

动态热机械分析仪测试条件对轮胎胎面胶 动态力学性能分析的影响

孙 鲁¹, 张宏杨¹, 徐文龙¹, 于海洋², 孙世悦¹, 徐 旗²

[1. 浦林成山(青岛)工业研究设计有限公司, 山东 青岛 266000; 2. 浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要: 研究动态热机械分析仪测试条件对胎面胶动态力学性能测试结果的影响。结果表明: 升温速率过快, 会导致玻璃化转变温度和损耗因子($\tan\delta$)测试值偏大; 预拉伸形变(静态形变)过大, 会导致 $\tan\delta$ 测试值偏差变大; 动态形变过大, 会导致胶料滞后效应明显, $\tan\delta$ 测试值偏大; 测试胎面胶性能时, 应选择较小动态形变; 测试胎侧胶性能时, 应选择较大动态形变。

关键词: 动态热机械分析仪; 胎面胶; 玻璃化转变温度; 损耗因子; 升温速率; 静态形变; 动态形变

中图分类号: TQ330.7⁺3; O657.99

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2019)11-0645-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.11.0645



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

轮胎需要多项测试来评价性能, 如滚动阻力、湿抓着力和操控性能等。但轮胎性能测试周期较长, 测试费用高, 导致轮胎开发周期长等弊端^[1-2]。随着科技的进步和测试经验的积累, 部分轮胎性能可以根据胶料性能进行预测, 在配方开发初期, 胶料性能判断依据通常采用常规测试项目。物理性能主要包括定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度等; 加工性能主要包括门尼粘度, 橡胶加工分析(RPA)仪测试的剪切模量、滞后和松弛; 动态性能主要包括屈挠、回弹和压缩生热等^[3-4]。由于轮胎使用状态是滚动和滑移, 目前物理实验室的常规胶料测试尚不足以为轮胎开发设计提供充足的依据。研究和经验表明, 动态热机械分析(DMA)仪测试结果与轮胎实际性能有很好的相关性, 其中DMA仪测试的0℃时的损耗因子($\tan\delta$)可以预测抗湿滑性能、60℃时的 $\tan\delta$ 可以预测滚动阻力。但不同轮胎和原材料企业采用的DMA测试条件差异较大。

本工作采用DMA仪在拉伸模式下考察升温速率、预拉伸形变(静态形变)和动态形变对胎面胶动态力学性能测试结果的影响, 为轮胎胶料性能

测试和配方开发提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 1[#]丁苯橡胶(SBR), 牌号F2150, 韩国LG化学公司产品; 2[#]SBR, 牌号1723, 中国石化某分公司产品; 顺丁橡胶(BR), 中国石化上海高桥公司产品。1[#]炭黑(炭黑N234)和2[#]炭黑(炭黑N121), 山东联科新材料有限公司产品; 1[#]白炭黑(牌号为ZQ135K)和2[#]白炭黑(牌号为ZQ160K), 株洲兴隆新材料股份有限公司产品; 硅烷偶联剂, 南京曙光化工集团有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 青岛科高橡塑机械技术设备有限公司产品; BB-L1600IM型密炼机, 日本神户制钢公司产品; PC-50型平板硫化机, 湖州顺力橡胶机械有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; 邵尔A型硬度计, 中国台湾松恕检测仪器有限公司产品; EPLEXOR 500N型DMA仪, 德国耐驰仪器制造有限公司产品; AI-7000M型伺服控制拉力

作者简介: 孙鲁(1989—), 男, 山东青岛人, 浦林成山(青岛)工业研究设计有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计工作。

E-mail: sunluqingdao@163.com

表1 试验配方 份

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
NR	0	70	100	0	30
1 [#] SBR	70	0	0	0	30
2 [#] SBR	30	20	0	70	0
BR	0	10	0	30	40
1 [#] 炭黑	35	0	0	80	40
2 [#] 炭黑	0	55	40	0	0
1 [#] 白炭黑	0	0	15	0	30
2 [#] 白炭黑	50	0	0	0	0

注:1)SBR用量为干胶用量;2)其他组分和用量为氧化锌 3,硬脂酸 1,防老剂6PPD 2.5,石蜡 1.8,操作油 15,硫磺 1.8,促进剂TBBS 1.6,硅烷偶联剂 白炭黑用量的9%。
试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 性能测试

胶料动态力学性能用DMA仪测试,采用拉伸模式,频率 10 Hz,测试温度范围 $-60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

胶料物理性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和物理性能

胶料门尼粘度和物理性能如表2所示。

表2 胶料门尼粘度和物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	72	64	65	68	62
硫化时间(150 $^{\circ}\text{C}$)/min	20	30	30	20	20
邵尔A型硬度/度	67	65	65	64	57
100%定伸应力/MPa	2.3	2.5	2.6	2.4	2.2
300%定伸应力/MPa	11.2	16.2	16.0	11.8	10.7
拉伸强度/MPa	14.9	29.3	30.4	15.2	15.6
拉伸伸长率/%	423	564	557	454	462

从表2可以看出,生胶体系和填料差异导致5种胶料门尼粘度和物理性能存在差异,但都在正常范围内,没有出现混炼不良现象,其中2[#]和3[#]配方胶料的物理性能较好。

2.2 动态力学性能测试条件

2.2.1 升温速率

升温速率对胶料动态力学性能的影响如表3所示,其中静态形变为5%,动态形变为0.5%。

从表3可以看出,升温速率越大,0和60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 越大, T_g 越高。由于橡胶分子链段运动具有粘弹性,当升温速率较小时,高分子链段松弛程度较高,链段充分伸展;当升温速率较大时,高分子链段还来不及运动,温度已经升高,分子链段没有

表3 升温速率对胶料动态力学性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$					
升温速率为 1 K $\cdot\text{min}^{-1}$	0.276	0.319	0.200	0.325	0.269
升温速率为 2 K $\cdot\text{min}^{-1}$	0.286	0.326	0.207	0.333	0.276
升温速率为 3 K $\cdot\text{min}^{-1}$	0.292	0.330	0.212	0.339	0.281
60 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$					
升温速率为 1 K $\cdot\text{min}^{-1}$	0.093	0.237	0.103	0.215	0.185
升温速率为 2 K $\cdot\text{min}^{-1}$	0.101	0.246	0.111	0.226	0.193
升温速率为 3 K $\cdot\text{min}^{-1}$	0.104	0.249	0.116	0.233	0.197
玻璃化转变温度(T_g)/ $^{\circ}\text{C}$					
升温速率为 1 K $\cdot\text{min}^{-1}$	-28.9	-32.4	-47.2	-37.3	-49.9
升温速率为 2 K $\cdot\text{min}^{-1}$	-27.4	-30.6	-45.5	-35.6	-47.8
升温速率为 3 K $\cdot\text{min}^{-1}$	-26.3	-29.1	-44.2	-34.3	-46.2

做出充分响应,因此快速升温测得的 T_g 较高。但是升温速率过小也会导致测试周期过长,测试效率偏低。综合来看,升温速率为2 K $\cdot\text{min}^{-1}$ 较适宜。

2.2.2 静态形变

静态形变对胶料动态力学性能的影响如表4所示,其中升温速率为1 K $\cdot\text{min}^{-1}$,动态形变为0.5%。

从表4可以看出:静态形变对 T_g 影响不大;静态形变越大,0和60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 越大,说明静态形变越大,分子链段受到的预应力越大,分子链段运动

表4 静态形变对胶料动态力学性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$					
静态形变为1%	0.229	0.268	0.160	0.276	0.209
静态形变为3%	0.259	0.302	0.183	0.307	0.251
静态形变为5%	0.276	0.319	0.200	0.325	0.269
60 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$					
静态形变为1%	0.088	0.218	0.092	0.198	0.149
静态形变为3%	0.092	0.230	0.100	0.211	0.176
静态形变为5%	0.093	0.237	0.103	0.215	0.185
T_g / $^{\circ}\text{C}$					
静态形变为1%	-28.2	-33.1	-47.7	-36.8	-48.2
静态形变为3%	-28.1	-32.8	-47.0	-37.6	-48.4
静态形变为5%	-28.9	-32.4	-47.2	-37.3	-49.9

阻力越大,松弛越慢;随着温度升高,橡胶柔性分子运动速度加快,预应力作用减小,不同静态形变下的 $\tan\delta$ 差值变小。分析认为,在低温下胶料处于高模量玻璃态,高形变会破坏胶料交联网络,影响测试结果。而且由于设备限制,胶料低温形变并没有达到设定值,在测试过程中随着胶料从玻璃态到高弹态转变,形变较大,从而导致测试结果波动。因此静态形变最好不超过3%,有利于测试稳定性。

2.2.3 动态形变

动态形变对胶料动态力学性能的影响如表5所示,其中升温速率为 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,静态形变为5%。

表5 动态形变对胶料动态力学性能的影响					
项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0℃的 $\tan\delta$					
动态形变为0.25%	0.211	0.249	0.146	0.259	0.201
动态形变为0.40%	0.252	0.292	0.179	0.297	0.243
动态形变为0.50%	0.276	0.319	0.200	0.325	0.269
60℃的 $\tan\delta$					
动态形变为0.25%	0.076	0.188	0.080	0.172	0.148
动态形变为0.40%	0.088	0.221	0.096	0.198	0.172
动态形变为0.50%	0.093	0.237	0.103	0.215	0.185
$T_g/^\circ\text{C}$					
动态形变为0.25%	-29.2	-32.1	-47.0	-37.8	-49.2
动态形变为0.40%	-29.0	-31.8	-47.4	-37.1	-50.1
动态形变为0.50%	-28.9	-32.4	-47.2	-37.3	-49.9

从表5可以看出:动态形变越大,0和60℃时的 $\tan\delta$ 越大; T_g 受动态形变影响较小,这是由于胶料形变越小,分子链段运动受到的内摩擦力越小,应力松弛越快,胶料滞后现象不明显;与静态形变相比,动态形变对测试结果影响更明显。所以当开发新配方时,可以适当增大动态形变,如动态形

变为0.50%有利于区分相近方案。由于轮胎实际使用时胎面形变较小,胎侧形变较大。为得到更好的测试相关性,在胎面胶测试时应选择较小动态形变,如0.25%;胎侧胶测试时应选择较大动态形变,如0.50%。

3 结论

(1) 升温速率过大会导致DMA测试的 T_g 偏高和 $\tan\delta$ 偏大,不利于结果判定,导致测试值偏差大。升温速率过小,测试周期长,测试效率低。升温速率为 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 既不会导致测试结果偏差变大,测试效率也较为合适。

(2) 静态形变不会影响胶料 T_g 测试值,但在 T_g 测试过程中胶料相态随温度变化而变化,静态形变最好不超过3%,有利于测试稳定性。

(3) 动态形变过大会导致胶料滞后效应明显, $\tan\delta$ 测试值偏大。在开发新配方时,可以适当增大动态形变以区分相近方案。测试胎面胶性能时应选择较小动态形变,如0.25%;测试胎侧胶性能时,应选择较大动态形变,如0.50%。

参考文献:

[1] 于志勇,于志英. 动态力学分析仪在轮胎胎面胶料性能分析中的应用[J]. 世界橡胶工业,2011,38(8):40-43.
[2] 苏巨桥,赵中国,廖霞,等. 白炭黑填充丁苯橡胶复合体系的粘弹和加工性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(2):132-136.
[3] 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,2000,21(11):670-677.
[4] 王检,刘力. 不同结构白炭黑对绿色轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(2):106-110.

收稿日期:2019-05-06

Effect of Test Conditions of Dynamic Thermomechanical Analyzer on Testing Results of Tread Compound

SUN Lu¹, ZHANG Hongyang¹, XU Wenlong¹, YU Haiyang², SUN Shiyue¹, XU Qi²

[1. Pulin Chengshan (Qingdao) Industrial Research and Design Co., Ltd, Qingdao 266000, China; 2. Pulin Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Weihai 264300, China]

Abstract: The effect of the testing conditions of dynamic thermomechanical analyzer on the testing results of dynamic mechanical properties of tread compound was studied. The results showed that the test results of glass transition temperature and loss factor ($\tan\delta$) were larger when the heating rate was too fast,

large pre-stretching deformation (static deformation) would lead to larger deviation of $\tan\delta$ test values, and large dynamic deformation would cause an obvious hysteresis effect of the compound and lead to larger $\tan\delta$ test values. Therefore, smaller dynamic deformation should be chosen in the test of tread compound, and the larger dynamic deformation should be chosen for the test of sidewall compound.

Key words: dynamic thermomechanical analyzer; tread compound; glass transition temperature; loss factor; heating rate; static deformation; dynamic deformation

三刊加入OSID开放科学计划公告

《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》三刊自2019年第11期起加入OSID (Open Science Identity) 开放科学计划。通过在每篇综述或研究类文章上添加OSID开放科学(资源服务)标识码,其中包含文章的语音介绍及开放的科学内容与数据等材料,为读者和作者提供一个与业界同伴交流研究成果的途径。

◆ 相关问题 ◆

Q: OSID是什么?

A: OSID (Open Science Identity) 开放科学(资源服务),是国家新闻出版署出版融合发展(武汉)重点实验室开创的一种媒体融合新技术。通过OSID,作者可以使用电脑或手机上传简短的语音介绍,更加立体化地展示和传播科研成果,弥补纸刊载体的局限性,也可与同专业圈的研究人员互动、交流,提升论文的阅读量、下载量和引用率,扩大论文和作者的影响力。

Q: 为什么开展OSID?

A: 科技期刊数字化是期刊发展的必经之路,随着移动互联网的普及,二维码作为纸质版和数字化产品的纽带,为读者和作者提供了一个方便快捷的交流通道以及更加丰富的内容表现形式。加入OSID计划,一方面能给读者带来全新的阅读和讨论体验,另一方面能使作者更严肃负责地对待所著论文,促进优秀论文更好地传播,具有双向的促进作用。“OSID开放科学计划”可以有效连接期刊、作者和读者的关系,提升期刊品牌效应。

Q: 怎么开展OSID?

A: 目前本刊编辑部会代为所录用的论文创建OSID码,并通过邮件和短信告知作者,作者根据OSID发送的邮件提示注册微信小程序“OSID作者助手”并进行操作。读者扫描印刷在期刊上的“OSID开放科学标识码”,即可与作者互动交流。

◆ OSID的内容 ◆

作者扫描OSID发送邮件中的二维码,可以用精炼的语言讲述论文的研究动机、背景、研究灵感及趣事等内容;开放的科学内容与数据,作者可以提供论文相关的高清图片、动态图、视频介绍、实验数据、实验过程、实验方法、调研样本、相关资讯、课件、基金项目证明材料、专家推荐信、论文获奖证书、论文相关专利授权书、论文的审稿意见等内容。

读者扫描印刷在期刊上的“OSID开放科学标识码”,可以聆听作者语音、查看作者上传的图文资料、获取在有限篇幅文章之外的增值信息,还可以与作者进行学术问答,并与作者和其他扫码读者进行交流和互动。

● 作者语音介绍

作者可以录5段语音(每段不超过10分钟),内容包括写作背景、动机、研究方法、创新点等,可以帮助读者快速清晰地了解论文的写作背景、研究方法、学术成果,丰富论文内容的呈现状态。

● 作者在线问答

读者对论文的内容产生了疑问,或认为有值得与作者就该领域进行探讨之处,可立即通过手机进行语音、文字在线提问,促进学术的交流。

● 学术交流圈

作者、读者可通过OSID码直接进行在线科技、学术交流,建立自己所在领域的交流圈。在学术圈领域里,专家、学者可以对作者、论文进行评价,开放交流。

● 开放科学的数据和内容

同步展示论文当中学术研究的实验过程及方法,实验数据,展示论文相关动态视频、高清大图等,方便专家和读者更好地理解论文。同时,作者上传的开放科学相关材料可以作为论文学术诚信的支撑材料。