

动态伸张疲劳对集成橡胶硫化胶结构及性能的影响

孟光明, 张 萍*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究未填充和炭黑填充集成橡胶(SIBR)硫化胶动态疲劳过程中的微观结构、物理性能和动态力学性能。结果表明:在疲劳过程中,SIBR分子链断裂,断裂后的自由端链在周期性应力作用下与空气中的氧气作用生成羰基;未填充和炭黑填充 SIBR 硫化胶的物理性能降低;随着疲劳程度的增大,炭黑填充 SIBR 硫化胶的交联密度逐渐降低,25℃下的储能模量减小、损耗因子增大,Payne效应减弱。

关键词:集成橡胶;动态伸张疲劳;物理性能;动态力学性能;微观结构

中图分类号:TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)10-0592-05

多数橡胶制品在使用过程中不可避免地受到周期性应力的作用,并且在使用过程中还会受到外部环境的影响^[1],这些因素会对橡胶制品的结构和性能产生影响。动态疲劳所造成的结构和性能变化会影响橡胶制品的使用性能,因此有必要研究橡胶制品在动态疲劳过程中的性能及结构的变化^[2]。

不同于以往针对疲劳破坏的研究^[3],本工作主要对未填充和炭黑填充集成橡胶(SIBR)硫化胶动态疲劳过程中的微观结构、物理性能和动态力学性能进行研究,以期减少 SIBR 硫化胶的疲劳破坏提供基础数据。

1 实验

1.1 主要原材料

SIBR,牌号 2505,中国石化北京燕山分公司产品;炭黑 N330,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

SIBR 100,炭黑 N330 50(或 0),氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 2,促进剂 NS 0.8,促进剂 TMTD 0.2。

1.3 主要设备和仪器

Vertex 70 型全反射傅里叶转换红外光谱仪,德国布鲁克公司产品;JSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;MR-CDS3500 型交联密度仪,德国 Innovative Imaging 公司产品。

1.4 试样制备

生胶在开炼机上塑炼,包辊后加入硬脂酸、氧化锌等小料,左右割刀各 6 次,加入炭黑,左右割刀各 3 次后加入硫黄,混炼均匀后薄通 6 次下片,停放备用。胶料采用平板硫化机进行硫化,硫化条件为 $150\text{℃} \times (t_{90} + 3\text{ min})$ 。

将硫化胶片在裁片机上裁成长度为 75 mm 的哑铃形试样,在疲劳试验机上进行动态疲劳试验。

1.5 测试分析

(1)红外光谱分析。采用全反射傅里叶转换红外光谱仪进行测试。

(2)交联密度。采用交联密度仪进行测试,试验条件:磁场强度 0.35 T,共振频率 15 MHz,测试温度 60℃。

(3)SEM 分析。试样经液氮冷却后脆断,用 SEM 观察并拍照。

(4)物理性能。硫化胶的拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;伸张疲劳性能按照 GB/T 1688—

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273099)

作者简介:孟光明(1987—),男,山东泰安人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事集成橡胶动态疲劳过程多尺度分析研究。

* 通信联系人

2008《硫化橡胶 伸张疲劳的测定》进行测试,频率为 5 Hz,形变量为 100%。

(5)动态力学性能。温度扫描试验条件:拉伸模式,温度范围 $-60\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 1 Hz,应变 0.25%。应变扫描试验条件:拉伸模式,温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz,应变范围 $0.2\%\sim80\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

为了研究集成橡胶结构在疲劳过程中的变化,测定了不同疲劳时间下未填充 SIBR 硫化胶的红外光谱,如图 1 所示。

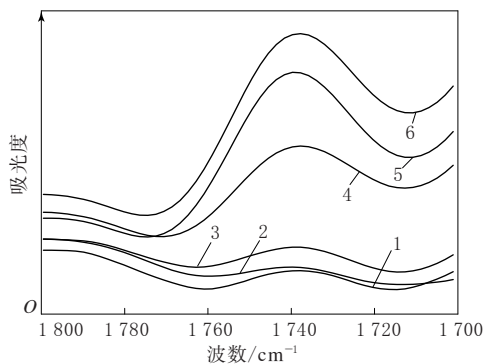


图 1 不同疲劳时间下未填充 SIBR 硫化胶的红外光谱

从图 1 可以看出: 1733 cm^{-1} 处为未填充 SIBR 硫化胶的羰基特征峰;随着疲劳时间的延长,羰基特征峰的峰强逐步增大。分析认为,在疲劳过程中,碳-碳键断裂生成自由端链,空气中的氧进入试样内部并在周期性应力作用下与其反应生成羰基。这说明在动态伸张疲劳过程中,空气中的氧气会与材料内部断裂产生的自由基发生化学反应,从而影响制品的使用寿命。

1733 cm^{-1} 处羰基特征峰峰强与疲劳时间的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出:羰基特征峰的强度变化呈现 3 个阶段,当疲劳时间未达到 6 h 时,峰强基本稳定,未出现明显增大现象;当疲劳时间达到 8 h 后,峰强产生突变,明显增大;随着疲劳时间继续延长,特征峰强度趋于稳定;当疲劳时间达到 26 h 后,特征峰强度再次明显增大。这可能是由于疲劳过程中分子链受到应力作用,但应力分布不均匀,随着应力的持续叠加在弱键部

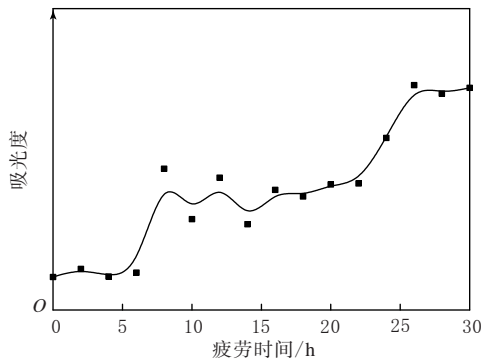


图 2 1733 cm^{-1} 处羰基特征峰峰强与疲劳时间的关系
位产生应力集中,使得弱链承受不了应力而发生断裂,产生大量自由端链,并在周期性应力作用下与氧发生反应产生更多的羰基。

2.2 交联密度

图 3 所示为炭黑/SIBR 硫化胶交联密度与疲劳次数的关系曲线。

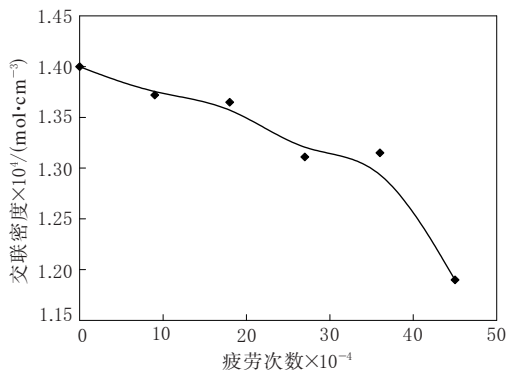


图 3 炭黑/SIBR 硫化胶交联密度与疲劳次数的关系曲线

从图 3 可以看出,随着疲劳次数的增加,炭黑/SIBR 硫化胶的交联密度呈明显下降趋势,在疲劳次数达到 45 万时,降幅最大。分析认为,炭黑与橡胶之间的作用主要为物理吸附作用,在循环应力的作用下填料网络遭到破坏发生解吸附,使硫化胶的交联密度不断下降。

2.3 SEM 分析

2.3.1 未填充 SIBR 硫化胶

不同疲劳程度未填充 SIBR 硫化胶的 SEM 照片如图 4 所示。从图 4 可以看出,硫化胶内部并没有微裂纹或微孔产生。

2.3.2 炭黑/SIBR 硫化胶

不同疲劳程度炭黑/SIBR 硫化胶的 SEM 照片如图 5 所示。从图 5 可以看出:随着疲劳程度

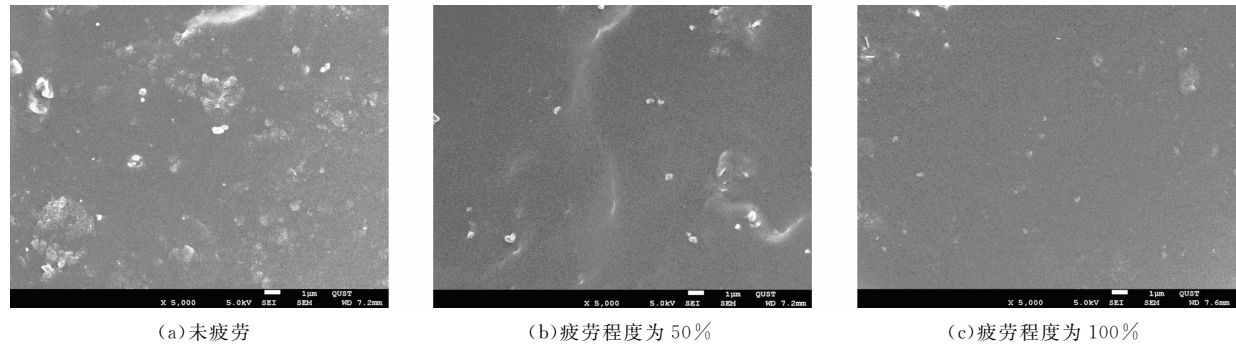


图4 不同疲劳程度未填充 SIBR 硫化胶的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

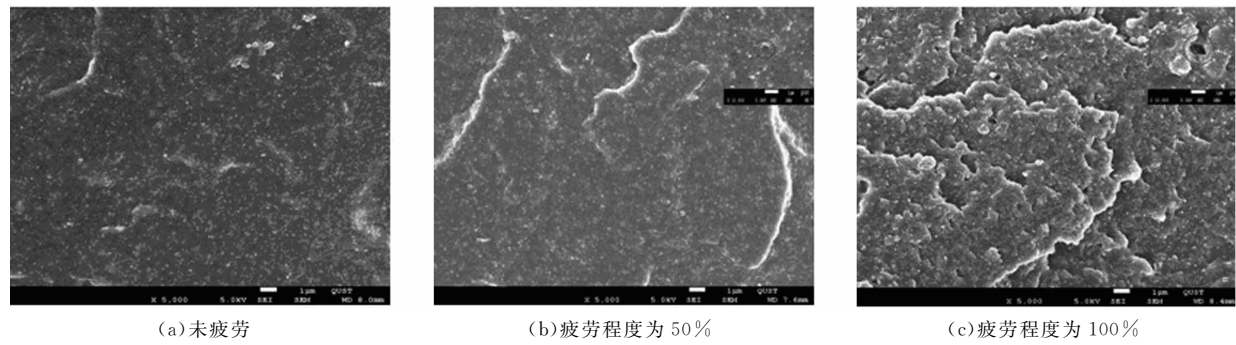


图5 不同疲劳程度炭黑/SIBR 硫化胶的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

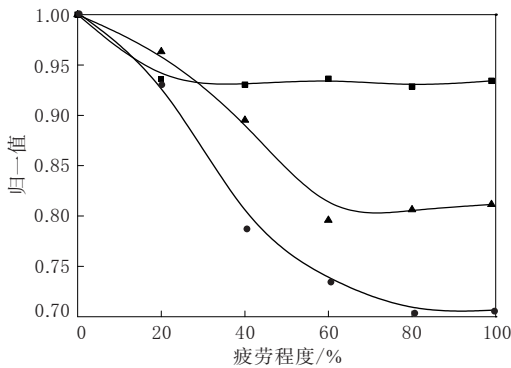
的增大,炭黑/SIBR 硫化胶断面产生了明显区别;未疲劳炭黑/SIBR 硫化胶断面没有发现微裂纹或缺陷;当疲劳程度达到 50%时,硫化胶断面发现了少量且体积微小的孔洞;当疲劳程度达到 100%后,硫化胶断面孔洞明显增多且体积明显增大。

未填充 SIBR 硫化胶断面未发现任何的孔洞或微裂纹,而炭黑/SIBR 硫化胶断面却出现大量的孔洞,可能原因是在疲劳过程中有部分分子链在应力作用下发生断裂,这部分分子链断裂使得局部应力分布不均匀,使分子内断裂加剧生成微裂纹,随着疲劳程度的持续增大,断裂继续进行而使得微裂纹生长或是合并,最终引起宏观断裂。

2.4 物理性能

对不同疲劳程度的炭黑/SIBR 硫化胶进行拉伸测试后,将所得数据进行归一化,归一值(不同疲劳程度时的物理性能与疲劳程度为零时的物理性能比值)与疲劳程度的关系曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出,随着疲劳程度的增大,炭黑/SIBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率归一值先明显下降后无明显变化,但 100%定伸应力仅在疲劳初始阶段明显降低,随后基本保持稳定。



■—100%定伸应力;▲—拉伸强度;●—拉断伸长率。

图6 不同疲劳程度的炭黑/SIBR 硫化胶物理性能的归一值

分析认为,由于炭黑与橡胶之间主要以物理吸附为主,在疲劳过程中炭黑与橡胶之间的相互作用被破坏而发生解吸附,使炭黑/SIBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率不断减小。但随着疲劳程度的增大,从填料橡胶网络中析出的橡胶分子链在外力作用下发生取向,抵抗外力的能力增大,使拉伸强度和拉断伸长率基本无变化。

将不同疲劳程度炭黑/SIBR 硫化胶应力-应变曲线进行积分,得到橡胶在拉伸过程中的断裂能,如图 7 所示。

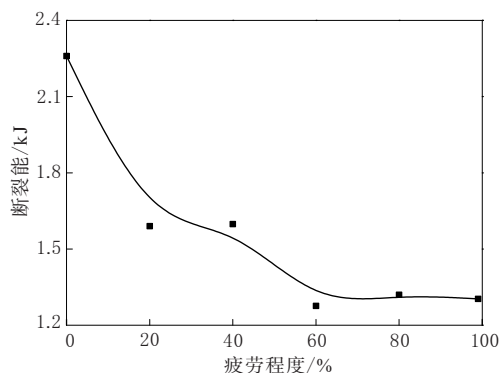


图 7 不同疲劳程度的炭黑/SIBR 硫化胶的拉伸断裂能

从图 7 可以看出:随着疲劳程度的增大,炭黑/SIBR 硫化胶断裂能呈现明显的降低趋势,在疲劳初始阶段降幅较大;当疲劳程度达到 60% 后,断裂能基本无变化。分析认为,在疲劳过程中炭黑与橡胶之间发生解吸附,炭黑与橡胶之间的相互作用被打破,使胶料抵抗外力的能力降低,因此疲劳初期断裂能减小。而当疲劳程度达到 20% 之后,解吸附析出的橡胶分子链在外力作用下沿着力的方向取向,使橡胶分子链排列紧密,能够抵抗外力的作用。随着疲劳程度的增大,胶料内部产生了微裂纹使胶料的不均性增大,橡胶分子链沿着最紧密的方向排列以抵抗外力作用,因此疲劳后期断裂能变化不大。

2.5 动态力学性能

2.5.1 温度扫描

采用温度扫描,炭黑/SIBR 硫化胶 25 °C 下储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)与疲劳程度的关系如图 8 所示。

从图 8 可以看出,25 °C 时,随着疲劳程度的增

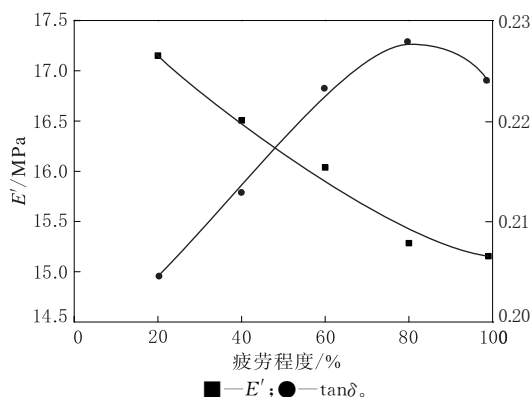


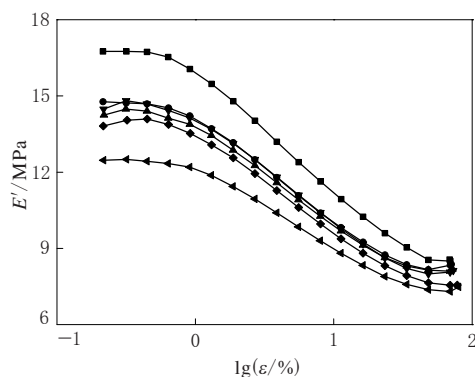
图 8 炭黑/SIBR 硫化胶 25 °C 下 E' 和 $\tan\delta$ 与疲劳程度的关系

大,炭黑/SIBR 硫化胶的 E' 呈下降趋势, $\tan\delta$ 先增大后减小。分析认为,炭黑对橡胶分子链产生吸附作用,使分子链的运动能力降低。随着疲劳试验的进行,胶料内部炭黑网络被破坏,释放出更多的橡胶分子链,橡胶分子链运动能力增大使得橡胶分子链与填料之间的内摩擦增大, $\tan\delta$ 增大。由于炭黑网络以及交联网络产生破坏使得分子链的束缚降低,分子链运动产生摩擦作用消耗能量, E' 降低。

2.5.2 应变扫描

图 9 所示为炭黑/SIBR 硫化胶在不同疲劳程度下的 E' 与应变(ϵ)的关系曲线,图 10 所示为应变为 0.2% 与 80% 时的 E' 之差($\Delta E'$)与疲劳程度的关系曲线。 $\Delta E'$ 可表征 Payne 效应的强弱。

从图 10 可以看出,随着疲劳程度的增大,炭黑/SIBR 硫化胶的 $\Delta E'$ 减小。这说明在疲劳过程中填料网络在循环应力的作用下被破坏,并且随着疲劳程度的增大被破坏的程度增大。



疲劳程度/%: ■—0; ●—20; ▲—40; ▼—60; ◆—80; ◀—99。

图 9 炭黑/SIBR 硫化胶在不同疲劳程度下的 E' -lgε 曲线

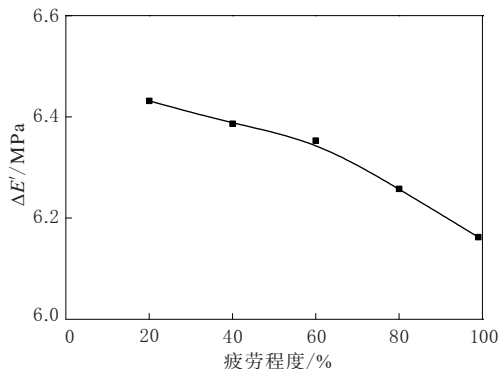


图 10 炭黑/SIBR 硫化胶 $\Delta E'$ -疲劳程度曲线

3 结论

(1)随着疲劳次数的增加,炭黑/SIBR 硫化胶的交联密度呈现明显的下降趋势。

(2)不同疲劳程度下未填充 SIBR 硫化胶内部并没有微裂纹或微孔产生。未疲劳炭黑/SIBR 硫化胶断面没有发现微裂纹或缺陷;当疲劳程度达到 50%时,脆断面发现了少量且体积微小的孔洞;当疲劳程度达到 100%后,孔洞的数量明显增加且体积明显增大。

(3)随着疲劳程度的增大,炭黑/SIBR 硫化胶

的拉伸强度和拉断伸长率降低, E' 减小而 $\tan\delta$ 增大,Payne 效应变化明显。

参考文献:

- [1] Weng G S, Huang G S. Crack Initiation of Natural Rubber under High Temperature Fatigue Loading[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 4274-4280.
- [2] 肖建斌. 炭黑/白炭黑补强硫化胶的疲劳破坏特性[J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(9): 39-42.
- [3] 肖建斌. 炭黑补强 NR 硫化胶疲劳破坏特性的研究[J]. 橡胶工业, 2006, 53(1): 16-19.

收稿日期: 2015-04-13

Effect of Dynamic Tensile Fatigue on Structure and Properties of SIBR Vulcanizate

MENG Guang-ming, ZHANG Ping

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: During dynamic fatigue process, the microstructure, physical property and dynamic property of unfilled and carbon black filled SIBR vulcanizates were investigated. The results showed that, during the fatigue process, the molecular chain of SIBR cracked to free end chains that reacted with oxygen in the air and generated carbonyl group under cyclic stress; and the physical properties of unfilled and carbon black filled SIBR vulcanizates were decreased. Along with the fatigue degree increased, the crosslinking degree of carbon black filled SIBR vulcanizate was reduced, the storage modulus decreased and the loss factor at 25 °C increased, and the Payne effect was weakened.

Key words: SIBR; dynamic tensile fatigue; physical property; dynamic property; microstructure

BKT 推出新型农业子午线轮胎

中图分类号: U463.341 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2015年6月24日报道:

Balkrishna 工业有限公司(BKT)推出了屈挠性能(Increased Flexion, IF)提升了的新型农业子午线轮胎 RIB713。该轮胎为减轻土壤压实和抗刺扎而设计,规格为 280/70R15,如图 1 所示。



图 1 BKT RIB713 280/70R15 轮胎

BKT 称, RIB713 轮胎与同规格的标准轮胎相比,在相同的充气压力下,采用了 IF 技术的该轮胎具有更大的负荷能力,这意味着接地区域更大,使重力分布更均匀并具有优异的通过性能。

RIB713 轮胎的钢丝束束层可提高抗断株刺扎性能。BKT 称这是一种常见的风险,特别是在收获季节,大规模种植转基因(GMO)产品的美国农民对此产生越来越多的担忧。这些植物难以置信地在土壤上留下的硬茬足以毁掉轮胎。

此外, D 速度级别可确保 RIB713 轮胎以 65 km · h⁻¹ 的速度从一块农田快速行驶到另一块。据称,该轮胎目前可用的规格为 IF 280/70R15,轮胎在标准充气压力下具备更高的负荷能力。

BKT 称,其在该领域的创新和丰富的经验使他们得以成功推出一种具有优异性能的独特轮胎,可保护土壤并具有长而无故障的使用寿命。

(孙斯文摘译 吴秀兰校)