

RPA与DMA测试炭黑填充胎面胶 动态力学性能的比对研究

王丹,邓旺,吴晓宇

(贵州轮胎股份有限公司,贵州 贵阳 550000)

摘要:通过改变炭黑的比表面积,对比动态热机械分析仪(DMA)与橡胶加工分析仪(RPA)检测炭黑填充胎面胶的动态力学性能。结果表明,DMA与RPA测试的炭黑胶料的动态力学性能变化趋势相同,由于RPA制样简便,除低温下,可以采用RPA测试,减少DMA测试的工作量,降低测试成本。

关键词:动态热机械分析仪;橡胶加工分析仪;炭黑;胎面胶;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺1;TQ330.7⁺3

文献标志码:B

文章编号:2095-5448(2019)07-0404-03

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.07.0404

动态热机械分析仪(DMA)可以测试粘弹性材料的力学性能与时间、温度或频率的关系。材料受周期性(正弦)变化机械应力的作用和控制而发生形变。DMA可用于玻璃化转变和熔化测试、弹性体非线性特性表征、材料老化表征、长期蠕变预估等最佳的材料表征^[1-3]。

橡胶加工分析仪(RPA)是先进的无转子旋转剪切流变仪,可用于橡胶及其复合材料性能的完整表征。RPA为未硫化材料、硫化过程中的材料和原位硫化材料提供了宝贵的粘弹性数据。RPA的灵活结构使其可以完成其他橡胶流变仪无法企及的集加工性能、流变特性、动态性能于一体的测试项目,但RPA没有低温模块^[4-6]。

DMA和RPA都可以用于表征高分子材料的力学性能。本工作通过改变炭黑的比表面积,制备不同的炭黑混炼胶,对比两种设备的检测数据。

1 实验

1.1 主要原材料

10[#]天然橡胶(NR),诗董橡胶股份有限公司产品;炭黑N375,卡博特(中国)投资有限公司产品;不溶性硫黄OT-20,马来西亚伊士曼公司产品。

作者简介:王丹(1984—),女,贵州毕节人,贵州轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事全钢子午线轮胎配方设计工作。

E-mail:65674182@qq.com

1.2 配方

采用全钢载重子午线轮胎胎面胶配方(见表1),1[#]—5[#]炭黑N375的吸碘值分别为85,87,89,91,93 g·kg⁻¹。炭黑吸碘值越大,比表面积越大。

表1 配方

组 分	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
NR	100	100	100	100	100
氧化锌	3	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1	1
1 [#] 炭黑N375	50	0	0	0	0
2 [#] 炭黑N375	0	50	0	0	0
3 [#] 炭黑N375	0	0	50	0	0
4 [#] 炭黑N375	0	0	0	50	0
5 [#] 炭黑N375	0	0	0	0	50
不溶性硫黄	1	1	1	1	1
促进剂TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
合计	155.8	155.8	155.8	155.8	155.8

1.3 主要设备与仪器

F-305型密炼机,英国法雷尔公司产品;XKR-660型开炼机,大连橡胶塑料机械有限公司产品;XLB-0型平板硫化机,青岛巨融机械技术有限公司产品;T2000E型电子式拉力试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;MDR2000型硫化仪和DMA,梅特勒-托利多仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,MV2000型门尼粘度仪和disperGRADERTM aview型炭黑分散仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行,一段混炼在密炼机中进行,密炼室温度为60℃,转子转速为45 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→小料→炭黑→排胶。二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通3次→下片。

物理性能试样和DMA测试的硫化胶试样:将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为151℃×30 min。

RPA试样:将混炼胶裁成5 g左右、厚度约为5 mm的正方形试片。

1.5 性能测试

(1) RPA测试。温度 60~80℃,每2℃扫描1次;频率 0.1 Hz;应变 0.7%。

(2) DMA测试。温度 60~70℃,频率 0.1 Hz,应变 0.7%。

(3) 胶料其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑胶料的性能

炭黑胶料的性能见表2。

从表2可以看出:比表面积较小的炭黑胶料门尼粘度较小,硫化速度较快,物理性能总体较差;炭黑比表面积较大的炭黑胶料门尼粘度较大,硫

表2 炭黑胶料的性能

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
门尼粘度[ML(1+4)					
100℃]	74	76	77	90	89
硫化仪数据(151℃)					
F_L /(dN·m)	1.88	1.80	1.68	1.82	1.73
F_{max} /(dN·m)	16.90	16.55	15.23	16.28	16.13
t_{10} /min	3.81	3.73	4.46	4.63	4.67
t_{50} /min	5.51	5.46	6.31	6.66	6.56
t_{90} /min	8.95	8.95	10.16	10.45	10.35
硫化胶性能					
邵尔A型硬度/度	56	58	58	60	61
100%定伸应力/MPa	2.6	2.7	2.7	2.7	3.0
300%定伸应力/MPa	13.1	13.5	13.3	14.1	15.2
拉伸强度/MPa	23.9	23.0	24.5	24.7	25.3
拉断伸长率/%	481	474	476	506	488
100℃×24 h老化后					
100%定伸应力/MPa	3.0	3.2	3.3	3.3	3.3
300%定伸应力/MPa	15.0	15.0	15.3	15.8	15.7
拉伸强度/MPa	22.4	21.0	22.2	22.6	23.1
拉断伸长率/%	314	314	314	315	313

化速度较慢,物理性能总体较好。

2.2 混炼胶的动态力学性能

用DMA和RPA测试混炼胶的弹性模量(G')、粘性模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$),结果见表3。

表3 混炼胶的动态力学性能

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
DMA数据(70℃)					
G' /kPa	34.9	42.2	43.7	52.3	52.9
G'' /kPa	4.3	5.3	5.5	7.2	10.0
$\tan\delta$	0.124	0.125	0.126	0.138	0.189
RPA数据(70℃)					
G' /kPa	1 179.8	1 290.1	1 316.8	1 343.6	1 349.6
G'' /kPa	247.8	285.4	294.3	306.1	396.3
$\tan\delta$	0.210	0.219	0.221	0.233	0.294

从表3可以看出:炭黑比表面积较小的混炼胶 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 总体较小;5种混炼胶的RPA和DMA的 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 趋势总体相同。

2.3 硫化胶的动态力学性能

用DMA和RPA测试的硫化胶动态力学性能见表4。

表4 硫化胶的动态力学性能

项 目	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
DMA数据(60℃)					
G' /kPa	59.2	80.4	98.5	106.1	114.9
G'' /kPa	6.0	10.0	10.9	14.3	15.6
$\tan\delta$	0.101	0.110	0.124	0.135	0.136
RPA数据(60℃)					
G' /kPa	2 095.7	2 662.4	2 732.1	3 242.2	3 459.6
G'' /kPa	411.6	611.2	620.2	941.3	1 004.8
$\tan\delta$	0.196	0.224	0.233	0.281	0.290

从表4可以看出:与混炼胶结果类似,炭黑比表面积较小的硫化胶 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 总体较小;5种硫化胶的RPA和DMA的 G' , G'' 和 $\tan\delta$ 趋势总体相同。

3 结语

RPA和DMA测试的不同比表面积炭黑填充胶的动态力学性能的变化趋势一致。DMA测试硫化胶动态力学性能,需要将混炼胶硫化后才能进行测试;而RPA可以将混炼胶在仪器中直接硫化后进行温度扫描,节省了时间、人工和能源成本。RPA没有低温模块,在除低温下,可以采用RPA测试,减少DMA测试的工作量,降低测试成本。

参考文献:

- [1] 樊慧娟,王晶,张惠. 动态热机械分析在聚合物及复合材料中的应用[J]. 化学与粘合,2017,39(2):132-134.
- [2] 谭亮红,张友南,周淑华,等. 动态热机械法评估减震橡胶制品的耐老化性能[J]. 橡胶工业,2002,49(3):167-169.
- [3] 高家武. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1994.
- [4] 巩丽,王海涛,董成磊,等. 不同硫化体系天然橡胶胶料的动态性能研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):22-25.
- [5] 王若云,贺建芸,胡永康,等. 轮胎胶料的动态力学性能研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):14-18.
- [6] 邓友娥,章文贡. 动态机械热分析技术在高聚物性能研究中的应用[J]. 实验室研究与探索,2002,21(1):38-39,62.

收稿日期:2018-12-20

Comparison of Dynamic Mechanical Properties of Carbon Black Filled Tread Compound Tested by RPA and DMA

WANG Dan, DENG Wang, WU Xiaoyu

(Guizhou Tire Co., Ltd, Guiyang 550000, China)

Abstract: Dynamic thermomechanical analyzer (DMA) and rubber processing analyzer (RPA) were compared in the characterization of the dynamic mechanical properties of the tread compound filled with carbon black with different surface area. The results showed that the dynamic mechanical properties of carbon black filled compounds tested by DMA and RPA had the same trend. When the test temperature didn't include low temperature range, RPA test was a better choice with reduced workload and test cost compared with DMA, since the sample preparation of RPA testing was simple and convenient.

Key words: dynamic thermomechanical analyzer; rubber processing analyzer; carbon black; tread compound; dynamic mechanical property

我国合成橡胶产量将以6%的增长率增长

据爱尔兰市场调研机构“研究与市场”(Research and Markets)新发布的研究报告,2018年中国合成橡胶产量为612.3万t,与2017年的578.7万t相比增长6%;到2023年,我国合成橡胶产量预计达到811万t,2018—2023年我国合成橡胶产量年均增长率约为6%。

2018年,我国合成橡胶年生产能力为667万t,新增年生产能力13万t。过去两年来,我国合成橡胶市场稳步增长,其原因之一是合成橡胶价格上涨,促使一些合成橡胶企业在停产数年后恢复生产。

2018年,丁苯橡胶和顺丁橡胶生产能力分别

占我国合成橡胶生产能力的32.1%和25.8%。丁苯橡胶和顺丁橡胶的产量较高,2017年两者合计产量占我国合成橡胶总产量的32.4%,但是产量增速明显放缓。与此同时,乙丙橡胶和丁腈橡胶等特种橡胶产品开始蓬勃发展,其中乙丙橡胶的增速最快,2018年产量大幅增长29.5%,达到20.26万t。

报告指出,2018年我国主要合成橡胶进出口量均有不同程度的下滑。2018年1—11月,我国丁腈橡胶进出口量分别为18.16万t和3.14万t,同比分别下降27.1%和8.5%。据称,下游需求放缓是导致合成橡胶进出口量下降的因素之一。

(朱永康)

欢迎参加“兴达杯”第10届全国橡胶工业用织物和骨架材料
技术研讨会征文活动