

交联键与天然橡胶疲劳微观断面的相关性研究

崔雪静, 苏俊杰, 姜瑞玉, 邵亚诗, 张文洁, 赵季若, 冯 莺*

(青岛科技大学, 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:通过普通、半有效、有效、过氧化物及复合硫化体系设计出不同的交联网络结构,研究了不同交联网络硫化胶的屈挠疲劳性能,并通过扫描电子显微镜详细分析了屈挠疲劳断面的微观形貌。结果表明,过氧化物硫化体系的屈挠疲劳性能介于普通和有效硫化体系之间,交联键键能对屈挠疲劳性能有一定影响。从微观角度描述了橡胶疲劳裂纹发展的机理,多硫键柔顺性好,疲劳断面的收缩部分呈沟壑状,单硫键柔顺性差、键能低,粗糙断面相对细碎,碳碳键刚性大、键能高,粗糙断面呈片层状。

关键词:天然橡胶;硫化体系;交联网络;屈挠疲劳;微观形貌

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)05-0139-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.032

Study on correlation between crosslinking bond and fatigue microsection of natural rubber

CUI Xue-jing, SU Jun-jie, JIANG Rui-yu, SHAO Ya-shi, ZHANG Wen-jie, ZHAO Ji-ruo, FENG Ying*

(Key Lab of Rubber-Plastics Materials and Engineering of the Ministry of Education, Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Different crosslinking network structures are designed by conventional, semi-efficient, efficient, peroxide and composite vulcanization systems, respectively. The curing characteristics, dynamic and static mechanical properties of natural rubbers with different crosslinking networks are studied, and the emphasis is put on flexing fatigue properties. The micromorphology of flexing fatigue section of natural rubber is analyzed in detail by scanning electron microscope. The results show that the flexing fatigue properties of the natural rubber vulcanized by peroxides are between that of the natural rubber vulcanized by conventional and efficient vulcanization systems. The bond energy of crosslinking bond has a certain influence on the flexing fatigue properties. The growing mechanism of fatigue cracking of natural rubber is described from a microcosmic perspective. The polysulfide bond gives good flexibility, thus the contraction part of fatigue section is of ravine shape; Single sulfide bond represents poor flexibility and lower bond energy, therefore bringing about relative fine crushing rough section; The carbon-carbon bond exhibits large rigidity and higher bond energy, and the rough section is of lamellar.

Key words: natural rubber; curing system; crosslinking network; flexing fatigue; microstructure

橡胶制品承受交变循环应力或应变时引起局部构造的改变和内部缺陷的成长过程,称为橡胶的疲劳^[1]。橡胶的疲劳破坏严重影响制品的使用寿命。橡胶的动态疲劳形式大致分为 2 种:屈挠疲劳和拉伸疲劳。橡胶材料拉伸疲劳的影响因素及破坏机理研究已有报道^[2-3]。由于影响因素的复杂性和测试条件的要求苛刻性,目前对屈挠疲劳研究的较少^[4],其影响因素及破坏机理还没有形成系统的理论。但生活中很多的橡胶制品如轮胎胎面的花纹沟底、轮胎胎侧、胶管胶带的弯头、胶鞋鞋底在使用过程中不可避免的要受到屈挠形式的应力及应变作用,因此对橡胶材料的屈挠疲劳性能进行研究具有

重要的意义。

橡胶材料的组成较为复杂,且使用时需要添加各种填料和助剂,在受力条件一定的情况下,橡胶制品的疲劳寿命很大程度上取决于配方设计的好坏。目前,研究者从主体生胶的选择、硫化剂的类型和用量、炭黑的品种和用量、防老剂的选择、含胶率的高低等方面进行了大量研究^[5-7]。

橡胶的交联网络是影响其性能的关键因素之一^[2]。硫化胶的交联键类型对橡胶的耐疲劳性能有很大影响,通过控制硫磺和促进剂的用量可以获得较好耐疲劳性能的橡胶材料^[8]。目前交联网络结构与硫化胶屈挠疲劳破坏增长的相关研究鲜有报

收稿日期:2017-10-18;修回日期:2018-03-10

作者简介:崔雪静(1992-),女,硕士研究生,研究方向为橡胶材料的改性和加工,1013255920@qq.com;冯莺(1959-),女,博士,教授,主要从事高分子材料的改性及功能化研究,通讯联系人,yingfeng@qust.edu.cn。

道。故笔者通过 5 种不同硫化体系设计出不同交联网络结构的硫化胶,并通过扫描电子显微镜详细观察了屈挠疲劳破坏的微观发展过程,以期得到交联结构和橡胶疲劳破坏机理的关系。

1 实验部分

1.1 原料与设备

天然橡胶 NR(1 号烟片),马来西亚生产;炭黑(N330),上海卡博特公司生产;氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、促进剂 T.T、促进剂 NOBS、防老剂 4020NA、硫化剂 S、过氧化二异丙苯(DCP)等均为市售。

HAAKE 转矩流变仪,上海科创科技公司生产;SK-1608 型双辊开炼机,上海橡胶机械厂生产;GT-M2000-A 型无转子硫化仪,台湾高铁科技股份有限公司生产;XLB 型平板硫化机,佳鑫电子设备有限公司生产;Shore A 型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂生产;HD-10 型厚度计,上海化工机械四厂生产;GT-AI-7000M 型拉力实验机,台湾高铁公司生产;MR-CDS3500-D 型核磁共振交联密度测试仪,德国 IIC 公司生产;EKT-2000GF 型压缩生热试验机,台湾晔中科技股份有限公司生产;GT-7011-D 型屈挠试验机,台湾高铁科技股份有限公司生产;JEM-2100F 型扫描电子显微镜,JEOL 日本电子仪器公司生产。

1.2 试验配方

试验中采用 5 种不同硫化体系的 NR 胶料,其中 CV、SEV、EV 为普通硫磺硫化体系,DCP-1 为过氧化物硫化体系,DCP-2 为硫磺过氧化物复合硫化体系。5 种不同硫化体系 NR 胶料的配方如表 1 所示。

表 1 不同硫化体系胶料的配方

样品	不同硫化体系				
	CV	SEV	EV	DCP-1	DCP-2
SA	2	2	2	0.5	0.5
S	2	1	0.4	—	0.3
NOBS	0.7	1.2	1.4	—	0.5
TMTD	—	—	0.6	—	—
DCP	—	—	—	3	2.5

注:其他组份和质量份为 NR 100, CB(N330) 40, ZnO 5, 4010NA 2。

1.3 试样制备

将 200 mL 转矩流变仪温度设定为 90℃,转速

为 60 r/min,加料顺序如下:将预先在开炼机上塑炼好的 NR 加入到密炼机中,然后依次加入 ZnO、SA、防老剂 4010NA、N330,混炼 6 min 出料。开炼机中加入促进剂和硫化剂,左右割刀 4 次,薄通,打三角包 5 次,2 mm 下片,停放 24 h,硫化,备用。

1.4 性能测试

硫化特性:按 GB/T 16584—1996 中所述的方法,硫磺硫化体系于 150℃ 下测试,过氧化物硫化体系于 170℃ 下测试。

物理机械性能:拉伸性能按 GB/T 528—1998 进行测试,拉伸速率为 500 mm/min;撕裂强度按 GB/T 529—1999 进行测试,拉伸速率为 500 mm/min;邵尔 A 硬度按 GB 531—1999 进行测试。

屈挠龟裂:按 GB/T 13934 进行测试,屈挠频率为 300 次/min。

扫描电子显微镜(SEM):将硫化胶屈挠疲劳后的断面进行喷金处理后观察断面形貌。

2 结果与讨论

5 种硫化体系硫化胶性能上的差异是由于硫化胶中交联键类型及其质量分数不同所致。对于天然橡胶的硫磺硫化体系,不同硫化体系硫化胶的硫键质量分数如表 2 所示。过氧化物硫化体系的硫化胶中,交联键类型为碳碳键。为了综合硫硫键和碳碳键的优异性能,设计了硫磺过氧化物复合硫化体系,硫化胶网络中既有碳碳键也有硫硫键。多硫键、双硫键、单硫键、碳碳键键能如表 3 所示。

表 2 不同硫化体系硫化胶中各类硫键的质量分数^[9]

硫化体系	CV	SEV	EV
$w(-C-S_x-C-)/\%$	80	74	9.7
$w(-C-S_2-C-)/\%$	20	26	51.5
$w(-C-S-C-)/\%$	0	0	38.5

表 3 不同交联键的键能^[9]

交联键	键能	交联键	键能
$-C-S_x-C-$	<267.9	$-C-S-C-$	284.7
$-C-S_2-C-$	267.9	$-C-C-$	351.7

2.1 物理力学性能

不同硫化体系 NR 硫化胶的物理力学特性如表 4 所示。

由表 4 可以看出, CV 体系硫化胶的拉伸强度最大,这是因为多硫交联键可以使橡胶分子链形成近

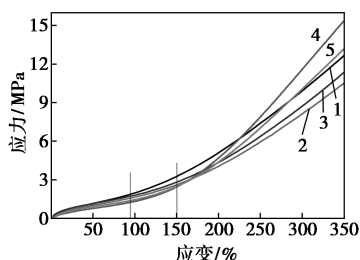
表4 不同硫化体系硫化胶的物理力学性能

物理力学性能	不同硫化体系				
	CV	SEV	EV	DCP-1	DCP-2
拉伸强度/MPa	28.36	26.17	27.39	18.76	22.32
断裂伸长率/%	665	676	600	434	551
100%定伸应力/MPa	1.89	1.54	1.65	1.18	1.22
300%定伸应力/MPa	9.07	7.89	8.25	10.40	8.14
撕裂强度/MPa	70.82	43.68	62.03	28.08	39.42
邵A硬度	52	50	54	46	45
交联密度/ ($\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.118	1.078	1.157	1.027	0.977

似理想的网络结构,外力作用下,橡胶网链易伸展取向而发生有序排列,使网络均匀地承受应力,另外,分子链易产生诱导结晶,成为瞬时物理交联点,也大大提高了橡胶拉伸强度。DCP-1 硫化胶的交联键为碳碳键,分子链运动受到严重束缚,应力作用下容易产生应力集中,拉伸强度最小。撕裂强度也与分子链的运动能力密切相关, CV 体系硫化胶撕裂强度最大,过氧化物硫化胶撕裂强度最小。

2.2 应力-应变曲线

不同硫化体系硫化胶的应力-应变曲线如图1所示。



1—CV; 2—SEV; 3—EV; 4—DCP-1; 5—DCP-2

图1 不同硫化体系硫化胶的应力-应变曲线

由图1可以看出,曲线以应力突增点为界分为应力-应变平坦期和应力-应变突增期。不同硫化体系硫化胶的应力突增点的位置不同,硫磺硫化体系曲线应力突增点靠前,应变在95%左右, DCP-1和DCP-2的应力突增点在150%形变附近。这是因为在应变较小的情况下,分子链的运动为侧基和链段的运动,与交联键类型无关,因此曲线平坦期几乎重叠,而DCP-1和DCP-2硫化胶的交联程度相对较小,其链段的运动更加自由,因此平坦期较长且应力略低于其他硫化胶。当应变超过应力突增点,交联键开始承受应力,而碳碳键键长最短,键能最大,

DCP-1 曲线迅速上升,且应力远远大于硫磺硫化体系。对于硫磺硫化体系,在大形变范围内,曲线上升相对平缓,应力的大小顺序为 $CV > EV > SEV$,这是交联键类型和交联程度双重作用的结果。首先,交联程度越大,则承受应力的交联点更多,同样形变下的应力更大;其次,多硫交联键柔顺性好,拉伸时取向使更多交联键共同承受应力,也使相同形变下所需应力更大。

2.3 屈挠疲劳性能

选取屈挠试样龟裂程度等级中的“一级裂纹”和“六级裂纹”进行考察。标准规定:试样出现肉眼可见像“针刺点”样的龟裂点数目为10个或10个以下为“一级裂纹”;最大龟裂点长度大于3.0 mm为“六级裂纹”。不同硫化体系硫化胶出现“一级裂纹”和“六级裂纹”的疲劳次数如表5所示。

表5 不同硫化体系硫化胶的疲劳寿命

疲劳寿命	CV	SEV	EV	DCP-1	DCP-2
一级裂纹/次	74086	45074	25000	58950	36000
六级裂纹/次	146256	109995	35000	111995	108497

硫化胶的屈挠疲劳过程分为裂口引发和裂口增长两部分,在胶料其他配合体系相同只改变硫化体系的情况下,裂口的引发和增长主要与交联键密度和交联键类型有关。由表5可以看出,硫磺硫化体系硫化胶的耐屈挠疲劳性能顺序为 CV、SEV、EV。EV 体系硫化胶的交联密度最高,且交联键绝大部分由单硫键和双硫键组成,其分子链相对刚硬,对应力的适应性差,使硫化胶的化学键在应力的作用下被减弱^[10],在缺口缺陷处易产生应力集中,从而导致裂口引发和增长较快。CV 体系硫化胶的屈挠疲劳性能最好,这是由于 CV 体系硫化胶含有较多的多硫键,分子链柔顺性好,因而在动态变形时由于运动消耗一部分应力,并使应力均匀分布,从而减缓了裂口的引发和增长,此外,在多硫键断裂的同时还伴随着分子链再交联反应,不利于裂口的进一步增长,因此其耐屈挠疲劳性能最好。

与相关文献[1]的报道不同,过氧化物硫化体系中碳碳键的存在并没有使硫化胶的耐疲劳性比 EV 体系硫化胶更差,实验结果显示, SEV、DCP-1、DCP-2 硫化体系硫化胶的“六级裂纹”疲劳寿命相仿,介于 CV 和 EV 之间。对于过氧化物硫化体系,其分子链柔顺性较差,对应力的适应能力差,因此表现出低于 CV 硫化胶的耐疲劳性能;但碳碳键键能高,在力的作用下可以保持网络的高伸长状态而不

断裂,因此其耐疲劳性能要高于 EV 体系,尤其是“一级裂纹”的疲劳寿命远远高于 EV 体系。

通过对硫化胶的耐屈挠疲劳性能与交联结构之间的关系进行分析发现,交联结构对硫化胶的耐屈挠疲劳性能影响非常复杂,耐疲劳性能的高低同时受交联网络的密度和交联键类型的影响。因此,研究屈挠疲劳性能时需综合考虑交联网络密度和交联键类型的影响。总的来说,在一定范围内,降低交联密度和增加多硫键质量分数有利于提高硫化胶的耐屈挠疲劳性能,此外,交联键键能的影响也不容忽视。

2.4 SEM 形貌分析

硫化胶屈挠疲劳断面的扫描电镜照片如图 2 所示。由图 2 可以看出,硫化胶的屈挠疲劳断面均分为 2 个部分:受到较大拉应力的中间拉伸韧带区域;拉伸韧带断裂后的收缩扭曲部分。但不同硫化体系的断面形貌具有明显差异。

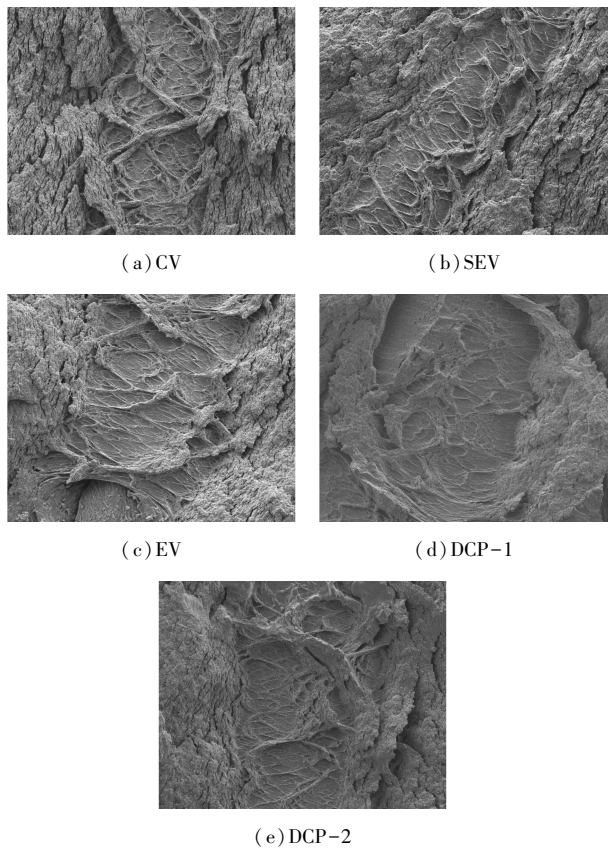


图 2 屈挠疲劳断面放大 50 倍的扫描电镜图

中间区域是屈挠试样在屈挠疲劳过程中受到最大拉应力的部分。这一区域由很多个以拉伸韧带为界的“椭圆”组成,“椭圆”中间为平滑表面。平滑表面有缺陷的部分在应力作用下形成新的“椭圆”,不断生成的“椭圆”层层叠加。中间区域裂纹尖端增

长的模型如图 3 所示。

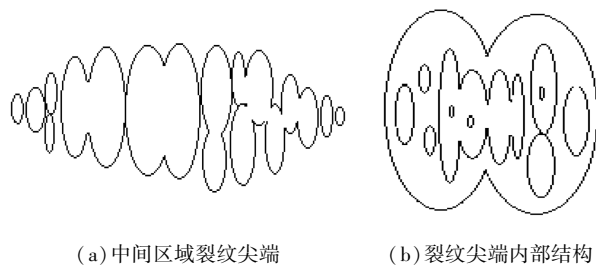


图 3 裂纹增长模型

中间区域放大 500 倍的扫描电镜图如图 4 所示。由图 4 可以看出, CV 体系硫化胶的“椭圆”不规整且分布不均匀,拉伸韧带粗且明显。分析认为,新的“椭圆”形成后,多硫交联键使分子链活性增强,在应力作用下重新排列而后共同承受应力,因此拉伸韧带难断裂,“椭圆”在增长扩大时遇到拉伸韧带而终止,直到拉伸韧带受到更大的拉应力而断裂。EV 体系硫化胶中单硫键对分子链的束缚严重,且键能较低,在应力作用下,新的椭圆区域不断形成,拉伸韧带也不断破裂,没有拉伸韧带的钝化积攒,因此表现为椭圆区域细长均匀且拉伸韧带不明显。SEV 硫化胶的断面形貌介于 CV 和 EV 之间。过氧化物硫化体系硫化胶的断面形貌不同于硫磺硫化体

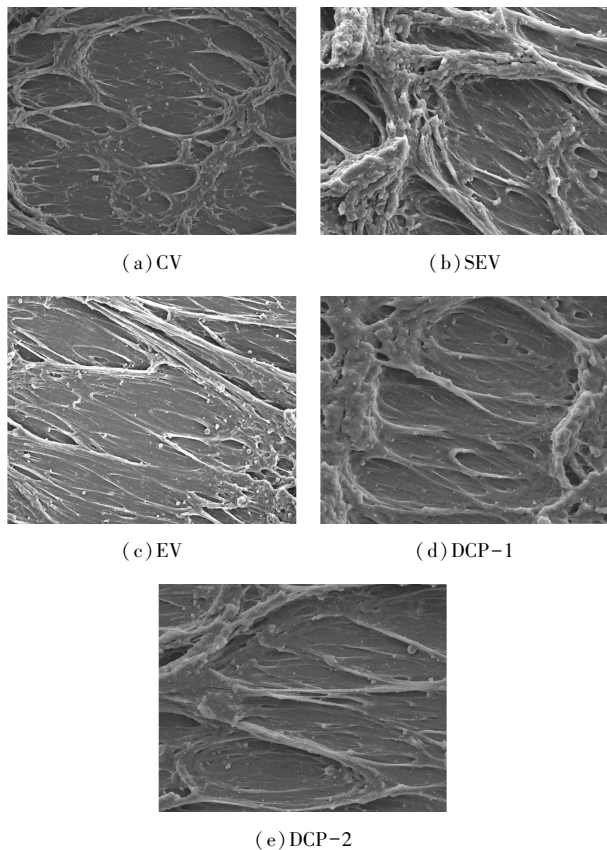


图 4 屈挠疲劳断面放大 500 倍的扫描电镜图

系,“椭圆”叠加较少,但拉伸韧带较EV明显,这是因为虽然碳碳键使分子链活动性差,但碳碳键键能高,拉伸韧带不易断裂。

收缩扭曲部分放大100倍的扫描电镜图如图5所示。由图5可以看出,不同硫化体系硫化胶拉伸韧带断裂后的收缩扭曲部分也明显呈现出不同的形貌。这一区域是中间区域拉伸韧带断裂后的衍生区域。中间区域“椭圆”范围逐渐扩大,拉伸韧带断裂,断裂后的拉伸韧带因所受应力突然减小而扭曲收缩。因此这一区域的形貌与中间拉伸韧带的特点有直接关系。SEM图所呈现的断面形貌恰好符合这一规律。CV体系硫化胶的收缩扭曲部分为较规整的条形沟壑状;EV体系硫化胶的收缩扭曲部分没有规整的条形结构,粗糙断面相对细碎均匀;过氧化物硫化体系的收缩扭曲部分比硫磺硫化体系的光滑,呈片层状结构,且分布有较大的裂缝,这是因为碳碳键键能大,且分子链活动能力差,分子链的断裂类似于“脆性”断裂。

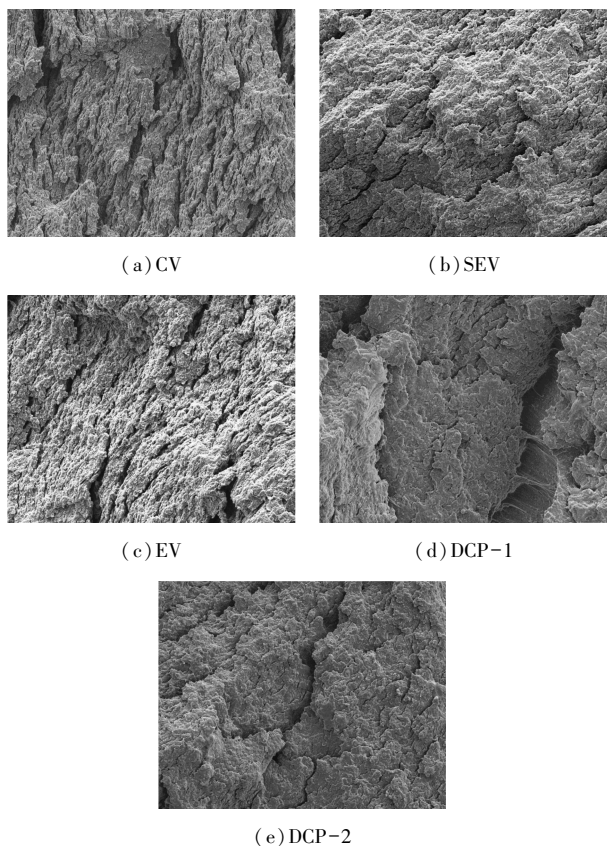


图5 屈挠疲劳断面放大100倍的扫描电镜图

由以上分析可知,硫化胶疲劳断面的微观形貌是橡胶疲劳破坏机理的宏观体现。首先硫化胶的缺陷导致裂纹的引发,多硫键分子链柔顺,运动能力

强,橡胶的疲劳断面相对粗糙,呈沟壑状;单硫键柔顺性差,键能低,疲劳断面相对细碎;碳碳键刚性大、键能高,分子链运动受束缚,疲劳断裂倾向于“脆性”断裂,断面相对光滑,呈片层状。

3 结论

(1) CV硫化胶的拉伸强度、撕裂强度最大,DCP-1的拉伸强度、撕裂强度最小,与分子链柔顺性有关;DCP-1的300%定伸应力最大,与碳碳键能较大有关。

(2) CV耐屈挠疲劳性能最好,EV最差,SEV、DCP-1、DCP-2耐疲劳性能相仿,交联网络的密度和交联键类型共同影响硫化胶的耐屈挠疲劳性能,降低交联密度和增加多硫键质量分数有利于提高硫化胶的耐屈挠疲劳性能,此外,交联键键能也一定程度影响了硫化胶的疲劳性能。

(3) 硫化胶的屈挠疲劳断面大致分为2部分:中间拉伸韧带区和拉伸韧带断裂后的收缩扭曲部分。多硫键柔顺性好,疲劳断面的收缩部分呈沟壑状;单硫键柔顺性差,键能低,粗糙断面相对细碎;碳碳键刚性大、键能高,粗糙断面呈片层状。

参考文献

- [1] 梁立强,朱来军,韩鹏.橡胶制品疲劳寿命的影响因素分析[J].特种橡胶制品,2016,37(4):65-68.
- [2] 孙霞容,贾付平,蒋洪罡.天然橡胶的疲劳特性研究进展[J].特种橡胶制品,2007,28(5):53-56.
- [3] 张友南,杨军,陈忠海.天然橡胶制品抗疲劳性能的因素简析[J].世界橡胶工业,2002,29(6):35-39.
- [4] 孙学红.SBR屈挠疲劳破坏的微观机理研究及轮胎胎面基部胶的耐疲劳性能优化[D].青岛:青岛科技大学,2011.
- [5] Kim J H, Jeong H Y. A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks[J]. International Journal of Fatigue, 2005, 27(3): 263-272.
- [6] Hamed G R, Rattanasom N. Effect of crosslink density on cut growth in black-filled natural rubber vulcanizates [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75(5): 935-942.
- [7] 裴怿明,傅政.不同硫化体系橡胶的疲劳断裂性能[J].合成橡胶工业,2000,2:111-114.
- [8] 欧阳素芳,王丽静.橡胶疲劳失效行为的研究进展[J].橡胶科技,2015,3:5-10.
- [9] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,1997:2-152.
- [10] 牟守勇.配方因素对国产化SSBR-T2000R屈挠疲劳的影响[D].青岛:青岛科技大学,2009.■