

新技术 新产品

混炼方式对天然橡胶胶料疲劳性能的影响

关兵峰, 陈兵勇, 魏荣梅, 魏海捷

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 比较了开炼与密炼天然橡胶胶料拉伸疲劳寿命的差别, 利用扫描电镜分析等手段研究了2种混炼方式下炭黑的宏观分散性及微观分散性, 考察了胶料粘度对炭黑分散程度的影响。结果表明, 填料分散程度的不同是导致不同混炼方式胶料疲劳寿命差别的主要原因, 密炼胶料拉伸疲劳寿命长于开炼胶料的原因之一是密炼时胶料粘度较低, 有利于炭黑等填料的分散。

关键词: 天然橡胶; 开炼; 密炼; 疲劳寿命; 分散度

从国家产业振兴规划中可以看出, 汽车、高速铁路、城市轻轨、地铁及风电等产业正面临前所未有的大好发展机遇, 而橡胶减震部件在这些行业有着广泛的应用, 起到传力、降噪、减震等作用。橡胶减震制品通常是在周期性应力状态下使用, 橡胶材料的疲劳断裂性能往往决定了这些制品的使用寿命。为了保证橡胶制品使用时的安全性和可靠性, 研究橡胶材料的疲劳特性具有重要的意义。

影响橡胶材料疲劳寿命的因素很多, 概括起来主要分三类: 材料性质、载荷和使用环境。长期以来人们对橡胶疲劳寿命进行了大量的研究, 并取得了很好的成果, 但大多数研究者都将目标放在了改进橡胶配方、使用新型填料等方面, 而忽略了工艺因素对橡胶制品疲劳寿命的影响。笔者在研究过程中发现, 不同的混炼工艺会导致橡胶制品的疲劳性能出现较大波动, 为此, 针对这一问题进行了研究。天然橡胶(NR)由于具有优异的综合性能而被大部分减震制品选用为主体材料, 所以本研究以NR为主。

1 实验

1.1 材料与设备

天然橡胶(NR), 牌号SCR5, 云南农垦集团产品; 炭黑N330, 龙星炭黑公司出品; 塑解剂SJ-103, 兴海橡胶制品有限公司产品; 其他配合

剂, 市售工业品。炼胶机与硫化机均为航天四十二所特种橡胶事业部生产设备。

1.2 胶料配方与制备

胶料配方为: NR 100, 促进剂CZ 1.5, 促进剂M 1.2, 硫黄 2, 防老剂D 2, 硬脂酸 2.5, 氧化锌 5, 炭黑N330 60。开炼胶料制备按GB/T 6038—2006进行; 密炼胶料制备按航天四十二所特种橡胶事业部工艺流程进行。

1.3 性能测试

拉伸强度、300%定伸应力、拉断伸长率、拉伸疲劳性能均按相关国家标准测试。

混炼胶应变扫描采用美国TA公司生产的ARES高级扩展流变仪测试, 测试条件: 温度80℃, 频率1Hz。

扫描电镜(SEM)分析采用日本JSM-6030LV型SEM, 在试样新切出断面表面喷金后进行观察。

炭黑分散程度参照GB/T 6030—2006, 使用上海精密仪器仪表生产的XTL-3400型体式显微镜观察, 图像处理软件为Scope Photo Ver. 3.0。

2 结果与讨论

2.1 不同混炼方式胶料性能比较

研究发现, 对同一配方, 开炼得到的胶料拉伸疲劳性能要劣于密炼得到的胶料拉伸疲劳性能, 同一时间分别通过开炼与密炼得到的多个批次胶

料的拉伸疲劳试验结果见图1。

从图1可以看出,对于同一配方胶料,虽然不同混炼方式和不同批次的胶料拉伸疲劳差异较大,但可以明显观察到,密炼胶料拉伸疲劳寿命普遍长于开炼胶料拉伸疲劳寿命,均在10万次以上,而开炼的胶料最高8万多。选择其中3个混炼批次胶料测定其他物理性能(见表1)。

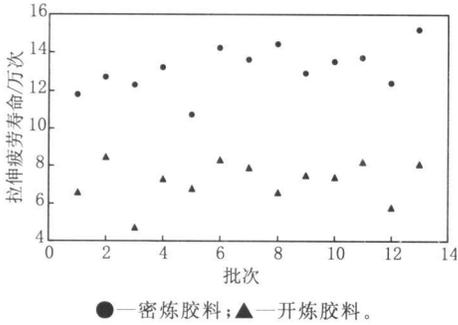


图1 不同混炼方式胶料拉伸疲劳寿命比较

表1 不同混炼方式胶料性能比较

项 目	开炼胶料			密炼胶料		
	1	2	3	1	2	3
密度/(g·cm ⁻³)	1.135	1.134	1.135	1.141	1.142	1.142
邵尔A型硬度/度	73	74	73	74	74	73
300%定伸应力/MPa	14.1	13.5	13.2	14.9	14.8	14.2
拉伸强度/MPa	17.8	17.5	16.4	18.9	18.1	19.2
拉断伸长率/%	380	370	375	370	380	370

可以看出,不同混炼方式胶料硬度和拉断伸长率相差无几,密炼胶料密度、300%定伸应力和拉伸强度都要稍微高于开炼胶料。

2.2 炭黑宏观分散性

混炼过程主要是在机械力剪切作用下,各种填料和配合剂在橡胶中均匀分散。橡胶材料本质上属于高固体填充的聚合物基复合材料,固体填料的分散程度会对复合材料性能产生很大影响,因此有理由认为,不同混炼方式胶料疲劳性能差别是因为其中填料分散程度不同。对比开炼与密炼所得胶料中填料分散程度,也验证了此观点,图2为参照GB/T 6030-2006方法测得的硫化胶新鲜切面放大100倍以及经过同样水平二值化处理后的照片,其中上面为密炼试样照片,下面为开炼试样照片。

可以明显看出,密炼胶料中未分散炭黑颗粒数目要少于开炼胶料。这就能够解释2个混炼胶

密度的差别,大颗粒物料为未能被剪切分散的松散的炭黑二次聚集体,密度要小于均匀分散的炭黑一次聚集体,开炼胶料中二次聚集体较多导致其密度小于密炼胶料。使用SEM观察硫化胶新鲜切面大颗粒则发现(见图3),大的凸起旁边往往有孔洞,这是由于炭黑未被均匀分散,在切刀作用下松散的炭黑颗粒被破坏而脱离基体而形成的。基于断裂力学理论的橡胶疲劳破坏理论认为,橡胶材料的疲劳失效包括2个典型阶段,第一阶段为由材料初始缺陷导致的裂纹成核,第二阶段为裂纹扩展导致疲劳破坏。这些大颗粒的存在增加了材料初始缺陷,致使裂纹成核速率加快;从SEM图像也可以看出,大颗粒在周期应力作用下会发生破坏而形成孔洞,这些孔洞无疑充当了裂纹成核的“促进剂”。

2.3 胶料应变扫描

炭黑粒子由于其自身的表面效应,易发生聚集成葡萄簇状的一次聚集体,一次聚集体再聚集成更大的二次聚集体,混炼时一般只能破坏炭

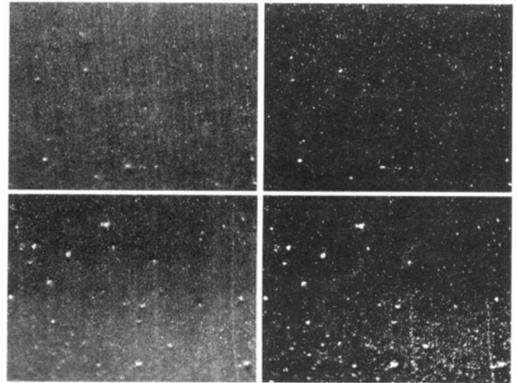


图2 不同混炼方式胶料炭黑宏观分散性比较

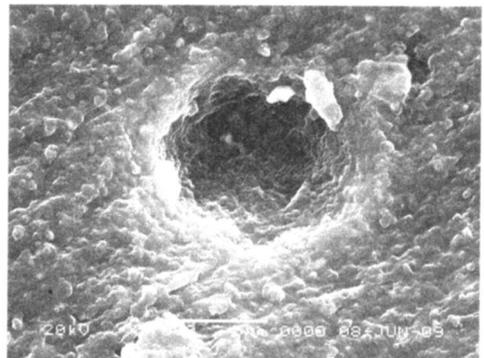


图3 硫化胶颗粒处SEM图像

黑的二次聚集体,即分散非常好的状态下炭黑在胶料中只能达到一次聚集体分散。较低频率下对混炼胶施加一定的剪切变形后炭黑的二次聚集体会发生破坏,导致储能模量(G')骤降,这就是著名的Payne效应。混炼胶中二次聚集体越多则储能模量下降幅度越大,因此,该效应也可以用来表征填料分散程度。图4为不同混炼方式胶料应变扫描结果。

可以看出,密炼试样应变扫描储能模量下降幅度远远小于开炼胶料,说明密炼胶料中炭黑二次聚集体数量要小于开炼胶料,即密炼胶料中炭黑的微观分散性要好于开炼胶料。

2.4 胶料粘度对炭黑分散程度的影响

对于胶料开炼和密炼来说,最大的不同可能在于混炼过程中温度的不同,开炼胶料温度一般不超过 70°C ,而密炼室的温度则通常在 120°C 左右,温度的不同导致胶料粘度产生较大差别。由于试验条件限制,炼胶过程特别是密炼过程中温度难以控制,我们通过在生胶中添加塑解剂来改变胶料粘度,使用开炼机模拟密炼过程中的温度效应。图5是分别添加0.5,1,2份塑解剂,并固定混炼工艺得到的胶料的应变扫描结果。

可以看出,随塑解剂用量的增大,胶料应变扫描模量下降幅度明显减小,即炭黑在混炼胶中分散程度明显提高。

3 结论

研究表明,填料分散程度不同是造成开炼胶料与密炼胶料疲劳性能差别的原因。炭黑等填料

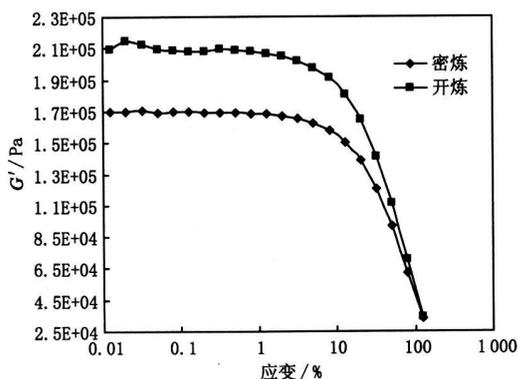


图4 不同混炼方式胶料应变扫描

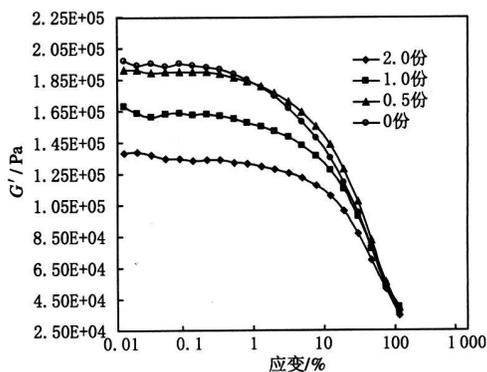


图5 胶料粘度对炭黑分散程度的影响

分散越均匀,胶料疲劳性能越好。胶料粘度会影响炭黑等填料的分散,对于NR胶料来说,粘度越低则填料分散越均匀。密炼胶料疲劳性能优于开炼胶料的原因之一是密炼室温度高于开炼操作温度,致使胶料粘度降低,从而有利于填料分散。

参考文献:略

第七届全国轮胎结构设计技术提高班 在京举办

由北京橡胶工业研究设计院、全国橡胶工业信息中心主办的第七届全国轮胎结构技术提高班于2009年10月12日~23日在北京举办,来自全国35家轮胎企业的70多名轮胎结构设计人员参加了学习。

本次提高班聘请了业内德高望重的轮胎设计专家及国外公司和国内崭露头角的专家学者授

课,授课的主要内容为轮胎充气力学、轮胎结构分析、无内胎载重汽车子午线轮胎的技术发展、子午线轮胎设计理论和技术、工程机械轮胎的设计技术和方法、子午线轮胎成型技术与设备、轮胎帘线应用技术、轮胎使用常见问题分析等。授课老师除系统讲授专业知识外,还进行了现场答疑,有针对性地解答了学员在实际工作中遇到的技术问题,课堂气氛十分活跃,学员受益匪浅。老师和学员均对这次提高班的学习效果给予了很高评价。

余雯