

普通、半有效和有效硫化体系的 NR/BR 共混胶料的疲劳寿命曲线方程^{*}

裘恽明 肖建斌 傅政 梁国亮 姬新生
(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

摘要 研究了采用普通、半有效和有效硫化体系的 NR/BR (共混比为 70/30) 硫化胶在同一表观交联密度下的疲劳寿命, 比较了 3 种硫化体系硫化胶的疲劳特征参数 β 和 C_0 值, 并采用指数函数模型拟合出 3 种硫化体系硫化胶的疲劳寿命 $S-N$ 曲线方程, 其中最大相对偏差只有一 6.52%, 相关系数均大于 0.953 5, 可较好地描述不同硫化体系的 NR/BR 共混胶料的动态疲劳过程。

关键词 NR/BR; 共混; 硫化体系; 动态疲劳; 曲线拟合

硫化胶的疲劳是一个复杂过程, 受很多因素的影响。主要影响因素有生胶种类、填充剂类型和填充量、交联密度、交联键类型及温度、试验环境等^[1~10]。在硫黄硫化体系中, 一般认为普通硫化体系无单硫键, 只有 20% 左右的双硫键和 80% 左右的多硫键; 有效硫化体系有 38% 的单硫键、52% 左右的双硫键和 10% 左右的多硫键; 半有效硫化体系介于上述两者之间^[11, 12]。多硫键有极好的动态疲劳破坏寿命, 在交变应力作用下, 多硫键的破坏可减小应力的作用, 但其热稳定性和氧化稳定性较差; 单、双硫键的动态疲劳破坏寿命较差, 但有良好的热稳定性和氧化稳定性。因此, 不同硫化体系硫化胶的耐疲劳性和耐热氧化性存在差异。本文主要研究普通、半有效和有效硫化体系的 NR/BR 共混胶料的动态疲劳性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#] 标准胶, 进口产品; BR, 山东齐鲁石化公司产品; 其它配合剂为橡胶工业常用产品。

1.2 基本配方

试验采用 3 种不同硫化体系的 NR/BR (共混比为 70/30) 共混胶料, 以普通硫化体系为基准, 按硫黄用量 3 个水平, 促进剂用量也是 3 个水平, 交叉配合成 9 个普通硫化体系配方, 然后

测出这一系列配方胶料的力学性能, 从中选出一个最佳胶料配方, 确定其表观交联密度, 同时选取交联密度基本相同的有效、半有效硫化体系胶料与普通硫化体系胶料进行疲劳寿命对比。不同硫化体系配方见表 1。

表 1 不同硫化体系配方 份			
组 分	普通硫化体系	半有效硫化体系	有效硫化体系
硫黄	2.0	1.0	0.4
促进剂 NOBS	0.7	1.2	1.4
促进剂 TMTD	0	0	0.6

注: 其它配合剂为: 高耐磨炭黑 50; 10[#] 机油 5.0; 石蜡 1.0; 防老剂 4010NA 1.0; 硬脂酸 3.0; 氧化剂 5.0。

1.3 仪器与设备

T100 孟山都电子拉力试验机, 美国孟山都公司产品; 拉伸疲劳试验机, 北京化工机械实验厂产品; LH-II 型硫化测定仪, 上海橡胶机械厂产品; IBM-PS-1 计算机, 美国 IBM 公司产品。

1.4 试样制备及数据处理

(1) 塑炼和混炼。NR 经塑炼后与 BR 共混, 再加入小料、分批加入炭黑和软化剂在 $\Phi 160$ mm 开炼机上进行混炼, 前后辊温分别为 50 和 55 $^{\circ}\text{C}$ 。混炼均匀后加入硫黄再混炼均匀, 最后打三角包 3 次、薄通 6 次, 下片。

(2) 硫化。用 LH-II 型硫化测定仪测定出各配方胶料的正硫化时间。再用 25 t 电热平板硫化机硫化胶料, 硫化温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 15 MPa, 硫化试样厚度为 2 mm。

将硫化好的试样裁成标准的哑铃状, 在电子拉力机上从拉伸比 (λ) 为零拉至断裂, 得到

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

作者简介 裘恽明, 男, 40 岁。硕士, 副教授。获原化工部科技进步二等奖 1 项。已发表论文 40 篇。

σ - ϵ 曲线, 再根据公式 $\sigma = NK T (\lambda - 1/\lambda)$, 求出 $\lambda = 1.41$ 时的表观交联密度。

用刀片将试样制成 0, 1. 0, 1. 2, 1. 4 mm 不同预制裂纹尺寸样品待用。将样品在不同 λ 值下做拉伸疲劳试验, 直至断裂, 记录疲劳次数 (N)。由 λ - $\lg N$ 曲线及平移量 (a_i) 和预割裂口 (C_i) 值, 根据公式

$$a_i = \lg N_0 - \lg N_1 \\ = (\beta - 1) (\lg C_1 - \lg C_0)$$

求出 3 种硫化体系的疲劳断裂特征参数 β 和 C_0 值。

2 结果与讨论

2. 1 3 种硫化体系的疲劳断裂特征参数

根据动态变形条件下裂纹扩展速度与撕裂能之间的关系以及橡胶弹性理论中能量密度与伸长比之间的函数关系, 可求出材料疲劳断裂特征参数。其中参数 β 决定疲劳寿命 S - N 曲线形状, β 值越大, 随伸长比的增大, 裂纹的扩展速度也越快; 参数 C_0 是指材料中潜在缺陷的尺寸大小, 实质上是与潜在缺陷等价的微裂纹(损伤)尺寸相当。3 种硫化体系的 S - N 曲线如图 1 所示。

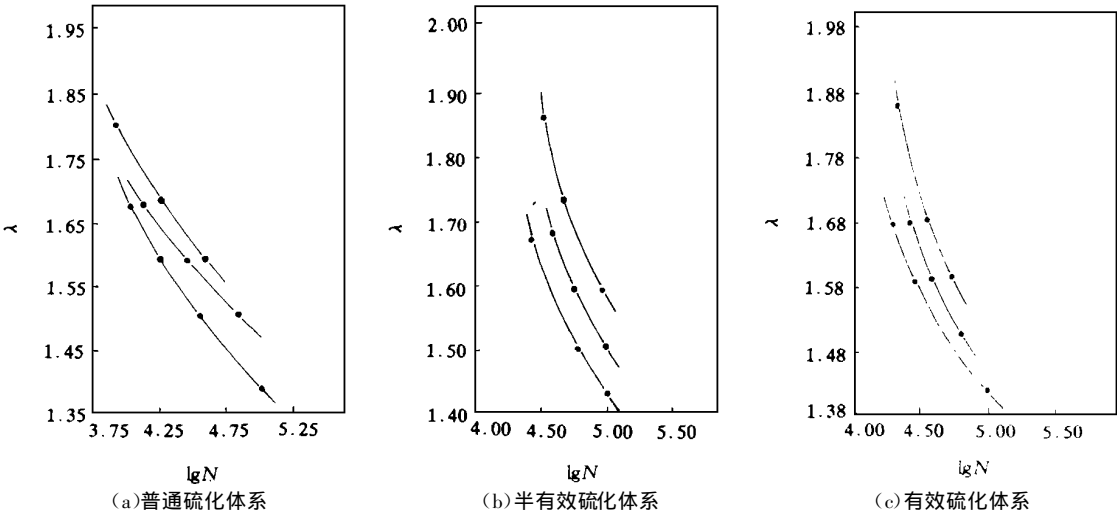


图 1 不同硫化体系的 λ - $\lg N$ 试验曲线拟合

由图 1 可以看出, 不同硫化体系的疲劳寿命曲线基本相同, 即随 λ 值增大 $\lg N$ 逐渐减小, 反映出 3 种硫化体系的疲劳寿命对 λ 的敏感性基本相同, 但从有预制裂纹样品的疲劳寿命曲线向无预制裂纹的疲劳寿命曲线平移量来看, 三者存在明显差异。对于无预制裂纹样品, 普通硫化体系硫化胶的疲劳寿命大于有效和半有效硫化体系, 而半有效硫化体系又大于有效硫化体系; 对于有预制裂纹样品, 普通硫化体系硫化胶的疲劳寿命小于有效和半有效硫化体系。这与在试验过程中发现的在无伤痕的情况下普通硫化体系的疲劳寿命最长, 半有效硫化体系次之, 而有效硫化体系最短; 但在同一拉伸比和预割裂口的条件下, 普通硫化体系的疲劳寿命反而较短, 有效和半有效硫化体系的疲劳寿命较长这一试验现象吻合。这表明该共混胶料疲劳寿命不仅与胶料的硫化体系有关, 还与

体系内部的缺陷密切相关。

2. 2 3 种硫化体系疲劳曲线拟合对比

由图 1 中不同硫化体系的预割裂口与平移量的关系, 根据公式

$$a_i = (\beta - 1) (\lg C_i - \lg C_0)$$

可求出材料的疲劳断裂特征参数 β 和 C_0 值。3 种硫化体系样品的疲劳特征参数对比见表 2。

由表 2 可知, 普通硫化体系与半有效和有效硫化体系相比, 其 β 和 C_0 值均最小。普通硫化体系的 C_0 值小, 说明内部潜在缺陷尺寸较

表 2 不同硫化体系疲劳特征参数值对比

项 目	普通硫化体系	半有效硫化体系	有效硫化体系
$C_0 \times 10^2/\text{cm}$	0. 29	3. 15	4. 37
β	2. 724	3. 109	3. 149

小, 因而疲劳寿命较长。而 β 值是决定 S - N 曲

线倾斜度的因素, 随 β 值的增大, 曲线的倾斜度变小, 即在 β 值增大的情况下, 随着 λ 值的增大, 裂纹的增长速度也显著地加快, 使用寿命明显缩短. 普通硫化体系的 β 值较小也说明其疲劳寿命优于半有效和有效硫化体系.

3 种硫化体系共混胶料疲劳曲线的拟合结果对比见表 3, 其回归系数(A 和 B)分别为:

普通硫化体系: $A=9.231\ 0$,

$B=-0.273\ 8$;

半有效硫化体系: $A=13.076$,

$B=-0.351\ 8$;

有效硫化体系: $A=9.331\ 9$,

$B=-0.315\ 7$.

数学模型为: $\lambda=A\cdot e^{B\lg N}$

从表 3 可以看出, 试验值与理论值吻合良好, 最大相对偏差只有一 6.52%, 且分布较均匀, 相关系数均不小于 0.953 5. 这表明指数曲线方程较好地描述了不同硫化体系的 NR/BR 共混胶料动态疲劳过程.

表 3 3 种硫化体系共混胶料的疲劳曲线拟合结果对比

序 号	普通硫化体系				半有效硫化体系				有效硫化体系			
	lgN	λ	C	$E/\%$	lgN	λ	C	$E/\%$	lgN	λ	C	$E/\%$
1	5.62	2.02	1.98	-1.98	5.38	2.02	1.97	-2.48	4.98	2.02	1.94	-3.96
2	5.72	1.95	1.93	-1.03	5.45	1.95	1.92	-1.54	5.07	1.95	1.88	-3.59
3	5.83	1.86	1.87	0.54	5.55	1.86	1.86	0.00	5.14	1.86	1.84	-1.08
4	5.90	1.86	1.84	-1.08	5.58	1.86	1.84	-1.08	5.15	1.86	1.84	-1.08
5	6.01	1.70	1.78	4.71	5.78	1.70	1.75	2.94	5.32	1.70	1.74	2.35
6	6.18	1.68	1.70	1.19	5.80	1.68	1.70	1.19	5.39	1.68	1.70	1.19
7	6.18	1.68	1.70	1.19	5.83	1.68	1.68	0.00	5.43	1.68	1.68	0.00
8	6.52	1.59	1.55	-2.52	5.95	1.59	1.61	1.26	5.50	1.59	1.64	-3.14
9	6.58	1.59	1.52	-4.40	5.95	1.59	1.61	1.26	5.52	1.59	1.63	2.52
10	6.54	1.50	1.54	2.67	6.05	1.50	1.56	4.00	5.61	1.50	1.59	6.00
11	6.65	1.50	1.49	-0.67	6.18	1.50	1.49	-0.67	5.75	1.50	1.52	1.33
12	6.90	1.38	1.40	1.45	6.50	1.38	1.33	-3.62	6.62	1.38	1.29	-6.52
相关系数	0.977 7				0.982 8				0.953 5			

注: C 为 λ 的理论值; E 为相对偏差.

3 结语

通过指数函数模型拟合出普通、有效和半有效硫化体系的 NR/BR 共混胶料的疲劳寿命 $S-N$ 曲线方程, 可较好地描述不同硫化体系的共混胶料的动态疲劳过程.

参考文献

1 傅 政, 谷恒勤. BR 胶料的疲劳断裂特性. 合成橡胶工业, 1992, 15(4): 235

2 傅 政, 谷恒勤. NR 胶料疲劳破坏寿命的断裂力学描述. 青岛化工学院学报, 1992, 17(1): 1

3 傅 政, 谷恒勤. 天然橡胶/顺丁橡胶共混物动态疲劳与断裂特征. 橡胶工业, 1992, 39(2): 107

4 傅 政, 冯绍华. 高密度聚乙烯/橡胶共混物的断裂特征. 高分子材料科学与工程, 1991, 7(2): 30

5 傅 政, 冯绍华. 聚乙烯/橡胶共混物的断裂韧性. 青岛化工学院学报, 1991, (2): 15

6 傅 政, 冯绍华. 用扫描电镜研究聚乙烯共混物的断裂行为. 中国塑料, 1990, 4(3): 23

7 段予忠, 傅 政. 填充塑料的冲击断裂性能研究. 四川塑料, 1990(3): 10

8 Fu Zheng Feng Shaohua. Fracture characteristic of HDPE/BR blends. CHINA-JAPAN Bilateral Symposium on Polymer Science and Materials, Guangzhou, China, 1990. 34

9 傅 政, 赵春平. 镍系顺丁硫化胶氧化链断裂行为的解析. 合成橡胶工业, 1990, 13(1): 4

10 傅 政, 冯绍华. 聚乙烯共混物的缺口敏感度. 中国塑料, 1989, 3(3): 33

11 深堀美英. 高分子材料へのフラクトグラフへの道入. 日本ゴム协会志, 1982, 55(4): 232

12 深堀美英. エテストーの疲労寿命予測. 日本ゴム协会志, 1985, 58(10): 625

收稿日期 1998-09-09

Curve Equations for Describing Fatigue Life of NR/BR Blends Cured with Conventional, Semi-efficient or Efficient Curing System

Qiu Yiming, Xiao Jianbin, Fu Zheng, Liang Guoliang and Ji Xinsheng

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The fatigue life of NR/BR (70/30) vulcanizates cured with conventional, semi-efficient or efficient curing systems and possessing the same apparent crosslinking density was investigated, the fatigue parameters β and C_0 of the said 3 vulcanizates were compared to each other, and the curve equations for describing the fatigue life of the vulcanizates cured with 3 different curing systems were fitted to the exponential function model. The equations with the maximum relative error only up to 6.25% and the correlation factors greater than 0.953 5 were suitable to describe the dynamic fatigue process of NR/BR vulcanizates cured with different curing system.

Keywords NR/BR, blend, curing system, dynamic fatigue, curve fitting

国外简讯 10 则

△中石化(Sinopec)被接纳为国际合成橡胶生产者协会(IISRP)成员,使该会已拥有 50 名成员。

ERJ, 180[6], 7(1998)

△马来西亚求购橡胶储水囊,以对付该国部分地区水源短缺问题。每个水囊盛水 2 万 ~ 3 万 L,价值 3.1 万美元。

ERJ, 180[6], 9(1998)

△CR Bard 公司获准在日本进行膀胱癌检测试验,该公司在日本成立了名为 Medicon 的合资公司,从事这项试验的推广销售。膀胱癌多发生在 50 岁以上的吸烟者和暴露于化学药品下的橡胶、皮革、金属以及印染行业的工人身上。如早期发现,这种癌症治愈率很高。

ERJ, 180[6], 22(1998)

△韩国 LG 化学公司计划卖掉其炭黑厂。该公司的炭黑生产能力为 23 万 t。台湾中国合成橡胶公司和德国萨均已参加投标。

ERJ, 180[7], 2(1998)

△日本瑞翁和道化学公司达成技术转让协议,允许道公司用瑞翁技术在欧洲生产溶聚丁苯橡胶、低顺式锂系聚丁二烯橡胶和 SBS 嵌段共聚物。

ERJ, 180[7], 14(1998)

△普利司通投资 2 300 万美元的橡胶制品技术中心将于 11 月份破土动工。该中心位于

横滨,将于 2000 年竣工。中心 500 名雇员大多是工程师。该公司目前 179 亿美元年销售额中有 22%来自非轮胎制品。

RPN, 1998-08-17, P4

△为满足美国市场对非胶乳外科手套爆炸性增长的需求,ECI 医疗技术公司计划投资 200 万美元将生产能力扩大一倍,并加强研究开发活动。该公司将在现有厂区旁再建一座厂房,并安装新生产设备。

RPN, 1998-08-24, P3

△日本泰津(Teijin)纤维公司将其芳纶纤维年产量从 600 t 提高到 1 400 t,如需要,还可增 200 t 年生产能力。这种纤维与杜邦 Kevlar 和阿克苏诺贝尔的 Twaron 类似,其年销售量递增 22%以上。

ERJ, 180[7], 7(1998)

△一家以色列公司计划在中国建一家废橡胶回收利用厂。计划投资数百万美元,主要由中方提供,而以方提供技术。

ERJ, 180[6], 9(1998)

△澳大利亚 Ansell 公司是世界上最大的手套和避孕套制造商,它将花 5 000 万美元购买泰国 Suretex 公司。这家泰国公司在泰国和印度有生产避孕套和胶乳检查手套的工厂,在南非有销售店。这项兼并活动将使 Ansell 公司 7.5 亿美元的年销售额再增加 3 000 万美元。

RPN, 1998-08-31, P7