

应用 Origin 软件绘制橡胶材料动态性能主曲线

谭帅霞,周志诚,梁东,杨柳,邓江华,王进

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:介绍应用 Origin 软件绘制橡胶材料动态性能主曲线的方法。以天然橡胶在不同温度($-60 \sim -10\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的储能模量和损耗因子数据为例,阐述应用 Origin 软件绘制材料动态性能主曲线的理论依据,并建立了作图及读图方法。该方法简便、实用,预测数据与文献报道基本一致。

关键词:橡胶;动态性能主曲线;Origin 软件;损耗因子;储能模量

中图分类号:TQ332;O631.21 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)03-0180-04

材料的动态物理性能曲线图是根据材料动态物理性能测试数据绘制的多坐标系图。它包括了多种数据,可由温度、频率直接读出材料的损耗因子及模量。通过高分子材料的粘弹性可预测材料的寿命和长期使用性能。材料动态性能曲线的绘制尽管有文献报道^[1],但大多仅说明曲线平移得到某个温度下的主曲线,未说明如何平移及平移量。一些曲线平移软件能做出材料动态性能曲线,但作图随机性很大,平移量由作图人员随意调动,无法让人真正理解作图的依据。这样得到的曲线图只能显示频率或温度与损耗因子及模量的关系,没有将温度和频率对材料动态性能的影响同时反映出来。

天然橡胶(NR)因具有很好的弹性和良好的绝缘性、可塑性、隔水隔气、抗拉和耐磨等特点,广泛应用于工业、农业、交通、运输和日常生活等领域。考虑到材料动态物理性能因材质性能各异,动态性能曲线理论繁琐,出于实用需要,本工作以 NR 的动态热力学性能分析(DTMA)数据为例,系统阐述材料动态性能主曲线绘制的理论依据、作图及读图方法。

1 理论依据

对时间和温度的依赖性是高聚物力学性能的

基金项目:高速铁路基础研究联合基金资助项目(U1134105)

作者简介:谭帅霞(1982—),女,湖南益阳人,株洲时代新材料科技股份有限公司工程师,博士,主要从事材料结构及性能表征和分析工作。

显著特点。同一个力学松弛现象,既可以在较高的温度下、较短的时间内观察到,也可以在较低的温度下、较长的时间内观察到。因此延长观察时间对分子运动是等效的,对高聚物的粘弹行为也是等效的,此即为时温等效原理。M. L. Williams 等研究发现^[2],在温度 $T = (T_g \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C})$ (T_g 为玻璃化温度)范围内,对于几乎所有的非晶态高聚物,可通过将不同温度下得到的几个不同时间数量级的试验模量与温度曲线水平位移,叠合成一条主曲线,其平移因子存在以下经验公式:

$$\lg a(T) = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)} \quad (1)$$

式中, $a(T)$ 为温度 T 的平移因子; C_1 和 C_2 为常数, T_0 为参考温度,式(1)即为通常所说的 WLF 方程^[2]。借助 $a(T)$ 可以将某一温度和时间下测定的材料力学性能数据变为另一个温度和时间下的数据,得到较宽频率范围内高聚物的力学性能。

在 WLF 方程中,原则上以 T_g 作为参考温度,经验发现,若以聚合物的 T_g 作为参考温度, $C_1 = 17.44$, $C_2 = 51.6$,但这是平均值,实际上对各种聚合物仍有不小的差别。在实际应用中,频率扫描时选定的温度很难正好在玻璃化温度范围内,可以尽量选择所测数据变化较大的温度点为参考温度,此时 C_1 和 C_2 也将相应改变。

式(1)中将 $a(T)$ 取对数,在此引入折算频率(f_r),以实现曲线平移后横坐标的连贯性和曲线的平滑相连:

$$f_r = fa(T) \quad (2)$$

$$\lg f_r = \lg f + \lg a(T) \tag{3}$$

式中, f 为频率。

2 测试仪器及条件

采用美国 Rheometric Scientific™ 公司生产的 DTMA-IV 型动态热力学分析仪进行 DTMA 测试。试样尺寸为 $(12 \pm 0.2) \text{ mm} \times (2 \pm 0.1) \text{ mm} \times (1 \pm 0.1) \text{ mm}$ 。测试条件如下: 频率扫描固定温度 $-60, -55, -50, -40, -30, -20, -10$ °C, 频率精度 0.2 Hz , 频率范围 $1 \sim 20 \text{ Hz}$, 初始静态载荷 0.5 N , 动态应变 0.05% 。

3 结果与讨论

3.1 DTMA 频率扫描试验数据

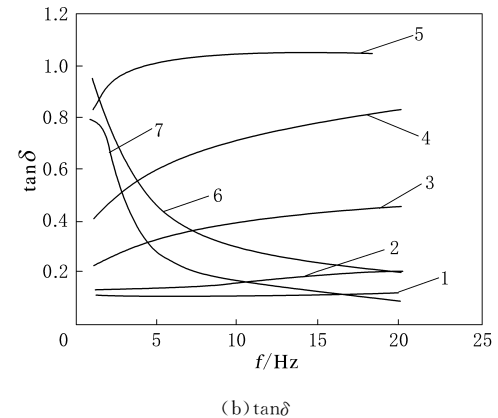
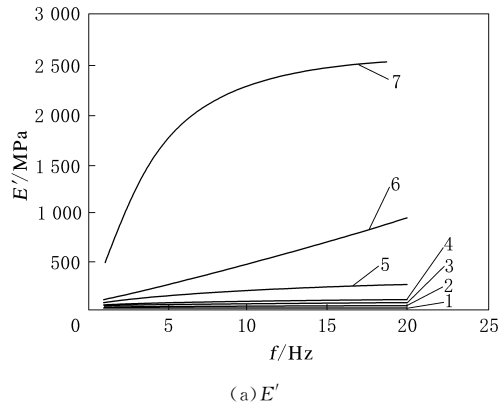
NR 的 DTMA 不同温度下频率扫描结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 随着温度的升高, NR 的储能模量 (E') 不断降低, 材料分子链运动

不断增加, 由玻璃态向橡胶态转化; 材料的损耗因子 ($\tan\delta$) 出现了突变, 在 -60 和 -55 °C 时, 随频率增加而减小, 但随着温度的升高, $\tan\delta$ 又随频率增加而增大。

3.2 动态性能主曲线

为将不同温度下的动态性能曲线进行叠加, 得到动态性能主曲线, 应用数据处理软件 Origin 6.0, 分步细述动态性能主曲线的绘制。

(1) 频率坐标取对数。在 Origin 软件数据表中, 空出一列, 右键选择“Set Column Values”, 选择 add function 中“ $\log()$ ”及频率对应坐标列 $\text{col}()$, 计算得到 $\lg f$, 右键选择设为 X 值, 得到曲线如图 2 所示。



温度/°C: 1— -10 ; 2— -20 ; 3— -30 ; 4— -40 ;
5— -50 ; 6— -55 ; 7— -60 。

图 1 不同温度下 NR 的 E' 和 $\tan\delta$ 随 f 的变化曲线

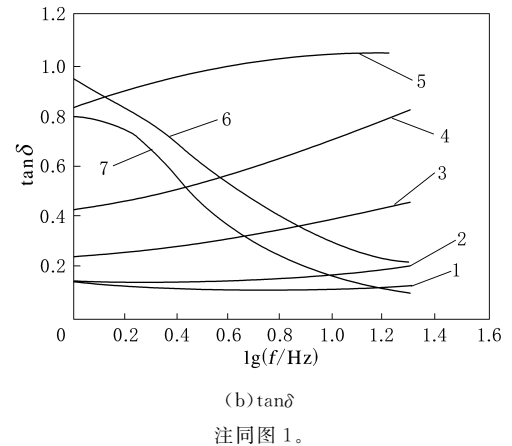
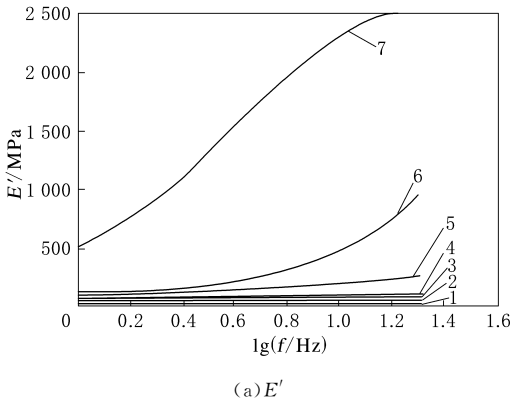
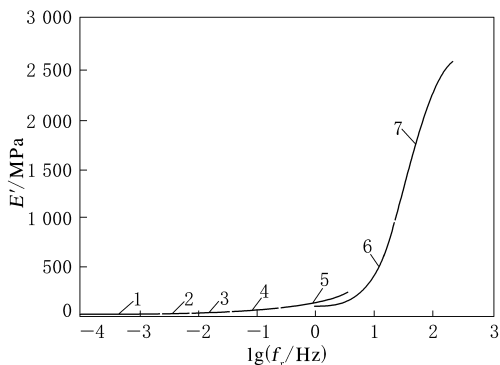


图 2 不同温度下 NR 的 E' 和 $\tan\delta$ 随 $\lg f$ 的变化曲线

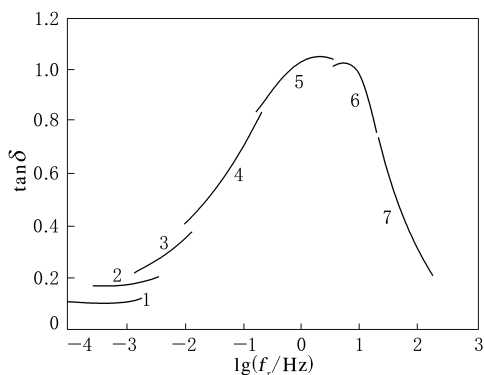
(2) 计算平移因子。由图 2(b) 可以看出, $\tan\delta$ 随频率增大变化趋势的转变发生在 $-55 \sim -60$ °C 之间, 此处选择 T_0 为 -55 °C。通过 T_0 相邻温度曲线平移的拟合, 得到 $C_1 = 8.0$, $C_2 = 45.0$, 温度分别为 $-60, -55, -50, -40, -30$,

-20 和 -10 °C 时相对于 T_0 的 $\lg\alpha(T)$ 分别为 1.0, 0, -0.8, -2.0, -2.857 14, -3.5 和 -4.0。

(3) 根据平移因子, 得到时温等效曲线。应用 Origin 软件, 在相应温度的横坐标上直接加上平移量 $\lg\alpha(T)$, 纵坐标保持不变, 即得到 TTS 曲线, 如图 3 所示。由图 3 可见, 虽然由于 NR 在高频(接近 20 Hz)下材料滞后严重, 引起曲线平移后连接处不够平滑, 但总体趋势表现完整。



(a) E'



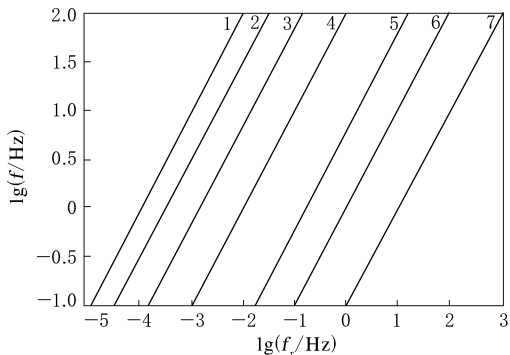
(b) $\tan\delta$

注同图 1。

图 3 NR 的 E' 和 $\tan\delta$ 随 $\lg f_r$ 变化的时温等效曲线

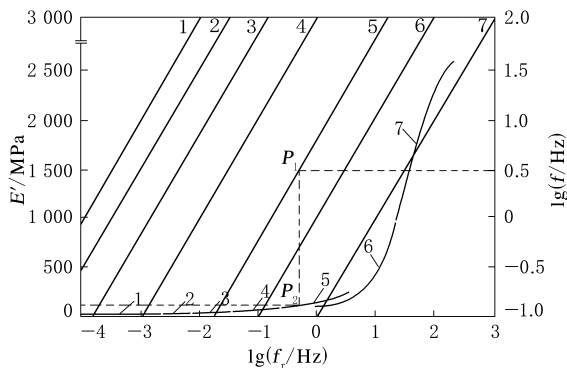
(4) 绘制频率、折算频率的温度关系曲线。根据式(2)变换, $\lg f = \lg f_r - \lg\alpha(T)$, 可见 $\lg f - \lg f_r$ 直线斜率为 1。绘制得不同温度下 $\lg f$ 与 $\lg f_r$ 关系曲线, 如图 4 所示。

(5) 合并温度、频率对折算频率的动态性能曲线。在 Origin 软件中, 打开要合并的图片, 如图 3 (a) 和图 4, 点击 merge 功能, 选择保存 old graph 与否, 在 Total number of layers 对话框中, Number of Rows 和 Number of Columns 都填 1, 连续两次点击 OK, 即得到图 5。图 5 同时示出了



注同图 1。

图 4 不同温度下 $\lg f$ 与 $\lg f_r$ 的关系曲线

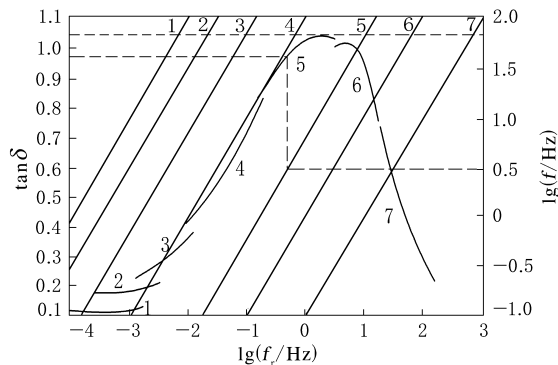


注同图 1。

图 5 NR 的 E' 随 $\lg f_r$ 变化的主曲线

E' 与频率和温度的关系。因为 f_r 的链接, 模量、频率和温度都有一一对应关系, 从主曲线图即可直观读出任一温度、频率下的 E' 。

同样方法, 合并图 3(b) 和图 4, 可得到 $\tan\delta$ 的主曲线, 如图 6 所示。



注同图 1。

图 6 NR 的 $\tan\delta$ 随 $\lg f_r$ 变化的主曲线

(6) 读图。由材料动态物理性能主曲线图直接读出任意温度、频率下阻尼材料的 E' 和 $\tan\delta$ 。以 $f = 3.16$ Hz、 $T = -50$ °C 为例, 此时 $\lg f =$

0.5,图5中从右侧纵坐标0.5处引横坐标的平行线与 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 斜线相交于 P_1 点,再从 P_1 处引纵坐标的平行线与模量曲线相交于 P_2 点, P_2 点对应左侧纵坐标值即为NR在3.16 Hz、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 E' ,即127 MPa。同样的方式,可从图6中得到NR在3.16 Hz、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 为0.98。

3.3 预测 T_g

从图6中可得 $\tan\delta$ 的最大值为1.0513,此处对应的 $\lg f$ 为1.85, $\lg f_r$ 为0.29,由公式(3)可得此时 $\lg\alpha(T)=-1.56$,代入公式(1),计算得到 T_g 为 $-47.57\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这与陈平等^[3]报道的DTMA温度扫描测定NR的 T_g 为 $-45.11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和差示扫描量热法测定温度 $-48.90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 极为接近。

4 结论

(1)应用Origin软件,建立了NR在不同温度($-60\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的DTMA测试数据储能模量和损耗因子主曲线的方法。

(2)该方法适用于从任意试验设备(如动态粘弹仪、粘流计/流变仪等)上的单一温度或者频率下的多个动态曲线绘制动态性能主曲线。从主曲线可直观读出任一温度、频率下的损耗因子和模量。

(3)该方法简便、有效,对试验数据的处理和材料性能的分析十分有用。

参考文献:

- [1] Jones D I G. A Reduced-temperature Nomogram for Characterization of Damping Material Behavior[J]. Shock and Vibration Bulletin,1978,48(2):13-22.
- [2] Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids[J]. Journal of the American Chemical Society,1955,77:3701-3707.
- [3] 陈平,刘国钧,周志诚,等. 胶料不同低温性能测试方法结果比较[J]. 世界橡胶工业,2009,36(9):43-44.

收稿日期:2012-09-17

废旧橡胶变身燃料油与炭黑

中图分类号:X783.3 文献标志码:D

2012年岁末,由上海金匙环保科技股份有限公司(以下简称金匙公司)自主研发的“工业化集成控制废弃胶胎低温热解工艺及成套设备”通过工信部组织的科技成果鉴定。该项成果把最终无法材料化的废弃橡胶制品和废弃轮胎等黑色污染物制成燃料油和工业炭黑,实现了轮胎和橡胶制品全生命周期的完美终结。

鉴定意见显示,工业化集成控制废弃胶胎低温热解工艺及成套设备除了可以生产燃料油和工业炭黑,节约石油资源、替代传统炭黑之外,还具有以下特点:采用低温($\leq 420\text{ }^{\circ}\text{C}$)、无催化热解新工艺、解聚闪速裂化及强化间接传热技术,实现了工业连续化生产。此外,该项目对热解过程产生的不凝性气体采用高温($> 850\text{ }^{\circ}\text{C}$)无害化利用技术,为热解反应提供热能自给,有效降低了生产能耗。目前,工业化集成控制废弃胶胎低温热解工艺技术已经获得包括国家发明专利和国际专利在

内的30多项专利,成套设备还通过了欧盟CE认证。

金匙公司董事长赵建军表示,目前该成果已经实现产业化应用,并且取得了较好的经济效益和社会效益。该公司位于江苏启东的全资子公司启东金匙环保科技有限公司已建成3万t级废弃胶胎低温热解生产线。此外,该公司还与江苏三友集团股份有限公司共同出资设立了江苏三友环保能源科技有限公司,计划年处理废弃胶胎20万t,一期4万t级生产线目前已经投产。

金匙公司目前正致力于研究热解炭黑的高附加值应用。据介绍,热解炭黑可以生成纳米炭黑,应用于航天和军工等国防领域。其中,5%左右的顶级纳米炭黑售价可达2000万元 $\cdot\text{t}^{-1}$;40%左右的次级纳米炭黑售价在8万元 $\cdot\text{t}^{-1}$ 左右;其余的纳米炭黑售价在3万元 $\cdot\text{t}^{-1}$ 左右,市场利润空间巨大。

(摘自《中国化工报》,2013-01-07)