

冬季和全天候轮胎

Alan D Roberts 著 吴秀兰译 曾泽新校

摘要 本文回顾了马来西亚橡胶生产者研究协会(MRPRA)就改进以充油天然橡胶(OENR)为基础的全天候轮胎胎面所做的研究以及在基础研究上的进展。OENR 的生产始于 60 年代中期。天然橡胶充油可缩短胶料混炼时间及改进硫化胶的抗湿滑性,而保持比充油丁苯橡胶(OESBR)更好的冰面抓着性。这导致 70 年代冬用轿车轮胎广泛采用 OENR。1979 年所做的进一步的实验研究表明,与全炭黑填充胶相比,用白炭黑替代部分炭黑在某一硬度范围可改进冰面抓着性。

在 80 年代,加强了橡胶-冰界面摩擦行为的研究,这可以更好地评价影响的因素。其中可能注意到胎面的硬度、回弹性、非橡胶含量的重要作用,最后,冰面本身也是重要的。

除了冬天(特别寒冷的国家),过去 10 年中全天候轮胎的需求增加了。MRPRA 连续研究的目的在于改进这两类轮胎的天然橡胶配方。用 OENR 替代 OESBR,可提高在冰面上的牵引性能并降低滚动阻力,而保持适当的耐磨性和抗湿滑性。

前言

据国际橡胶研究团体的最近公告,美国目前天然橡胶(NR)耗用量的 75%以上用于轮胎。NR 主宰着航空、重型载重车和工程机械轮胎市场,并且随着子午化的进程,增加其在载重和轿车轮胎上的用量。在 60 年代,它还开辟了重要的冬季轮胎市场。

尽管相对于轮胎设计来说,橡胶配方只起次要的作用,但配炼对胎面磨耗、抗湿滑及滚动阻力却很重要。MRPRA 进行了 NR 的配炼研究,以适应轮胎工业的发展。近年来,该协会努力加强基础研究,但对轮胎实际性能总是特别注意道路试验结果,很难与相应的实验室结果联系起来。本文回顾了 MRPRA 就改进以 OENR 为基础的冬用和全天候轮胎胎面所做的研究工作。

1 充油

在橡胶中使用增容剂以降低胶料成本,是一个古老的方法,Hancock 在 1923 年用过沥青和焦油。在 20 世纪 40 年代,为节省 NR,使用最多的是增容剂。1941 年公布的结果^[1]表明,NR 和丁苯橡胶(SBR)都可以填充大量油而不会过分损害硫化胶的性能,尽管需要多加炭黑。荷兰 Rubber Stichting 在 50

年代初的研究表明^[2],用 OENR 制造的轮胎,其磨耗速率与未充油的同等胶料相似。这个发现在 1961 年得到证实^[3]。

MRPRA 在 60 年代重新评价了充油的作用^[4,5],发现通过用加工油替代多达 1/3 重量的 NR,可使 NR 的胶料价格比 SBR 和 OESBR 富有竞争力。NR 充油可缩短混炼时间,炭黑获得良好的分散,工厂试验^[5]证实了实验室结果^[4]。与相同油含量的 OESBR 相比,OENR 的拉伸强度、回弹性和疲劳性能好。因此,OENR 在橡胶制品厂中得到应用和推广^[6]。以后,NR 可能以充油形式上市,即将油加入热生胶粒中,在炼胶机上混合并打包^[7]。目前推荐的轿车轮胎配方列于表 1。

表 1 OENR 轿车轮胎配方 份(重量)

SMR 20	80
高顺式聚丁二烯	20
炭黑 N234	65
加工油(芳香油)	45
氧化锌	4
硬脂酸	2
抗降解剂 IPPD	1.5
蜡	1.0
硫黄	2.2
促进剂 TBBS	1.4
防焦剂 PVI	0.1

2 在冰面上的抓着性

实验室测定胶料组成对冰面上抓着性和湿滑性的影响,可用摆锤式滑行试验仪(英国道路研究实验室设计,伦敦 Stanley 公司制造)。Grosch 和 Swift 指出^[8],在 0℃以下的冰面上,NR 的抓着性(作为抗滑性测得的)比 OESBR/BR 好,但在 0℃以上的带水的湿路面上情况则相反,滞后的 OESBR/BR 较好。NR 充油后,在 0℃以上其抗湿滑性可与 OESBR/BR 相比。在 0℃以下的冰面上,OENR 也好于 OESBR/BR(图 1)。

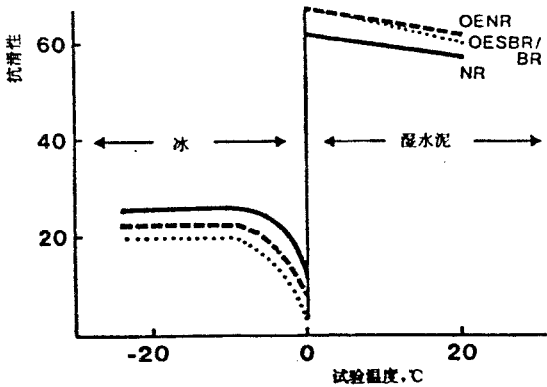


图 1 NR,OENR 和 OESBR 轮胎胎面胶在摆锤式滑行试验仪上进行的抗滑性的实验室测量

在 0℃以下的冰面上,未充油 NR 的抗滑性最好;在 0℃以上的湿表面,OENR 与 OESBR 的抗湿滑性几乎相等;

抗滑性单位即摆锤式滑行试验仪的单位

为证实实验室结果,1967 年冬季在瑞典覆盖着压实的雪的路面上进行了一次试验^[9]。用适当的胎面胶料^[9]翻新的斜交轮胎,装于一辆两轮拖车上,用轿车牵引。一旦轿车达一定速度,就锁住拖车轮子而允许轿车轮子自由滚动。记录轿车和拖车在停下前行驶的距离,以及轿车的减速和牵引点的力,据此可计算出平均摩擦系数。结果示于表 2,以 OESBR 的相对值表示。加入 BR 有降低抗滑性的趋向,而镶钉可以提高它。在所有情况下,OENR 胶料都优于 OESBR 胶料。

表 2 第 1 个试验:冰面上的打滑率*

NR(或 SBR)/BR	非镶钉		镶钉	
	OENR	OESBR	OENR	OESBR
100/0	131	100	135	121
80/20	127	92	138	120
60/40	104	91	118	102

* 打滑率以非镶钉不含 BR 的 OESBR 轮胎为 100 的相对值表示;路面温度为 -6—-2℃;橡胶/油=67/33(体积)。

1969 年在瑞典光滑的湖冰上进行的第 2 个试验^[10]结果(表 3)再次表明,OENR 优于 OESBR/BR。第 3 个试验^[11]使用子午线轮胎在挪威进行。由于轮胎在侧滑角下行驶时发生变形,因此进行了包括逐渐和即时刹车及侧向力测量。结果(表 4)表明,OENR 胶料轮胎至少与镶钉的 OESBR/BR 胶料轮胎一样好,并大大优于非镶钉的 OESBR/BR 胶料轮胎。这 3 个试验有力地证明了不同条件下 OENR 在冬季轮胎胎面中的作用。

表 3 第 2 个试验:在湖面冰上的打滑率

胶料	非镶钉	镶钉
NR	119	119
OENR	118	119
OESBR/BR	101	137
商用轮胎(60SBR/40BR)	100	123*
统计显著性的水平	0.1	非 0.1 水平

* 这个镶 133 颗钉的轮胎与镶 100 颗钉的互相比较,轮胎温度为 -2℃;非镶钉商用轮胎的摩擦系数为 0.106。

表 4 第 3 个试验:在湖面冰上和压实的雪上的摩擦率*

试验表面	侧向力		逐渐刹车	
	冰	雪	峰值	滑移
试验温度,℃	-5	-9.5		
OENR	113	111	117	
OENR/BR	111	120	122	
OESBR/BR	100	100	100	
OESBR/BR 镶钉	108	105	118	

* 结果为非镶钉 OESBR/BR(为 100)的相对值。

3 硬度和回弹性

这两种性能都受填料含量和类型的影

响。NR 胶料在深度冷冻室内的光滑冰面上进行滑行试验, 所得结果(图 2)由回弹值对硬度关系作图得出恒定的冰抓着性等高线。冰面上抓着性很明显主要取决于硬度。

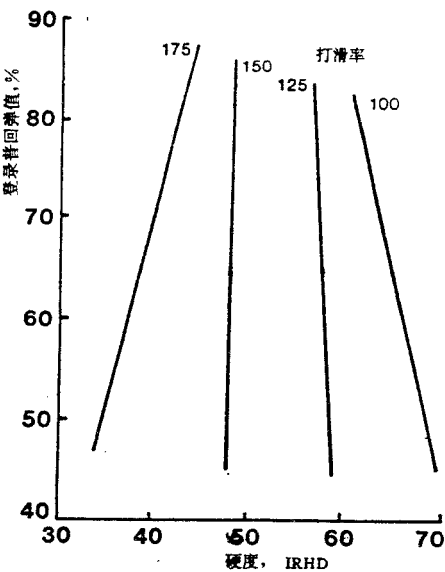


图 2 在 -13°C 光滑冰面上 NR 取决于硬度和回弹性的抓着性等高线图
试验胶料含 NR 67.5; BR 10; 油 22.5; 通过炭黑 N330 和硫化剂的变化来改变硬度和回弹性

4 白炭黑填料

用白炭黑替代炭黑能改变胶料硬度, 而这样单用白炭黑改变了在冰面上的抓着性。然而, 在一系列的实验室试验^[12]中发现, 在一定并用比范围内用白炭黑代替部分炭黑的胶料与全炭黑填充胶相比, 也能改善在冰面上的抓着性。

1979 年在瑞典湖冰上进行了第 4 个轮胎试验^[12], 以 OENR 配方为基础, 测试用白炭黑部分替代炭黑的影响。两个主要试验是拖车锁住刹车时的滑行长度, 以及轿车沿一定跑道的牵引试验。另外, 用摆锤式滑行试验仪测量湖上滑道摩擦。结果(表 5)的分析表明, 用白炭黑替代部分炭黑, 抓着性提高约 5%。考虑到耐磨性能, 白炭黑用量最好较低(22 份)。

表 5 第 4 个试验: 抗滑性测量值比较

胎面类型	平均摩擦系数*	滑行长度	滑行试验仪	定时跑道 (公司驾驶员)	定时跑道 (XMRPRA 驾驶员)
OENR/BR	0.167	100	100	100	100
白炭黑低用量	0.175	105.1	112	102.4	101.3
白炭黑高用量	0.175	105.4	111	104.9	105
OESBR/BR	0.153	91.8	98.5	99.2	94.5
对比的冬季轮胎	0.165	99.1	—	102.7	103.4
测试温度, $^{\circ}\text{C}$	-27	-27	-14	-14	-14

* 在 $0-24\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ 速度范围内的平均值。

5 滑动界面

研究组织的中心任务是解释为什么。MRPRA 从 70 年代以来开展了橡胶在冰面上的摩擦的基础研究, 作为技术开发工作的附属部分。将透明橡胶半球膜压贴于冰上, 对接触区直接进行光学研究, 可深入了解在橡胶/冰界面上的物理作用^[13]。结果表明, 在 -15°C 以下的冰面上静态粘性高, 低速下的滑动摩擦也高, 观察到的典型特性包括与在干净玻璃表面所看到的相似的静态拉力, Schallamach 波的形成及冰对橡胶的磨损。根据观察到的运动波形预测摩擦是可能的^[14]。

-10°C 以上的冰面随着接近其熔点变得越来越滑, 这个变化可通过摩擦的降低反映出来(图 3)。在高滑动速度和 -10°C 以下, 已获得了直接可见的摩擦消失的证据: 固体-固体接触消失和在橡胶的后沿甩出细水流, 接着在接触区的外边重新结冰。当显著的摩擦消失发生时, 是冰而不是橡胶决定摩擦的水上的

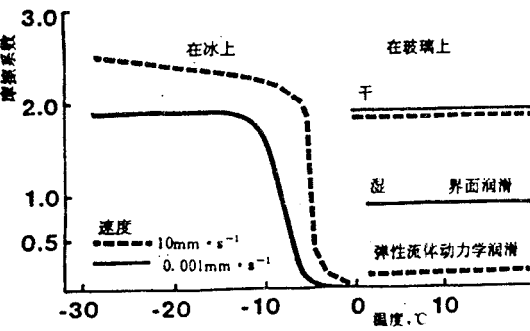


图 3 橡胶半球膜(半径 18mm)在冰和玻璃上的滑动摩擦

平。然而,摩擦消失的程度取决于橡胶接触的实际面积^[15],而这又取决于操作温度下橡胶的柔软程度。

硬度随温度变化的影响因素是橡胶的玻璃化温度。NR 胶料保持其柔软性的温度比 SBR 低,这使其在寒冷的冰上抓着性较好。这个差异可直接归于 NR 造成的接触面积较大。摩擦对玻璃化温度的依赖性用简单的橡胶半球膜很容易证实(图 4)。

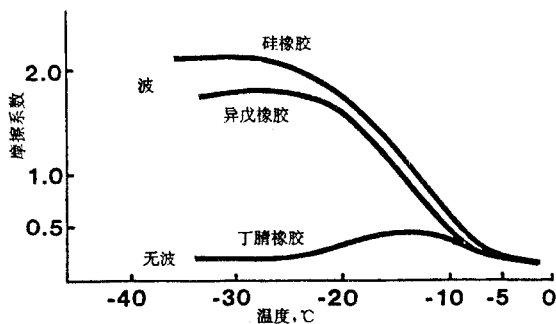


图4 橡胶半球膜在磨光的冰上的滑动

不同橡胶类聚合物的摩擦趋向(分散达 40%)是在结冻半年冰上以 $0.1\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度测得的(硅橡胶为 GE RTV 602; 异戊橡胶为 Cariflex 305/92%顺式; 丁腈橡胶为 Polysar Krynac 801/38.5%重量 ACN, 标准负荷 2.2N)

总的结论是,在实验室试验中,冰上的摩擦取决于橡胶的粘弹性能,但在 -10°C 以上时,摩擦主要由冰面的物理性能所决定。轮胎和道路非常不同于获得这些结果所用的表面。即使如此,在实验室中观察到的效果在冬用轮胎试验中也很明显,尤其是第 4 个试验^[12]。

6 盐的影响

将实验室新浇冰道的摩擦数据与已经 10 个月的冰道相比较,表明^[14]在旧道上的摩擦水平较低(图 5)。用干净的剃刀片刮一下新、旧冰道的表面,收集冰屑并分析两者化的水。结果表明旧冰水的离子物质增加了约 70 倍。这种增加可能是由于从冰体内的扩散(沿粗糙界面),随着冰缓慢升华而浓集及从周围大气中材料的沉积造成的,氯化钠有明显增多。

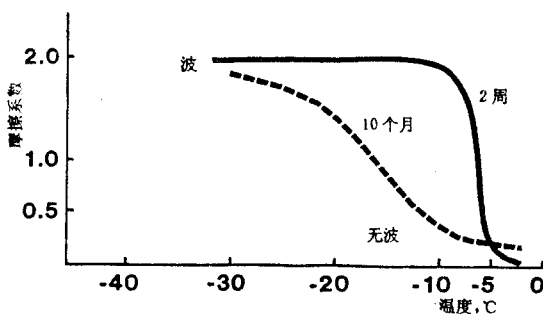


图5 橡胶半球膜在新、旧(10个月)磨光冰道上的滑动摩擦比较

试验趋向:旧冰上分散达 40%;速度 $0.1\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 接触压力约 0.1MPa

这种“盐效应”的证实^[16]可通过有意在冰中掺入不同矿物盐并测量摩擦来进行。结果(图 6)表明,尽管各种盐的浓度相同,但影响程度却不同。可见,各种盐的摩擦转变与盐/水混合物的共晶温度极相符合(KCl 的共晶温度为 -10.6°C , NH_4Cl -15.8°C , NaCl -21.2°C , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -31.9°C , LiCl -75.9°C)。在从高摩擦向低摩擦转变时,冰体并不融化,但其表面很滑,并随着温度升高至冰体融化点仍保持如此。

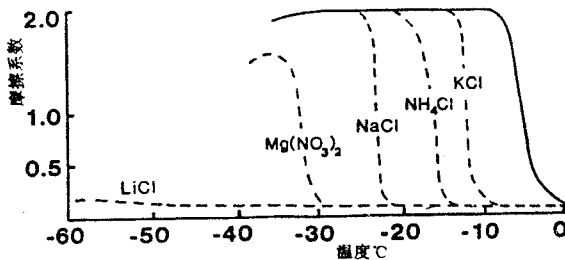


图6 橡胶半球膜在含 0.1M 不同矿物盐冰道上以 $0.1\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 滑动的摩擦

光滑曲线源自许多数据点;摩擦转变急剧并与盐/水混合物的共晶温度一致

显然,离子物质在冰面上的存在对摩擦影响很大。从大气中沉积下来的盐当然会污染冰使其表面变滑。尽管试验条件相同,轮胎试验的摩擦数据却常常因地而异。这种摩擦差异可能就是由盐污染的变化所致。在某一特定地点的一些轮胎试验表明,各种胎面胶间的摩擦差别很小或没有;盐污染可能高到

使冰面非常滑,以致胶料性能变得无关紧要。

这一点可以在实验室中证明。比较关键参数硬度不同的三种 NR 胶料,摩擦结果(图 7)正如所料,在纯冰上随硬度而异,在盐冰上除在共晶温度以下外并无差异。

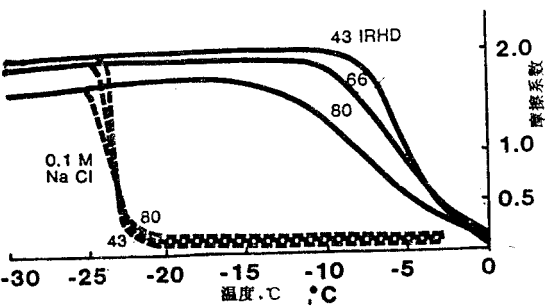


图 7 不同硬度(IRHD)的 NR 半球膜在“纯”冰和盐冰上以 0.1mm·s⁻¹滑动的摩擦
在盐冰上所有胶料的急剧的摩擦转变温度大致相同

对从冰道测试路面上刮下的碎屑进行简单的物理和化学分析,可能有助于解释在不同试验间观察到的轮胎胎面摩擦水平的任何差异,进而可能简化冬用轮胎胎面胶的选择。

7 非橡胶组分含量的影响

最近的实验室研究^[17]表明,天然存在的非橡胶组分(如氧)的含量,会影响 NR 硫化胶在冰面上的摩擦。胶清橡胶的氮含量高。在环形冰道(由去离子水制成)压贴半球橡胶样品,进行连续滑动摩擦测量。试验用 4 种未填充的用 2%过氧化物硫化的不同氮含量的聚异戊二烯类橡胶进行。以剪切应力(=摩擦力/接触面积)表示的结果(表 6)表明,摩擦力随氮含量的增加而提高,胶清橡胶的摩擦应力最高。

以 OENR 冬用轮胎配方为基础的胎面胶在冰面上进行摆锤式滑行测试,以弄清与胶清橡胶并用是否会提高抗滑性。结果(表 7)再一次表明了与氮含量的相关性。抗滑性的提高尽管在-7℃时不很突出,但在-18℃时却很明显。进一步用白炭黑部分替代炭黑制备一批轮胎胎面硫化胶,这套试验是为使

表 6 天然氮含量对纯胶硫化胶摩擦应力的影响

温度,℃	滑行速度 mm·s ⁻¹	硫化胶摩擦应力,kN·mm ⁻²			
		IR	DPNR	NR	胶清橡胶
-32	0.1	0.9	3.3	4.5	6.2
-32	1000	0.7	0.8	1.3	1.7
-4	0.1	0.3	0.3	0.4	0.6
-4	1000	0.4	0.7	0.8	0.9
氮含量,%		0.01	0.08	0.38	2.19

注:IR—异戊橡胶(Cariflex 305);DPNR—脱蛋白天然橡胶。

表 7 炭黑填充硫化胶的抗滑性

硫化胶	橡胶氮含量(质量),%	滑行数 -7℃ -18℃	
		50	75
IR	0.01	50	75
DPNR	0.08	51	77
NR	0.44	52	85
NR/胶清橡胶	1.04	54	93
NR/胶清橡胶	1.35	54	98
NR/胶清橡胶	1.65	55	98
胶清橡胶	2.25	55	100

硬度、回弹性、氮含量和试验温度的效果能够在一个实验系列中进行统计分析而设计的。调整硫化胶的组成以改变所有 4 个变量。用线性和二次多重回归分析摆锤式滑行数据,部分回归系数与置信度列于表 8,表中 dSN/dx 是由相关变量性能值的单位变化而产生的滑行数的变化。硬度和温度的回归系数的负号与预料的一致,有关天然氮的正系数支持了滑行数随氮含量而增大的发现。图 8 的结果揭示了最佳氮含量,根据试验条件,在 0.8%—1.2%之间。

表 8 部分回归系数集中于平均温度-11.5℃附近(线性模型)

变量,x	dSN/dx	置信度,%
硬度,IRHD	-1.87	99.99
温度,℃	-3.35	99.99
回弹值(登录普三角仪),%	-0.40	95.85
天然氮*,%	+4.78	99.85

* 仅异戊橡胶的含量。

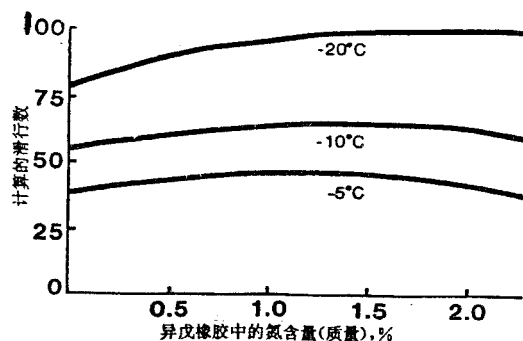


图8 氮含量对65IRHD硫化胶滑行数影响的二次多重回归分析

表明最佳氮含量为0.8%—1.2%；-20℃的曲线正在实验温度范围之外，由外推法得到；回弹值为负值

用NR(典型的氮含量为0.3%—0.4%)的冬用轮胎生产者将高兴地看到0.8%—1.2%氮含量带来的益处。进一步的研究可提出胶清橡胶加入的准确量。加入胶清橡胶对轮胎生产和性能的影响尚须评估，但实验室试验表明，物理性能不致于受到严重损害。

8 全天候 OENR 轮胎

除了冬季(特别冷的国家以外)，过去10年广泛兴起用全天候轮胎。MRPRA 继续研究的目的是改进以NR为基础的冬季和全天候轮胎的配方。

全天候轮胎需求的增长，突出了兼顾抗湿滑和在冰面上牵引性的要求。最近对轿车轮胎胎面用OENR逐步替代OESBR进行了研究^[18]。用80/20的SBR/BR作对比胶料，所有胶料都充油且硬度为58—60IRHD，将其用于翻新轮胎上，对轮胎测试了滚动阻力、抗湿滑、磨损性及在冰面上的牵引性。牵引性是在瑞典结冰的湖上用“定时封闭跑道”法测定的。这第5个冬季试验结果的概要示于图9。磨损等级(数字最大者最好)是在英国冬季和夏季的平均。提高NR含量有利于冬季耐磨耗性，但在夏季则有不影响。与OESBR相比，异常温暖的冬季影响到OENR的有关性能，但用OENR替代25%和50%OESBR时胎面磨损仅变差了5%—

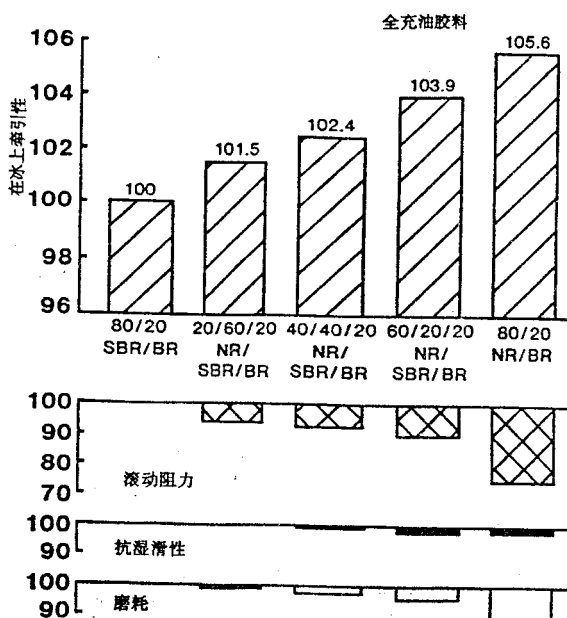


图9 1991年在瑞典冰牵引轮胎试验结果和1991年在英国进行的其它摩擦学试验结果

全天候轿车轮胎

6%。在寒冷气候下，OENR胶料将很优越。

滚动阻力随OENR含量的提高而大大降低，在50%时预计节油1.5%，这弥补了胎面耐磨性的轻微恶化还有余。在保持冰和无雪路面上良好的湿牵引性的同时，OENR的冰牵引性很优越。OENR因此被证实是全天候轮胎非常适用的材料。

9 未来的研究方向

MRPRA将继续开发OENR在全天候和冬季轮胎中的应用技术。胎面在低温下的硬度/软度是决定在冰面上牵引性能的主要因素。NR的玻璃化温度比SBR低是有益的。在需频繁扫雪的严酷气候下，对胎面抗湿滑性的要求稍微滞后，故充油以改进NR的湿牵引性。所用油的种类和用量将被优化，以更好地平衡以OENR配方为基础的轮胎特性。

参考文献(略)

译自美国化学学会橡胶分会141次会议
(1992, 5, 19—22, 肯塔基, 路易斯维尔)论文第55号