

橡胶热拉伸应力测量与影响因素研究

王桂林, 郭菲, 王君, 周磊, 薛霖, 黄权泽

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 拉伸状态橡胶材料受热产生“收缩”现象, 对应样品尺寸与热拉伸应力同步变化, 影响橡胶制品的使用性能。文章通过硫化橡胶热拉伸应力测试, 研究了硫化橡胶热拉伸应力与样品尺寸变化联系, 并探讨了热拉伸应力随测试温度、升温速率、拉伸应变等条件的变化规律。

关键词: 热拉伸应力; 熵弹性; 应力松弛; Gough-Joule 效应

中图分类号: TQ330.7

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)02-0008-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.02.003

橡胶材料优异的粘弹性和密封性能使其广泛应用于汽车领域^[1-2], 如轮胎、密封圈、胶管、雨刷胶条等。独特的大分子结构使橡胶部件可以在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 度至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一个相当大的温度范围正常使用。然而, 橡胶材料在不同温度下使用, 性能差异明显。尤其是高温、变温条件下, 处于应变下的橡胶材料受到熵弹性与应力松弛共同影响, 热拉伸应力急剧变化, 随之发生的尺寸变化易导致材料失效^[3]。跟大家熟知的固体物质热胀冷缩的性质不同, 温度对拉伸状态橡胶其尺寸的影响比较复杂。拉伸状态下橡胶制品在受热后出现 Gough-Joule 效应^[4], 应力增加、尺寸收缩, 持续受热下, 收缩后橡胶热再次经历应力降低, 尺寸膨胀过程。这些复杂的热拉伸应力行为对橡胶制品在高温下使用提出了更高的要求。

热应力是指当温度改变时, 材料在受外界应变以及内部分子之间相互约束下, 不能完全自由胀缩而产生的应力, 又称变温应力。近年来, 一系列的学者对硫化橡胶的热拉伸应力进行了研究, Hong C.K^[5]发现了一种新型测定热拉伸应力的方法, 用于测量橡胶弹性材料尺寸稳定性, 证明了橡胶的尺寸变化随热拉伸应力变化。Vennemann N^[6]完善了 TSSR 温度扫描应力松弛方法, 进一步通过非等温测试表明了材料的热拉伸应力与松弛行为影响关系。国际标准化组织 (ISO) 于 2017 年将上述两位研究者实验方法标准化为 ISO12493。国标委在 2020 年第四批推荐性国家标准计划中将橡胶热拉伸应力测定纳入制定工作, 由双星集团、北京橡胶工业研究设计院等单位负责起草验证工作。本研究按 ISO12493:2017 等温测试方法进

行设置测试, 对硫化橡胶在不同温度、应变、升温速率下的热拉伸应力行为进行测试分析, 为后续橡胶热拉伸应力国标研究测试人员提数据参考。

1 实验

1.1 原材料

SMR20, 马来西亚产品; ZnO, 扬州云发锌业有限公司; 硬脂酸 杭州油脂化工有限公司, 促进剂 M, 科迈化工股份有限公司; 普通硫磺 青岛城阳双埠硫磺加工厂。

1.2 试验配方

基本配方 (质量份): NR 100, ZnO 6, 硬脂酸 0.5, 促进剂 M 0.5, 硫磺 S 3.5。

1.3 试验设备

开炼机 BL-6175-AL, 宝轮精密检测仪器有限公司; 平板硫化机 XLB-D500 \times 500 \times 2, 湖州东方机械有限公司; Instron-5966 型高低温视频引伸计 - 电子万能材料试验机 美国 Instron 公司产品, 符合 GB/T 17200 中 1 级力值精度, 升温速率 $0\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 可调, 视频引伸计分辨率 $\leq 3\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.4 试样制备

按照 GB/T6038 基本配方开炼制样, 起始辊温 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 依次加入 NR, 硬脂酸, 氧化锌, 促进剂 M、硫磺, 制样下片。试片在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{MPa}\times 30\text{ min}$, 测试样品为哑铃型试样 (图

作者简介: 王桂林 (1990-), 男, 工程师, 硕士研究生, 测试评价经理, 主要从事轮胎、橡胶材料测试评价工作。

收稿日期: 2022-12-26

1), 测试区厚度 (2.0 ± 0.2) mm, 测试区长度 (100 ± 0.5) mm, 样品符合 ISO12493:2017。

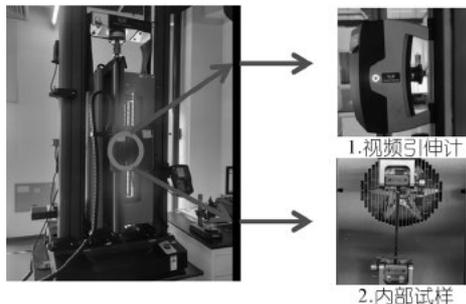


图1 高低温视频引伸计 - 电子万能材料试验机

1.5 测试

热拉伸应力参照 ISO12493:2017 标准进行测试, 以 40% 应变为例, 使用 Instron-5966 拉力机 TestProfiler 测试程序, 测试方法如下所示: 在标准实验室温度下, 将试样安装在夹具中, 以 (20 ± 2.5) mm/min 的速度将其拉伸至所需的预应变, 将试样保持在恒定的预应变下, 直到由预应变产生的预应力达到表观平衡值, 时间约需 30 min (图 2)。然后, 重新将测力传感器归零, 并以一定的速率升温至所需的试验温度, 在试验温度下保持 30 min。

试验数据采集温度、力值、时间、尺寸。为减少升温阶段升温速率对数据的影响, 文中无特殊描述, 皆采用最大升温速率 40 K/min。竖向尺寸变化为由视频引伸计自动记录, 横向尺寸变化通过引伸计摄像机抓拍图片测量得出。热拉伸应力数据采用 Origin 软件中三次 B 样条方法进行插值, 平滑因子设为 0.000 5。

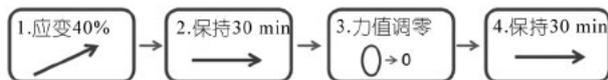


图2 电子万能材料试验机 TestProfiler 方法设置

2 结果与讨论

2.1 拉伸橡胶的热拉伸应力行为

图 3 为 40% 预应变下, 硫化橡胶在常温和高温下应力随时间的变化。测试温度 24 °C 时, 样品在 25 min 内松弛应力值基本未发生改变。测试温度由 24 °C 变为 100 °C 时, 拉伸态试样在恒定应变下受热, 其热拉伸应力在快速升温的三分钟内达到最大值, 然后随时间应力逐渐松弛。通过对其横向尺寸测量发现, 热拉伸应力上升至最大处, 尺寸收缩; 热拉伸应力从峰值降低过程中, 尺寸收缩逐渐变小。受仪器精度限制, 我们验证了热拉伸应力变化较大处样品尺寸变化, 数

据结果与 Hong C.K 得出的尺寸变化与热拉伸应力变化负相关的规律一致^[5]。相对于传统的尺寸测量, 热拉伸应力值测量更易于实现且具有更高的精度, 研究者可优先选择热拉伸应力测试来预估橡胶尺寸变化。

图 3 中的热拉伸应力曲线波动变化反映了橡胶材料的熵弹性、应力松弛行为、热膨胀行为共同影响下尺寸变化。在曲线中热拉伸应力上升阶段, 试样受热收缩反常现象主要贡献来源于高聚物熵弹性, 其特征如图 4 所示: 样品被拉伸时, 聚合物分子链伸直, 分子链沿着拉伸方向取向, 体系的构象数减少, 体系的熵减小, 当被迅速加热时, 升温利于分子链运动, 体系的混乱度增加即熵增加, 产生更多的构象数, 导致分子链趋向于恢复卷曲状态, 具体表现为橡胶试样收缩, 应力增加^[7-8]。样品持续在高温环境下, 应力松弛在高温下变化加剧, 松弛力与收缩力相互抵偿, 导致曲线中热拉伸应力随时间逐渐降低。

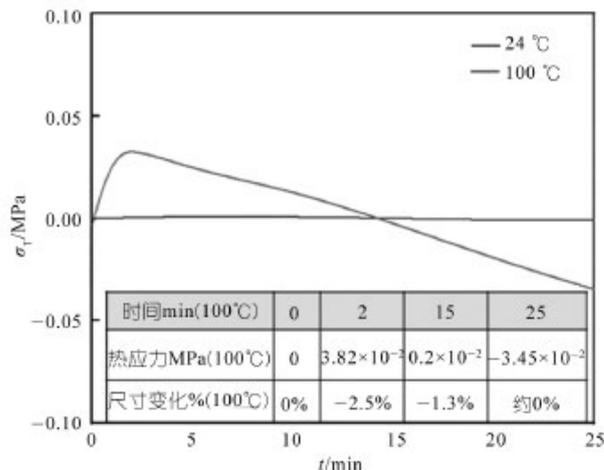


图3 天然胶在高温和常温下的应力行为



图4 不同构象下聚合物链端自由连接模型

2.2 不同温度下的热拉伸应力

图 5 为 40% 应变下, 在 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C 测试温度下的热拉伸应力变化曲线。可以看出, 不同测试温度的橡胶热拉伸热拉伸应力曲线差异明显, 当测试温度在 60~80 °C 时, 初

始热拉伸应力数值随时间增加而增加，达到峰值后，热拉伸应力数值逐渐下降并趋向于平衡，平衡至 25 min 时的热拉伸应力大于零值，表明在橡胶此温度下，25 min 内熵弹性带来的应力增加强于应力松弛带来的应力衰减，橡胶呈收缩态。当测试温度在 100~160 °C 区间时，热拉伸应力上升阶段与峰值后衰减阶段变化更加明显。尤其是衰减阶段，测试温度升高，热拉伸应力值衰减速度增加，当测试温度在 160 °C 时，热拉伸应力在 5 min 内衰减至负值。引起此变化的原因是橡胶分子链滑动和解缠绕引起的松弛行为随温度更加显著^[3]，抵消了熵弹性带来的收缩应力，使橡胶材料呈现快速的应力衰减变化。

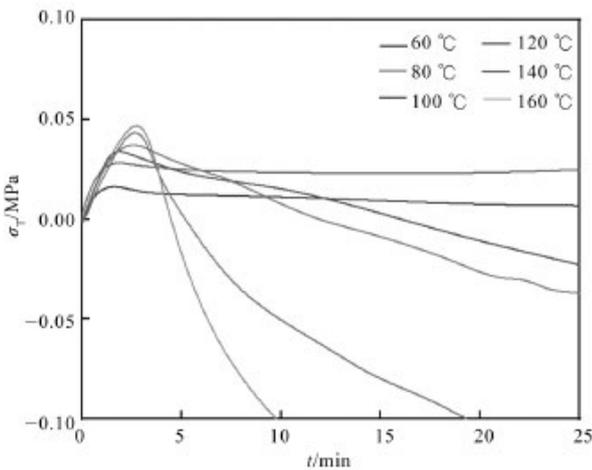


图 5 天然胶在不同温度下的热拉伸应力

结合表 1 进一步分析发现，在 60~140 °C 升温过程中，硫化橡胶 σ_{Tmax} 随着温度的增加呈线性增加， σ_{Tmax} 样品温度随测试温度升高而升高，并在 124 °C 附近出现最大值。样品升温导致应力松弛逐渐增强且超过熵弹性收缩力是产生 σ_{Tmax} 温度最大值直接原因。不同温度下的热拉伸应力变化反映了橡胶制品尺寸在测试中变化，通过不同温度热拉伸应力测试可判断配方所使用的适宜温度。

表 1 不同测试温度下的最大热拉伸应力

测试温度 / °C	σ_{Tmax} 时间 / min	σ_{Tmax} / MPa	σ_{Tmax} 样品温度 / °C
60	1.00	2.23×10^{-2}	60
80	1.33	3.27×10^{-2}	79
100	2.00	3.84×10^{-2}	100
120	2.33	4.07×10^{-2}	116
140	2.66	4.46×10^{-2}	124
160	2.66	4.59×10^{-2}	123

2.3 不同升温速率下的热拉伸应力

我们在表 1 中发现一个有趣的现象：最大热拉伸应力 (σ_{Tmax}) 发生时间随测试温度升高而变长。为了

验证上述现象，我们对升温速率进行了测试研究，设计了 40% 预应变，不同升温速率 (2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min, 40 K/min) 从 23 °C 升至 140 °C 的热拉伸应力试验。

图 6 为试样在不同升温速率下，从室温升至 140 °C 的热拉伸应力 σ/T 曲线。在室温至 120 °C 阶段，热拉伸应力随温度的增加而增加，在 130~140 °C 段随温度的增加而缓慢降低，并在 140 °C 突降到低值。热拉伸应力曲线的突降是由于最高测试温度为 140 °C，达到此温度后，长时间的应力松弛导致热拉伸应力下降。总体来看，不同升温速率对应的 σ/T 曲线在室温至 140 °C 温度范围内变化趋势基本一致。曲线的高度重合表明样品的 σ/T 热拉伸应力曲线受升温速率因素影响较小，温度是影响热拉伸应力的重要因素。

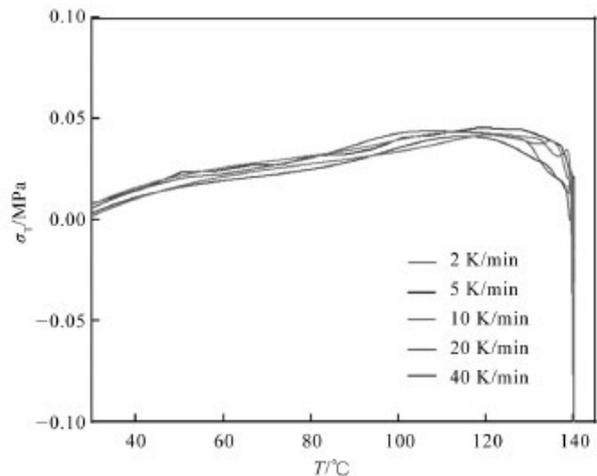


图 6 不同升温速率下的热拉伸应力 (σ/T)

图 7 为不同升温速率下，从室温升至 140 °C 的热拉伸应力 σ/t 曲线，我们发现随着升温速率的提高，热拉伸应力曲线峰型由宽峰型向窄峰型变化，峰值向左移动，达到峰值时间降低，但峰值强度变化较小。升温速率带来变化提示我们在使用 ISO12493 标准方法测试热拉伸应力中，应进一步明确测试升温速率，不同升温速率会对 σ_{Tmax} 时间及 σ/t 曲线峰型影响较大。结合图 8 发现：不同升温速率下热拉伸应力峰值曲线与图 8 升温曲线中温度相对应，解释了最大热拉伸应力 (σ_{Tmax}) 发生时间随测试温度升高而变长的现象，本质上是升温速率影响试样温度，进而通过温度影响热拉伸应力。

表 2 为不同升温速率下最大热拉伸应力与 σ_{Tmax} 时间与样品温度变化情况。随升温速率增加，试样 σ_{Tmax} 时间逐渐缩短， σ_{Tmax} 样品温度落呈现先升高后降低趋

势,最大值出现在 126 °C 左右,该值下的热拉伸应力对应 Gough-Joule 效应最强处,热拉伸应力与尺寸变化较大,在此温度及高于此温度、变温条件下使用的橡胶制品,需要考虑应力与尺寸变化。

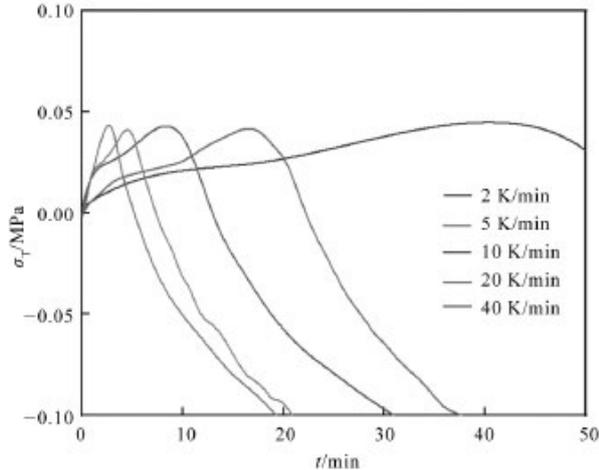


图 7 不同升温速率下的热拉伸应力 (σ/t)

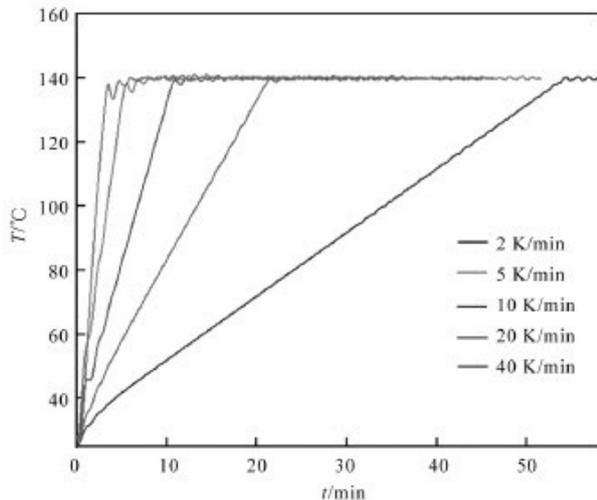


图 8 不同升温速率温度时间曲线

表 2 不同升温速率下最大热拉伸应力

升温速率	σ_{Tmax} 时间 /min	σ_{Tmax} /MPa	σ_{Tmax} 样品温度 /°C
2 K/min	40.33	4.48×10^{-2}	118
5 K/min	14.11	4.37×10^{-2}	119
10 K/min	8.33	4.42×10^{-2}	121
20 K/min	4.66	4.31×10^{-2}	126
40 K/min	2.66	4.46×10^{-2}	124

2.4 不同拉伸应变下的热拉伸应力

硫化天然橡胶在不同应变下的热拉伸应力行为见图 9。在 100 °C 下,随着应变的增加,热拉伸应力曲线整体向上偏移但趋势相似,相同时间点的热拉伸应力值增加,Gough-Joule 效应增强。发生这一现象的原因是同温度下,增大应变导致分子取向加剧,样品的熵弹性在升温过程中变化更大,对应热拉伸应力数

值增大。结合表 3 发现,随着应变的增加,样品 σ_{Tmax} 线性增加, σ_{Tmax} 样品温度与时间基本不变。不同应变下热拉伸应力测试可使研究者进一步了解橡胶制品在不同应变下使用情况。

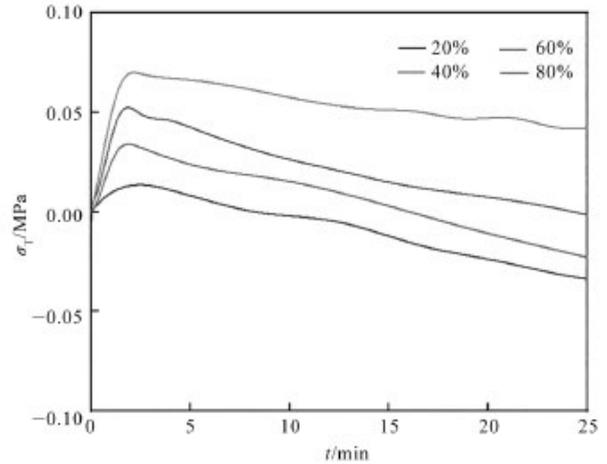


图 9 天然胶在不同应变下的热拉伸应力

表 3 不同应变下的最大热拉伸应力

应变	σ_{Tmax} 时间 /min	σ_{Tmax} /MPa	σ_{Tmax} 样品温度 /°C
20%	1.83	1.69×10^{-2}	100
40%	2.00	3.84×10^{-2}	100
60%	1.83	5.58×10^{-2}	100
80%	2.00	7.45×10^{-2}	100

3 结论

使用 ISO12493 : 2017 测试方法对橡胶热拉伸应力行为进行了研究,结论如下:

(1) 拉伸样品受热后,热拉伸应力随时间先增大后减小,热拉伸应力与样品尺寸同步改变,热拉伸应力增加时,样品尺寸收缩。

(2) 温度是影响热拉伸应力测试的重要因素,随测试温度升高,最大热拉伸应力升高,热拉伸应力达到峰值过程及衰减过程变快。

(3) 升温速率通过样品温度影响 σ/t 曲线,升温速率越快,最大热拉伸应力峰值出现时间越早。

(4) 随测试应变增加,热拉伸应力数值整体升高。

参考文献:

- [1] 李峥杰,张鹏.汽车工业用橡胶在我国的发展现状概述[J].橡塑技术与装备,2016,42(08):33-34.
- [2] 宋二华,张宁,蒋延华,等.应对新能源汽车发展规划轮胎胎面配方应用新材料[J].橡塑技术与装备,2020,46(19):12-17.
- [3] Shaw J A, Jones A S, Wineman A S. Chemorheological response of elastomers at elevated temperatures: Experiments and simulations[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2005, 53(12):2 758-2 793.

[4] 吴子文. 高聚物的热弹效应—Gough-Joule 效应 [J]. 苏州大学学报(工科版), 1987,(1):89-92.
 [5] Chang K H, Park S, Kaang S. A test method for measuring the dimensional stability of elastomeric materials upon heating[J]. Polymer Testing, 2008, 27(2):146-152.
 [6] Norbert V. Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements[M]. InTech, 2012.
 [7] Liff M I. Polymer Physics in an Introductory General Physics Course[J]. The Physics Teacher, 2004, 42(9):536-540.
 [8] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 修订版 [M]. 复旦大学出版社, 2000.

Measurement and influencing factors study of rubber thermal tensile stress

Wang Guilin, Guo Fei, Wang Jun, Zhou Lei, Xue Lin, Huang Quanze

(Qingdao Double Star Tire Industry Co. LTD., Qingdao 266400, Shandong, China)

Abstract: In the stretching state, rubber materials experience "shrinkage" when heated, which corresponds to synchronous changes in sample size and hot stretching stress, affecting the performance of rubber products. This article studies the relationship between the hot tensile stress of vulcanized rubber and the change in sample size through the testing of hot tensile stress of vulcanized rubber, and explores the variation law of hot tensile stress with testing temperature, heating rate, tensile strain and other conditions.

Key words: thermal tensile stress; entropy elasticity; stress relaxation; Gough-Joule effect

(R-03)

2023 年度《橡塑技术与装备》十佳论文评选结果揭晓

The selection results of the top 10 papers for Rubber & Plastic Technology and Equipment in 2023 have been announced

为鼓励更多的作者在《橡塑技术与装备》上发表更多更好的高水平论文及创新成果,本刊杂志社开展的 2023 年度十佳论文评选活动,经过公开投票后,其评选结果公布如下(详见表 1)。

表 1 2023 年度十佳论文获奖名单

序号	文章名称	作者	期次 - 页码
1	炭黑结构度、粒径对 NBR 硫化胶拉伸力学行为及磨损性能的影响	孙臻豪, 等	08~44
2	注塑机筒疲劳强度计算的设计准则	袁卫明, 等	09~71
3	双头电子辐照预硫化技术在帘布压延机上应用研究	陈俊	09~26
4	防老剂 STMQ pro 在全钢子午线轮胎配方中的应用	邵长仲	09~30
5	精密注塑制品缺陷改良及质量调控方法的研究进展	陈淼, 等	10~13
6	齿轮式滤胶机过滤全钢胎气密层实验研究	边慧光, 等	11~18
7	基于 Ansys Fluent 的吹膜旋转牵引气垫辊出风均匀性研究	黄一帆, 等	11~52
8	基于有限元法的带束层传递环加持精度分析	杨慧丽	11~56
9	工业机器人卡扣装配与超声波焊接集成运用	徐庶庚, 等	12~19
10	物理微发泡螺杆设计、性能测试及仿真研究	Sai Yandamuri, 等	12~26

备注:稿件按照期次-页码顺序排列,排名不分先后。

杂志社将陆续对获奖者颁发证书并寄送精美礼品,以资鼓励。同时,欢迎广大读者踊跃投稿,以促进行业交流和技术进步。

《橡塑技术与装备》杂志社 供稿

(R-02)

