了 1/3。这使猫的制动距离缩短了。

根据教科书中的理论,在制动时接地印痕宽度增大 10 mm,将使轮胎更有效地传递力。
(涂学忠摘译)