

技术讲座

充气轮胎配方设计

第9讲 轮胎胶料的动态力学性质与轮胎的使用性能

高 波

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

轮胎的行驶性能不仅影响因素繁杂,而且研究周期长、耗费大,因此研究工作不能迅速深入。为了突破这一障碍,许多研究工作者作了长期不懈的努力,在用胶料的动态力学性质来评估轮胎性能方面获得了显著成就。

本文将阐述胶料的动态力学性质、轮胎三大行驶性能及胎面胶的动态力学性质与轮胎三大行驶性能的关系,为进一步开展改善轮胎行驶性能的研究工作提供参考数据和理论依据。

1 胶料的动态力学性质

胶料的动态力学性质是胶料在周期性变化的应变(或应力)作用下的力学行为,即胶料的动态粘弹性。在周期性变化的变量中,最简单而又容易处理的是正弦变量,因而研究胶料(粘弹性材料)的动态力学性质一般采用正弦交变应力(或应变)。胶料在正弦交变应力作用下的变形也是正弦波,而且频率与应力变化相同。

1.1 基本原理

胶料的动态力学性质一般用动态模量和损耗因子来表示。

在正弦交变应力作用下,由胶料应力-应变随时间变化的关系和模量定义可推导出胶料复模量(E^*)表示式:

$$\begin{aligned} E^* &= \sigma_0 \cos \delta / \epsilon_0 + \sigma_0 \sin \delta / \epsilon_0 \\ &= E' + iE'' \end{aligned} \quad (1)$$

式中 δ ——应力与应变的相位差,也称损耗

角;

σ_0 ——应力的最大振幅;

ϵ_0 ——应变的最大振幅。

另外, $E' = \sigma_0 \cos \delta / \epsilon_0$ 为弹性模量(也称实模量),相当于静态试验的平衡模量(即 Maxwell 模型中弹簧的模量),其承受的应变是不损耗的,在往复变形的过程中交替地贮存和释放,故也称“贮能模量”,这部分的应力与应变同相位; $E'' = \sigma_0 \sin \delta / \epsilon_0$ 为损耗模量(也称虚模量),相当于 Maxwell 模型中粘壶的作用,所承受的应变能全部转化为热能而损耗,这部分应力与应变相差 90° 角。

E^* , E' , E'' 的矢量关系见图 1,即

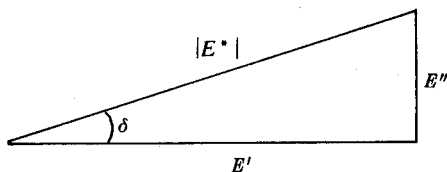


图 1 模量的矢量关系

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

$$\tan \delta = E''/E'$$

$\tan \delta$ 是损耗因子,表示胶料因粘滞性而产生的损耗大小。

若胶料承受简单的剪切应力,则复模量和损耗因子记为:

$$G^* = G' + iG''$$

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

$$\tan \delta = G''/G'$$

式中 G^* ——剪切复模量;

G' ——剪切弹性模量；

G'' ——剪切损耗模量。

1.2 测试仪器

胶料动态粘弹性测试仪器种类很多,但一般采用对试样施加周期性振动的应力测定试样的响应。按照施加振动的方法可分为:

(1)自由衰减振动类:如杨子仪,测试频率为0.1—10Hz,测试温度一般为室温。

(2)共振振动类:频率为 10^2 — 10^4 Hz。如国产的DM-I型动态模量仪,测试频率为20—1000Hz,温度为 -150 — $+150^\circ\text{C}$,试样承受剪切变形。

(3)强迫振动非共振类:频率为 10^{-2} — 10^2 Hz。如日本产的DDV-I,DDV-III型粘弹谱仪,测试频率为0.01—110Hz,温度为 -150 — $+250^\circ\text{C}$,试样承受拉伸变形;又如法国产的MAK-03型粘弹谱仪,测试频率为7.8—1000Hz,温度范围为 -70 — $+350^\circ\text{C}$,试样承受剪切或拉伸变形。

1.3 测试条件的影响

胶料的动态力学性质强烈地依赖于测试条件(如温度、频率和应变振幅等),而橡胶分子结构本身的松弛时间谱决定了动态力学性质随测试频率和温度的改变而变化。图2是轻度交联的丁苯橡胶(SBR)在 25°C 时动态力学性质与频率的变化曲线。在低频时,因时间尺度足以允许缠结点间链段进行构象重排、消除内应力,所以 G' 和 G'' 都很低, $\text{tg}\delta$ 也很小。频率升高时[周期(T)缩短],松弛时间(τ)长的链段($\tau > T$)因 T 缩短而来不及进行构象重排,造成一部分链段不能运动,使弹性模量 G' 增大;而松弛时间短的链段($\tau < T$)又能运动,从而产生分子内摩擦,表现为 G'' 急剧增大而超过 G' , $\text{tg}\delta$ 也随之增大。频率再升高时, T 比所有橡胶分子链链段的 τ 都小,分子链来不及改变构象而呈玻璃态,此时只表现出因键长、键角或原子间距离的改变而产生的普弹性,没有滞后损耗,即 G' 很高(达 10^3MPa),而 G'' 和 $\text{tg}\delta$ 都很小。所以,在玻璃

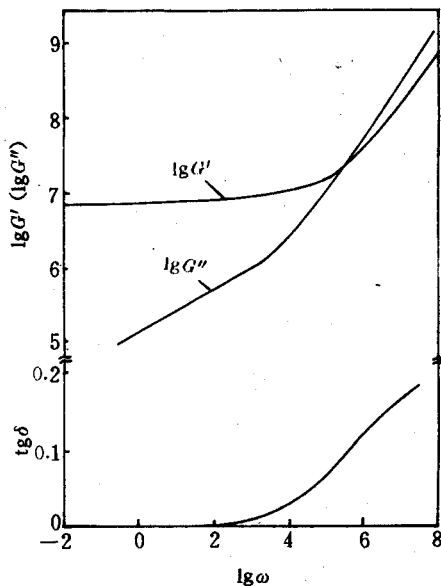


图2 轻度交联的SBR纯胶的动态力学性质频率谱

ω —角频率; G' , G'' 单位: $\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$

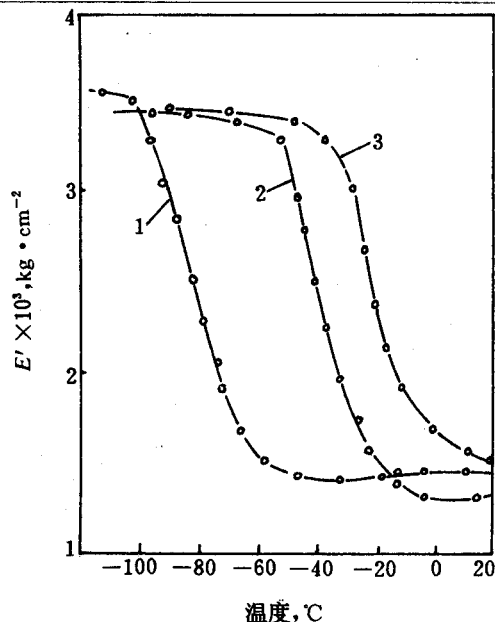
态至高弹态之间的过渡区, G'' 和 $\text{tg}\delta$ 出现一个峰值,即胶料在过渡区的能量损耗最大。

温度的作用与频率相似。低温时,分子链被冻结而成玻璃态,这相当于高频的作用;高温时,分子内能足以克服分子旋转位能而运动自如,表现为高弹性,这相当于低频的作用。图3和4显示了用于胎面胶生产的3种通用橡胶——天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)和SBR的动态力学性质温度谱。

不含填料的纯胶的动态力学性质几乎不受应变振幅的影响,而填充炭黑的胶料具有显著的振幅效应。图5和6是填充高耐磨炉黑(HAF)的丁基橡胶(IIR)胶料的动态力学性质与振幅的关系。由图5和6看出,炭黑含量越高,振幅效应越明显。但在很小振幅($\epsilon < 0.1\%$)下,由于炭黑生成的网络结构还不致遭到破坏,因此模量不受振幅大小的影响;在大振幅($\epsilon < 10\%$)下,炭黑网络结构已完全被破坏,故也不存在振幅效应(参见1.4节)。

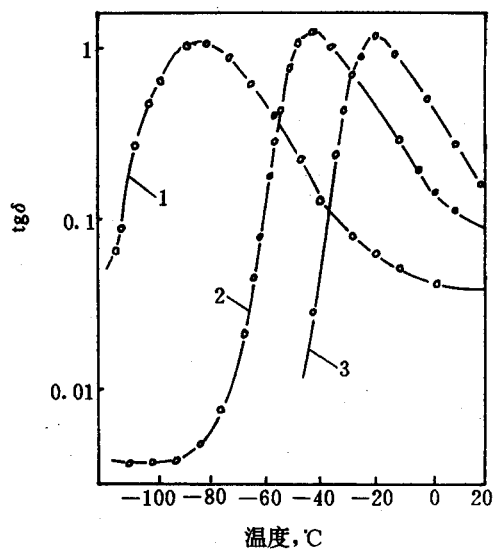
1.4 生胶的影响

橡胶的动态力学性质曲线取决于其本身

图3 不同橡胶的 E' 与温度的关系

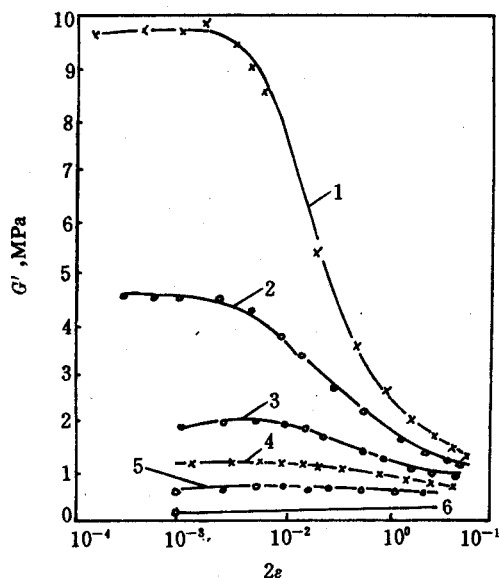
1—BR;2—NR;3—SBR

(测试频率 110Hz)

图4 不同橡胶的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

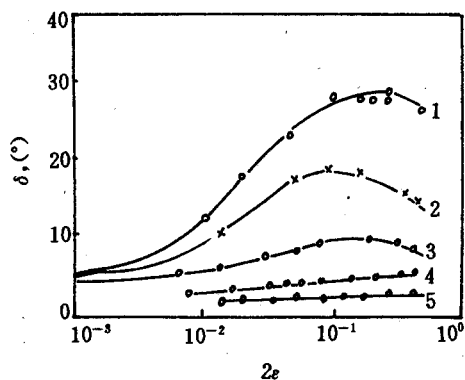
图注同图3

的分子结构特征参数,测试条件仅能改变曲线的形状。图7是轮胎工业通用橡胶的 $\text{tg}\delta$ 曲线。从图中看出,温度在 0°C 以上时橡胶的滞后损耗顺序为: $\text{BR} < \text{NR} < \text{SBR1500} < \text{SBR1615}$ 。这可从分子链结构来解释。BR 分子链不含侧基团,重现周期长(0.8nm),柔性

图5 填充 HAF 的 IIR 胶料的 G' 与振幅的关系

胶料中 HAF 的体积百分数:1—23.2%;2—20.2%;

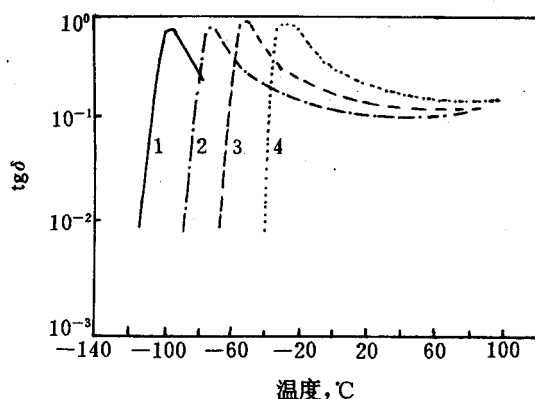
3—16.8%;4—13.2%;5—9.2%;6—0

图6 填充 HAF 的 IIR 胶料的 δ 与振幅的关系

胶料中 HAF 的体积百分数:1—33.6%;2—23.2%;

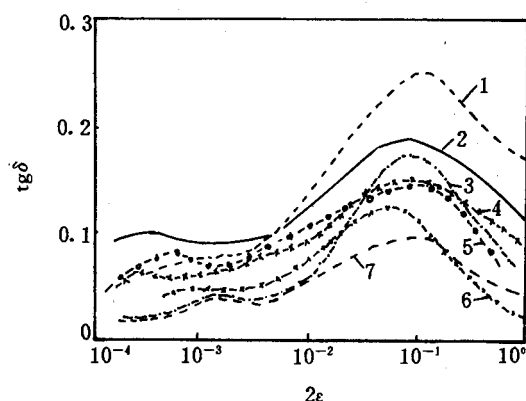
3—16.8%;4—9.2%;5—4.8%

大,所以 BR 弹性大、损耗小;NR 分子链上含有甲基,柔性相应减小,内耗增大;SBR 分子链上含有较大的苯环侧基,空间位阻大,因而旋转阻力亦大,即滞后损耗大。NR, BR 和 SBR 在 $-100 \sim +20^\circ\text{C}$ 范围内的动态力学性质见图3和4。Sircar 对不同橡胶填充 HAF 的振幅效应作了系统的研究(见图8和9),他认为不同橡胶的炭黑振幅效应具有显著差异。

图7 不同生胶的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

1—BR; 2—NR; 3—SBR1500; 4—SBR1615

(各胶料填充炭黑 N339 50 份)

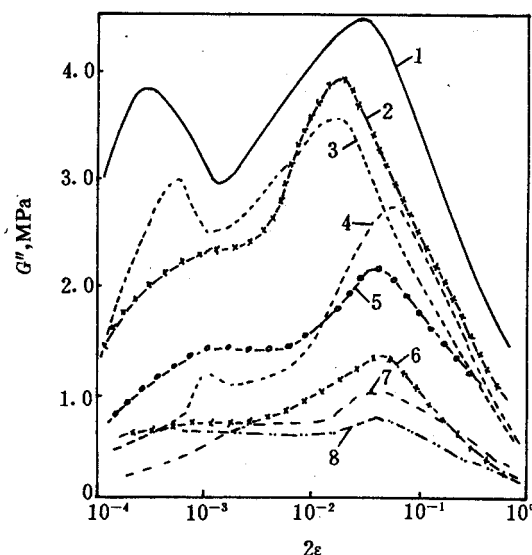
图8 不同橡胶填充炭黑(HAF)对 $\text{tg}\delta$ 的影响

1—CIIR; 2—NBR; 3—EPDM; 4—SBR;

5—CR; 6—BR; 7—NR

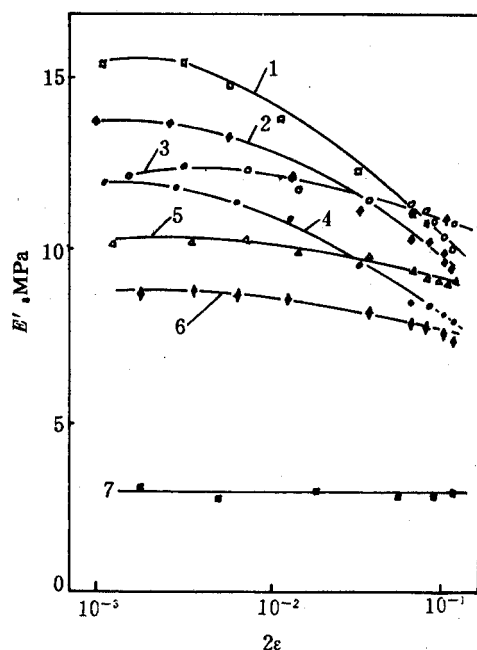
1.5 炭黑的影响

在一定试验条件下纯胶的模量很低,且不因振幅变化而变化(见图5)。填充炭黑的胶料模量显著增大,而且随炭黑用量的增加而增大(见图5)。炭黑之所以能够提高硫化胶的动态模量,是因为炭黑的二次结构在橡胶中形成了网状结构。Payne 研究了二次结构对动态力学性质的影响,表明由范德华力作用而形成的二次结构网络随应变振幅的增大而逐步断裂破坏,弹性模量也随之降低,典型的曲线见图10。所以,填充炭黑的橡胶具有显著的振幅效应。炭黑粒子增大,二次结构网络破坏加大,网络结构减弱。在高应变振幅

图9 不同橡胶填充炭黑(HAF)对 G' 的影响

1—NBR; 2—CIIR; 3—CR; 4—EPDM;

5—SBR; 6—BR; 7—NR; 8—OE-BR

图10 炭黑表面积和结构对 SBR 胶料 E' 的影响

(炭黑为 50 份,温度为 25°C,频率为 0.25Hz)

1—N220; 2—N330; 3—N568; 4—N327;

5—N539; 6—N440; 7—纯胶

下, E' 主要受炭黑结构的影响,所以粗粒子高结构炭黑具有高模量;在低应变振幅下, E' 主要是炭黑表面积的影响,所以细粒子炭黑在

低应变下具有高的模量;而 E'' 同时受结构和表面积的影响。一般来说,炭黑结构提高和表面积增大, E' 和 E'' 也增大,而 $\tan\delta$ 与炭黑表面积有明显的相关性。

1.6 交联密度的影响

橡胶分子间的化学交联改变了松弛时间谱,从而影响了胶料的动态力学性质。交联密度增大,弹性模量提高,滞后损耗降低(见图 11 和 12)。

然而,交联密度的较大变化会引起胶料

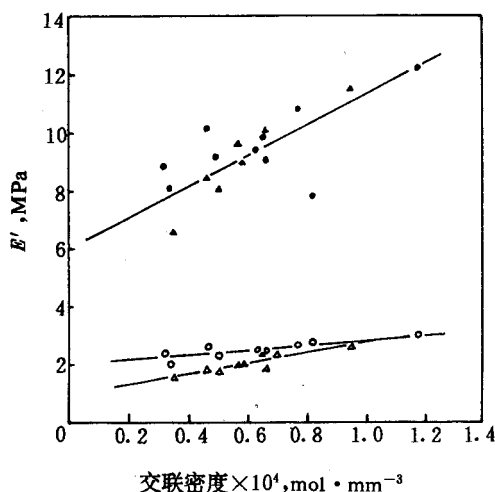


图 11 E' 与交联密度的关系

$\triangle$ —NR 纯胶; $\circ$ —SBR 纯胶; $\blacktriangle$ —NR + 50 份 N330; $\bullet$ —SBR + 50 份 N330

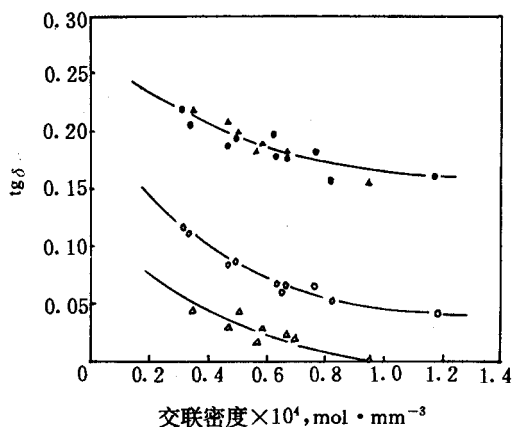


图 12 $\tan\delta$ 与交联密度的关系

图注同图 11

物理性能的极大变化,因此用提高交联密度的方法来增大 E' 受到一定限制。Studehaker 对 NR 和 SBR 等通用橡胶的交联密度与动态力学性能的关系作了研究,得出:在胶料满足其它物理性能要求的前提下,提高交联密度,对改善动态力学性质是有利的。

2 轮胎的三大行驶性能

2.1 耐磨性

胶料的磨耗本质上取决于生胶、交联结构网和由填料类型及填充量确定的超分子结构网。然而,磨耗是一个很复杂的物理性能,不同的测试仪器,不同的测试条件会导致不同的测试结果。Kienla 对胶料性能与胎面磨耗的关系研究表明:磨耗与橡胶的分子量、分子量分布、结晶度和胶料粘度之间的关系并不十分显著,而硫化胶的微观结构则起主要作用,尤其是玻璃化转变温度(T_g)对磨耗的影响尤为重要;并指出 T_g 高的胶料磨耗较大。因此,橡胶耐磨性的大小顺序为:BR > NR > SBR。

Westliming 指出,硫化胶的磨耗随交联密度的增大而增大,而与促进剂类型无关,所以交联密度对磨耗的影响是主要的,网络结构的影响是次要的。但交联密度对磨耗的影响随炭黑用量的增加而减小(如图 13 所示)。

由图 13 还可以看出,仅从胶料模量大小是难以确定其耐磨性能优劣的。如增加炭黑用量使胶料模量增大,则磨耗降低;如炭黑用量一定,调整硫化体系使交联密度增大,即模量增大,磨耗却增大。另外,炭黑的类型、比表面积对胶料磨耗的影响也有差异。

轮胎的磨耗更复杂,除受胶料性能影响外,还受轮胎结构,使用条件(汽车速度、负荷、气压等),路面苛刻度,气候变化及驾驶员的人为因素等影响。

2.2 滚动损失

轮胎的滚动损失是指轮胎在道路上行驶单位距离转变为热能的机械能。滚动损失不

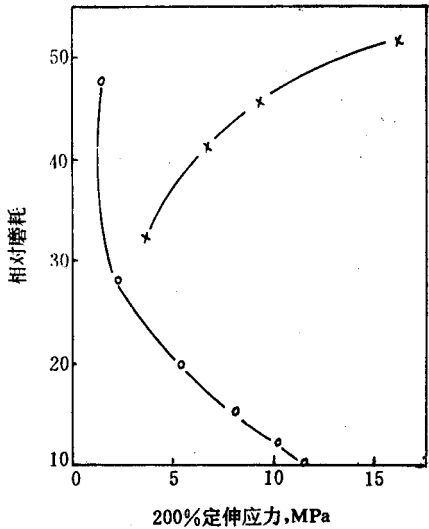


图 13 胶料 200 % 定伸应力与磨损的关系

○—增加炭黑用量使胶料模量增大；
×—炭黑用量一定，增加交联密度使胶料模量增大

仅与轮胎的使用条件(如轮胎的充气压力、负荷、速度、环境温度、路面状况等因素)有关，而且受轮胎的结构和材料影响。反过来，滚动损失也影响轮胎的使用寿命和燃料的消耗。据报道，轮胎滚动损失占车辆能量总损失的 14.4%。滚动损失减小 10% 意味着节油 1%—2%。而在轮胎总的滚动损失中，因轮胎变形引起材料滞后损失占 90%—95%，轮胎与路面之间的摩擦损失占 5%—10%，行驶中的空气阻力占 1%—3%。其中轮胎材料对滞后损失贡献的分布为：胎面区 50%—70%；胎侧区 20%—30%；胎圈区 10%—15%。

在胎面区，胎面胶起主要作用。因此，改进胎面胶的性能对降低轮胎滚动损失最有效。

图 14 是不同橡胶的滚动损失。很明显，胎面橡胶的滚动损失大小顺序为：BR<NR<SBR。

许多研究者研究了炭黑和油对滚动损失的影响，指出比表面积小、结构高的炭黑具有较小的滚动损失。炭黑的用量减少 4%，滚动

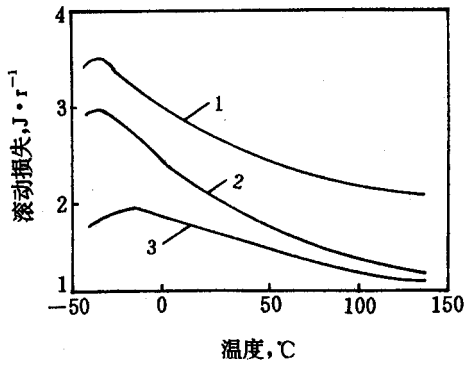


图 14 不同橡胶的滚动损失

1—SBR；2—NR；3—BR

损失大约可减小 5%—6%。油的用量增加 10 份，滚动损失增加 2%。

因为橡胶是热的不良导体，轮胎因滞后损失而产生的热量不易被导出，从而使轮胎升温，并在轮胎断面形成一个温度场，如图 15 所示。因此，一方面滚动损失使轮胎生热，另一方面温度升高又减小滚动损失，使轮胎在行驶中趋于一个平衡的温度分布场。轮胎平衡温度的高低取决于轮胎的结构、材料的滞后损耗和使用条件。轮胎行驶平衡温度过高会严重影响轮胎的使用性能和寿命。长时间高温行驶的轮胎，不仅会降低耐磨性、抗湿

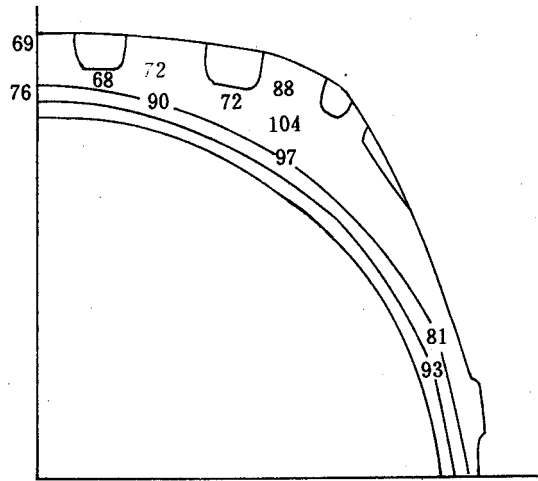


图 15 6.95-14 轮胎达到平衡状态时的温度分布图

图中数字为温度(°C)

滑性和转变性,而且会导致胎肩脱空、帘布层分离,甚至爆破而使轮胎破坏。因此轮胎行驶平衡温度是影响轮胎寿命的重要因素。

2.3 抗湿滑性能

汽车在路面上的行为依赖于轮胎与路面接触区内产生的摩擦力。在干路面上摩擦系数通常高达0.7—1.0,而在湿路面上摩擦系数相当低。因此湿路面上事故较多。

轮胎与湿路面之间的摩擦是很复杂的。在光滑表面上,橡胶的抗湿滑主要由附着力提供(表面摩擦机理);在粗糙表面上,橡胶承受重复变形,抗湿滑主要由变形损失贡献(本体摩擦机理)。

Veith 实验表明,不同邵尔 A 型硬度的硫化胶具有不同的抗湿滑性能(见图 16)。Bevilacqua & Percakpio 也得出了湿摩擦系数随实验室测定硬度的降低而增大的结论。

图 17 示出滚动损失和抗湿滑性能的关系。从图中看出,滚动损失与抗湿滑性能对橡胶的要求正好相反。滚动损失小的橡胶,抗湿滑性能较差。同理,改变配方提高抗湿滑性能会导致滚动损失增大。

3 胎面胶动态力学性质与轮胎三大行驶性能之间的关系

汽车在正常行驶(速度 $60\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$)中,轮胎所承受的变形频率为 10Hz 左右。轮胎三大行驶性能都是动态下的特性,且在给定轮胎结构的条件下,主要是胎面胶的贡献。因此,胎面胶的动态力学性质与轮胎三大行驶性能之间存在着内在的联系。

Kienle 对低温磨耗和聚合物性能进行了多项回归分析,指出 T_g 高的聚合物具有较大的磨耗。因此,相对磨耗率与 T_g 成反比关系。

Schur 用 8 种胎面胶进行了苛刻条件下的磨耗实验,经回归分析得出:

$$\text{相对胎面磨耗率} = -56.3 + 1.13 \text{ 邵尔 A 型硬度} + 240\text{tg}\delta。$$

回归复相关系数 $R=0.91$ 。表明胎面胶

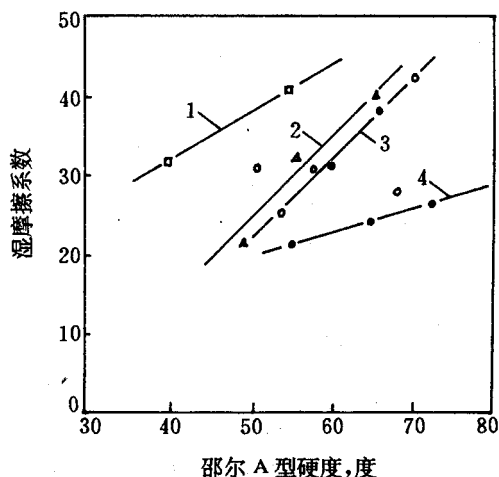


图 16 橡胶硬度与湿摩擦系数的关系

1—IIR; 2—NR; 3—SBR; 4—BR

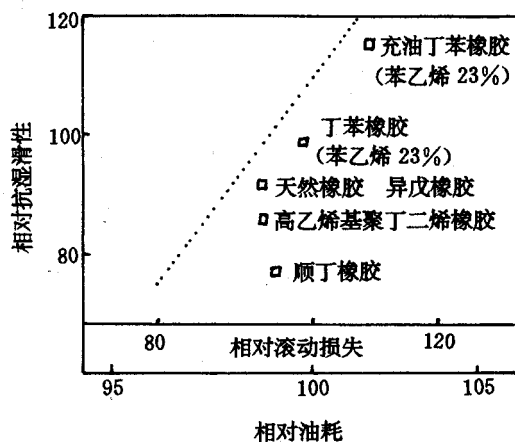


图 17 抗湿滑性与滚动损失的关系

的磨耗主要受胶料滞后损耗的影响。

图 18 和 19 是 Hess 和 Klamp 在改变配方变量时所获得的关系,说明轮胎的胎面胶滚动损失与滞后损耗极有关,而与回弹值成显著的倒数关系。在早期的研究中也得到过这种结论。

Schur 研究了胶料的滚动损失(RR)模型:

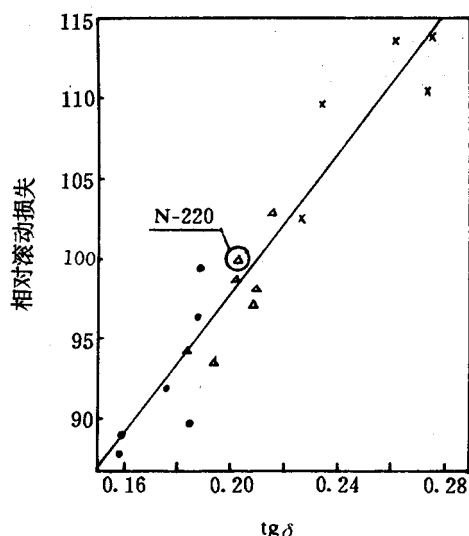
$$RR = (A + B/P)L$$

式中 P ——充气压力, kPa;

L ——负荷, N;

A, B ——常数。

在 $P=262\text{kPa}$, $L=480\text{N}$ 的条件下, 用 8

图 18 滚动损失与 $\text{tg}\delta$ 的关系

●—炭黑/油=55/30; △—炭黑/油=70/30; ×—炭黑/油=85/30 (生胶为 OE-SBR/BR (70/30) 并用)

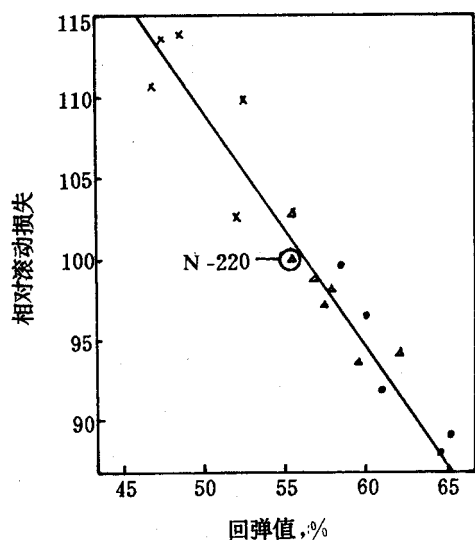


图 19 滚动损失与回弹值的关系

图注同图 18

种不同胎面胶实验数据回归分析得:

$$RR = 49.8 - 0.12 \text{ 邵尔 A 型硬度} + 61.7 \text{tg}\delta$$

$$RR = 41.9 + 3.56E'' + 240D''$$

实际上,轮胎因滞后损耗而产生的能量损失(W)模型为:

$$W = AE'' + BD'' + C$$

式中 AE'' ——胎面弯曲滞后损失;

BD'' ——胎面压缩滞后损失;

C ——胎体能量总损失;

A, B, C ——轮胎变形和内压函数。

4 最近的发展

当前轮胎的胎面胶大多选用 NR, BR 和 SBR。一方面是因为这 3 种橡胶的功能经过长期的应用,人们已很了解,另一方面是因为综合性能更好的新型胎面用橡胶还没有实现工业化生产。

轮胎的耐磨性直接影响轮胎的使用寿命,所以历来被轮胎工业所重视。60 年代, BR 的应用使轮胎获得了突出的耐磨性。到 70 年代,由于石油危机的爆发,节能上升到极重要的地位,但又不允许以降低安全倍数和轮胎寿命为代价。因此,兼顾这三种性能的提高已成为当今轮胎工业的重大课题。80 年代以来,基于对胶料动态力学性质的研究成果,已能根据对合成橡胶性能的要求,设计理想的化学组成与结构,并选择适当的合成方法和条件来生产这种合成橡胶;从而在不同程度上缓和轮胎三大行驶性能互相制约的矛盾,开辟改善轮胎三大行驶性能的新领域。

国内虽已认识到减小滚动损失的重要性,并且也有人对胶料性能与轮胎三大行驶性能的关系做过一些初步的研究,但从胶料的动态力学性能系统而全面地考察与轮胎三大行驶性能相关的研究仍然是空白。因此,国内在研究开发新型材料的同时,应加速胶料动态力学性质与轮胎三大行驶性能相关性的研究,以期掌握相关规律,缩短配方筛选的研究周期,促进轮胎工业的迅速发展。