

硅烷偶联剂对悬架护套胶料疲劳寿命的影响

王 凡(湖北襄樊航天化学动力总公司,襄樊 441003) 编译

白炭黑/硅烷补强体系通常用于汽车轮胎胶料以减少滚动阻力和增加湿附着力。本文的研究重点在于弹性体轴套材料的疲劳龟裂和寿命。弹性体轴套是模压在铁销上并模压粘合或后粘合于外罐上的,它们被嵌入悬架臂中以吸收路面给予车体的能量。噪音、振动和颠簸(NVH)是影响汽车驾驶者舒适度的三个主要方面,弹性体轴套是影响 NVH 的重要因素。汽车中产生噪音和振动的来源很多,且形式各异,主要包括轴套的动态刚性,因为轴套经历了一个复杂的压缩和扭曲的混合过程。轴套的 NVH 很大程度上与位移有关。悬架轴套的刚性行为则是与频率有关的。因此,输入汽车悬架的因素是随机不规则的,所有这些输入因素导致轴套的断裂和报废。因为 NVH 的需要,大部分轴套都是用硫黄硫化的天然橡胶制成的。本研究的目的是了解硅烷偶联剂如何影响衬套胶料的疲劳寿命。

1 实验

用于实验的偶联剂有双三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物(TESPT)、二硫化硅烷(TESPD)和巯基硅烷(MS)。使用高比表面积白炭黑和高比表面积、高结构的炭黑(N234)复合填料,采用同一硫化体系,研究用材料是目前使用的轴套胶料,采用三步法混炼胶料,如表 1 所示,对于该混炼程序,其热处理时间和混炼温度在许多文献中已报道过。所用的典型配方列于表 2。对比表 2 和表 3 中的两组配方可见,在实验中增加了白炭黑用量和 3 种硅烷偶联剂。它们具有相近的硬度以便于对动态性能进行比较。力学性能用 Instron 8502 动态测试仪测试,试样为 20 × 20mm 的圆柱型固体模压橡胶试样。

龟裂实验也是用 8502 动态测试仪试验,用于实验的试样为模压的长 125mm 的 DeMattia 胶片。夹具的行程为 50mm,振幅 30mm,频率设置

为 2 Hz。裂纹用 2 倍放大镜检查。

表 1 混炼程序

第一步	速度 50r/min
0s	聚合物
30s	炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂
1min	ZnO、小料
2.5min	油
15s	排料
第二步	速度 50r/min
	第一步的混炼胶(热处理 24h)
150s	排料
第三步	速度 30r/min
0s	第二步混炼的胶料
30s	硫化剂
110s	排料

表 2 配方

	1	2	3
NR	100	100	100
ZnO	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5
CB N234	30	16	16
HiSil 243 LD	3	16	30
防老剂	4.5	4.5	4.5
油	5	5	5
硫黄	1.6	1.6	1.6
促进剂	2.1	2.1	2.1

表 3 配方

	3	3A	3C	3D
NR	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
CB N234	16	16	16	16
白炭黑 HS243	30	30	30	30
防老剂	4.5	4.5	4.5	4.5
油	5	5	5	5
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6
促进剂	2.1	2.1	2.1	2.1
MS	0	3	0	0
TESPT	0	0	3	0
TESPD	0	0	0	3

该实验采用了高比表面活性炭黑 N234 和高比表面积白炭黑 HiSil 243 LD 复合填料,相对于常用的填料而言,认为这种白炭黑和炭黑微区的独特的表面化学和结构可以使湿附着力、滚动阻力和耐磨性进一步提高,这一点已被实践证明。本文着眼于悬架轴套胶料系统中的两个微区,将通过疲劳龟裂实验说明其对疲劳寿命的提高。

2 结果与讨论

图 2 所示为表 2 中胶料的应力-应变曲线,该表中的配方增加了白炭黑的用量但未加偶联剂。图 3 所示为表 3 中使用 3 种不同硅烷偶联剂[巯基硅烷 (MS)、四硫硅烷 (TESPT) 和二硫硅烷 (TESPD)]胶料的应力-应变曲线。图 1 所示为采用 3 种不同偶联剂的胶料的硫化曲线。

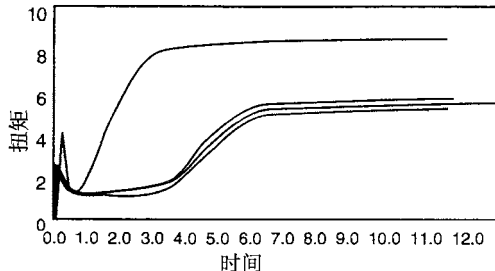


图 1 胶料 3,3A,3C,3D 的硫化曲线

未使用偶联剂时(表 2),随着白炭黑用量的增加,撕裂强度增大(见表 4),但当用量达到最高时,撕裂强度却不再继续增加,这是因为硅醇基的增加只对填料粒子间网络吸引的结构有贡献,但白炭黑与硅聚合物并未结合,仅仅是填料粒子间的物理相互作用。这也可以从图 2 中的应力-应变曲线得到证实:胶料 3 与胶料 2 相比增加了白炭黑的用量(30 份比 16 份),因此它的应力-应变曲线也较低。

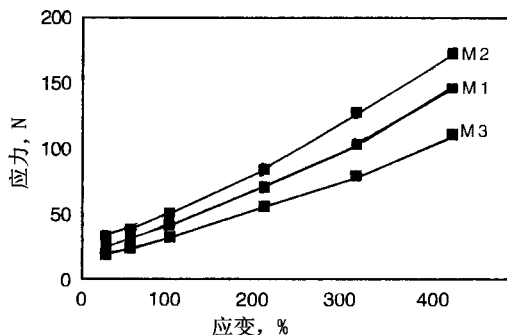


图 2 胶料 1,2,3 的应力-应变曲线

然而,与图 2 相反,加入硅烷偶联剂后,胶料的强度、撕裂和应力-应变特性行为得到改善。在混合过程中,白炭黑首先与硅烷反应,随后在硫化过程中硅烷使白炭黑和聚合物偶合在一起,不同的硅烷应用于同一胶料中时得到不同的应力-应变行为,这可以从图 3 中看出。图 3 和图 1(硫化曲线)中的曲线也表明:巯基硅烷 MS(扭矩最高)是活性最高的,因为其硅烷烷基链最短,因此其可赋予较高的拉伸、撕裂(表 4)和应力-应变行为。

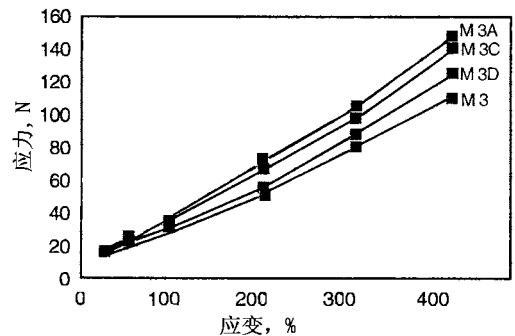


图 3 胶料 3,3A,3C,3D 的应力-应变曲线

表 4 物理性能

	1	2	3	3A	3C	3D
撕裂, n/mm	90	107	101	124	106	96
硬度 A	62	63	59	62	60	62
拉伸强度, MPa	30.5	29.3	23.4	27.6	27.4	25.6
伸长率, %	654	680	623	651	629	638
300%定伸应力, MPa	10.2	10.6	9.2	11.9	10.3	9.6

接下来的图中说明了 3 种类型硅烷偶联剂胶料的动态性能与不含偶联剂胶料的对比。与上述例子相反,当胶料中使用硅烷偶联剂时,静态刚度均比不含偶联剂胶料 3 的要高(图 4 和图 5)。这是由于与白炭黑和聚合物反应的硅烷偶联剂在白炭黑和橡胶分子间形成了一些化学键。数据也表明不同的硅烷有不同的动态性能。巯基硅烷(3a)和四硫硅烷(3c)赋予了较高的静态刚度,并且其动态刚性 K^* 也与此相吻合。形变试验是在频率为 10Hz、振幅 0.4mm 的条件下进行的。

橡胶中既有粘性组分又含有弹性组分,如果在橡胶中施加一个周期性的形变,其损耗角就是橡胶两组分间的相位角。在正常运行条件下,轴套和车体支架会经受动态应力、振幅改变以及应力-应变两者的双重作用。相位角在这一过程中起着重要作用。

由图 6 和图 7 可见,在不同振幅和不同形变

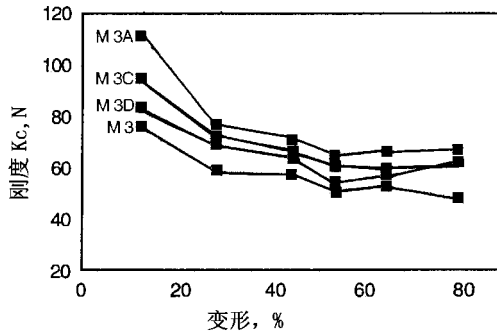


图 4 静态刚性-形变曲线

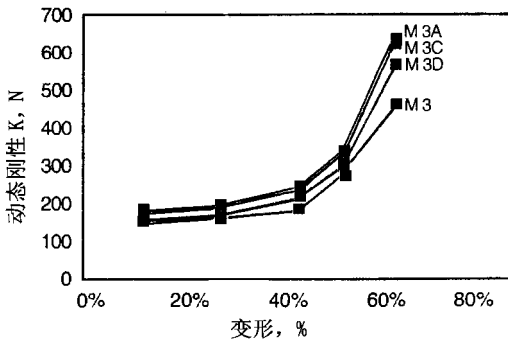


图 5 动态刚性 K' -形变曲线

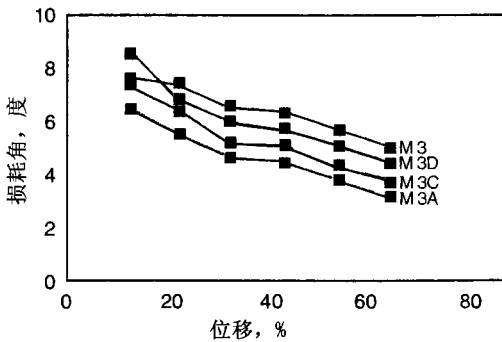


图 6 形变-损耗角曲线

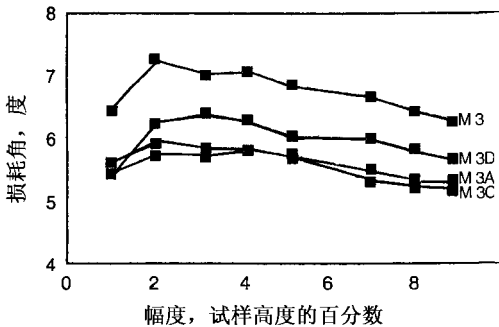


图 7 振幅-损耗角曲线

下,所在含偶联剂的胶料其损耗角均小于不含偶联剂的胶料。但四硫硅烷(TESPT) 和二硫硅烷(TESP) 两种硅烷偶联剂胶料的损耗角较为接

近,在形变非常小时,其损耗角甚至比胶料 3 的要高。这是因为随着应变的增加,填料粒子聚集体被破坏,剪切模量 G 迅速下降。不同的硅烷有不同的相位角值,从小到大的顺序依次为:巯基硅烷(MS)-四硫硅烷(TESPT)-二硫硅烷(TESP)。在形变-损耗角曲线上,四硫硅烷和巯基硅烷彼此之间是相一致的。

振幅实验设置为频率 10Hz 和位移 4mm,振幅变化为试样高度的 1%至 9%。当加在橡胶块上的振幅越大时,橡胶的刚性就越低。但是,正如图 8 所示,含硅烷偶联剂的胶料均比不含偶联剂胶料的刚性高,其中四硫硅烷(TESPT) 表现出的刚性最高。当振幅继续增大时,四硫硅烷(TESPT) 和巯基硅烷(MS) 的刚性很快下降,并最终趋于一致。

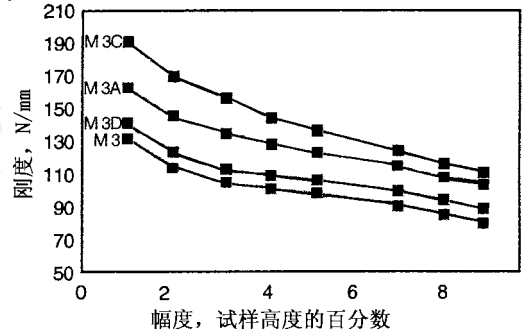


图 8 振幅-刚性曲线

2.1 疲劳龟裂增长周期试验

疲劳实验采用动态试验仪进行,设置频率为 2Hz,振幅 30mm,裂纹开始点是由检测出样品开始产生裂纹的次数。图 9 表明,在没有硅烷偶联剂的胶料中,加入白炭黑后,裂纹开始产生的次数下降很快。炭黑胶料中加入 16 份白炭黑时,初始裂纹次数从 112kc 降至 36kc;当白炭黑用量为 30 份时,初始裂纹次数则降至 12kc。下面的研究以胶料 3 为基础,加入 30 份白炭黑以及 3 种不同的硅烷偶联剂来进行疲劳实验。

所有硅烷偶联剂胶料的耐疲劳龟裂性均有所提高,然而不同的偶联剂有不同的结果。图 10 表明,巯基硅烷(MS) 有最高的疲劳周期,其次是二硫硅烷(TESP),最后是四硫硅烷(TESPT)。硅烷偶联剂对耐龟裂性的影响可以从下面填料与填料和橡胶反应网络来进行解释:

硅烷偶联剂有两个不同的端基,二硫硅烷

(TESPD)和四硫硅烷(TESPT)一端为乙氧基另一端为巯基。在混炼过程中,乙氧基与白炭黑表面的硅醇基发生反应;随后在硫化过程中,巯基(二硫硅烷或四硫硅烷)与橡胶发生反应,生成化学键。四硫硅烷(TESPT)有四个硫原子($S_x = 3.8$),而二硫硅烷有 $S_x = 2.2$ 。硅烷的烷基链越长,对白炭黑的屏蔽越大,对填料与填料间的网络交联阻碍也越大。四硫硅烷可能生成多硫键,二硫硅烷则可能生成双硫键或单硫键。

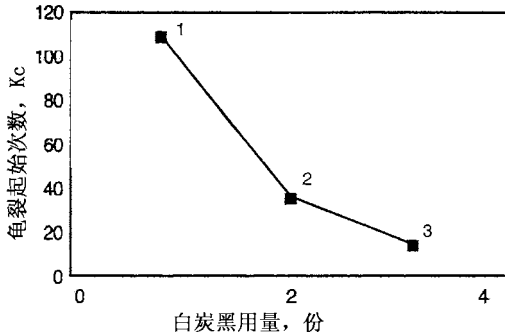


图9 白炭黑用量-裂纹生长曲线

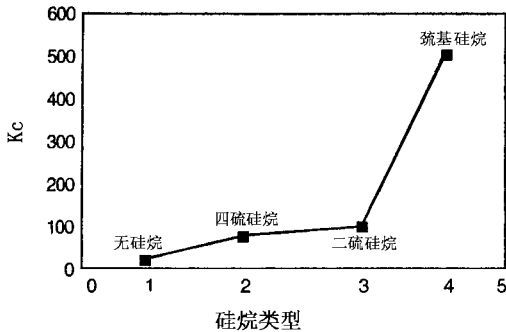


图10 硅烷偶联剂对裂纹生长的影响

当巯基硅烷(MS)与白炭黑和橡胶反应时,它的一端为甲氧基而另一端为巯基。相对于四硫和二硫硅烷而言,其烷基链更短。在硫化过程中巯基更活跃,且生成更多的单硫键。这个现象可由

图1(硫化曲线)表明。巯基硅烷胶料还具有较高的动态刚性和较小的损耗角。

对于悬架轴套,其NVH主要与位移有关,而其刚性行为则与频率有关。因此,理想的减振器应在低频下有较高的刚度和大位移以利于耐久性;在高频下柔软且位移小。在汽车的正常行驶过程中,悬架减振器要经受一系列复杂的压缩和扭曲的混合过程,这些高应力导致轴套产生剧烈的生热,生热导致轴套被压缩的一端产生裂纹,裂纹从轴套内部开始生成,逐渐蔓延至外部的铁壳,并最终导致整个轴套报废。生热与胶料的损耗角密切相关。当位移或振幅改变时,巯基硅烷和四硫硅烷有较小的损耗角。

综上所述,可知巯基硅烷(MS)以生成单硫键为主,二硫硅烷(TESPD)主要生成双硫键,而四硫硅烷(TESPT)则主要是生成多硫键。单硫键的键能为 285kJ/mol ,而双硫键或多硫键的能量则小于 268kJ/mol 。

这些数据表明,巯基硅烷(MS)可赋予耐热性、较好的应力-应变响应和较高的抗撕裂性(表4);因此,硫黄硫化的天然橡胶胶料中加入巯基硅烷(MS)可获得较高的抗疲劳龟裂性能。

3 结论

由以上的实验数据可以得到下述结论:

1) 为了提高抗裂纹增长性能,巯基硅烷偶联剂要优于另外两种硅烷偶联剂。

2) 四硫硅烷(TESPT)优于二硫硅烷(TESPD),因为当振幅和位移变化时,巯基硅烷(MS)和四硫硅烷(TESPT)均有较小的损耗角。

参考文献:

1 Dominic Chan, *Rubber World*, Vol. 231, No. 5 (2005), 20~23

卡博特研制出炭黑分散新方法

美国卡博特公司开发了一种不受炭黑形态限制的炭黑分散新方法——天然胶乳/炭黑连续液相混合法。与此同时,该公司还开发出双相炭黑和重氮盐改性炭黑。新方法使聚合物与炭黑之间

有良好的相互作用,使炭黑均匀分散在介质中。而双相炭黑和重氮盐改性炭黑则可防止分散后的炭黑重新凝聚。