

橡胶动态力学性能分析的影响因素

盛柏松

(兰溪市双牛助剂化工有限公司, 浙江 兰溪 321100)

摘要:介绍动态力学性能分析(DMA)仪的原理、应用和测试影响因素,从DMA数学模型分析储能模量、损耗模量、损耗因子偏差的原因。分析测试条件、氢键、并用胶对胶料动态力学性能的影响,并提出动态力学性能优化方案,推荐使用交联型白炭黑超级偶联剂SCBD。建议分析胶料动态力学性能时注意偏差,避免误判。

关键词:动态力学性能;储能模量;损耗模量;损耗因子;玻璃化温度;氢键;偶联剂

中图分类号:TQ330.7 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)06-22-03

聚合物,如橡胶、塑料、纤维、复合材料等都具有粘弹性,用动态力学性能分析(DMA)仪研究聚合物的动态力学性能已证明是一种非常有效的方法^[1]。但在用DMA仪研究橡胶性能时发现,测试结果有一定误差,甚至会出现误判。

本工作主要介绍DMA仪的原理、应用和测试影响因素,指出用DMA仪研究橡胶动态力学性能的局限性,为用DMA仪准确分析橡胶动态力学性能提供思路。

1 DMA仪的原理和应用

外力作用于材料时,产生的应变与应力成正比,其比例常数就是该材料的弹性模量。形变时产生的能量由材料贮存起来,除去外力后材料恢复原状,贮存的能量又释放出来。如果按正弦交变载荷施力,应变与应力呈现同位相,过程中也就没有能量损耗。

聚合物受外力作用时兼具弹性和粘性,这种粘弹性是应力与分子链间相互作用产生的,而分子链又倾向于排列成最低能量的构象。在周期性应力作用下,这些分子重排跟不上应力变化,造成应变落后于应力,从而损耗一部分能量,使应变落后一个相位角。

对于无粘性的弹性材料,与应力同位相的储能模量为试样在最大形变时的弹性模量,可视为

即时应力与引起的即时应变无相位差,形变(ε)可表示为式(1)^[2-3]。

$$\varepsilon = f_m \sin(\omega t) / E \quad (1)$$

式(1)中, f_m 为力的最大值, ω 为角频率, t 为时间, E 为绝对模量(复合模量)。

对于粘弹性材料,即时应力与引起的即时应变有相位差, ε 可表示为式(2)^[2-3]。

$$\varepsilon = f_m \sin(\omega t + \delta) / E \quad (2)$$

式(2)中, δ 为相位角。

当 δ 为90°时,将式(2)按三角函数关系展开,弹性性质的储能模量(G')见式(3),粘性性质的损耗模量(G'')见式(4)^[2-3]。

$$G' = E \cos \delta \quad (3)$$

$$G'' = E \sin \delta \quad (4)$$

将 G' 和 G'' 平方并相加可得到式(5)。

$$E = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (5)$$

由于相位差的存在,外部载荷在对粘弹性材料加载时出现能量损耗。粘弹性材料的这一性质成为其对外力的阻尼。粘弹性材料的阻尼系数(γ)即损耗因子($\tan \delta$)可表示为式(6)^[2-3]。

$$\gamma = \tan \delta = G'' / G' \quad (6)$$

由此可见,聚合物的粘弹性体现在应变滞后的相位差上。当温度由低温向高温变化并经过玻璃化温度(T_g)时,聚合物内部结构形态发生变化,与其相关的粘弹性也随之变化,这一变化反映可以从 G' , G'' 和 $\gamma(\tan \delta)$ 反映出来。

在一定温度下,聚合物分子链段都有特定的最可几频率(ω_k),当 $\omega = \omega_k$ 时,链段从不自由变为

作者简介:盛柏松(1963—),男,浙江兰溪人,兰溪市双牛助剂化工有限公司高级工程师,学士,主要从事轮胎助剂开发和应用研究工作。

自由,此时链段摩擦力和 G'' 较大、 $\tan\delta$ 达到最大值,对应的温度即为 $T_g^{[3-4]}$ 。随着温度升高, $\tan\delta$ 减小。一般来说,0℃时的 $\tan\delta$ 对应胶料的抗湿滑性能,其值越大,胶料的抗湿滑性能越好;60℃时的 $\tan\delta$ 对应胶料的滚动阻力,其值越小,胶料的滚动阻力和生热越小。因此,可根据DMA来判断胶料的 T_g 以及动态力学性能。

2 DMA仪测试的影响因素

2.1 测试条件

一般来说,胶料的 $\tan\delta$ 最大值对应 T_g ,但 T_g 与测试方法有关。对天然橡胶、丁腈橡胶和氟橡胶胶料的研究表明:用DMA仪测试的 T_g 比用差示扫描量热法(DSC)、单头脆性温度测试仪、低温回缩试验仪测试的 T_g 高15℃以上,且没有规律可循^[4-6]。

此外,DMA仪测试时频率和变形也会影响 T_g 测试值。当频率和变形增大时,聚合物分子链段复位相对变缓,胶料的 $\tan\delta$ 最大值偏大, T_g 测试值偏高。

当非极性胶料处于均相状态时,分子链在变形时非常柔顺, G' 与形变具有良好的线性关系, G'' 在形变中也较稳定,这样才能保证应变与应力相位差接近90°,从而满足式(5)。

影响相位差的因素很多,胶料的配方变化会导致 ω_k 变化,从而改变 G' 与 G'' 的变化规律。如应变与应力的相位差偏离90°, $\tan\delta$ 没有意义。特别是当胶种发生变化时,胶料的 G' 与 G'' 相位差变化较大,按直角关系将 E 分解成 G' 与 G'' , $\tan\delta$ 会产生系统误差,造成对胶料性能的误判。

每种胶料在一定温度和形变下都有自己的 ω_k 。当 ω 偏离 ω_k 时,相位差偏离90°。因此,在常温段和高温段, $\tan\delta$ 曲线具有收敛性;在低温段,应变与应力的相位差越接近90°,越能反映胶料性质, $\tan\delta$ 达到最大值时 $\omega=\omega_k$,该温度即为胶料的 T_g 。

由于测试条件引起的应变与应力的相位差偏离90°而导致DMA测试结果的偏差为相位误差。该误差与胶料配方、测试频率、变形和温度相关,通过调整测试条件可以减小误差。当相位误差较大时, $\tan\delta$ 没有绝对意义,此误差不能通过计算校正。

2.2 氢键

胶料的氢键主要有两种。一种氢键在白炭黑之间,与白炭黑和偶联剂的种类和用量有关;在一定范围内,白炭黑和偶联剂用量越大,氢键作用力也越大。另一种氢键在橡胶与白炭黑之间,与偶联剂用量及硫化时间有关;当偶联剂用量和硫化时间一定时,与白炭黑用量也有一定关系。

氢键与形变相关,在低温下,当胶料形变增大时,氢键对 G' 的贡献会迅速降低,也就是说氢键对抗湿滑性能的反作用会随形变增大而变弱,因此氢键可认为对抗湿滑性能影响不大,也可以说抗湿滑性能与氢键关系不大,氢键可以降低胶料的滚动阻力和生热。

DMA仪测定胶料性能时,氢键导致 $\tan\delta$ 偏大,并且在高温段误差较大,该误差容易对胶料性能产生误判,但可以通过计算予以校正,偶联剂胶料的 $\tan\delta$ 校正公式见式(7)。

$$\tan\delta = G'' [1 - (G' - G'_0)/G'_0] / G' = G'' (2 - G'/G'_0) / G' \quad (7)$$

式(7)中, G'_0 为无偶联剂胶料的 G' 。

2.3 并用胶

当多胶种并用时,应变与应力相位差变化,最典型的是丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)并用胶。由于并用胶非均相的性质决定了拉伸形变路径的选择性,在不同温度和形变下,并用胶会出现应变与应力相位差。在常温下,SBR/BR并用胶的 $\tan\delta$ 接近BR的 $\tan\delta$,其值偏小。在低温下,随着 G'' 增大,BR抗形变能力增强,有利于SBR的形变,而使SBR/BR并用胶的 $\tan\delta$ 接近SBR的 $\tan\delta$ 。由于在低温下应变与应力相位差接近90°, $\tan\delta$ 较大,并体现出SBR的性质,所以低温与高温时的 $\tan\delta$ 差增大;当形变增大时,会增大SBR的变形负担,对降低滚动阻力和生热不利。

3 动态力学性能优化

$\tan\delta$ 最大值决定了胶料的抗湿滑性能,在橡胶这个非均相体系中要改变 $\tan\delta$ 最大值,主要途径有两条:一是提高胶料的粘性,二是降低低温段填料间的作用力。

提高胶料粘性[如用溶聚丁苯橡胶(SSBR)替

代乳聚丁苯橡胶(ESBR)]不但会提高生热,而且还会降低胶料的其他物理性能。而降低低温段填料间的作用力,一般也会降低常温段填料间的作用力,使 G' 降低而起不到降低生热的作用。为此,可通过增大SSBR用量来提高胶料的抗湿滑性能,同时并用BR以改变应变与应力相位差以减小常温段和高温段的 $\tan\delta$,但该方法并不能有效降低胶料生热,且并用BR违背了用SSBR来提高抗湿滑性能的初衷。在增大SSBR用量以提高胶料抗湿滑性能的同时,可以用树脂增强填料间的作用力,提高胶料常温段和高温段的 G' ,达到降低生热的目的。但树脂会大幅提高低温段胶料 G' ,造成低温段 $\tan\delta$ 减小,不利于降低胶料生热,因此此方法并未得到推广。

交联型白炭黑超级偶联剂SCBD能通过氢键大幅提高胶料在高温段和常温段的 G' ,在低温段由于胶料呈现不定形纳米粒子结构,因纳米粒子位移,氢键作用力减小。与其他常用树脂相比,偶联剂SCBD能更有效降低胶料低温段的 G' ,从而在低温段获得更大的 $\tan\delta$,使胶料具有较好的抗湿滑性能^[7]。

4 结语

提高轮胎的抗湿滑性能、降低轮胎滚动阻力

和生热是轮胎配方研究的主要工作,特别是随着欧盟轮胎标签法规EC1222/2009的出台,轮胎抗湿滑性能和滚动阻力成为轮胎的主要技术指标^[8]。不同测试条件下DMA仪测试的胶料性能存在偏差,特别是添加偶联剂后,氢键会引起胶料DMA仪测试结果出现较大偏差,当分析胶料动态力学性能时,应注意这些偏差,避免误判轮胎性能。

参考文献:

- [1] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 王雁, 黄志雄, 张联盟. DMA在高分子材料研究中的应用[J]. 国外建材科技, 2004, 25(2): 25-27.
- [3] 刘晓. 动态热力学分析在高分子材料中的应用[J]. 工程塑料, 2010, 38(7): 84-86.
- [4] 卞正军. 橡胶材料多种玻璃化转变温度方法比较[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(8): 42-44.
- [5] 丁国芳, 王建华, 罗世凯. 丁基橡胶阻尼材料相容性的DSC与DMA研究[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(1): 113-114.
- [6] 李守超, 程清, 陈伟华, 等. 差示扫描量热法测定橡胶玻璃化温度[J]. 分析仪器, 2012(3): 26-30.
- [7] 盛柏松. 交联型白炭黑超级偶联剂SCBD在轮胎中的应用[J]. 橡胶科技, 2015, 13(12): 16-22.
- [8] 张建军, 任福君, 董兴旺. 低滚动阻力轿车轮胎胎面配方的材料选择[J]. 轮胎工业, 2014, 34(8): 480-486.

收稿日期: 2016-12-06

Influencing Factors of Dynamic Mechanical Analysis of Rubber

SHENG Baisong

(Lanxi Shuangniu Chemical Co., Ltd, Lanxi 321100, China)

Abstract: This paper introduced the principle, application and test factors of dynamic mechanical property analysis (DMA) apparatus, and analyzed the reasons which cause the deviation of storage modulus, loss modulus and loss factor from DMA mathematical model. The effects of test conditions, hydrogen bonding and blending on the dynamic mechanical properties were discussed, and improvement methods of dynamic mechanical properties were proposed. The cross-linkable super coupling agent SCBD for silica was a good candidate to improve the dynamic mechanical properties of rubber compound. In the analysis of test results, it was recommended to pay close attention to bias in order to avoid misjudgment.

Key words: dynamic mechanical properties; storage modulus; loss modulus; loss factor; glass transition temperature; hydrogen bond; coupling agent

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿