

轮胎耐低温性能表征方法的探讨

张新军,王京通

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100143)

摘要:介绍常用的橡胶低温性能的表征检测方法,并从轮胎的使用过程出发推荐采用脆性温度表征其低温性能。将根据粘弹谱仪所测损耗因子-温度曲线确定的特性温度与脆性温度相比较,发现损耗因子-温度曲线在玻璃化温度以下的拐点处两切线交点对应温度与脆性温度高度吻合,可以用来表征胎面胶的耐低温性能。

关键词:轮胎;耐低温性能;脆性温度;动态力学性能;玻璃化温度

中图分类号:TQ336.1⁺1;TQ330.7⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)12-0716-04

橡胶作为一种典型的高聚物,具有典型的高弹性,其在温度低到一定值后会失去弹性,变硬、变脆,从而可能失去其功能甚至遭到破坏。一般认为橡胶的玻璃化温度为其最低使用温度。对轮胎而言,在使用耐低温性能优异的普通乳聚丁苯橡胶(ESBR)或者天然橡胶(NR)制备胎面胶时,除了冬季轮胎之外并不过度关注胎面的耐低温性能。但近年来随着欧盟轮胎标签法的出台,轮胎胎面胶中越来越多地使用了中高乙烯基溶聚丁苯橡胶(MVSSBR)或者集成橡胶(SIBR),胶料的玻璃化温度(T_g)较高,其耐低温性能不如低乙烯基的SSBR和传统的ESBR。使用高乙烯基的SSBR即使并用部分顺丁橡胶(BR),最终硫化胶的 T_g 也在0℃附近。但是采用该种胎面胶的轮胎在冬季0℃下仍能使用,因此单纯以硫化胶动态粘弹谱仪测定的 T_g 来表征其耐低温性能是不合适的,需要用其他的耐低温性能检测方法进行合理的表征。

1 橡胶低温性能表征试验方法

选择合适的表征方法应了解检测的试验过程。橡胶制品的常用表征检测方法有以下几种。

(1) T_g 法。硫化胶的 T_g 测定一般有两种途径:一种是采用差示扫描量热仪(DSC法);另外一种是采用动态热力学分析仪(DMTA法)。采

用DSC法,玻璃化转变曲线的拐点温度即为 T_g 。而动态热力学分析仪已经成为轮胎研究中的常规设备,通过一定应变、一定频率下的温度扫描可以获得一系列的试验数据,如弹性模量-温度曲线、粘性模量-温度曲线和损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线。根据橡胶的粘弹性理论,并与经验相结合可知, $\tan\delta$ -温度曲线上的特定温度范围与轮胎的行为特性相关联。如采用0℃附近的 $\tan\delta$ 值可表征胎面胶的抗湿滑性能,60℃左右的 $\tan\delta$ 值可表征胎面胶的滚动阻力等。而 $\tan\delta$ 的最大值所处温度即为硫化胶的 T_g 。该值可以大致表明该胶料的低温性能,也能在一定程度上反映该胶料的耐磨耗特性。该温度受温度扫描的升温速率、频率和应变影响,一般随升温速率、扫描频率和应变的增大而向高温方向小幅移动,但是相差不大(1~3℃)。也正是因为此,动态条件下测定胶料的 T_g (DMTA法)比静态下测定的(DSC法)高1~7℃^[1]。

(2)脆性温度法。脆性温度试验方法分单试样和多试样两种。因为单试样方法需要样品少、测试简单而经常被采用(GB/T 1682—1994)。该方法将试样夹持后在致冷剂(多为干冰)中进行冷冻(3 min),然后取出并用冲击器在0.5 s内冲击试样。冲击后迅速将试样按照冲击方向弯曲成180℃后观察是否有脆裂破坏。所谓的脆裂为试样出现断裂、裂纹以及人眼直接可见的微孔等。试样出现破坏的最高温度即为试样的脆性温度。如果采用多试样法(GB/T 15256—1994),采用的

作者简介:张新军(1975—),男,山东潍坊人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶的性能检测与应用开发工作。

冲击器较尖锐且夹持试样长度较小,测得结果较单试样法为高。

(3)压缩耐寒系数法。压缩耐寒系数(K_c)按照 HG/T 3866—2008 在压缩耐寒系数测试仪上进行测定。将试样高度(h_0)压缩至一定高度(h_1)后置于一定的低温(如 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$)环境下按规定时间(5 min)进行冷冻,测量去负荷后一定时间(3 min)所恢复到的高度(h_2)。

$$K_c = (h_2 - h_1) / (h_0 - h_1)$$

K_c 值越大,表明耐低温性能越好。

(4)温度回缩法(TR 试验)。温度回缩试验按照 GB/T 7258—2002 在有冷却槽的回缩仪上进行。试样长度(L_0)在室温下拉伸至一定长度(L_s),然后在某一温度下进行冷冻(此温度应足够低,以致将胶料完全冻结,移除拉伸应力后不会出现回缩,一般为 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$)。然后移除拉伸应力,以均匀速率升温($1\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)使得试样发生回缩,测定达到规定回缩率(r)时的温度,得到回缩率与温度(T)的关系曲线。而

$$r = (L_s - L_r) / (L_s - L_0)$$

式中, L_r 为试样达到规定回缩率 r 时的长度。

一般回缩率达 10% 和 70% 的两个温度(T_{R10} 和 T_{R70})比较重要,认为 T_{R10} 为具有橡胶特性的最低温度^[2]。文献[3]提出橡胶试样的 T_{R10} 与 T_g 符合以下关系式:

$$T_g = T_{R10} - 3$$

而密封件失效的温度为

$$T \approx T_{R10} - 9.5$$

(5)其他试验。还有一些耐低温性能试验在表征橡胶材料的耐低温性能中被用到。如吉门试验(低温刚性试验,GB/T 6036—2001)、拉伸耐寒系数(HG/T 3867—2008)、低温硬度、低温回弹性、静态压缩应力法等。

2 轮胎耐低温性能表征方法的选择

试验方法的选择必须与橡胶制品的使用状态与环境相联系。对轮胎来讲,在行驶过程中,胎面胶持续受到的压缩、拉伸等作用,甚至是外物的撞击,并不是单一的拉伸或者压缩。与密封件等不同,其低温下的小的未恢复形变并不会导致轮胎失效,也正是因为其反复受到压缩、拉伸作用,行

驶过程中其温度会有所提升,从而恢复橡胶弹性状态。因此类似于压缩耐寒系数、温度回缩试验等并不适宜用作轮胎耐低温性能的评价。轮胎在低温环境最应避免的是在温度提升之前外物的撞击或者划割。从该角度看,采用脆性温度评价耐低温性能似乎更为合适。相对于 DSC 方法,DMTA 的动态分析与轮胎的运动更加吻合,应更适用于轮胎低温性能的测定。但是 DMTA 测定的 T_g 是否仍具备一定的表征意义及脆性温度与动态粘弹谱测定的 T_g 是否有一定的关系值得关注和深入研究。

T_g 是指无定型聚合物(包括结晶型聚合物中的非结晶部分)由玻璃态向高弹态或者由后者向前者的转变温度,是无定型聚合物大分子链段自由运动的最低温度。 T_g 是高聚物无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象,而不像相转变那样有相变热。在 T_g 以下,高聚物处于玻璃态,分子链和链段都不能运动,只是构成分子的原子(或基团)在其平衡位置作振动;而在 T_g 时分子链虽不能移动,但是链段开始运动,表现出高弹性。可以看出,在温度从高温逐渐降至 T_g 以下,橡胶材料从高弹态逐渐失去高弹性,大分子链段被冻结,直至链段被完全冻结,硬度逐渐提升。但是在此过程中,弹性变化过程是一个先降后升的过程,反映的是由于温度降低,分子链间以及链段间由于自由体积的缩小,相互作用加大,内耗升高,但随着温度继续降低,大分子链被冻结,只有链段的小的运动,弹性升高。弹性的这种变化也已被试验证实^[2]。弹性的此变化过程应与 DMTA 测定的 $\tan\delta$ 变化过程相对应,但是是一个反向的关系。弹性降至最低点的温度应该就是 T_g 。而弹性经最低点回升的过程,与 DMTA 测定 $\tan\delta$ 经 T_g 点后逐渐下降过程相对应,直至最终链段的完全冻结,此时, $\tan\delta$ -温度曲线出现拐点,不论温度怎么降低,其内耗接近零。在此拐点温度下高分子材料完全失去变形能力,变得完全硬化。此时,橡胶模量有较大幅度提升,也有利于其避免外界损伤。某些热塑性弹性体制备的轮胎可在 T_g 以下温度正常使用也是一个证明。此外,此过程也说明,由于自由体积的存在,在 T_g 以下高分子材料仍有小的可压缩空间。如果有较

大的侧基,如 SBR 的苯乙烯基团,那么其自由体积会较大,虽然其 T_g 可能较高,但是其脆性温度可能会较低。

张新军等^[4]测定了高乙烯基 SSBR 胎面胶的动态力学性能和脆性温度。两个胶料的 T_g 分别为 -9.2 和 -10.8 $^{\circ}\text{C}$,而对应的脆性温度分别为 -37 和 -42 $^{\circ}\text{C}$ 。脆性温度值与 T_g 值相差较大,应该是较多的较大苯乙烯基团共同作用的结果。此时 T_g 已经不能作为耐低温性能的特征参数。对 $\tan\delta$ -温度曲线的 T_g 以下拐点处做两条切线,两条切线相交(见图 1)。相交点处的温度值:胶料 1 为 -38.4 $^{\circ}\text{C}$,胶料 2 为 -42.3 $^{\circ}\text{C}$ 。该值与胶料的脆性温度值非常吻合。因此, T_g 虽然不适用于胎面胶料的耐低温性能表征,但是 DMTA 曲线仍可用于表征轮胎胎面胶的耐低温性能,其温度的选取应为 T_g 以下曲线拐点处两切线的相交点对应温度。该温度均高出两个胶料完全硬脆化温度约 16 $^{\circ}\text{C}$ 。这两个胎面胶应用于全天候轮胎是没有任何问题的。

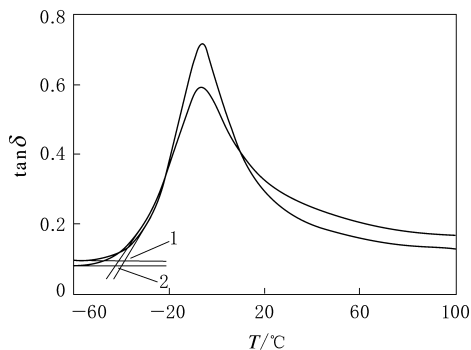


图 1 胎面硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线

轮胎随着温度降低,其硬度升高,韧性降低,对于外力的缓冲有所减弱,其耐磨耗性能可能会变差。但是随着温度继续降低,其模量继续升高,弹性也有所回升。按照文献^[5]以硬弹积表征硫化胶的耐磨耗性能理论,其耐磨耗性能应该还会有所回升。因此在 T_g 下的磨耗也不会影响其使用寿命。

从上面的讨论来看,在胶料中混入能使 $\tan\delta$ 峰变宽的材料是改善耐低温性能的有效办法。

需要作出说明的是,该表征方法尚需要实际试验的检验。

3 结论

DMTA 方法测得的 $\tan\delta$ -温度曲线与脆性温度一样可以用于表征轮胎的耐低温性能,其温度值为 T_g 以下曲线拐点处两切线的相交点对应的温度。

参考文献:

- [1] 陈平,刘国钧,周志诚,等. 胶料不同低温性能测试方法结果比较[J]. 世界橡胶工业,2009,36(9):43-44.
- [2] K. Nagdi. 低温下弹性密封圈的实验室试验与使用性能之间的关系[J]. 橡胶译丛,1989(6):61-68.
- [3] 朱兆辉. 飞机液压系统橡胶耐寒性指标述评[J]. 材料工程,1989(4):35-39.
- [4] 张新军,陈名行,陈瑞军,等. 国产高乙烯基溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2013,33(4):220-224.
- [5] 孙举涛,王威,张萍,等. 硬度和回弹性的协同效应对丁苯橡胶磨耗性能的影响规律研究[J]. 橡胶工业,2012,59(6):339-342.

收稿日期:2014-06-12

Discussion on Characterization for Low Temperature Resistance of Tire

ZHANG Xin-jun, WANG Jing-tong

(Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The main characterization methods on low temperature resistance of rubber were introduced. Typically, the characteristic temperature of tire compound could be determined as the cross point of two tangent lines on the temperature dependence curve of loss factor measured by dynamic viscoelastometer. It was found that this characteristic temperature was in good accordance with the brittleness temperature of the compound. Thus the brittleness temperature could be used to evaluate

low temperature resistance of tire.

Key words: tire; low temperature resistance; brittle temperature; dynamic mechanical property; glass transition temperature

2014 年橡胶机械年会暨产品升级 交流会在益阳召开

中图分类号:TQ330.4 文献标志码:D

2014 年 10 月 19—21 日,2014 年橡胶机械年会暨产品升级交流会在湖南益阳召开。来自橡胶机械生产企业、橡胶机械配套件生产企业、橡胶行业以及媒体等单位的代表参加了会议。

益阳橡胶塑料机械集团董事长兼总经理张俊山致开幕词。益阳市副市长周振宇、中国橡胶工业协会名誉会长范仁德、中国化工装备协会领导赵敏、中国化工装备协会橡胶机械专业委员会主任委员周宝弟等分别发表讲话。会上,对邓天奎等 17 位橡胶机械专业委员会先进工作者进行了表彰。会议决定橡胶机械专业委员会延长 1 年至 2015 年下半年换届。

我国轮胎工业已进入转型升级期,面临去产能化的压力。中国化工装备协会橡胶机械专业委员会名誉主任李东平做了主题为“转型期间我国橡胶机械行业的出路与策略”的报告。报告从轮胎工业现状、橡胶机械行业现状和行业思考 3 个方面进行了详细阐述。报告指出,轮胎生产企业应对橡胶机械设备进行升级,使用高端设备装备轮胎工厂。例如在轮胎硫化设备方面,采用一次法炼胶工艺并使用液压硫化机,发展高自动化成型设备和高效上辅机系统;在非轮胎硫化设备方面,发展联动式平板机和连续挤出成型硫化生产线等高效、高自动化程度设备,以推进产品升级。

我国橡胶机械行业已随轮胎行业同步高速发展多年,2001 年至 2013 年期间销售收入年复合增长率为 16%,已进入结构性过剩阶段。会议就橡胶机械行业的现状、机遇及转型升级进行了广泛而深入的交流,认为轮胎工业转型升级给橡胶机械行业带来挑战和机遇,我国橡胶机械行业只有在产品升级、绿色化、标准化、信息化和国际化等方面下功夫,才可能迎来行业的新发展。

为促进轮胎行业的转型和发展,中国橡胶工

业协会正在研究和编制《绿色轮胎企业自愿声明制度实施办法》,在轮胎行业形成一整套绿色轮胎生产工艺和标准化生产模式,并建立轮胎分级制度。未来 5 年内,轮胎企业应着力淘汰并停止销售老旧落后和高耗能橡胶机械设备,逐渐淘汰蒸汽热源,向新热源方向发展;开发防止粉尘污染和降低噪声污染的技术与设备;不断完善标准体系,扩大产品标准的覆盖面;运用信息化全面改造我国传统橡胶机械,提高自动化水平和劳动生产率;努力实现从标准、设计、制造、销售、服务与世界全面接轨,争取更多的橡胶机械商机。

在我国轮胎产业产能过剩的大背景下,对橡胶机械的需求显著减少,行业竞争更加激烈。为此,会议倡导橡胶机械生产企业围绕产品升级提高产品质量,以促进行业健康发展。

(本刊编辑部 孙斯文)

玲珑轮胎通过中美海关 C-TPAT 联合验厂

中图分类号:F27 文献标志码:D

C-TPAT 全称为 Customs-Trade Partnership Against Terrorism,即海关-商贸反恐怖联盟,是由美国国土安全部海关边境保护局主导建立的全球性供应链安全管理系统,以确保供应链从起点到终点的运输安全、安全讯息及货况的流通。

山东玲珑轮胎股份有限公司(以下简称玲珑轮胎)作为中国海关的 AA 级企业,于 2014 年 8 月向美国海关提出验厂申请,这也是中国首家提出参与该合作协议的轮胎企业。经过公司全体人员的不懈努力,在 2014 年 9 月 23—24 日进行的中美海关联合验厂中顺利完成验收,在 C-TPAT 方面的工作成果得到了美方专家的高度认可。

本次审核的顺利通过也意味着玲珑轮胎出口美国的货物将享受美国海关更低的查验率和更快的通关速度,对于玲珑轮胎的国际化战略发展具有重要意义。

(山东玲珑轮胎股份有限公司 王妍)