

空气 / 氮气温控介质在轮胎热机械性能测试中的探讨研究

沈红娜, 安程, 陈雷, 宫岩松, 李海艳

(山东丰源轮胎制造股份有限公司, 山东 枣庄 277300)

摘要: DMA+1000 动态力学分析仪广泛应用于热塑性及热固性塑料、橡胶等领域, 主要用来测量黏弹性材料的力学性能与时间、温度或频率之间的关系, 从而获得材料结构与分子运动的信息。测试模式主要有温度扫描、应力 / 应变扫描、蠕变 / 松弛扫描等模式, 本项目首先在温度扫描的模式下, 测试温度范围 $-40\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大力 10 N , 频率 10 Hz , 升温速率: $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 静应变 7% , 动态应变 0.25% , 通过在室温 (T_0) 以上把温控介质由液氮转换为空气, 研究更换介质对 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值、胶料的玻璃化转变温度 T_g 值以及 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值尤其是 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值的影响, 研究得出更换介质对这三个值的影响范围均在统计学误差允许范围之内。另外, 对介质切换的切换温度进行研究分析, 通过对在 $T=T_0+3, T=T_0+5, T=T_0+8, T=T_0+10$ 四个温度下进行空气切换研究得出在 $T=T_0+8$ 进行空气的切换得出的试验曲线稳定性较好。

关键词: 温控介质; 液氮; 空气; 影响

中图分类号: TQ330.73

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)05-0047-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.05.011

0 前言

DMA+1 000 动态力学分析仪主要是测定在一定条件下材料的温度、频率、应力和应变之间的关系, 获得材料结构与分子运动的信息。由于其只需很小的样品即可在很宽的温度或频率范围测定材料的动态力学性能, 同时也是研究高分子结构变化——运动——性能三者间关系的简便而有效的重要方法, 非常适用于在动态载荷下工作的产品结构、配方设计, 因此在塑料、橡胶、薄膜、纤维、涂料、陶瓷、玻璃、金属材料与复合材料等领域被广泛应用, 主要用来测量黏弹性材料的力学性能与时间、温度或频率之间的关系^[1], 法国麦特韦伯的 DMA+1 000 测试模式主要有温度扫描、应力 / 应变扫描、蠕变 / 松弛扫描等模式^[2], 可以得到储能模量、损耗模量、应力、应变、频率、损耗因子等, 用以研究材料的应力松弛、玻璃化转变等。法国麦特韦伯的 DMA+1 000 设备对胶料进行热机械性能测试过程中需全程用液氮作为温控介质, 相对成本略高。为了节约实验成本, 本项目选择在温度扫描的模式下, 通过在室温 (T_0) 以上把温控介质由液氮转换为空气, 研究更换介质对测试结果的影响情况, 重点探讨对 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时损耗因子 ($\tan\delta$) 的影响情况, 其次, 在 T_0 以上进行介质切换时发现切换点处明显

出现了温度曲线和 $\tan\delta$ 值曲线以及 E' 值曲线的波动, 这说明切换介质进入时由于冷热效率的不平衡从而导致了温度曲线以及 $\tan\delta$ 值曲线和 E' 值曲线的波动, 而材料的性能受温度影响较大, 为了减小这种影响, 本项目对此也进行了优化研究, 分别通过对 $T=T_0+3, T=T_0+5, T=T_0+8, T=T_0+10$ 四种温度下切入空气来研究切换温度对温度曲线以及 $\tan\delta$ 值曲线的稳定性的影响, 从而得出恰当的切换温度 $T(T=T_0+T_x)$, 使得切换为空气作为介质进入时冷热效率的差值降到最低, 温度曲线以及 $\tan\delta$ 值曲线相对较为平稳。

1 实验过程

1.1 空气 / 液氮对轮胎热机械性能测试结果的影响对比分析

1.1.1 试验设定

原材料为三种胎面胶的硫化片, 设备为法国麦特韦伯的 DMA+1 000, 胶料动态力学性能用 DMA 仪测试, 采用温度扫描的变温模式, 选择样品夹具为通用拉伸夹头, 测试温度范围 $-40\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大力 10 N ,

作者简介: 沈红娜 (1980—), 女, 研究生, 高级工程师, 主要从事轮胎材料分析研究。

收稿日期: 2023-06-02

频率 10 Hz, 升温速率: 2 °C/min, 静应变 7%, 动态应变 0.25%^[3-4], 标定控温介质为纯度 99.99% 的液氮, 胶料物理性能按照相应国家标准测试^[5-6]。

1.1.2 测试结果

(1) 在 T_0 以上切换控温介质为空气时轮胎热机械性能测试结果如表 1 所示:

表 1 T_0 以上切换控温介质为空气时轮胎热机械性能测试结果

胶料名称	0 °C 时损耗因子 ($\tan\delta$)	平均值	60 °C 时损耗因子 ($\tan\delta$)	平均值	玻璃化转变温度 (T_g)	平均值
胎面胶 1	0.323	0.327	0.139	0.144	-28.6	-29.0
	0.330		0.147		-29.3	
	0.328		0.145		-29.1	
胎面胶 2	0.343	0.342	0.172	0.173	-19.9	-20.0
	0.341		0.175		-19.9	
	0.341		0.173		-20.1	
胎面胶 3	0.290	0.292	0.171	0.170	-33.0	-33.0
	0.294		0.168		-33.1	
	0.291		0.171		-32.9	

(2) 控温介质为标定纯度 99.99% 的液氮时轮胎热机械性能测试结果如表 2 所示:

表 2 控温介质为标定纯度 99.99% 的液氮时轮胎热机械性能测试结果

胶料名称	0 °C 时损耗因子 ($\tan\delta$)	平均值	60 °C 时损耗因子 ($\tan\delta$)	平均值	玻璃化转变温度 (T_g)	平均值
胎面胶 1	0.327	0.327	0.143	0.143	-29.0	-29.1
	0.326		0.143		-29.1	
	0.328		0.143		-29.1	
胎面胶 2	0.339	0.339	0.171	0.170	-20.3	-20.2
	0.339		0.170		-20.3	
	0.340		0.170		-20.1	
胎面胶 3	0.292	0.292	0.165	0.167	-33.4	-33.3
	0.293		0.169		-33.3	
	0.292		0.166		-33.3	

(3) 对 T_0 以上切换控温介质为空气时与控温介质为标定纯度 99.99% 的液氮时轮胎热机械性能测试结果进行误差分析见表 3。

表 3 三种胎面胶在 T_0 以上切换控温介质为空气与控温介质为标定纯度 99.99% 的液氮时两种情况下的相对误差

胶料名称	0 °C 时 $\tan\delta$ 值的相对误差 /%	60 °C 时 $\tan\delta$ 值相对误差 /%	玻璃化转变温度 T_g 相对误差 /%
胎面胶 1	0.000	0.699	0.343
胎面胶 2	0.885	1.765	0.990
胎面胶 3	0.000	1.796	0.901

由于胎面胶 1, 胎面胶 2, 胎面胶 3 这 3 种胎面胶在 0 °C 时的 $\tan\delta$ 值以及它们的玻璃化转变温度 T_g 值均是在室温以下进行测试的, 而我们研究的是在 T_0 以上切换控温介质为空气与控温介质为标定纯度 99.99% 的液氮时两种情况下的影响情况, 所以, 室温以下的测试结果与切换介质无关, 故在 0 °C 时的 $\tan\delta$ 值以及它们的玻璃化转变温度 T_g 值的测试数据误差主要来源于人为误差和随机误差, 与介质切换与否无关。由上述 3 个表格可以看出, 三种胎面胶在 T_0 以上切换控温介质为空气与控温介质为标定纯度 99.99% 的液氮时两种情况下测得的 0 °C 时的 $\tan\delta$ 值以及它们的玻璃化转变温度 T_g 值的相对误差均在 $\pm 5\%$ 范围之内, 在统计学分析误差分析中均在误差允许范围之内。而我们研究的是在 T_0 (室温) 以上切换控温介质为空气时与

不切换控温介质两种情况下测试数据的影响情况, 60 °C 时介质已经切换, 此时的 $\tan\delta$ 值不仅受到人为误差和随机误差的影响, 还会受到介质切换带来的影响, 因此是我们重点研究的对象, 从上述 3 个表格可以看出, T_0 (室温) 以上切换控温介质为空气时与不切换控温介质两种情况下测试的 60 °C 时的 $\tan\delta$ 值的相对误差也均在 $\pm 5\%$ 之内, 在统计学分析误差分析中也均在误差允许范围之内。

1.2 控温介质切换点的温度对数据稳定性的影响

(1) 在实验过程中, 控温介质在 T_0 以上切换和全程使用液氮作为控温介质两种情况下我们得到了不同的曲线图, 如图 1、图 2 所示:

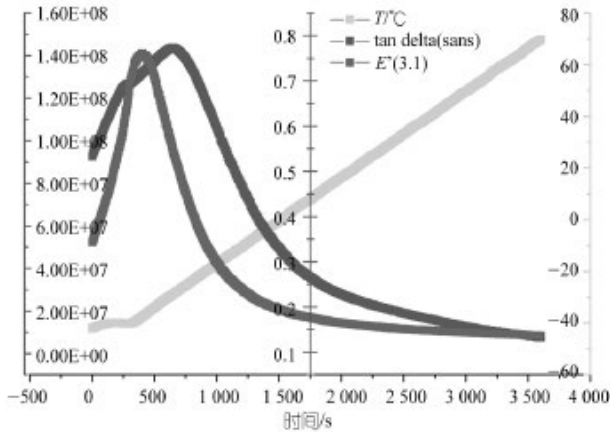


图1 全程使用液氮为控温介质曲线图

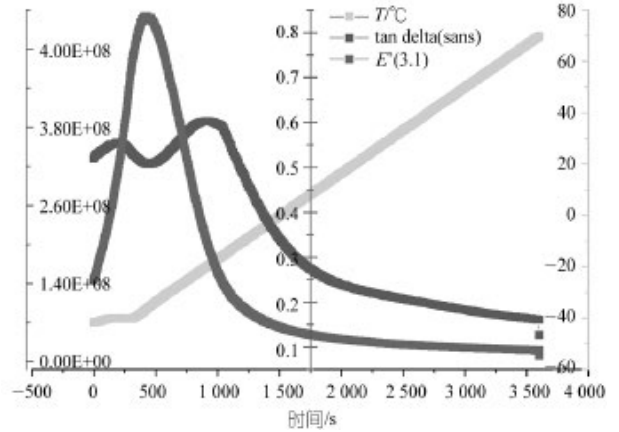


图3 $T=T_0+3$ (胎面胶 2)

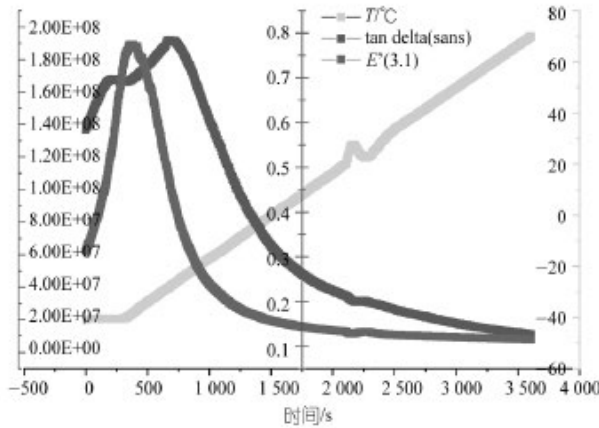


图2 T_0 以上切换为空气为控温介质曲线图

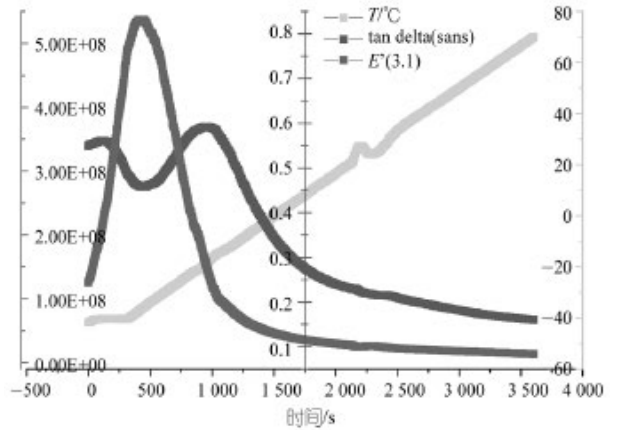


图4 $T=T_0+5$ (胎面胶 2)

由图1和图2我们可以看出在 T_0 以上切换控温介质为空气时,在切入点处温度曲线出现了明显的波动,和温度相对应的 $\tan\delta$ 值和 E' 值曲线也都有一定的波动,因为橡胶材料的性能受温度的影响较大,因此为了降低切换介质带来的温度波动,保证实验数据的稳定性,本项目做了一定的研究。

(2) 在 T_0 以上切换介质为空气时会引起温度曲线以及和温度相对应的 $\tan\delta$ 值和 E' 值曲线的波动,这种波动是由于试验过程中冷热效率不平衡导致的,即空气的制冷效率不好,使得热效率大于冷效率,曲线形成了向上的峰,所以,为了降低冷热效率差对曲线稳定性造成的影响,本项目分别选择在 $T=T_0+3$, $T=T_0+5$, $T=T_0+8$, $T=T_0+10$ 四个温度情况下通入空气进行切换,得到的试验结果如图3~图10。

由图3~图6,图7~图10的对比我们可以看出在 T_0 以上进行空气的切换时应选择和室温有一定的温差时才能降低切换带来的热效应的影响,综合上述对比图得出应选择在 $T=T_0+8$ 时进行控温介质的切换,此

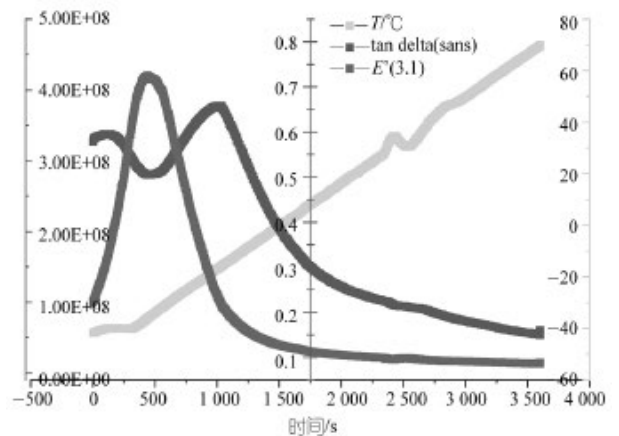


图5 $T=T_0+8$ (胎面胶 2)

时试验曲线稳定性较好,温度曲线以及和温度相对应的 $\tan\delta$ 值和 E' 值曲线的波动也均较小。

2 结论

本文的研究对象为三种胎面胶,采用变温模式,对其进行动态热机械性能测试,选择样品夹具为通用

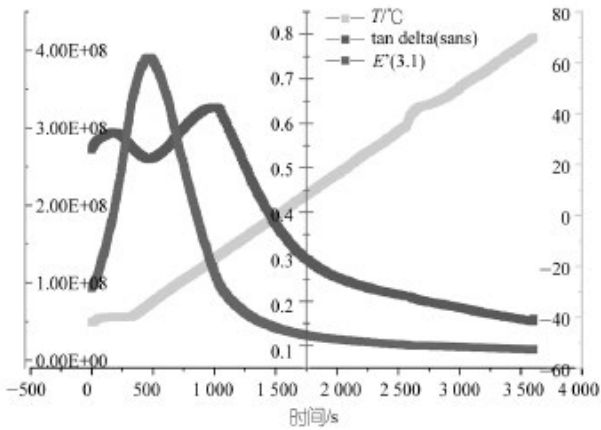


图 6 $T=T_0$ (胎面胶 2)

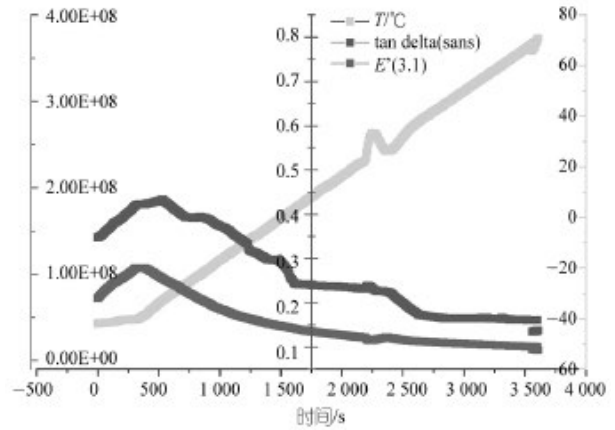


图 9 $T=T_0+8$ (胎面胶 3)

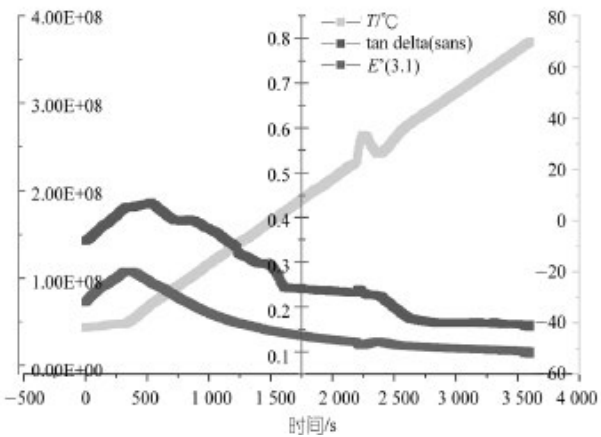


图 7 $T=T_0+3$ (胎面胶 3)

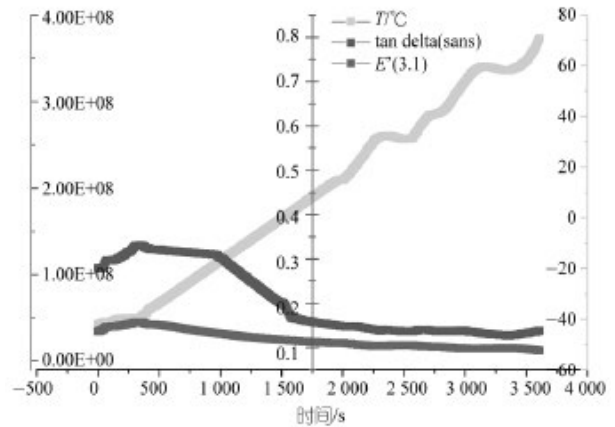


图 10 $T=T_0+10$ (胎面胶 3)

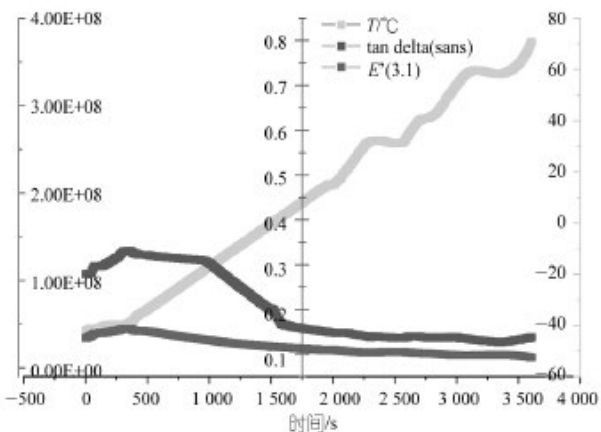


图 8 $T=T_0+5$ (胎面胶 3)

拉伸夹头, 测试温度范围 $-40\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$, 测试条件: 最大力为 10 N, 测试频率为 10 Hz, 升温速率: $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 静态应变 7%, 动态应变 0.25%, 研究内容为: 空气作为控温介质在 T_0 (室温) 以上进行切换对轮胎热机械性能测试结果中 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值、胶

料的玻璃化转变温度 T_g 值以及 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 值的影响情况, 测试结果为相对误差均在统计学误差允许范围之内。另外, 通过两种胎面胶分别在 $T=T_0+3, T=T_0+5, T=T_0+8, T=T_0+10$ 四个温度下通入空气进行切换得到的试验结果对比图均可以得出在选择 T_0 以上进行空气的切换时应选择在 $T=T_0+8$ 温度时进行切换, 此时试验曲线稳定性较好, 温度曲线以及和温度相对应的 $\tan\delta$ 值和 E' 值曲线的波动也均较小。最后根据实验过程中耗材统计的结果, 在 T_0 以上把温控介质切换为空气时完成一个试样的动态热机械性能测试大约耗费 64.47 元, 而全程使用液氮作为控温介质时完成一个试样的动态热机械性能测试大约耗费 90.26 元, 两种情况下对比发现, 当在 T_0 以上把温控介质切换为空气时, 完成一个试样的动态热机械性能测试大约降低费用为 25.79 元, 按照目前一年的实验量 240 个试样来计算, 一年累计至少降低耗材费用 6 189.6 元, 大大降低了实验成本, 又起到了有效节能降耗的效果。

参考文献:

- [1] 杨万泰等. 聚合物材料表征与测试 [M] 北京, 中国轻工业出版社. 2008, 168-171.
- [2] 狄海燕, 吴世臻, 杨中兴, 等. 各种因素对动态热机械分析结果的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 188-191.
- [3] 邓友娥, 章文贡. 用 DMA (IV) 测试及分析高聚物的动态粘性 [J]. 实验室研究与探索, 2005, 24(5): 27-28.
- [4] 魏莉萍, 刘运传, 郑会保, 等. DMA 测量高聚物粘弹性参数重复性研究 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(6): 54-57.
- [5] GB/T9870.1—2006/ISO 4664-1:2005 硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定》.
- [6] GB/T2941—2006/TSO 23529:2004 橡胶物理试验方法试验制备和调节通用程序 .

Research on air/nitrogen temperature control media in tire thermomechanical performance testing

Shen Hongna, An Cheng, Chen Lei, Gong Yansong, Li Haiyan

(Shandong Fengyuan Tire Manufacturing Co. LTD., Zaozhuang 277300, Shandong, China)

Abstract: DMA+1000 dynamic mechanical analyzer is widely used in the fields of thermoplastic and thermosetting plastics, rubber, etc. It is mainly used to measure the relationship between the mechanical properties of viscoelastic materials and time, temperature, or frequency, in order to obtain information on material structure and molecular motion. The testing modes mainly include temperature scanning, stress/strain scanning, creep/relaxation scanning, and other modes. Firstly, in the temperature scanning mode, the testing conditions for this project are as follows: testing temperature range $-40\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, maximum force of 10 N, frequency of 10 Hz, heating rate: $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, static strain of 7%, dynamic strain of 0.25%. By converting the temperature control medium from liquid nitrogen to air above room temperature (T_0), this project investigated the effect of changing the medium on the $\tan\delta$ value at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, the T_g value of the glass transition temperature of the adhesive, and the $\tan\delta$ value at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The study found that the impact range of changing the medium on these three values is within the allowable range of statistical error. In addition, research and analysis were conducted on the switching temperature of the medium. Through the study of air switching at four temperatures: $T=T_0+3$, $T=T_0+5$, $T=T_0+8$, and $T=T_0+10$, it was found that the experimental curve had good stability when conducting air cutting at $T=T_0+8$.

Key words: temperature controlled medium; liquid nitrogen; air; influence

(R-03)

中国胎企，再次选择了柬埔寨 Chinese tire company chooses Cambodia again

近日，正道轮胎有限公司海外轮胎项目，在山东省投资项目在线审批监管平台备案。该公司拟在柬埔寨设立正道轮胎（柬埔寨）有限公司，建设年产 600 万套半钢子午线轮胎及 120 万套全钢子午线轮胎项目。

正道轮胎有限公司成立于 2011 年，位于山东菏泽曹县，前身为龙跃橡胶，是一家专注于高性能乘用车轮胎的高新技术企业。2018 年，潍坊华东橡胶收购了龙跃橡胶，并正式更名为正道轮胎。

正道轮胎先后投资 25 亿元，分别于 2012 年和 2015 年完成了两期半钢项目建设投产，在 2023 年又成功扩产全钢产能。目前，该公司拥有年产 2500 万套高性能半钢子午线轮胎以及 510 万套全钢子午线轮胎的生产能力。

编自“中国轮胎商务网”

(R-03)

