

ARES-G2型流变仪在轮胎工业中的应用

黄婷婷, 郭鹤莹, 刘爱芹

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266042)

摘要:介绍ARES-G2流变仪的功能和原理,并对同种炭黑不同用量的胎面胶动态性能进行试验研究。结果表明,ARES-G2型流变仪可以高效表征填充硫化胶中填料的分散及损耗因子($\tan\delta$)。应变扫描结果显示,填料用量越大, $\tan\delta$ 越大,并在一定应变振幅下出现最大值。温度扫描结果显示,高温和低温区域填料用量对 $\tan\delta$ 的影响效果相反。

关键词:轮胎;胎面胶;动态性能;滚动阻力;损耗因子

中图分类号:TQ330.7⁺3;TQ330.4⁺92 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2017)03-0186-04

在汽车轮胎制造中,橡胶质量好坏至关重要。随着科技的迅猛发展,新型流变仪ARES-G2在研究橡胶分子结构、相对分子质量大小及其分布,填料的分散性及其之间的相互作用等方面有显著的突破。目前,国内对橡胶动态性能的测试,主要采用DMA动态粘弹谱分析仪进行,属于应力控制型,仪器给样品施加正弦应力,传感器测定样品产生的应变,进而转换成损耗模量和储能模量。而ARES-G2型流变仪通过无摩擦直流驱动电动机给样品施加正弦应变,由传感器测试样品产生的法向力和扭矩,形变的施加和扭矩的测试是相互独立完成的,无需任何的惯量和摩擦校正。

另外,ARES-G2型流变仪在数据采集上更加快捷,对Payne效应的测试耗时短(不超过10 min),特别适用于研究开发和质量管控;控温系统采用气体强制对流的方式传热控温,升降温非常迅速,控温速率可达 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。虽然ARES-G2型流变仪可以进行各种流变测试,包括瞬态测试:应力松弛-蠕变-蠕变恢复、形变速率的连续上下扫描(也称触变环);动态测试:频率扫描、应变扫描、温度扫描;静态测试:剪切速率扫描、熔体拉伸粘度、大变形振荡测试和自动解析,但是目前关于在橡胶领域的应用报道很少。本研究采用新型流变仪ARES-G2测定同种炭黑不同用量的轮胎胎面胶的动态性能,并对试验结果与轮胎使用性能的相关

性进行分析,为配方研发人员开发高性能轮胎提供有力的技术支持。

1 实验

1.1 原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化分公司产品;氧化锌,大连氧化锌厂产品;炭黑N234,卡博特公司产品;硬脂酸,连云港益海油化工业公司产品;促进剂NS,山东尚舜化工有限公司产品;硫黄,临沂市罗庄新安化工厂产品。

1.2 试验配方

SBR 100,炭黑N234 变量(0,10,20,30,40,50,60,70),氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂NS 1。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;XK-160型开炼机,青岛光越橡胶机械制造有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;XLB-D600 $\times$ 600型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;ARES-G2型流变仪,美国TA公司产品。

1.4 试样制备

一段混炼密炼机温度设定在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加入SBR,塑炼30 s后加入2/3的炭黑,混炼1 min后加入剩余的1/3炭黑,2 min后排胶(温度超过 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开通冷却水)。

二段混炼密炼机温度设定在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,转子转速为 $90\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,将一段混炼胶加入密炼机,30 s后

作者简介:黄婷婷(1985—),女,山东菏泽人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事高分子材料的配合与动态性能研究工作。

加入氧化锌和硬脂酸,混炼1 min后排胶(温度高于120 ℃开通冷却水)。

三段混炼密炼机温度设定在60 ℃,转子转速为60 r·min⁻¹,将二段混炼胶加入密炼机,30 s后加入硫黄和促进剂,1 min后排胶(温度高于100 ℃时开通冷却水)。

终炼将三段混炼胶在开炼机上薄通3次,下片备用。

终炼胶停放4 h后,采用无转子硫化仪测定胶料在150 ℃下的硫化特性。将终炼胶停放24 h后在电热式液压平板硫化机上硫化出厚度为2 mm的试片,硫化条件为:150 ℃/10 MPa×(t₉₀+2 min)。从硫化试片上裁出直径8 mm、厚度约2 mm的圆形试样,将试样粘到平行板上备用。

1.5 性能测试

动态性能按GB/T 9870.1—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定 第1部分》采用ARES-G2型流变仪进行测试。应变扫描条件:温度 0,60 ℃,单应变振幅 0.1%~60%,频率 10 Hz。温度扫描条件:温度范围 -60~+80 ℃,双应变振幅 5%,频率 10 Hz,升温速率 3 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 ARES-G2型流变仪动态性能测定原理

ARES-G2型流变仪测试装置如图1所示。



图1 ARES-G2型流变仪测试装置

橡胶是一种粘弹性材料,其动态性能可分解为弹性和粘性两部分,在一定频率下,对具有粘

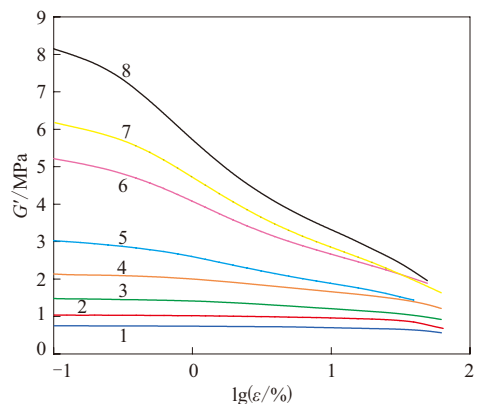
弹特性的弹性体施加正弦周期性变化的剪切应力时,应变也呈正弦变化,但不同相,应变滞后于应力。

当把应力视为具有两个分量的矢量时,其中一个与应变同相,另一个与应变成90°角。

相应地,储能模量(G')是同相位的剪切应力与剪切应变之比。损耗模量(G'')是与应变相差90°的应力与应变之比。损耗因子($\tan\delta$)是损耗模量与储能模量之比,即 $\tan\delta=G''/G'$, $\tan\delta$ 值越高,胶料的滞后性越大^[1]。

2.2 动态性能试验结果

(1)在温度60 ℃、频率10 Hz条件下炭黑用量不同的硫化胶 G' 与应变的关系如图2所示。



炭黑用量/份:1—0;2—10;3—20;4—30;5—40;6—50;
7—60;8—70。

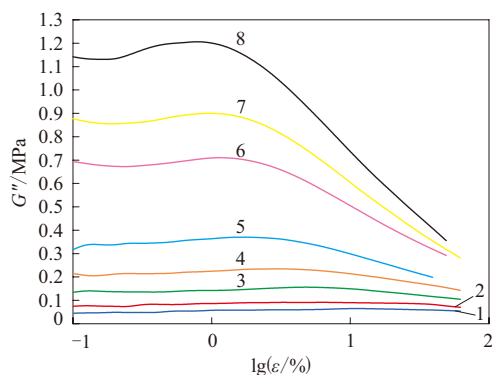
图2 炭黑用量不同的硫化胶 G' 与应变的关系

从图2可以看出:加入填料将大幅度提高硫化胶的储能模量;未填充胶料的储能模量基本不随应变振幅增大而变化;随填料用量增大,胶料储能模量逐渐增大,并且填充胶料储能模量随应变振幅的增大呈现典型非线性下降的趋势,即所谓的Payne效应^[2]。在填料用量为50份以上时,Payne效应明显。Payne效应主要与聚合物基体内形成的填料网络有关的观点已得到普遍认可^[3]。

因此,通过动态应变扫描的Payne效应测试可直接测定填料在橡胶中的分散程度。在其他条件相同的情况下,Payne效应越小意味着粒子分散性越好。由于 G' 表现得应变依存性最敏感,可用线性区域小应变与大应变之间的差值来表示Payne效应的大小,因此最小应变与最大应变所对应的

储能模量的差值($\Delta G'$)在一定程度上可以表征橡胶制品中填料分散性的好坏, $\Delta G'$ 越大,说明填料分散得越不均匀。

(2)在温度60℃、频率10 Hz条件下炭黑用量不同的硫化胶 G'' 与应变的关系如图3所示。

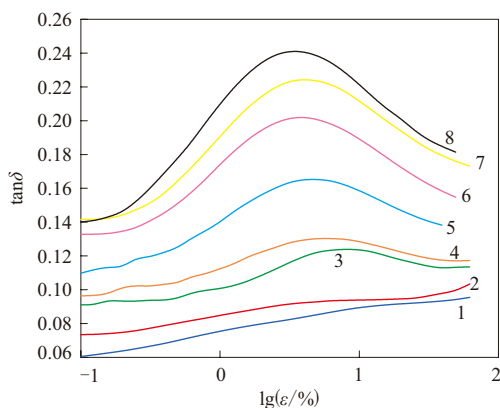


注同图2。

图3 炭黑用量不同的硫化胶 G'' 与应变的关系

从图3可以看出:加入填料将大幅度提高硫化胶的损耗模量,随填料用量增大,填充胶料损耗模量逐渐增大;损耗模量随应变振幅增大而增大,达到最大值后随着应变振幅进一步增大而逐渐减小。

(3)在温度60℃、频率10 Hz条件下炭黑用量不同的硫化胶 $\tan\delta$ 与应变的关系曲线如图4所示。



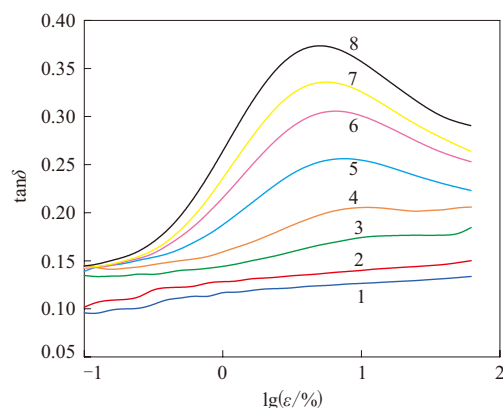
注同图2。

图4 60℃下炭黑用量不同的硫化胶 $\tan\delta$ 与应变的关系

从图4可以看出:在60℃下,未填充炭黑硫化胶的 $\tan\delta$ 并不随应变振幅增大而发生显著变化;填充炭黑硫化胶的 $\tan\delta$ 大于未填充炭黑硫化胶,并随应变振幅增大在5%左右出现了一个峰值。 $\tan\delta$ 是 G'' 与 G' 的比值, G' 主要与动态应变过程中减弱的

填料网络有关, G'' 与填料网络的打破和重建有关, $\tan\delta$ 反映出这两个过程的变化率,轮胎胎面的滞后损失与 $\tan\delta$ 存在一定的相关性,轮胎正常行驶的滚动阻力与相当于在10~100 Hz和50~80℃条件下形变的运动有关^[4],通常选择60℃下的 $\tan\delta$ 对轮胎行驶过程中的滚动阻力进行评价。

(4)在温度0℃、频率10 Hz条件下炭黑用量不同的硫化胶 $\tan\delta$ 与应变的关系如图5所示。

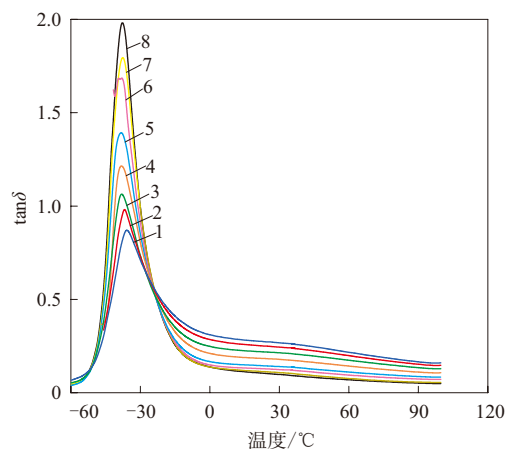


注同图2。

图5 0℃下炭黑用量不同的硫化胶 $\tan\delta$ 与应变的关系

轮胎行驶过程中的湿地抓着力及雨雪天气下的抗湿滑性能主要与-20~0℃的 $\tan\delta$ 有相关性。从图5可以看出:随填料用量增大,损耗因子逐渐增大;随应变振幅的增大,填充胶料的损耗因子出现最大值后逐渐下降。

(5)在双应变振幅5%、频率10 Hz条件下炭黑用量不同的硫化胶 $\tan\delta$ 与温度的关系如图6所示。



注同图2。

图6 炭黑用量不同的硫化胶 $\tan\delta$ 与温度的关系

从图6可以看出:填料用量对硫化胶的玻璃化转变温度基本没有影响,但是在交叉点前后填料用量对 $\tan\delta$ 的影响规律相反,交叉点前的高温区填料用量越大, $\tan\delta$ 越大;交叉点后的低温区,规律则相反。不同温度区,填料的影响受不同机理的支配。在转变区的 $\tan\delta$ 峰值附近,填充炭黑会降低滞后,这是因为大部分能量损耗是由处于转变区的聚合物本身造成的,此时链段开始运动,而体系的粘度还很大,链段运动受到的摩擦阻力较大,形变落后于应力的变化,内耗很大,而固体粒子不可能吸收很多能量。而在高温区,聚合物本身处于高弹态,链段运动比较自由,聚合物本身引起的内耗小,能量损耗主要由填料网络的打破和重建引起。因此, $\tan\delta$ 随着炭黑用量增大而逐渐增大^[5]。

3 结论

(1) ARES-G2型流变仪可以快速表征填充硫化胶中填料的分散。

(2) 对于同种填料填充硫化胶,填料用量越大, $\tan\delta$ 越大,并在一定应变振幅下出现最大值。

(3) ARES-G2型流变仪可以通过60℃下的 $\tan\delta$ 快速表征轮胎行驶过程中的滚动阻力,进而可

以推断其节能降耗性能;通过0℃下的 $\tan\delta$ 快速表征轮胎行驶过程中的湿地抓着能力,进而推断其抗湿滑性能。

(4) 在不同的温度区域中,同种填料填充硫化胶中填料用量对 $\tan\delta$ 的影响规律不同是由其作用机理不同所致。

另外,ARES-G2型流变仪可以通过曲线拟合的最小二乘法拟合时间-温度叠加曲线,还可以检测聚合物相对分子质量的大小和分布情况等。

参考文献:

- [1] 约翰S. 迪克. 橡胶技术配合与性能测试[M]. 游长江, 贾德民, 译. 北京: 化学工业出版社, 2012: 45-46.
- [2] Payne A R. The Dynamic Properties of Carbon Black-loaded Natural Rubber Vulcanizates: Part I [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6 (19): 57-63.
- [3] Wang M J. Effect of Filler-Elastomer Interaction on Tire Tread Performance: Part I [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2007, 60 (9): 438-443.
- [4] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 轮胎工业, 2000, 20 (10): 601-605.
- [5] 王梦蛟. 填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J]. 轮胎工业, 2007, 27 (10): 579-584.

收稿日期: 2016-10-04

Application of ARES-G2 Rheometer in Tire Industry

HUANG Tingting, GUO Heying, LIU Aiqin

(Stone Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266042, China)

Abstract: The function and principle of ARES-G2 rheometer were introduced in detail. The dynamic properties of tread compound with different carbon black (N234) contents were studied. The results showed that, the filler dispersion and loss factor ($\tan\delta$) of the vulcanizates could be efficiently characterized by ARES-G2 rheometer. The strain sweep results indicated that, when the filler content increased, $\tan\delta$ increased and had maximum value under a certain strain amplitude. The temperature sweep results indicated that the filler content had an opposite effect on $\tan\delta$ at high and low temperature.

Key words: tire; tread compound; dynamic property; rolling resistance; loss factor

45亿元轮胎加工项目落户钦州

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

2017年1月4日, 广西钦州市保税港区分别与广西光耀供应链管理有限公司(简称广西光耀)、深圳市道尔轮胎科技有限公司签署平行进口汽车

和特种轮胎加工贸易项目合作框架协议。该合作协议的签订, 意味着总投资45亿元的开式结构不爆轮胎项目以及每年3 000辆平行进口汽车项目, 正式落户钦州。

2016年, 钦州保税港区采购到港进口汽车共