

# 用动态力学热分析仪研究胶料的动态力学性能

王博<sup>1</sup>, 邹涛<sup>1</sup>, 苍飞飞<sup>2</sup>, 赵瑾<sup>1</sup>, 郭姝<sup>1</sup>

(1. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089; 2. 北京橡胶工业设计研究院, 北京 100143)

**摘要:**用动态力学热分析(DMA)仪研究不同硫化程度的天然橡胶(NR)以及胎面胶的动态力学性能,并与差示扫描量热(DSC)仪测试结果进行比较。结果表明:DSC仪和DMA仪都可以快速、方便地测定胶料的玻璃化温度( $T_g$ ),二者测得的 $T_g$ 偏差均较小;DMA仪可以得到胶料的储能模量( $E'$ )、损耗模量( $E''$ )和损耗因子( $\tan\delta$ );通过 $\tan\delta$ -温度曲线可以分析胶料的抗湿滑性能、生热和滚动阻力;根据时间-温度等效原理和WLF方程可以得到胶料的频率外推曲线,曲线频率可推至测试难以达到的范围,这对分析橡胶材料在高频下的性能很有意义。

**关键词:**天然橡胶;动态力学热分析仪;差示扫描量热仪;玻璃化温度;频率外推

**中图分类号:**TQ332;TQ330.7<sup>+</sup>3 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)01-12-05

动态力学热分析(DMA)仪是通过程序控温对试样施加单频或多频的交变应变(或应力),测试试样应变对频率响应的一种现代热分析仪器。DMA仪在程序控温过程(线性升温、降温、恒温及其组合等)中给试样施加一个周期正弦波动的动态振荡力,试样产生相应的周期性波动形变,该形变被位移传感器记录,结合所施加的动态力,可以得到弹性模量( $E'$ )、损耗模量( $E''$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )等曲线,这为研究聚合物分子的运动及其材料的玻璃化转变、粘弹性能、耐寒性能和耐热性能等提供了重要分析手段<sup>[1]</sup>。粘弹性、玻璃化转变及相态变化可以反映聚合物材料的动态力学性能,因此DMA仪是分析聚合物分子结构及运动机理的重要仪器。

差示扫描量热(DSC)仪也可以测试聚合物材料的玻璃化温度( $T_g$ ),但与DMA仪的测试原理不同,DSC仪通过测试聚合物材料玻璃化转变前后比热容的变化而获得 $T_g$ ,然而由于聚合物分子中刚性结构及其填料种类和用量的影响,可能会导致材料的玻璃化转变过程热效应不明显,甚至在DSC曲线上观察不到聚合物材料的玻璃化转变过程。发生玻璃化转变时聚合物材料的模量会发生数量级的变化,DMA仪可以精确测试聚合物材料的模量,且测量范围较宽,因此采用DMA

仪可以较全面地分析聚合物材料性能。以德国耐驰公司242E型DMA仪为例,其对试样的需求量很小,通过程序控温,在较短时间内就可以在-190~+600℃范围内测试聚合物材料的 $E'$ 、 $E''$ 和 $\tan\delta$ 随温度的变化,此外还可以测试聚合物材料的玻璃化转变、次级转变、相转变、软化、固化、蠕变、松弛和热膨胀等过程。

本工作采用DMA仪研究不同硫化程度(欠硫、正硫、过硫)的天然橡胶(NR)以及胎面胶的动态力学性能,并与DSC仪测试结果进行比较。

## 1 实验

### 1.1 原材料

两种NR胶料(HA和SMR胶料),配方见表1<sup>[2]</sup>;胎面胶A,B,C和D,某轮胎企业提供。

### 1.2 主要设备和仪器

XK-160A型开炼机,上海橡胶机械厂产品;1 200 kN平板硫化机,湖州宏桥橡胶机械有限公司产品;242E型DMA仪和200F3型DSC仪,德国耐驰公司产品。

表1 NR胶料配方

组 分	HA胶料	SMR胶料	份
NR	100	100	
氧化锌	6	6	
硬脂酸	0.5	0.5	
硫黄	3.5	3.5	
促进剂M	0	0.5	
促进剂NS	0.7	0	

**作者简介:**王博(1988—),男,河北衡水人,北京市理化分析测试中心研究实习生,硕士,主要从事材料性能测试和研究工作。

### 1.3 试样制备

NR胶料在开炼机上均匀混炼,在硫化机上硫化,硫化温度为140℃,硫化时间分别为20(欠硫),30(正硫),40(正硫),60(过硫) min。

### 1.4 测试分析

#### 1.4.1 DMA分析

采取拉伸模式,频率分别为1,5和10 Hz,振幅为60 μm,升温速率为3℃·min<sup>-1</sup>,扫描温度为-100~+50℃;试样长度为5.5 mm,宽度为6 mm,厚度为2 mm。

#### 1.4.2 DSC分析

按照GB/T 19466.2—2004《塑料 差示扫描量热法(DSC)第2部分:玻璃化转变》进行,试样质量为10.830 mg,氮气流速为60 mL·min<sup>-1</sup>,采用铝坩埚并盖上扎孔,升温速率为3℃·min<sup>-1</sup>,扫描温度为-100~+50℃。

## 2 结果与讨论

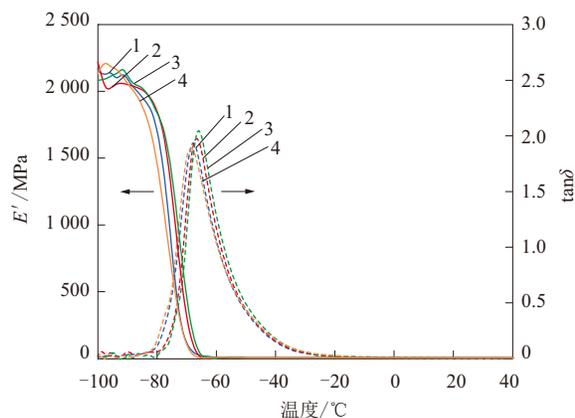
### 2.1 $T_g$

当橡胶类粘弹性材料在受到交变应力(如正弦应力)的作用时,应变会滞后于应力一个相位角,即损耗角( $\delta$ ), $\tan\delta = E''/E'$ 。 $\tan\delta$ 代表材料的粘弹性, $\tan\delta$ 越小表明材料的弹性越大。 $\tan\delta$ 峰值对应的温度可以表征材料的玻璃态与高弹态之间的转变,即玻璃化转变,其对应的温度即为 $T_g$ 。 $T_g$ 是衡量聚合物链段运动的特征参数,对于橡胶材料而言, $T_g$ 是其工作的最低温度,也是其耐寒性能的重要指标<sup>[3]</sup>。

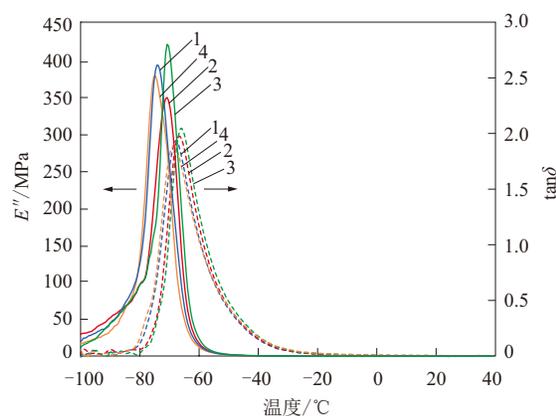
#### 2.1.1 DMA分析

DMA仪测试的HA胶料的动态力学性能见图1。从图1可以看出,欠硫化、正硫化和过硫化胶料 $T_g$ 的差别不大。当温度低于 $T_g$ 时,试样的 $E'$ 较大,远大于常温下胶料的拉伸强度(17~25 MPa),这是因为温度低于 $T_g$ 时,橡胶表现为刚硬的玻璃态,其内部的分子链段运动处于冻结状态;当温度高于 $T_g$ 时,橡胶分子链段能自由运动,橡胶柔软且具有高弹性, $E'$ 很小。

一般来说, $E'$ 、 $E''$ 和 $\tan\delta$ 曲线都可以反映胶料的 $T_g$ 范围。以下特征温度从低到高的顺序为: $E'$ 变化的起始温度( $T_c$ ), $E''$ 峰对应的温度( $T_1$ ), $\tan\delta$ 峰



(a)  $E'/\tan\delta$ -温度



(b)  $E''/\tan\delta$ -温度

硫化时间(min): 1—20; 2—30; 3—40; 4—60。

图1 DMA仪测试的HA胶料的动态力学性能对应的温度( $T_i$ )<sup>[4]</sup>。DMA仪测试的HA胶料动力学特征温度见表2。从表2可以看出,正硫化胶料的特征温度较高,过硫化胶料的特征温度较低,但总体差别不大。

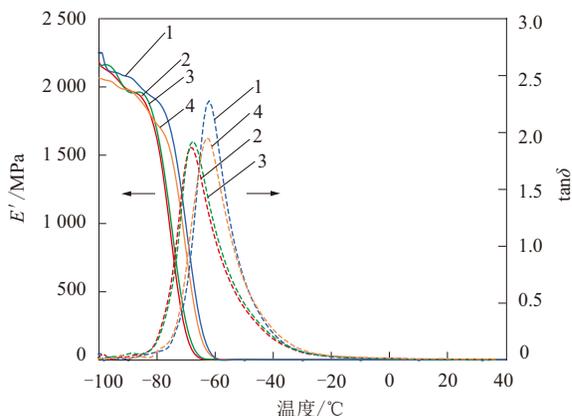
表2 DMA仪测试的HA胶料动力学特征温度

硫化时间/min	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$
20	-78.1	-74.6	-65.5
30	-76.2	-71.3	-64.3
40	-75.7	-71.1	-63.6
60	-80.0	-75.4	-66.3

DMA仪测试的SMR胶料 $E'$ -温度曲线见图2。从图2可以看出,欠硫化和过硫化胶料的 $T_g$ 较高,而正硫化胶料较低,两条正硫化胶料的 $\tan\delta$ 曲线几乎重合。

#### 2.1.2 DSC分析

当橡胶材料的形态发生改变时,其比热容、模量和阻尼性能等变化较大,因此可以通过测试橡



注同图1。

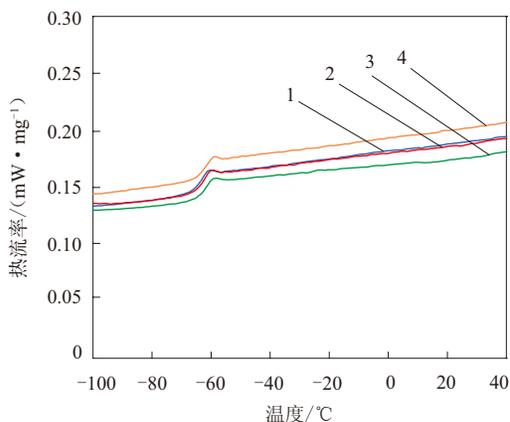
图2 DMA测试的SMR胶料E'-温度曲线

胶材料性能随温度变化的曲线得出其 $T_g$ 。DSC仪测试的HA胶料热流率-温度曲线见图3,对应的玻璃化转变温度见表3。

在通常情况下,DMA仪将 $T_i$ 作为 $T_g$ ,DSC仪将转变中点温度作为 $T_g$ 。从表2和3可以看出, $T_i$ 和分解中点温度非常接近。可见,DMA仪和DSC仪都可以表征胶料的 $T_g$ ,且测试准确性较好。

### 2.2 tan δ

通常用频率为1~100 Hz、温度为0 °C时的tanδ来预测胶料的抗湿滑性能,0 °C时的tanδ越



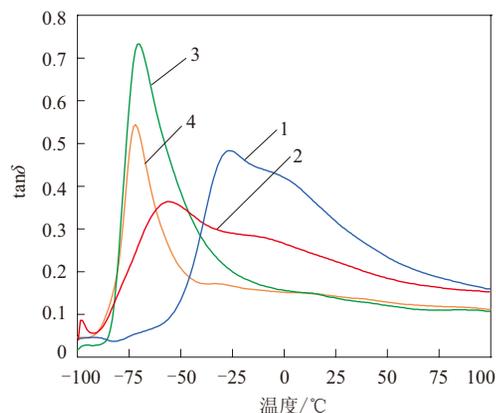
注同图1。

图3 DSC仪测试的HA胶料热流率-温度曲线

表3 DSC仪测试的HA胶料玻璃化转变温度

硫化时间/min	转变起始温度/°C	转变中点温度/°C	转变终点温度/°C
20	-66.0	-64.6	-62.5
30	-66.0	-64.0	-61.8
40	-64.5	-62.8	-61.0
60	-64.7	-62.9	-61.1

大,抗湿滑性能越好;用相同频率下、温度为60 °C时的tanδ来预测胶料的滚动阻力,60 °C时的tanδ越小,生热和滚动阻力越低。因此,DMA仪除了可以测试胶料的 $T_g$ 之外,还可以测试胶料的抗湿滑性能、生热和滚动阻力。DMA仪测试的胎面胶tanδ-温度曲线(频率为1 Hz)见图4。从图4可以看出:胎面胶A,B,C和D的 $T_g$ 分别为-27.4, -57.3, -71.0, -72.8 °C,0 °C的tanδ值从大到小的顺序为A,B,C,D(C和D接近),表明胎面胶A的抗湿滑性能较好;60 °C时的tanδ从大到小的顺序为A,B,D,C(D和C接近),说明胎面胶C和D的生热较低、滚动阻力较小。



胎面胶:1—A;2—B;3—C;4—D。

图4 DMA仪测试的胎面胶tanδ-温度曲线

### 2.3 频率外推

根据时间-温度等效原理和WLF方程,将实测的DMA动态升/降温频率扫描曲线外推可以得到主曲线(即频率外推曲线),该曲线频率可外推至实际测试难以达到的范围。由于橡胶材料在实际使用中(如轮胎高速转动)的频率远大于DMA仪测试频率,因此该方法为轮胎和高频下使用的橡胶制品的实际应用提供了理论依据。频率外推过程示意图见图5( $f$ 为频率),WLF方程如下。

$$\lg \alpha = \frac{-C_1 T_0 (T - T_0)}{C_2 T_0 + T - T_0}$$

式中, $\alpha$ 为水平位移因子; $\lg \alpha$ 为外推时在横坐标 $\lg f$ 上等温线的平移幅度; $C_1$ 和 $C_2$ 为常数,数值通过外推计算; $T$ 为任意一条外推等温线的温度; $T_0$ 为参考温度。

WLF方程以温度在 $T_g$ 以上的自由体积理论为

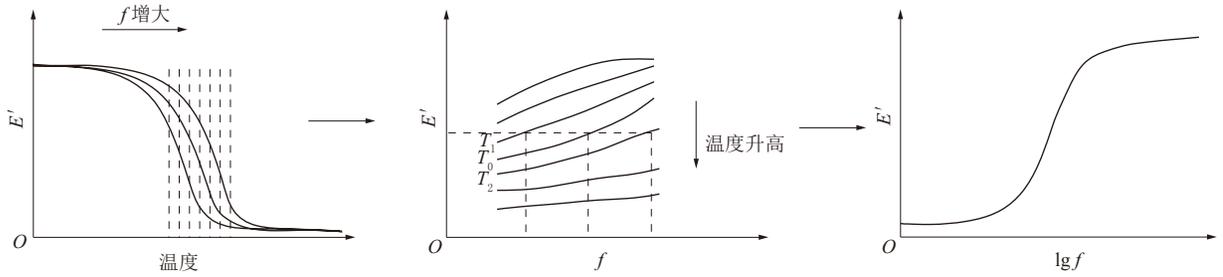


图5 频率外推过程示意

基础,当温度低于 $T_g$ 时,橡胶材料中的自由体积基本不变,该方程不适用。WLF方程适用的温度范围为 $T_g \sim (T_g + 100 \text{ } ^\circ\text{C})$ 。在高温下,WLF方程将归一化为阿雷尼乌斯方程。

$$\alpha = ke^{E_a/RT}$$

式中, $k$ 为温度 $T$ 时的反应速度常数; $E_a$ 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $R$ 为摩尔气体常数,数值为 $8.314$

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$ 为绝对温度, $\text{K}$ 。

HA胶料频率外推曲线见图6。其中,图6(a)为胶料(硫化时间为20 min)的 $E'/\tan\delta$ -温度曲线,根据时间-温度叠加原理,得到的 $E'$ 和 $\tan\delta$ 主曲线分别见图6(b)和6(c),主曲线频率范围非常大,当胶料在数百万赫兹的高频下实际使用时,通过主曲线可以找到该频率下对应的 $E'$ 和 $\tan\delta$ 值,这对预测胶料

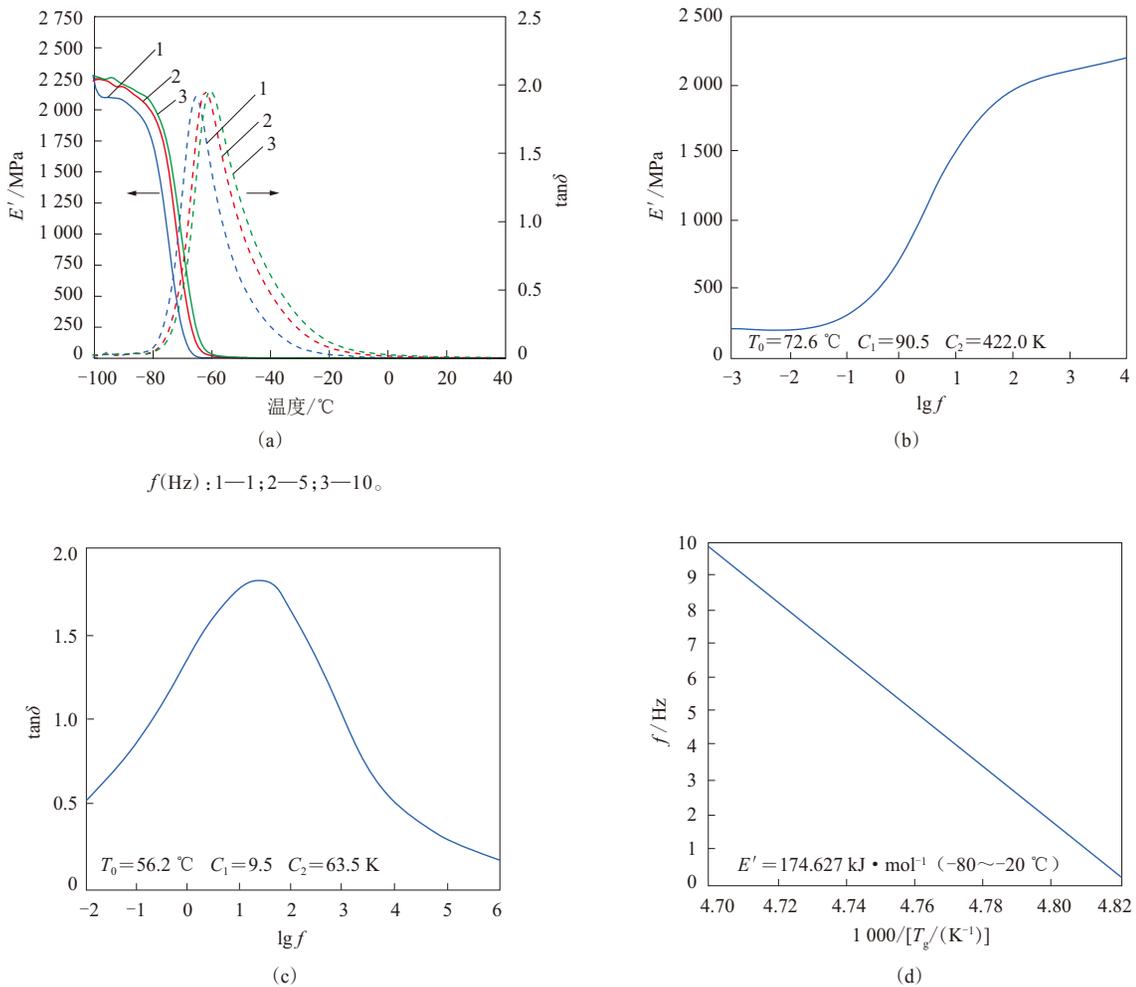


图6 HA胶料频率外推曲线

的实际应用具有重要的意义。图6(d)为通过阿雷尼乌斯方程得到的频率- $T_g$ 曲线,通过直线斜率可以得到主转变的 $E_a$ ,同时可推测出不同频率对应的 $T_g$ 。

### 3 结论

(1) DSC仪和DMA仪均可以快速、方便地测定胶料的 $T_g$ ,测得的 $T_g$ 偏差均较小,说明DMA测定的 $T_g$ 与DSC测得的 $T_g$ 一样具有较高的精度。

(2) 通过DMA仪可以得到DSC不能测试的胶料 $E'$ , $E''$ 和 $\tan\delta$ 等性能。

(3) DMA仪可以测试胎面胶的 $\tan\delta$ -温度曲线,从而推测胎面胶的抗湿滑性能、生热和滚动阻力。

(4) 根据时间-温度等效原理和WLF方程进行频率外推而得到胶料的频率外推曲线,曲线频率可推至实际测试不可能达到的范围,这对分析橡胶材料的在高频下的实际应用性能具有指导性意义。

### 参考文献:

- [1] 过梅丽. 世界先进的动态机械热分析仪(DMTA)及其应用[J]. 现代科学仪器,1996(4):5-55.
- [2] GB/T 15340-2008,天然、合成生胶取样及制样方法[S].
- [3] 邓友娥,章文贡. 动态机械热分析技术在聚合物性能研究中的应用[J]. 实验室研究与探索,2002,21(1):38.
- [4] ASTM E1640-13, Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis[S].

收稿日期:2016-07-16

## Study on Dynamic Mechanical Properties of Compound by DMA

WANG Bo<sup>1</sup>, ZOU Tao, CANG Feifei<sup>2</sup>, ZHAO Jin<sup>1</sup>, GUO Shu<sup>1</sup>

(1. Beijing Physical and Chemical Analysis and Testing Center, Beijing 100089, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

**Abstract:** The dynamic mechanical properties of natural rubber (NR) compounds with different vulcanization degree and tread compound were studied by dynamic mechanical thermal analyzer (DMA), and the results were compared with the testing results from differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The results showed that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the compound could be determined quickly and conveniently by DSC and DMA, and the deviation was small for both methods. DMA could be used to determine the storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ) and loss factor ( $\tan\delta$ ). The  $\tan\delta$ -temperature curve from DMA test could be used to analyze the wet-skid resistance, heat build-up and rolling resistance of the compound. In addition, based on time-temperature superposition principle and WLF equation, the obtained curve could be extrapolated to a higher frequency range which was difficult to test and it was very useful for the performance analysis of rubber materials under high frequency.

**Key words:** natural rubber; dynamic mechanical thermal analysis; differential scanning calorimetry; glass transition temperature; frequency extrapolation

### 国家提高出口退税率的橡胶行业有关产品

中图分类号:TQ330.4 文献标志码:D

经国务院批准,财政部和国家税务总局联合发文(财税[2016]113号),自2016年11月1日起,总计418个产品的出口退税率提高至17%。

提高出口退税率的橡胶行业有关产品清单如表1所示。

表1 提高出口退税率的橡胶行业有关产品清单

产品编码	产品名称
84771090	其他加工橡胶或塑料的注射机
84772090	其他加工橡胶或塑料的挤出机
84775100	用于充气轮胎或内胎模塑或翻新的机器
84778000	其他橡胶或塑料加工机器
84807110	硫化轮胎用囊式型模
84807190	其他塑料或橡胶用注模或压模
84807900	塑料或橡胶用其他型模

(本刊编辑部)