静态热机械分析在硫化胶性能研究中的应用

徐　艺，周忠伟，马秀菊，倪淑杰

（三角轮胎股份有限公司，山东 威海　264200）

摘要：研究以橡胶静态热机械分析中的蠕变性能和线性热膨胀性能表征硫化胶性能。结果表明：胶料硫化程度越大，粘性流动越小，抗蠕变性能越好；轮胎不同部件的蠕变性能整体有一定的差异；随着炭黑比表面积的增大，蠕变值呈增大趋势；同一轮胎不同截面胶料的线性热膨胀系数不同；线性热膨胀系数可在一定程度上反映胶料混炼的均匀程度。

关键词：静态热机械分析；蠕变性能；线性热膨胀系数；硫化胶；性能

中图分类号：TQ330.7　　**文献标志码**：B　　**文章编号**：1006-8171(2018)11-0000-04

橡胶热机械分析主要研究线性热膨胀系数和蠕变性能，蠕变是橡胶静态粘弹性的一个现象，在相同温度和应力下，蠕变值可反映橡胶的弹性，进一步反映粘性流动与粘性形变的关系。近代物质结构理论认为任何物质的体积均由分子本身的体积（即范德华体积）和自由体积（分子热运动所占的体积）组成，分子热运动随温度的升高而加剧，自由体积随之增大，因而物体膨胀；反之，温度降低，自由体积减小，物体收缩。而范德华体积不受温度影响，在一般热运动能量下，分子不能“挤进”范德华体积所占空间[1]。

本工作应用静态热机械分析中的蠕变性能和线性热膨胀性能来表征硫化胶性能。

1　实验

1.1　试验材料

不同硫化条件下硫化胶及轮胎不同部位胶料。

1.2　主要仪器

TMA/SDTA1＋型静态热机械分析（TMA）仪，梅特勒-托利多仪器国际股份有限公司产品，测试条件：应力变化为0.05 N→1.0 N→0.05 N，每阶段停留10 min，试样厚度为4 mm，室温。

1.3　测试原理

1.3.1　蠕变性能

胶料蠕变曲线如图1所示。测试初期胶料几乎不受力，曲线近似呈直线（图1中A阶段）；增大应力，胶料尺寸呈直线减小（图1中B1阶段），此时为弹性形变；随着时间的延长，胶料尺寸变化缓慢，曲线下降（图1中C阶段），此时为粘性形变a和粘性流动b；随后应力减小为最初状态，胶料尺寸瞬间增大，此时为弹性形变（图1中B2阶段）；之后随时间延长，胶料尺寸缓慢增大直至测试结束（图1中D阶段），此时为粘性形变a，试样尺寸减小的部分为粘性流动b，此时测得蠕变值。因此蠕变值越大，胶料的粘性形变越小，弹性越差。

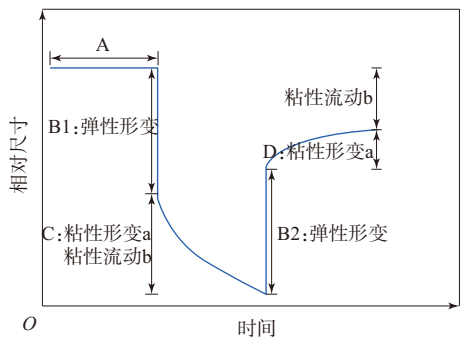


图1　胶料蠕变曲线

1.3.2　线性热膨胀系数

胶料线性热膨胀系数表征在程序控温下，测量物质在可忽略负荷（0.02 N）时尺寸与温度的关系，即温度升高1 ℃，试样某一方向上相对伸长（或收缩）量。计算公式如下：

$$\alpha = \Delta L / \Delta T$$

式中，α为线性热膨胀系数，K^{-1}；ΔL为试样相对伸长（或收缩）量；ΔT为试验温度差，K。

作者简介：徐艺（1987—），女，山东临沂人，三角轮胎股份有限公司工程师，硕士，主要从事轮胎材料的测试研究工作。

E-mail：xuyi@triangle.com.cn

2　结果与讨论

2.1　蠕变性能

2.1.1　硫化条件的影响

利用TMA仪进行蠕变性能测试是指在一定压缩应力作用下，测试试样尺寸的变化。选取两组胶料A和B分别硫化20，30和60 min，硫化胶蠕变值测试结果见表1。

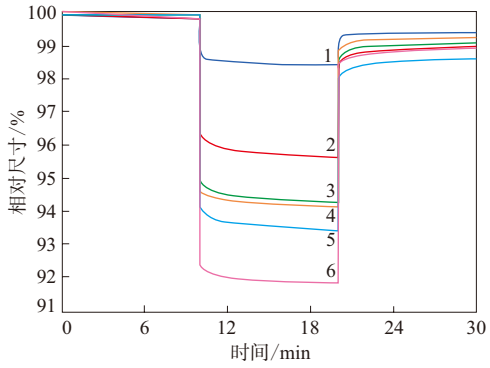
表1　硫化胶不同硫化时间下的蠕变值　%

硫化条件	胶料A	胶料B
150 ℃×20 min	1.17	0.65
150 ℃×30 min	0.62	0.51
150 ℃×60 min	0.66	0.48

由表1可见：硫化时间为30 min的硫化胶蠕变值明显短于硫化时间为20 min的硫化胶，即硫化胶粘性流动部分减少，稳定性好；而硫化时间为30 min与硫化时间为60 min的硫化胶蠕变值无明显差别。即硫化胶硫化程度越大，粘性流动越小，抗蠕变性能越好。

2.1.2　轮胎不同部件的蠕变性能

选取轮胎6个部件进行蠕变性能测试，结果如图2所示，A—F部件的蠕变值分别为0.49%，1.05%，0.82%，0.74%，1.37%和1.10%。



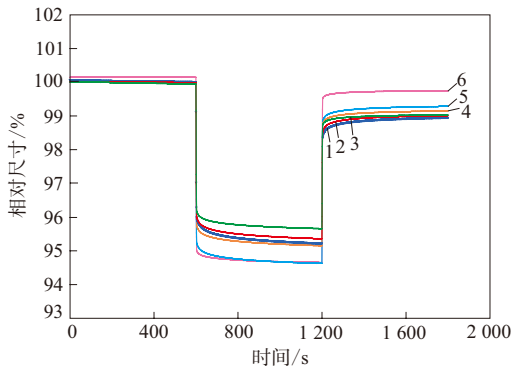
部件编号：1—A；2—B；3—C；4—D；5—E；6—F。

图2　轮胎不同部件的蠕变曲线

由图2可见，轮胎不同部件的蠕变值不同，受力后的变形不同，但部件C和D几乎无差异，说明某些部件受力后的变形程度几乎相同。

2.1.3　不同比表面积炭黑的影响

填充不同品种炭黑硫化胶的蠕变性能测试结果如图3所示。由图3可见，填充炭黑N115的硫化胶蠕变值最大，填充炭黑N550的硫化胶最小。因此随着炭黑比表面积的增大，胶料的蠕变值呈增大趋势，即粘性流动增加，粘性形变减小。这可能是由于炭黑活性增大，产品内耗较大加速老化，进而使抗蠕变性能变差[2]。



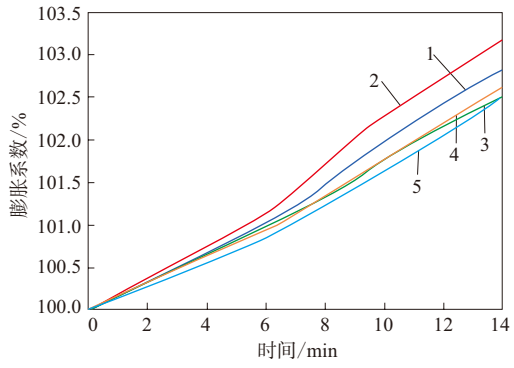
填充炭黑品种：1—N115；2—N220；3—N234；4—N375；5—N326；6—N550。

图3　不同炭黑填充硫化胶的蠕变曲线

2.2　线性热膨胀系数

2.2.1　不同胎面胶

选取同一系列轮胎的5种胎面胶进行α测定，试样厚度为4 mm，试验温度为0～140 ℃，升温速率为10 ℃·min^{-1}。各胎面胶的热膨胀曲线见图4。由图4可见，不同胎面胶的热膨胀曲线不同，但走势有相似之处，说明胎面胶受热膨胀的程度无明显差异。计算得胎面胶A—E的α分别为205.9×10^{-6}，228.6×10^{-6}，183.4×10^{-6}，192.2×10^{-6}和183.0×10^{-6} K^{-1}。



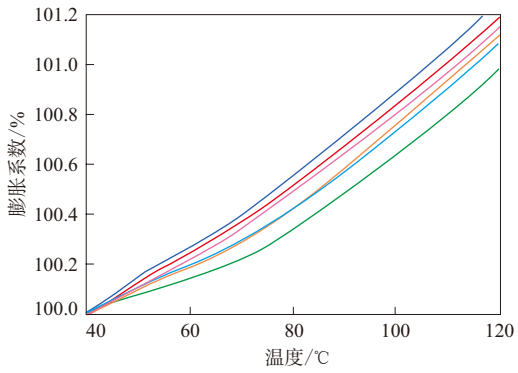
1—A；2—B；3—C；4—D；5—E。

图4　不同胎面胶的热膨胀曲线

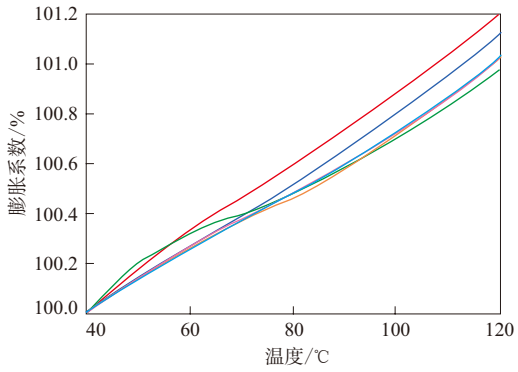
2.2.2　相同轮胎胶料不同截面

所选工程机械轮胎胶料3个面的热膨胀曲线如图5所示，α的计算数据见表4。

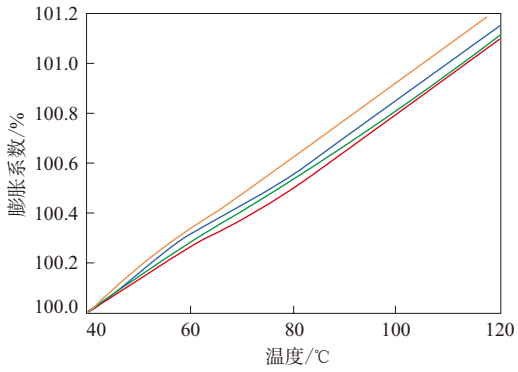
由图5可见，不同截面的热膨胀趋势一致。由表4可见，轮胎胶料不同截面α不同，最大标准偏差



(a) A截面



(b) B截面



(c) C截面

图中曲线为一个试样的多次测试结果。

图5　轮胎胶料不同截面的热膨胀曲线

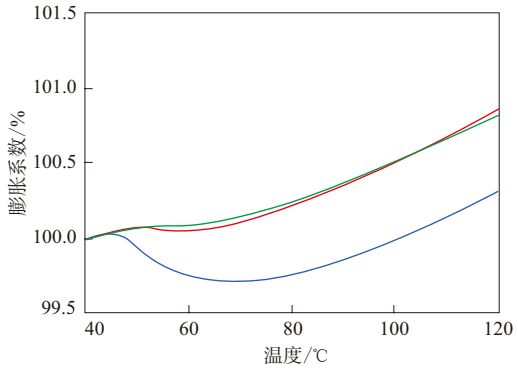
表4　轮胎胶料不同截面的α　　K^{-1}

试样截面	$\alpha\times10^6$	标准偏差$\times10^6$
A	139.8	4.3
B	128.4	5.0
C	141.6	3.5

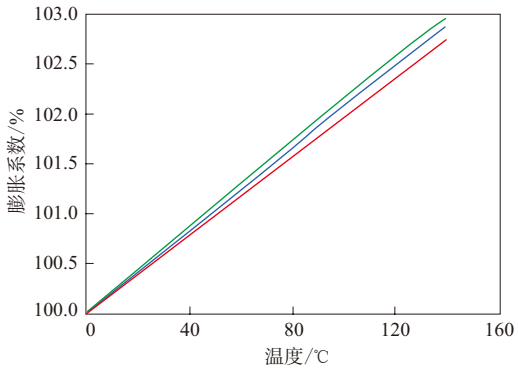
为$5.0\times10^{-6}\ K^{-1}$。

2.2.3　α与胶料混炼均匀程度的关系

选取不同混炼程度的同一块胶料进行热膨胀曲线的测试，结果如图6所示，图中a为混炼程度不高的胶料，b为完全混炼的胶料，各胶料的α计算结果见表5。由图6可见：试样a曲线趋势有明显差异，并且有负值区域；而试样b曲线重现性较高。由表5可见，试样a标准偏差明显大于试样b，说明α在一定程度上可以反映胶料混炼的均匀程度。



(a) 试样a



(b) 试样b

注同图5。

图6　不同混炼程度胶料的热膨胀曲线

表5　不同混炼程度胶料的α　　K^{-1}

试样		$\alpha\times10^6$		标准偏差$\times10^6$
a	99.9	105.1	38.3	30
b	214.1	206.1	208.3	3.4

3　结论

(1) 胶料硫化程度越大，粘性流动越小，抗蠕变性能越好。轮胎不同部件的蠕变性整体有一定的差异，但某些部件之间变形程度几乎相同。

(2) 随着炭黑比表面积的增大，硫化胶蠕变值呈增大趋势，即粘性流动增加，粘性形变减小。

(3)不同轮胎相同部件的受热膨胀程度无明显差异,同一轮胎不同截面胶料的线性热膨胀系数不同。

(4)线性热膨胀系数可在一定程度上反映胶料混炼的均匀程度。

参考文献:

[1] 李宗琦. 橡胶的热膨胀及其测定[J]. 特种橡胶制品,1987(5):17,56-59.

[2] 谭亮红,周淑华,王进,等. 热分析测试橡胶抗堆蠕变性能[J]. 橡胶工业,2003,50(8):498-500.

收稿日期:2018-06-30

Application of Static Thermal Mechanical Analysis in Research of Vulcanizate Property

XU Yi,ZHOU Zhongwei,MA Xiuju,NI Shujie