

采用钕系聚丁二烯橡胶改善 轮胎耐疲劳性能

E. Lauretti *et al.* 著 谭向东译 涂学忠校

当前,汽车工业要求能提供多种多样轮胎并全面提高轮胎使用性能,而改进轮胎结构设计和采用新型胶料,便可以满足这些要求。因此,要求合成橡胶工业提供的特种聚合物品种日益增多,其中包括生产新型聚合物,或对现有聚合物品种(如顺式-1,4-聚丁二烯)进行改进。

在 Enichem 公司的早期研究中,采用以稀土金属元素为主体的齐格勒-纳塔催化剂^[1]进行二烯橡胶的聚合,才使合成具有高线型和高顺式-1,4 含量的聚丁二烯橡胶成为可能。

在脂肪族溶剂中使用以钕为主体的催化剂,可使顺式含量高达 98%。这种称为 Euro-prean Neocis 的聚丁二烯橡胶的工业化生产始于 1984 年。

高构形规整度和高线型,即高立构规整度在顺式-1,4-聚丁二烯橡胶中是极其重要的。这是因为硫化胶的物理性能和疲劳寿命与拉伸诱导结晶现象密切相关。

以前曾报道过钕系聚丁二烯橡胶的微观和宏观结构与 100% 聚丁二烯橡胶胶料物理性能及耐疲劳性的关系^[2],并且发现了拉伸时易产生结晶机理的存在^[3]。还有一些研究是针对钕系聚丁二烯橡胶在工业胶料中的行为。

本文探讨了聚丁二烯橡胶的微观和宏观结构对 NR 和 BR 并用的胎侧胶料耐疲劳性和裂口增长性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

对以钛、钴有机金属络合物为主体的齐格勒-纳塔催化剂制造的高顺式商品聚丁二烯橡胶的样品和以钕为主的催化剂生产的聚丁二烯橡胶的样品进行了对比,这些聚合物分别称为 Ti-BR, Co-BR 和 Cd-BR。

它们的物理-化学性质如表 1 所示。应当指出,微观结构是用 Perkin-Elmer 型 1760FTR 分光计测定并根据 Moreo 法计算的^[4]。

表 1 BR 的物理-化学特性

样品	顺式-1,4 含量 %	乙烯基含量 %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n	$G^{1)}$	T_g °C	T_m °C
Nd-BR	98.2	0.8	444	3.3	0.96	-102.1	-4.2
Co-BR	96.5	1.3	328	2.5	0.85	-101.2	-6.8
Ti-BR	92.7	4.0	283	2.1	0.95	-102.0	-22.5

注:1) 支化指数。

熔融温度 T_m 使用 DSC30 型 Mettler 量热器通过差动扫描量热法来测算。分子量根据 Minipor-Waters 型 712 Wisp 在 23°C 四氢呋喃中测得的凝胶渗透色谱(Lichrol 凝胶色谱柱排列:PS 400000, PS 40000, PS 4000, PS 400, PS 40)及使用下述 Mark-Houwink 常数来计算:

$$k = 0.000457 \quad \alpha = 0.693$$

根据 Drott-Mendelson 方法^[5]求得的支化指数 G , 是试验特性粘数与根据凝胶渗透

色谱推导的理论值(假定所有分子都为线型时)的比。因此,当 G 值接近 1 时,意味着聚合物是线型的,而 G 值越小,大分子支化程度越高。

1.2 混炼和硫化

为了分析配方组分对使用性能的影响,本文评价的胎侧胶配方是在试验设计基础上用统计方法得到的。

采用了三元独立变量中心设计法。独立变量是炭黑、操作助剂和聚丁二烯含量,而相关变量是胶料流变、力学和动态特性。每种独立变量考察 5 个配合量,评价 20 个配方(其中 6 个为重复中心点)用以代替考虑所有变量组合在理论上所需的 125 个配方。

通过回归方程分析了独立变量和胶料性能(相关变量)的关系。通过“适当性试验”和“不适合”参量来进行配合恰当性评价。

然后,用 Harrington 方法^[6]和 Derringer 计算机程序^[7]进行胶料性能定向设计。给出每一相关变量的适当性函数 d_i ,函数 d_i 用重量有效范围和形状系数定义。各种 d_i 组合成一个复合适当性 D (加权几何平均),于是可得到表 2 所示的预定性能配方。采用如下硫化条件:

- 硫化温度:150℃;
- 硫化时间:疲劳断裂试样和裂口增长

表 2 优化的胎侧胶料配方

组 成	用量,份
NR	50
BR	50
炭黑 HAF375	45
氧化锌	4
十八碳烯酸	2
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	3
聚 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	1.5
石蜡	2
芳烃油	4
加工助剂	4.2
促进剂 NS	0.8
硫黄	2

试样至 t_{95} ;动态性能试样($\Phi=17\text{mm}$, $h=25\text{mm}$ 的圆柱)至 $2 \cdot t_{95}$ 。

1.3 试验

采用孟山都疲劳断裂试验机来评价耐疲劳性能。所有胶料的无凹口试样均在空气(23℃,应变振幅=1.36,频率=1Hz)和臭氧(50×10^{-8} , 50℃,应变振幅=0.45,频率=1Hz)两种条件下测试。

收集每种胎侧胶料大量试样的试验数据,用以考察橡胶破坏的统计学性质。根据 Weibull 几率分布函数(表 3)对数据进行处理,已证明此函数能够在严格可信范围内描述胶料特征^[2]。

表 3 胎侧配方 Weibull 分布函数的平均拟合性

样品	$F(X)=1-\exp[-(X/b)^a]$		
	a	b	r^2
Nd-BR	1.98	60.1	0.97
Co-BR	2.09	53.2	0.98
Ti-BR	2.12	50.9	0.96

为了分析裂口增长,规定了一个方法进行模拟正常胎侧使用条件下的应变、温度、频率水平的实验室试验。这些条件是:应变范围为 10%—30%、温度为 50℃(一般高速公路行驶时的水平)、轮胎变形频率范围为 20—40Hz。

根据 Rivlin 和 Thomas 提出的断裂力学理论^[8]进行裂口增长现象分析。他们对橡胶断裂过程的研究基于 Grriffith 提出的能量平衡理论^[9],该理论给出下面裂口增长的判断标准:

$$-\partial U / \partial A \geq T \quad (1)$$

式中, T (撕裂能)是单位面积断裂表面所需的能量, U 是试样贮存能量, A 是在裂口增长过程中未对体系施加外力的条件下裂口的界面面积。

当使用具有较大宽厚比($W/h \geq 10$)的厚板状纯剪切试样时,方程式(1)可写为:

$$T = W \cdot \dot{h} \quad (2)$$

式中, W 为单位未拉伸体积的应变能密度。

此方法的应用使得用裂口增长速率对撕裂能作图来描述抗裂口增长性能成为可能, 此图和试样几何形状无关, 代表硫化胶的特性。

试验是在安装有专用夹具来固定纯剪切试样的 MTS831 试验机上进行的。使用带有 X·Y 位置指示器的长焦距显微镜测量试验过程中裂口的增长。显微镜上连有一套 Sony up 850 硬复印装置, 用来打印裂口增长的轨迹。

试验是在 50℃ 和 20/40Hz 的条件下进行的, 考察了 10%—30% 范围内的应变。

胶料的动态力学性能用进行了压缩应变变形的圆柱形试样 ($\Phi=17\text{mm}$, $h=25\text{mm}$) 评价, 模拟了典型的轮胎使用条件 (应变范围 1%—2%, 温度 80℃, 频率 110Hz)。

2 结果与讨论

我们关于全聚丁二烯胶料耐疲劳性能的早期工作的主要结果如图 1 所示。图中示出,

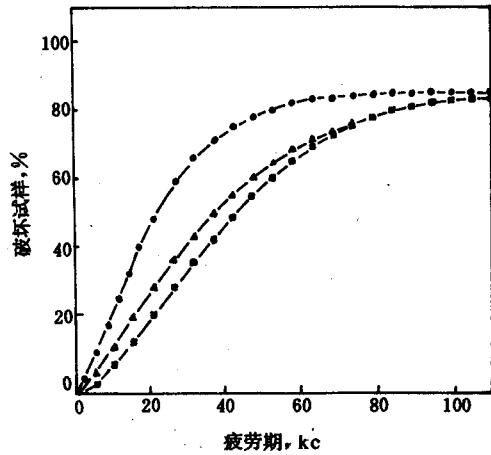


图 1 不同催化体系和不同顺式含量 BR 疲劳寿命对比

催化剂	顺式-1,4 含量	Weibull 平均寿命
● Ti-BR	92.7	22
▲ Co-BR	96.5	37
■ Nd-BR	98.2	43

在 Weibull 平均寿命 (63% 试样破坏) 方面, Nd-BR 优于对比商品聚丁二烯橡胶, 与 Co-BR 和 Ti-BR 相比, Nd-BR 疲劳寿命分别提高 15% 和 48%。

用相同胶料进行的裂口增长试验^[10]表明: 从顺式-1,4 含量最低的 Ti-BR 到最高的 Nd-BR 裂口增长速率逐渐减慢。如以前所报道^[2], 这种行为与拉伸诱导结晶有关。

在胎侧胶料中应用 Nd-BR 可改善它们的使用性能。

当胎侧胶料中并用 NR 时很难分清上面所提到的差异。本研究的目的是证实 NR 与高顺式 BR 并用胶仍可保持 Nd-BR 在耐疲劳和抗裂口增长方面的优点。

图 2 通过 Weibull 分布函数 Weibull 平均寿命描述了胎侧胶料的疲劳寿命。

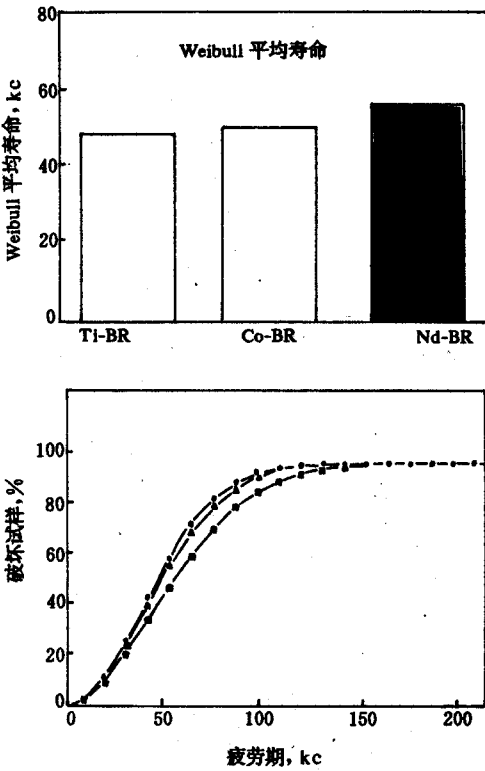


图 2 3 种催化体系 BR 和 NR 并用胎侧胶疲劳寿命对比

图注同图 1

应当指出,由于NR的屏蔽效应,Ti-BR和Co-BR结果类似,而Nd-BR大约可使平均寿命提高12%。

在臭氧中进行的试验证实了含有Nd-BR的胎侧胶料具有较高的耐疲劳性能。

胎侧胶料的裂口增长试验进一步证实了用全聚丁二烯胶料所获得的性能趋势,即便是存在的差异较小。随着聚丁二烯顺式-1,4含量的增高,裂口增长速率降低。

此外, $dc/dN-T$ 曲线的斜率在由全聚丁二烯胶料和全NR胶料所得到的斜率之间(图3)。这个结果似乎进一步证实了裂口增长速率取决于在检验的撕裂能范围内所使用的聚丁二烯橡胶。

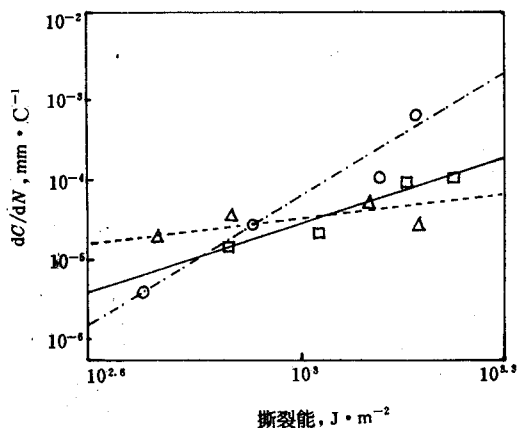


图3 NR、BR 和 NR/BR 并用胶的裂口增长及撕裂能对比

△—NR; ○—BR; □—NR/BR

根据 Griffith 提出的裂口扩展的能量判断标准^[9],贮存在弹性体网络内的弹性能必须提供充分的能量来引起裂口增长。

由此可见,如果交联网络受应力时能够耗散能量,那么用于裂口增长的弹性能就会减少,从而撕裂能就越高,疲劳寿命也就越长。

能量耗散能够通过粘弹松弛机理来实现。因此,抗撕裂性可通过增加原材料的粘性分量来提高。这可以通过进行动态力学分析,用损耗模量(E'')和损耗因子($\tan \delta$)来评价。

损耗因子($\tan \delta$)曲线(图4)表明,Nd-BR

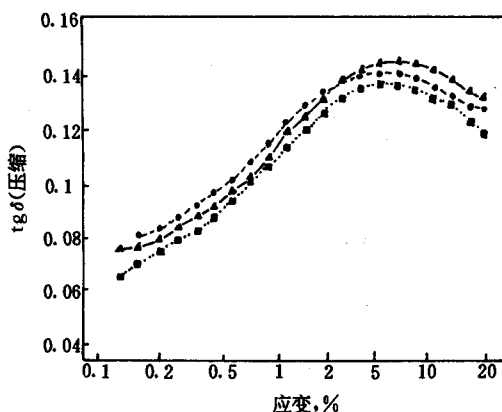
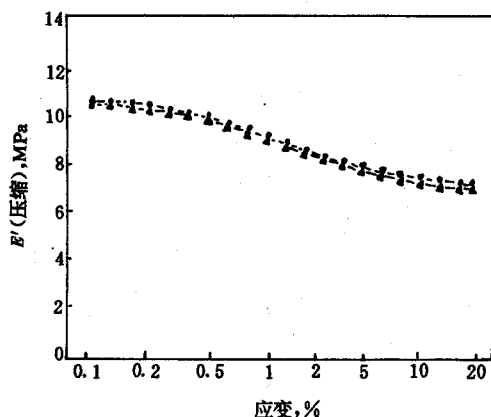


图4 3种催化体系BR的损耗模量(E'')及损耗因子($\tan \delta$)的对比

频率 110Hz; 温度 80℃; 其余同图1

的滞后比Co-BR和Ti-BR小。因此,如果通过粘弹松弛来进行能量耗散是主要机理的话,那么Nd-BR的疲劳寿命就会最低。很明显,情况并非如此。

在应力作用下,炭黑聚集体结构的破坏也能增加能量耗散,其大小可用Payne效应评价^[11],即通过在应变变形中所观察到贮存模量(E')的降低评价。

胎侧胶料的动态能谱具有类似于贮存模量(E')对应变的依赖关系(图4),因此,任何结构破坏对提高撕裂能的作用都是相同的。

因此可以推断,迟延全聚丁二烯胶料和NR/BR并用胶料破坏的主要补强机理是发生弹性交联网络滞后性的拉伸诱导结晶。此

(下转第425页)

(上接第 418 页)

拉伸诱导结晶是在裂口端部附近的高拉伸区域内发生的,且不影响胶料内在性质。

正如以前所提到的^[2,12],此机理对于具有高立构度(高顺式含量,低乙烯基含量)和高线性的高弹性聚合物影响较大。

这些是钕的典型特点,Nd-BR 代表着聚丁二烯橡胶领域的最新发展,将被推荐来提高轮胎胶料的耐疲劳性和抗裂口增长性能。

3 结论

高顺式-1,4 聚丁二烯及其并用胶胶料的耐疲劳和抗裂口增长性能主要取决于聚丁

二烯的有规立构度。耐裂口性通过在延迟裂口增长过程中起补强作用的拉伸诱导结晶得以改善。

在同时要求具有高耐裂口性和低滞后性的轮胎中使用时,可以采用高顺式-1,4 含量和高线性的聚丁二烯橡胶;钕系聚丁二烯橡胶能充分满足这些要求,因而它将成为延长轮胎使用寿命的有效手段。

参考文献(略)

译自美国“Rubber World”,210[2],

34—37(1994)