

专论综述

聚氨酯浇注轮胎的开发和研究进展

郝立新 刘锦春 刘保成

(青岛化工学院 266042)

1 聚氨酯浇注轮胎的发展历史

聚氨酯浇注轮胎是伴随着聚氨酯材料的出现、发展应运而生的一种新型轮胎,是由液态聚氨酯浇注或注射到轮胎模具中固化反应制成的。

用聚氨酯弹性体制作轮胎的设想可以追溯到本世纪 50 年代^[1],是基于利用液体原材料加工技术上的优点和聚氨酯材料的高耐磨性而开发的。最初聚氨酯仅用来制造实心轮胎,如美国大卫(David)兄弟公司开发的一种直接装在电动车轮上的新型 Durotane 轮胎,用在苛刻条件下运输货物,显示出很好的耐磨性;英国的登录普(Dunlop)公司开发的一种实心轮胎,用来运输特别重的货物。后来鉴于生产传统轮胎存在工艺复杂、操作技能要求高、能耗多、原材料消耗量和建厂投资大等弊端,一些公司开始尝试用聚氨酯弹性体制造充气轮胎。70 年代从美国费尔斯通(Firstone)公司传出了用聚氨酯弹性体制造出无帘线浇注轮胎的消息^[2],从此聚氨酯浇注轮胎成了工业发达国家研究的热门课题。最具代表性的例子是奥地利 LIM 公司,投资几千万美元用于一系列充气聚氨酯浇注轮胎和非充气聚氨酯微孔弹性体浇注轮胎的研究。到 1979 年该公司宣告成功地制造出了充气聚氨酯浇注轿车轮胎,并进行了耐久性试验,它与橡胶子午线轮胎相比显示出生热低、滚动阻力小、耗油低,使用寿命长等优点^[3]。在这期间该公司相继申请了有关这种聚氨酯浇注轮胎的弹性体制备、轮胎制造工艺、活络模具等多项专利,并拍摄了轮胎生产的录相带广为宣传。LIM 公司在聚氨酯浇注轮胎上的突破性进展一度轰动世界,联合国教科文组织

专门组团前往考察,我国北京橡胶工业研究院设计院胡又牧等参加了这一活动^[4]。后来甘肃轮胎厂为引进聚氨酯浇注轮胎生产技术也专门派人到该公司考察过^[5],遗憾的是至今我们没有看到这种轮胎的实际应用报告和商品。

LIM 公司声势浩大的宣传活动再度掀起了世界各国对聚氨酯浇注轮胎的研究热潮,工业发达国家继续研究,工业不发达国家奋起直追。在我国,对聚氨酯浇注轮胎开展全面而系统的研究是从 1992 年开始的,至今还在继续研究之中。

2 充气聚氨酯浇注轮胎的研究进展

虽然聚氨酯实心轮胎和聚氨酯微孔轮胎属聚氨酯浇注轮胎范畴,但由于应用范围窄,因而受重视程度远不及充气聚氨酯浇注轮胎,只有充气聚氨酯浇注轮胎开发成功,才能真正反映出聚氨酯浇注轮胎这一高新技术的技术和应用价值。充气聚氨酯浇注轮胎的研究究竟到了什么程度,最终能否成功,这是当前人们非常关注的问题。为此笔者根据掌握的大量资料和亲身的研究体会,就上述问题从以下几方面作一介绍。

2.1 充气聚氨酯浇注轮胎的结构

早期的充气聚氨酯浇注轮胎结构,称为第一代结构,由胎体、带束层和胎面 3 部分组成。如图 1 所示。胎体和胎面分别由高模量和低模量的聚氨酯弹性体制备。为了防止轮胎在行驶过程中由于离心力的作用而导致外直径变大,在胎体上部沿轮胎圆周方向以零度角缠绕少量芳纶帘线(也有报道采用聚酯帘线做带束层^[6])。另外,该轮胎采用断面呈

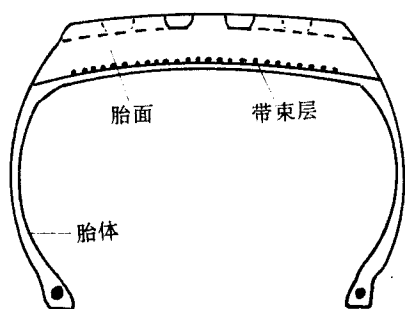


图1 充气聚氨酯浇注轮胎
第一代结构示意图

圆形的钢丝圈,以减小胎圈设计宽度,使之向胎侧的过渡保持平稳,从而保证浇注成型转动中钢丝圈不易错位^[7]。

第二代结构是在第一代结构的基础上,在胎体部位加上了增强骨架层,但这种骨架层不同于传统轮胎的骨架层,既不是斜交结构,也不是子午线结构。胎体增强的聚氨酯浇注轮胎结构有以下几种形式:

(1)胎侧内层胶+增强层+胎侧外层胶+带束层+胎面胶^[8]。这种结构的轮胎(如图2所示)浇注成型时,首先浇注成型胎侧内层胶,再将增强层套在内层胶上,然后浇注胎侧外层胶,之后周向缠绕带束层,最后浇注胎面胶。

(2)增强层+胎侧胶+带束层+胎面胶^[9]。这种结构的轮胎(见图3)在浇注成型前,首先将增强层套在芯模上,接着浇注胎侧胶,然后缠绕带束层,最后浇注胎面胶。

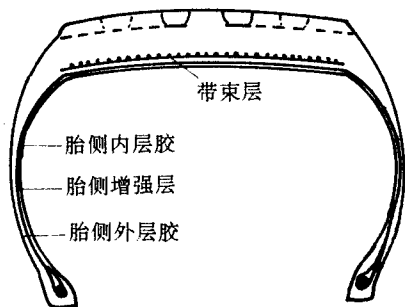


图2 胎体增强的聚氨酯
浇注轮胎结构之一

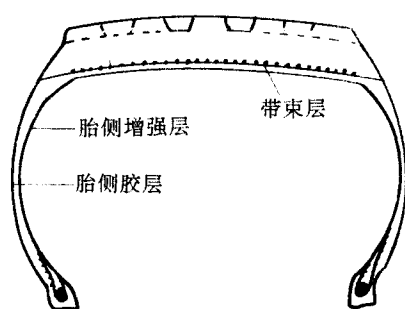


图3 胎体增强的聚氨酯
浇注轮胎结构之二

(3)胎侧增强层+带束层+胎侧胶+胎面胶^[9]。这种结构的轮胎(如图4所示)成型时先将胎侧增强层套在芯模上,然后直接在其上面缠绕带束层,最后一次或分别浇注胎体和胎面胶。

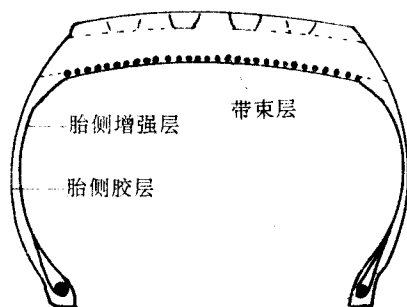


图4 胎体增强的聚氨酯
浇注轮胎结构之三

2.2 增强层的成型方法

由于聚氨酯浇注轮胎是液体聚氨酯在模具内现场反应固化而成型的,因此其成型模具必须先有一个与轮胎内轮廓形状相吻合的芯模。不仅要增强层套在芯模上,还要把钢丝圈包裹进去,是浇注聚氨酯轮胎制造中遇到的一个很大的难点。为了解决这一难点,国外作了很多探讨,不仅研究了增强层的组织结构,也研究了增强层本身的成型方法。增强层结构归纳起来有以下几种。

(1)层叠网片结构^[10,11]。多层织物网片叠合在一起(如图5所示),网片间涂覆粘合剂,在一定温度下压合成一个类似半轮胎的

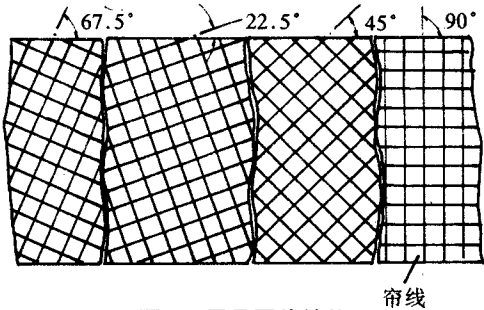


图 5 层叠网片结构

壳状网络体。由于层与层之间的网线相互交叉,不仅保证轮胎成型时骨架层较易固定在芯模上,而且可以将轮胎行驶时产生的应力在各向网线上均匀分布,提高使用性能。

(2)单层网筒结构^[12]。浇注轮胎时先将增强网片(如图 6 所示)和钢丝圈紧贴到芯模上,然后网片绕过钢丝圈向上反包,反包的两个边沿在胎冠部位缝合为一体,使整个芯模被网片罩住,最后将网片经线方向上的两个边缝合成一体。

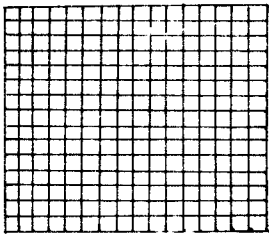


图 6 单层网筒结构

(3)径向缠绕帘线结构^[13]。利用单根增强帘线,并采用一定缠绕设备,从已定位的位于芯模一侧的钢丝圈开始,绕过芯模缠到芯模另一侧的钢丝圈上,如此往复进行,直到整个芯模表面被增强帘线覆盖为止(如图 7 所示)。

(4)编织网结构^[9]。采用传统的针织方法,将增强帘线织成线圈互相串套的圆筒形织物,线圈上下、左右都有较大的伸缩余地(如图 8 所示)。当线圈受到外加力拉伸时,会沿受力方向移动而伸张,而一个方向受拉伸,另一个方向就收缩,从而起到阻止外力变形的作用。

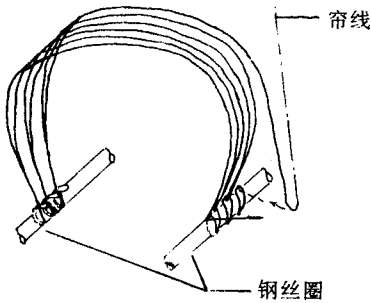


图 7 径向缠绕帘线结构

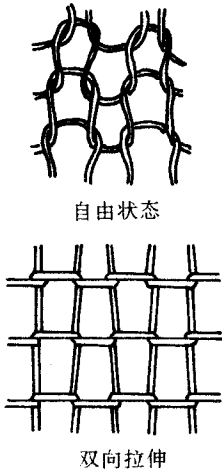


图 8 编织网结构

另外,随着胎体增强织物结构的演变,作为胎冠部的带束层,除了缠绕结构外,还采用预成型单层或多层网布结构。图 9 为预成型双层网布结构,此复合层的帘线互相交叉,且帘线的角度和胎侧增强层网布的帘线角度有

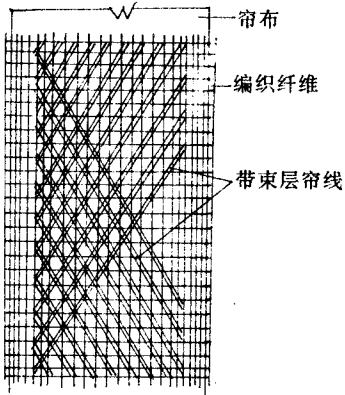
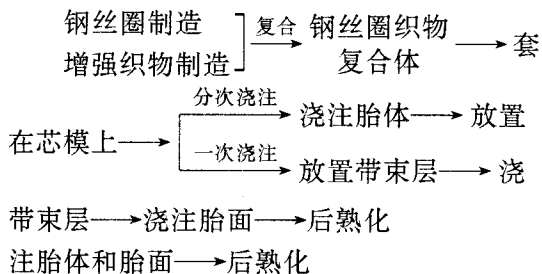


图 9 预成型双层网布结构

维修保养困难^[16]。此外,芯模还有其它一些形式^[6,17]。

轮胎的制造过程实际也是增强成型的实施过程。轮胎的结构不同,制造工艺也不同。如果仅仅是在胎冠处加设带束层,制造工艺就比较简单(制造一条轿车轮胎仅需要 9min^[4])。但这种仅仅在胎冠部设置增强带束层的轮胎是不能胜任使用要求的,因此必须在胎侧部位也设置增强层,轮胎的规格越大,负荷越大,增强层层数也就越多,这样轮胎的制造工艺就变得十分复杂(制造这种胎体增强的聚氨酯浇注轮胎的工艺在国外一些专利中有所披露^[9,14])。在此我们仅对设置一层增强层的轮胎制造工艺介绍如下。

这种轮胎的制造工艺流程是:



即先浇注轮胎胎体,然后在胎体顶部缠绕增强帘线或套上预先制好的单层或多层带束增强网布筒(线密度由轮胎的规格、充气压力、负荷大小等决定),之后浇注胎面即成。为了使钢丝圈能包在织物中,首先应将增强织物与钢丝圈缝合成一体,然后再一起套在芯模上,这样能保证钢丝圈在芯模两侧的定位。如果胎体和胎面采用同一种配方,可先将胎冠部的带束层套在或缠绕在胎体增强层上面,然后一次浇注而成。若胎体和胎面采用两种配方,则可先浇注胎体,然后再套上或缠绕上带束层,最后浇注胎面。后一种显然更为合理。因为胎体和胎面受力和变形情况不同,胶料的性能也应不同,因而就应采用两种不同的配方分次浇注,当然这样还必须相应增加模具和 RIM 机的数量。

轮胎成型出模后,还没有充分固化,必须

在 100℃左右的温度下熟化数小时或放到某一特定的微波场中后熟化,才能成为成品。

4 充气聚氨酯浇注轮胎的发展前景预测

国外开发研究充气聚氨酯浇注轮胎已有几十年的历史,而我国涉及此领域的时间很短,除 60 年代曾有少数人作过一些研究外,真正比较全面而系统的研究还是我们从 1992 年开始的。几年来我们分别围绕聚多元醇、弹性体的制备、反应注射成型设备、轮胎成型工艺等开展了系列的探讨及研究,取得了一定的成绩。下面以我们的认识为依据,对充气聚氨酯浇注轮胎的发展前景做一些预测。

4.1 从聚氨酯弹性体的动态性能看聚氨酯浇注轮胎的发展前景

试验证明,聚氨酯弹性体的静态力学性能(尤其是高硬度时)比普通硫化橡胶好得多(如拉伸强度比普通硫化橡胶高 1—2 倍),但动态力学性能远比不上普通硫化橡胶[如进行德墨西亚屈挠试验,在硬度为 65 度(邵尔 A 型)的条件下,聚氨酯弹性体试样屈挠 1.5 万次左右即断裂,而普通硫化橡胶试样屈挠 1.5 万次仍不断裂]。聚氨酯弹性体动态力学性能不好的原因与其分子结构有直接关系。首先是其大分子链中含有大量的极性基团,包括氢键在内的分子间作用力很大,在周期性外力的作用下应变落后于应力的变化,滞后生热较大;其次是弹性体为热的不良导体,因而升温较高,而升温高的结果必然会导致硬段相内氢键削弱(聚氨酯是一种嵌段共聚物,聚多元醇构成的链段为软段,异氰酸酯及扩链剂构成的链段为硬段,硬段相实际是聚氨酯弹性体的物理交联点,主要靠分子间的氢键维系),在外力作用下分子间产生滑动,导致定伸应力、撕裂强度下降。试验得出,低硬度的聚氨酯弹性体[硬度为 65 度(邵尔 A 型)]300%定伸应力仅能达到 7—8MPa,撕裂强度仅能达到 70kN·m⁻¹左右,而炭黑补强的 NR 硫化胶 300%定伸应力和撕裂强度

分别达 11MPa 和 $100\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右。如果在相同的动态疲劳条件下使用,前者自然会因原有的性能低,加上滞后生热引起的性能急剧下降,使其疲劳强度大大低于传统硫化橡胶。另外除了因滞后生热使温升高外,聚氨酯浇注轮胎在高速行驶中与地面频繁摩擦(尤其是急刹车时)也会使硬段微区熔融,大大降低疲劳和耐磨性能。

众所周知,普通载重轮胎行驶速度一般为 $60-70\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$,轿车的行驶速度一般为 $80-120\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$,因此轮胎的动态变形频率是相当高的,胎面的温度可达 100°C 以上,显然聚氨酯弹性体是无法胜任的(一般聚氨酯弹性体的最高使用温度为 80°C)。虽然国外的研究者也在力图通过多种途径来改善聚氨酯弹性体的动态疲劳性能,但至今并没有收到明显的效果。由此可见,用聚氨酯弹性体制造充气的高速轮胎,材料本身就是一道难过的关。

4.2 从轮胎的增强成型看浇注轮胎的发展前景

聚氨酯浇注轮胎的制造是利用液体原料在模具内现场反应成型的,如果不考虑织物增强,确实比传统轮胎的制造大大简化了工艺、降低了成本、提高了生产效率。然而轮胎的使用条件极为苛刻,高速轮胎如不进行增强,就没有使用价值。如前所述,在聚氨酯浇注轮胎中加入增强层,会遇到一系列难以解决的问题,如芯模的结构、钢丝圈的定位、增强织物的预成型和轮胎成型中织物的定位及多次浇注等,尤其是增强织物的施放定位,因涉及到必须预先将钢丝圈编织进去,目前在操作上很难实现自动化和机械化,更谈不上精度控制,这样做出的轮胎无法保证其质量均一。另外载重轮胎仅靠一层增强层是不行的,但如果增强层的层数多,胎体就需要多次浇注,也就需要多套相应的活络模具,而在一个机台上同时放置多套活络模具也是一个很大的难题。总之,从轮胎的增强成型来看,聚

氨酯浇注轮胎与传统轮胎相比,似乎显示不出任何优越性,而更让人们质疑的是这种既非斜交结构又非子午线结构的增强方式,是否可行。笔者认为,目前聚氨酯浇注轮胎的增强结构无论是在理论上还是在实际应用上都很不成熟,且鉴于弹性体材料本身的不足,解决增强结构问题目前没有什么实际意义。

4.3 从充气聚氨酯浇注轮胎最新动态看发展前景

80年代是聚氨酯浇注轮胎发展的鼎盛时期,有关的研究资料、信息大量见诸报道。有人曾把聚氨酯浇注轮胎的出现看作是轮胎发展史上的一个里程碑,是轮胎生产上的一次革命,甚至有人把它称为继斜交轮胎、带束斜交轮胎、子午线轮胎之后的第四代轮胎。然而十几年过去了,从我们所掌握的资料来看,聚氨酯浇注轮胎的发展在世界范围内已由热变冷。尤其是用于高速行驶的充气聚氨酯浇注轮胎的开发研究已经停滞不前。从 LIM 公司宣布生产出轿车用聚氨酯浇注轮胎,至今已有十几年的历史了,但在世界上还见不到这种轮胎的商品,该公司曾在 1993—1994 年先后两次派人向我国徐州和黄山的两家轮胎厂推销聚氨酯浇注轮胎的生产技术,但所推销的仅仅是聚氨酯微孔弹性体农用轮胎和叉车轮胎生产技术。据最可靠消息证实,1995 年下半年,这家曾因开发研究聚氨酯浇注轮胎而名噪一时的公司已经破产,其公司的软件、硬件全部被香港联星科技有限公司收购。这说明 LIM 公司有关充气聚氨酯浇注轮胎的开发研究,尤其是高速轮胎的开发研究是失败的;世界其它国家虽然也对充气聚氨酯轮胎进行了大量的研究,但除俄罗斯曾报道成功研究出用于冰雪路面的轮胎外^[18],再也没有见到任何其它研究成功的报道。正如 1992 年年底欧洲“Rubber & Plastics”杂志刊登的一篇名为“用聚氨酯制造轮胎/车轮”的文章所指出的,至今虽然有许多关于充气聚氨酯浇注轮胎的专利,但无一成功的^[19]。

我国在 80 年代曾有一家工厂将聚氨酯弹性体替代传统橡胶对旧轮胎进行翻新,翻新的轮胎在实际应用中出现严重的胎面掉块现象,故以失败而告终。

总之,从以上的分析不难看出,充气聚氨酯浇注轮胎的开发研究前景是不容乐观的,即如果聚氨酯弹性体的耐动态疲劳性能达不到高速轮胎使用的要求,研究将无法继续进行下去,且这一问题的解决十分困难,因为高分子材料的性能是由其固有的分子结构特征决定的,无论采用其它什么方法对其进行改性,效果都是有限的。

5 聚氨酯浇注轮胎的发展方向

由于充气聚氨酯浇注轮胎的研究已难以继续下去,近几年来国外的一些公司审时度势地把研究对象转移到了聚氨酯微孔弹性体实心轮胎上。这种轮胎工艺比较简单,生产效率高,且实践证明这种轮胎比同规格的 NR 轮胎承载能力高出 6 倍多,而且耐油性好^[20],应用前景被普遍看好。迄今国外已成功开发出自行车轮胎、农用轮胎、工业轮胎及轿车备用胎等多种轮胎^[20]。我国在 80 年代后期,通过引进国外技术和设备,已开发出自行车轮胎、力车轮胎和拖车轮胎等,并已走向市场。甘肃轮胎厂在 1995 年经国家批准,确立了开发年产 10 万条叉车轮胎生产线的计划,目前这项研究正在进行之中。我们自己也在这方面做了很多的研究工作,并且取得了较大进展。用微孔聚氨酯弹性体制造低速实心轮胎,在性能上会超过现有的橡胶轮胎,市场潜力很大,但因原材料成本高,要在国内开辟市场,估计尚需做艰苦的工作。

参考文献

- 1 扎哈罗夫 Н.Л. 新型合成橡胶及其应用. 第一版,北京:化学工业出版社,1968:125
- 2 Ralph Wolf. Cordless cast tires. *Rubber Age*, 1970; (3): 83
- 3 Taxa F G. Cast tyres. *Plastics and Rubber International*, 1980; 5(3):108
- 4 胡又牧等. 浇注轮胎的最新发展. *橡胶工业*, 1984; 31(11):32
- 5 闫肖华. 液体注射成型聚氨酯浇注轮胎的进展. *橡胶工业*, 1991; 39(9):558
- 6 Otto Ganster *et al.* Process for the production of pneumatic tires having particularly high dynamic strength. *Int. Cl³ C08G 18/32*, US 4309378, 1982
- 7 钟开文. 聚氨酯浇注轮胎. *甘肃化工*, 1991; (4):1
- 8 Rossi. Process for casting reinforced tires. *Int. Cl⁴ B60C 1/100*, US 4562031, 1985
- 9 Oskar Schmdit *et al.* Tire made of castable or sprayable elastomers. *Int. Cl⁴ B60C 9/100; B32B 5/12*, US 4708187, 1987
- 10 Kenneth W. McIntosh *et al.* Tire and method of reinforcement. *Int. Cl³ B60C 9/02*, US 4287930, 1981
- 11 Robert K. Rossi. Method of processing tire cord fabric. *Int Cl³ B05D 1/02*, US 4465709, 1984
- 12 ハンス・ヨゼフ・ラウ. 外装铸造タイヤ的制作方法. *Int. Cl³ B29H 17/00*, 昭 58-212931, 1983
- 13 Oskar Schmidt *et al.* Process of manufacturing pneumatic tires and apparatus for carrying out the process. *Int. Cl³ B29H 17/12*, US 4277295, 1981
- 14 Oskar Schmidt. Apparatus for molding pneumatic vehicular tires. *Int. Cl² B29F 1/00*, US 4043725, 1977
- 15 Robert K. Rossi. Process for casting reinforced tires. *Int. Cl⁴ B60C 1/00*, US 4562031, 1985
- 16 М. Гсидоров. Вудканизационнындорн. 4829C 35/04, SU 1260226 A1, 1986
- 17 上田稔. キヤステイングタイヤ製造用の可挠中空分子. *Int. Cl⁴ B29C 33/50*, 昭 61-39884
- 18 曾泽新译. 俄罗斯生产聚氨酯轮胎. *轮胎工业*, 1992; (12):23
- 19 邓海燕译. 用聚氨酯制造轮胎/车轮. *轮胎研究与开发*, 1995; (3):16
- 20 海普本 C. 著, 阎家宾译. 聚氨酯弹性体. 第一版, 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1985:427

收稿日期 1996-06-14

1 扎哈罗夫 Н.Л. 新型合成橡胶及其应用. 第一版, 北京: