

利用优化的时间-温度叠加测试参数确定各种填充胶和一种未填充胶的拟合精度

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

时间-温度叠合(TTS)原理指的是将所需工作温度下各种粘弹性性能的长测试时间推迟到较高温度下相同性能的短测试时间,并将所需操作温度下的极短测试时间与较冷温度下的较长测试时间联系起来。对于粘弹性性能,测试时间最好反映在测试的频率设置中。例如,如果可用的测试仪器的频率仅为500Hz,需要在10kHz下进行表征,利用这一原理并在较低温度下进行测试可以获得这些特性。

温度和测试时间之间的关系最早发表于20世纪50年代。三位主要研究人员是马尔科姆·威廉姆斯、罗伯特·兰德和约翰·费里。这三位研究人员研究了各种聚合物(高分子量和低分子量),以及其他玻璃或玻璃形成液体。他们还提出了使用称为 a_T 的偏移因子的想法,他们将其定义为“一个单一的温度相关参数,表示温度 T 下的任何弛豫时间与其在任意参考温度 T_0 下值的比值”。由于他们的研究,这种分析技术被称为WLF。

自WLF首次发表以来,其他研究人员也对TTS原理进行了研究。每个人都专注于该原则的各个方面或应用。

与最初研究的未填充胶料相比,对如何处理填充橡胶胶料的数据进行了大量研究。由于无法在验证移位值所需的高频率下测试填充胶料,因此认为任何被提出为处理这些结果的“正确方法”或“更正确方法”的方法都是合适的。一些已公布的方法包括仅水平偏移,使用WLF方程中的通用 C_1 和 C_2 常数,然后垂直偏移结果,或者对所有属性使用一个粘弹性属性的水平偏移,然后根据属性的水平移位因子的比率垂直偏移其他属性的结果。

MetravibVHF104动态机械分析仪采用了最新技术,是一款创新型仪器,能够在100Hz至10kHz的极高

频率范围内测量粘弹性特性。通过在该仪器上测试填充胶料,可以确定填充胶料的最佳分析方法。

本研究旨在通过比较六种不同填充橡胶和一种未填充胶料的主曲线与相应的VHF结果,分析当前TTS分析方法的准确性。主曲线将使用上一篇文章中讨论的优化测试参数获得。如果确定目前的分析方法都不足以与VHF结果相匹配,则将提出一种新的分析方法。

1 实验

1.1 胶料

本研究评估了六种不同的填充橡胶。这六种橡胶包括天然橡胶(NR)、丁基橡胶(IIR)、硅橡胶(聚硅氧烷)(VPS)、氟橡胶(FKM)、氢化丁腈橡胶(HNBR)和模型溶液丁苯橡胶(S-SBR)。未填充胶料是一种模型溶液丁苯橡胶(S-SBR)胶料。所有这些胶料都是混炼获得的。

2 测试方法

在Metravib+300动态机械分析仪(DMA)上对上述所有材料进行了拉伸TTS测试。动态应变为0.1%,所有胶料都在线性范围内。静态位移与动态位移之比为1.3,以确保试品在测试过程中始终处于拉伸状态。频率范围为1~100Hz,温度范围为-50°C~100°C。频率和温度的步长选择分别为10步(11个数据点)和5°C。每次测试都使用一个新的试品。

第一种移位方法只进行水平移位。这种方法沿用了Ferry的技术。进行这种移动后,将 $\tan\delta$ 的水平移动因子与WLF方程进行拟合,并生成 C_1 和 C_2 的值,以获得最佳拟合。

第二种移位方法是J.W.M.Noorder-meer讨论的水平加垂直移位法。这种方法使用通用的 C_1 和 C_2 值(分

别为8.86和101.6)来进行水平移动,然后通过数值方法进行垂直移动,从而得到主曲线。

第三种移位方法是B.Duperray和J.L.Leblanc讨论的水平加垂直移位。在这种方法中,所有需要的特性都进行了水平和垂直移动。然后,选择一种粘弹特性的水平移动因子作为其他特性的参考并加以应用。为获得其他特性的适配主曲线,应用计算出的垂直移动系数。以损耗模量(E'')和存储模量(E')为例,计算公式1显示了这一计算方法。在下面的分析中, E' 被用作参考。

$$\log \Phi(e) = \log \left(\frac{E''_{T1}}{E''_{T0}} \right) \times \left[1 - \frac{\log a_T(E'')}{\log a_T(E')} \right]$$

VHF测试是在MetravibVHF104DMA压缩机上进行的。在撰写本报告时,只对丁基橡胶和硅橡胶胶料进行了评估。动态应变为0.1%。为确保在测试过程中保持压缩状态,对每种橡胶都施加了额外的重量。丁基橡胶胶料的质量为20克,硅橡胶胶料的质量为40克。频率范围为100Hz~10kHz,步长为130步(131个数据点),测试在室温下进行。每次测试都使用一个新的试样。

3 结果与讨论

3.1 TTS测试

如上所述,对所有七种胶料进行了评估和结果分析。绘制了存储模量(E')、损耗模量(E'')、 $\tan\delta$ 、阻尼系数(C)、临界阻尼(C_c)和传递率的主曲线。这些特性的水平移动系数大多互不相同。只有 $\tan\delta$ 、阻尼系数和传递率彼此相等。这一观察结果是有道理的,因为阻尼系数和透射比可以直接从 $\tan\delta$ 值计算出来。其他三项特性彼此略有不同。作者在以前的TTS测试项目中也发现了同样的问题。

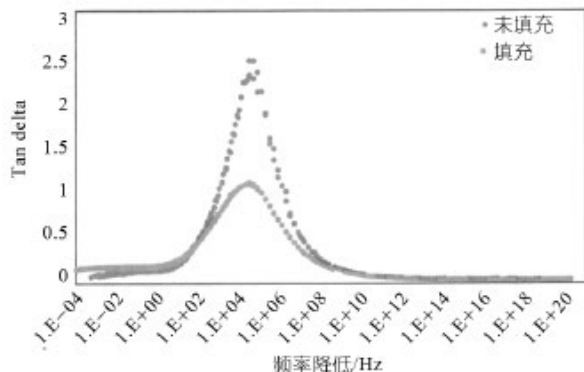


图1 $\tan\delta$ 与降低频率的关系(填充S-SBR与未填充S-SBR)(仅水平偏移)

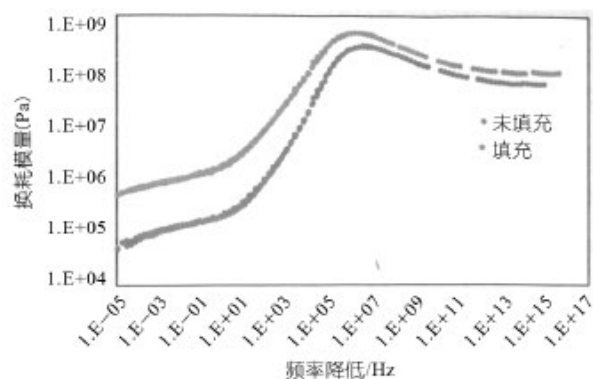


图2 损耗模量与降低频率的关系(填充S-SBR与未填充S-SBR)(仅水平移动)

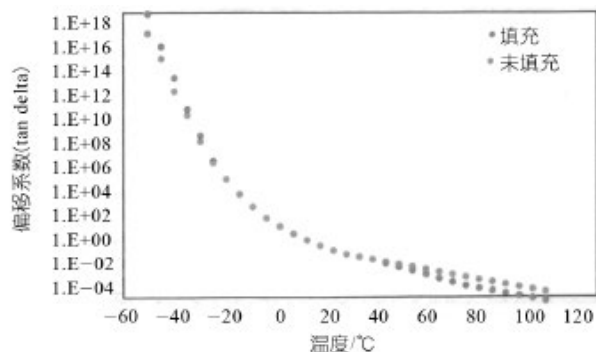


图3 $\tan\delta$ 偏移系数(填充S-SBR与未填充S-SBR)(仅水平偏移)

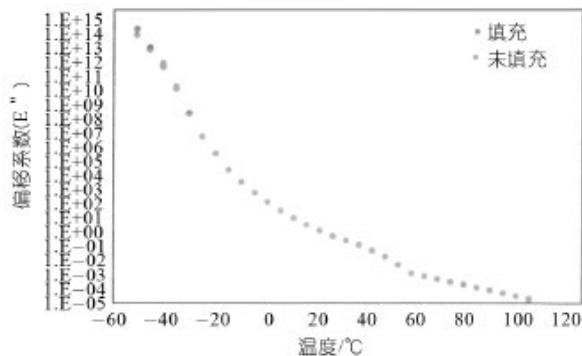


图4 损耗模量偏移系数(填充S-SBR与未填充S-SBR)(仅水平偏移)

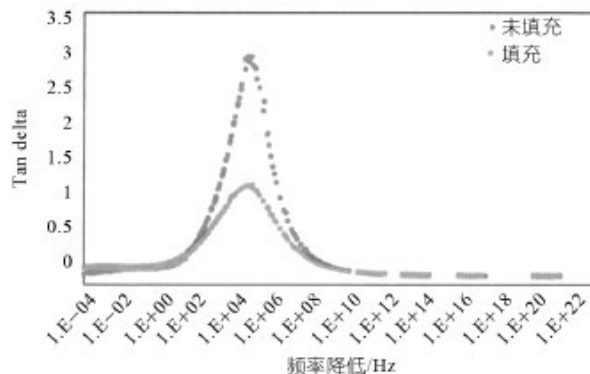


图5 $\tan\delta$ 与降低频率的关系(填充S-SBR与未填充S-SBR)(数值垂直位移)

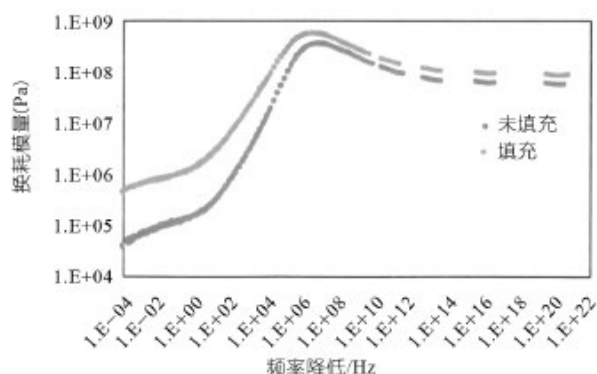


图6 损耗模量与降低频率的关系（填充S-SBR与未填充S-SBR）（数值垂直位移）

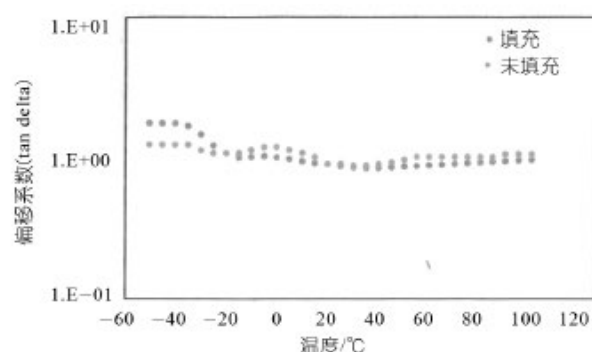


图7 tandelta偏移系数（填充S-SBR与未填充S-SBR）（数值垂直偏移）

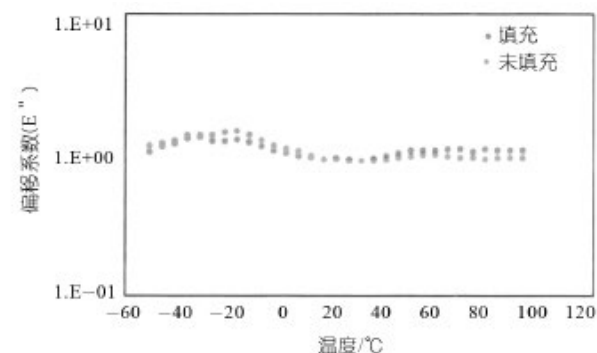


图8 损耗模量偏移系数（填充S-SBR与未填充S-SBR）（数值垂直偏移）

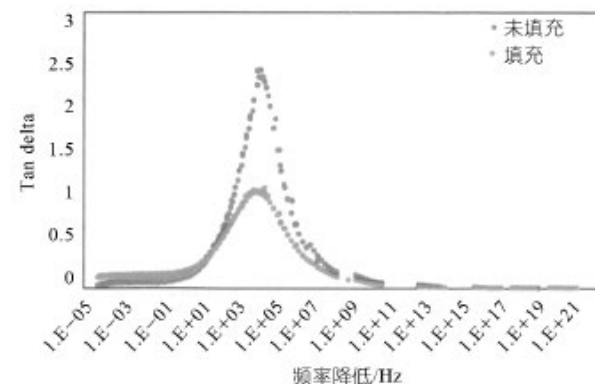


图9 tandelta与降低频率的关系（填充S-SBR与未填充S-SBR）（计算垂直位移）

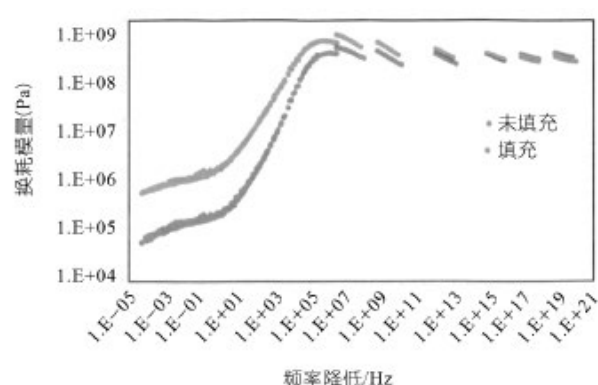


图10 损耗模量与降低频率的关系（填充S-SBR与未填充S-SBR）（计算垂直位移）

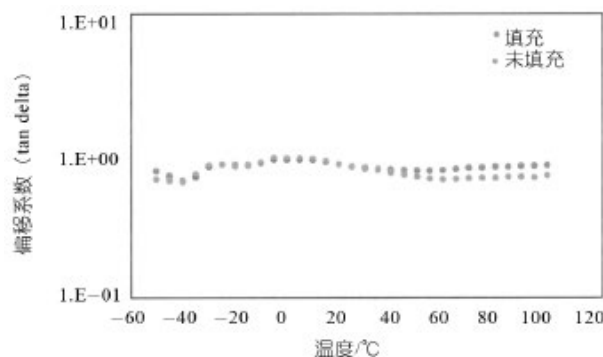


图11 tandelta偏移系数（填充S-SBR与未填充S-SBR）（计算垂直位移）

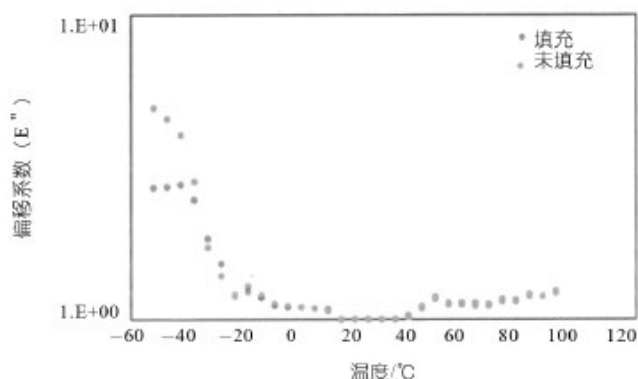


图12 损耗模量偏移系数（填充S-SBR与未填充S-SBR）（计算垂直位移）

在每种分析方法中，未填充的SSBR模型胶料都与填充的SSBR胶料进行了比较，结果见图1-图12。在这些比较中，只报告了 E'' 、 $\tan\delta$ 和它们各自的偏移系数。 E' 结果见论文全文。从仅考虑水平方向的方法中可以看出，最大的变化仅仅是粘弹性响应的大小（图1和图2）。偏移系数几乎相同（图3和图4）。唯一发生变化的是最热和最冷温度下的移动因子。对于水平加数值垂直偏移，也有同样的观察结果（图5和图6）。这里，垂直移动系数几乎相同（图7和图8）。同样，

最热和最冷温度下的偏移系数差异最大。对于水平移动和计算出的垂直移动,也有同样的观察结果(图9和图10)。在这里,垂直偏移因子的重叠情况更好,只有少数几个点没有重叠(图11和图12)。

据观察,垂直偏移算法存在一个缺陷。同时,在低温时E"数据不能正确对齐。看来,要么是需要额外的移位,要么是计算在这一范围内过度修正了数据。通过观察原始水平偏移因子,可以发现在这些温度下,它们之间的差异比其他测试温度下的差异更大。由于计算出的垂直偏移与这些水平偏移系数的比率有很大关系,因此可以得出结论:垂直偏移与水平偏移系数的比率就是造成偏差的主要原因。

从图中显示的结果可以看出,所使用的任何一种分析方法都能很好地预测材料在较高频率下的表现(计算垂直偏移的方法将不考虑低温)。这就引出了一个问题:“哪种方法准确?”或者用“哪种方法最符合材料在这些高频下的表现?”这样的措辞更恰当。

3.2 VHF测试

绘制了E'、E"和tandelta的VHF结果,并与丁基胶料这些特性的TTS移动结果进行了比较。tandelta和E'的比较结果如图13-图18所示。虽然TTS试验是在拉伸状态下进行的,参考温度为20°C,而VHF试验是在压缩状态下进行的,参考温度为室温(约21.5°C)。首先,由于应变水平为0.1%,对所有测试胶料来说都处于线性区域,因此可以对变形模式进行直接比较,因为在此应变下胶料是完全弹性的。其次,测试时1.5°C的温差并不会影响材料的性能,因此不会影响比较的有效性。

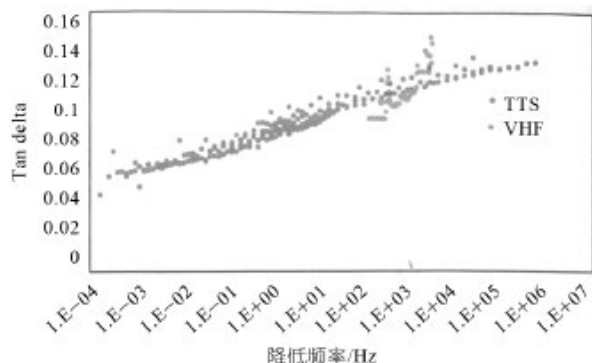


图13 tandelta与降低频率(TTS与VHF)(仅水平偏移)

由于没有足够的时间将TTS参考温度改为25°C,目前文章中并没有提及有机硅的测试结果。参考温度的改变是必要的,因为这种胶料的VHF测试是在大约

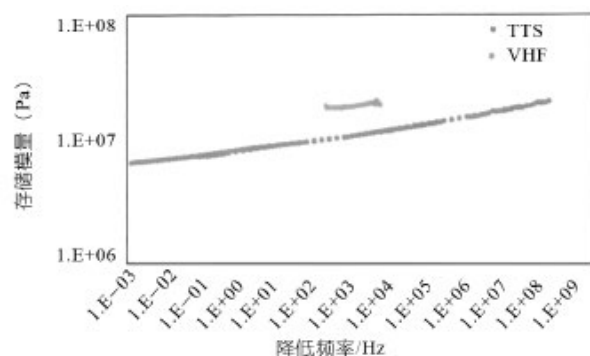


图14 存储模量与降低频率的关系(TTS与VHF)(仅水平移动)

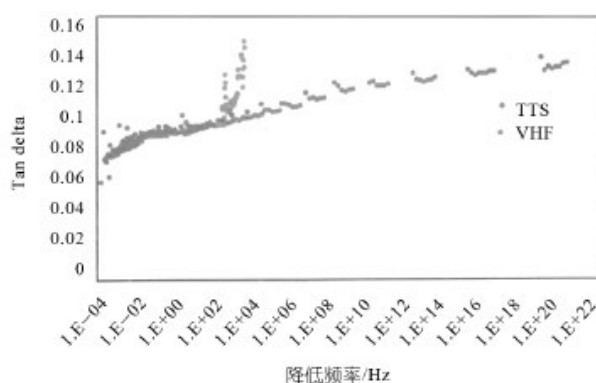


图15 tandelta与降低频率的关系(TTS与VHF)(数值垂直偏移)

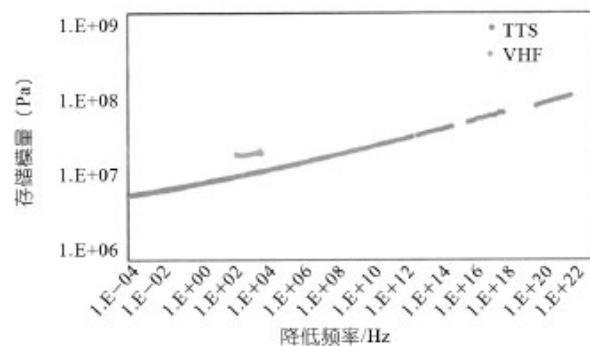


图16 储能模量与降低频率的关系(TTS与VHF)(数值垂直偏移)

23°C的温度下进行的,目前比20°C的参考温度高出3°C;这使得任何比较都会受到怀疑,因为材料开始表现得与20°C时略有不同。3°C是其中一个测量步长,这个步长的结果非常好,如果项目有足够的周转时间,就可以使用这个步长。自这项研究在IEC2024会议上发表以来,所有TTS分析方法都进行了新参考温度的转换。为简便起见,本文仍省略其结果。

在对下图中的丁基胶料的TTS和VHF结果进行比

较时,可以发现一些问题。首先,所采用的分析方法都不能很好地与模量结果相匹配(图14、16和18显示的是 E' 结果; E'' 结果见论文全文)。TTS结果有正确的斜率,但没有正确的幅度。其次,仅通过水平移动(图13)就能很好地拟合 $\tan\delta$ 数据;但通过计算的垂直移动(图17)则能获得更好的拟合效果。

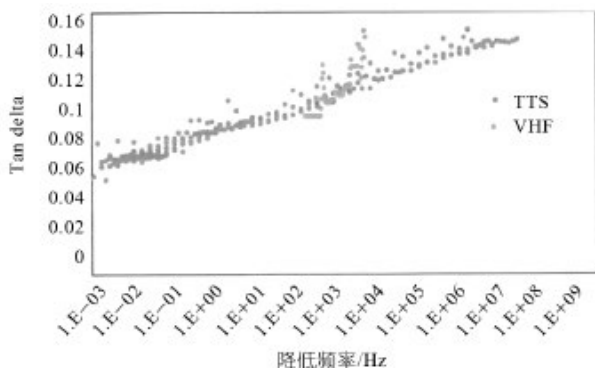
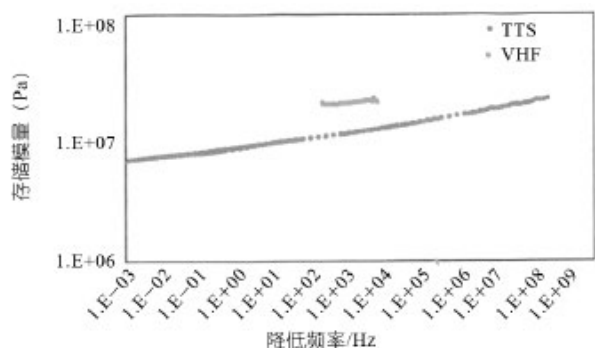


图17 $\tan\delta$ 与降低频率(TTS与VHF)(计算的垂直偏移)



根据这些比较,似乎需要开发一种更好的移频方法来匹配高频模量结果。从 E' 来看,室温甚高频结果中得出的值与 -45°C 至 -50°C 的水平移动和计算出的垂直移动(因为垂直移动是基于水平 E' 移动)或与 -25°C 的数值垂直移动的结果一致。从“ E' ”的角度看,室温

甚高频结果的数值似乎与在 -40°C 至 -45°C (仅水平偏移)、 -25°C 至 -35°C (数值垂直偏移)或 -30°C 至 -45°C (计算垂直偏移)条件下获得的结果一致。

4 结论

从这次测试中可以得出几个主要结论。首先,未填充的SSBR胶料模型与填充的SSBR胶料模型相比,粘弹性响应的大小发生了变化。其次,本文研究的三种TTS分析方法都能很好地预测材料在高频下的行为。第三,就填充丁基胶料而言,与实际高频测试数据相比,计算得出的垂直偏移对 $\tan\delta$ 的预测效果最好。第四,三种TTS分析方法都不能很好地预测高频测试的实际 E' 和 E'' 数据。这一结论表明,可能需要一种更好的移位方法,但随着对其余胶料的测试和结果分析,我们将了解更多信息。

5 今后的工作

在撰写本文时,未来的主要工作包括完成MetravibVHF104仪器的测试。在此基础上,作者可以对其他材料进行评估,看看是否可以就所有填充胶料的适当转移得出相同的结论,或者各种橡胶胶料之间是否存在一些差异。这也将为分析填充与未填充胶料的讨论提供一个更确凿的结果。

如果在其他胶料上也能观察到同样的情况,那么未来工作的另一个方面可以包括开发一种更精确的移位方法,使TTS测试能够更好地预测材料在高频率下的性能(尤其是模量)。内部讨论的另一个未来想法是将这一原理和技术应用于橡胶部件测试。

原文: RUBBER WORLD No.1/2025, by Jonathan E. Martens and Kaylan Yaceczko, Akron Rubber Development Laboratory

