

聚氨酯实心轮胎的研究进展

刘少兵¹, 贾林才², 赵彦生¹, 郝解玲², 孙奉瑞², 邹 鹏²

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024; 2. 山西省化工研究院, 山西 太原 030082)

摘要:介绍聚氨酯(PU)实心轮胎的研究及应用进展状况。PU实心轮胎大体上分为全聚氨酯弹性体(PUE), 外层为 PUE、内层为其它橡胶以及内层为 PUE、外层为其它橡胶 3 种结构, 一般采用浇注成型/注射成型和反应注射成型的工艺方法成型;改进原材料或对 PUE 进行改性可以提高其性能,从而提高 PU 实心轮胎的性能;PU 实心轮胎存在内生热大、成型工艺需改进、成本高等问题。指出 PU 实心轮胎性能优异,成型工艺简单,发展前景广阔。

关键词:聚氨酯;实心轮胎;结构;成型工艺

中图分类号: TQ336.1⁺3; TQ323.8 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2006)05-0259-04

随着工业车辆和其它特殊用途车辆的发展,对轮胎性能的要求越来越高。实心轮胎因具有较高的负荷能力、行驶平稳、耐扎刺、无需经常修补等特点而被广泛应用于工程车辆等低速车辆上^[1]。聚氨酯(PU)实心轮胎因弹性高、耐磨性能好、使用寿命长等优点受到了众多研究者的青睐。

本文介绍 PU 实心轮胎的研究进展状况。

1 聚氨酯弹性体(PUE)的合成及其特性

PUE 的合成是以异氰酸酯与活泼氢的化学反应为基础的,属于氢转移逐步加成反应。

PUE 的合成可以采用预聚法或一步法,预聚法合成的 PUE 结构规整性一般优于一步法。预聚体采用二异氰酸酯与聚酯或聚醚多元醇等进行加聚反应制备,预聚体与扩链剂、交联剂反应生成高相对分子质量的聚合物^[2]。

PUE 大分子主链中含有重复的氨基甲酸酯或脲的刚性链段(硬段)和低聚物多元醇构成的柔性链段(软段)。硬段和软段在热力学上具有不相容性,有自发分离的倾向,形成微相分离。此外,PUE 分子间还存在物理和化学交联作用,这些均赋予 PUE 优异性能,如耐磨性能优异、撕裂强度高、伸长率大、硬度可调范围广、吸震和减震效果好、负载能力强以及耐油和耐其它化学介质性能

良好。

2 PU 实心轮胎的研究进展

PUE 应用于轮胎的研究始于 20 世纪 50 年代,最初是基于液体原料加工技术的优点和 PU 材料的高耐磨性能。70 年代美国费尔斯通公司采用 PUE 制造出无帘线浇注轮胎,使 PU 浇注轮胎成为工业发达国家研究的热门课题^[3]。1979 年著名的奥地利 LIM 公司成功制造出 PU 充气轿车轮胎^[4]。

PU 实心轮胎的研究始于 20 世纪 60 年代,美国 David 兄弟公司和英国登录普公司都成功开发出 PU 实心轮胎。70 年代美国固特异公司成功开发出 PU 实心轮胎并申请了专利^[5,6]。80 年代,尤其是在 PU 充气轮胎开发因种种困难遭遇失败后,许多公司和研究单位纷纷转向 PU 实心轮胎的研究。90 年代美国的 UTI 公司和固特异公司联合开发出一种聚氨酯微孔弹性体轿车备用实心轮胎^[7]。我国在这方面的研究起步较晚,目前主要有青岛科技大学、北京理工大学和山西省化工研究院等在从事 PU 实心轮胎的研究。

2.1 PU 实心轮胎结构与成型工艺

实心轮胎按结构一般分为轮辋式和压配式两种。轮辋式实心轮胎由耐磨性能良好的胎面层、起缓冲作用的中间层和能紧固轮辋并支撑轮胎负荷的高模量基部层组成。压配式实心轮胎包括内外两层,内层由钢圈(钢板卷成规定的内径尺寸经

焊接而成)或车削铸件组成,外层为胎面^[8]。

PU 实心轮胎的结构对其性能有着重要影响,其结构设计应既简单又能够满足使用性能要求。图 1 示出了一种增强型 PU 微孔弹性体实心轮胎的结构,胎芯部分由 PU 微孔弹性体组成,钢丝圈起增强作用^[9]。

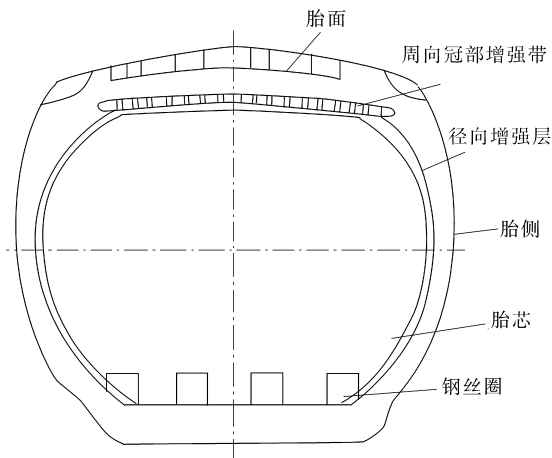


图 1 增强型 PU 微孔弹性体实心轮胎结构示意图

吴天火^[10]设计了一种外层由 PUE 组成、中间有填充物填充的环保型 PU 实心轮胎(见图 2),其结构合理,适用于多种车辆。

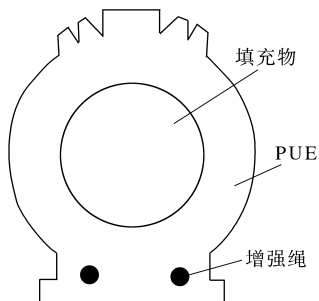


图 2 环保型 PU 实心轮胎结构示意图

PU 实心轮胎的结构设计大体上有 3 种,即全 PU 实心轮胎(较少采用),外层为 PUE、内层是其它橡胶填充物的实心轮胎以及内层为 PUE、外层为其它橡胶的实心轮胎^[9~12]。

PU 实心轮胎因其结构多样性,成型方法也很多。一般采用浇注成型/注射成型和反应注射成型的工艺方法^[3,5,6,13]。有时为了满足高负荷的需要,必须对 PUE 进行增强。常用的增强材料有锦纶帘线、芳纶帘线、PU 帘线或钢丝等^[3],且按一定的结构编织成型,如层叠网片结构^[14,15]、径向缠绕帘线结构^[16]和编织网结构等^[17]。浇注

成型设备一般投资小,加工方便,但是效率低。采用离心浇注成型的方法可以使物料分布均匀,保证轮胎的平衡性及其它性能,还可大大提高生产效率^[9]。苏超等^[18]研究缠绕法成型工艺生产实心轮胎,采用该方法成型的胎坯内在质量好,外观较完美,而且工艺简单、占地面积小、劳动强度低、工程周期短、生产成本低。缠绕法成型工艺过程见图 3。

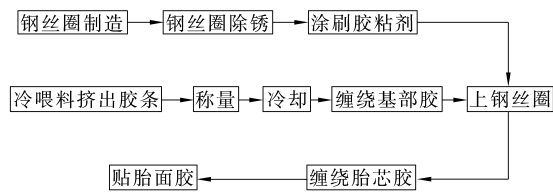


图 3 缠绕法生产实心轮胎工艺过程示意

2.2 PUE 性能

虽然 PU 实心轮胎的结构和成型工艺对其性能影响很大,但其一系列优异性能根本上取决于 PUE 材料本身。对苯二异氰酸酯(PPDI)制成的 PUE 具有良好的耐高温性能以及优异的动态力学性能、抗疲劳性能和耐磨性能。目前,虽然拜耳公司等分别用不同方法合成高收率、高纯度的 PPDI,但 PPDI 总体生产能力低,价格较高^[19]。我国江苏苏化集团新沂农化有限公司的 PPDI 产能达到 $200 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。1,4-环己烷二异氰酸酯(CHDI)制成的聚氨酯有极好的相分离度,除保持脂肪族聚氨酯的一般性能外,还具有良好的动态性能、耐水性能、耐温性能、耐磨性能和弹性^[20]。1,5-萘二异氰酸酯(NDI)制成的聚氨酯弹性体具有优异动态力学性能。河北工业大学开发出一种无污染、收率高、工艺简单的 NDI 合成方法,有助于提高 PUE 的性能^[21]。

低聚物多元醇构成 PUE 的软段,对其耐温、耐水解、热氧化稳定性和力学性能均有重要影响。中国科学院山西煤炭化学研究所用自制的双金属络合物(DMC)为催化剂,制备出超低单醇含量、高相对分子质量、低不饱和度的聚氧化丙烯醚多元醇^[22]。金陵石化公司研究院开发出聚四氢呋喃型高相对分子质量聚醚多元醇、含苯环的聚酯醚多元醇、聚己内酯二醇/聚碳酸酯二醇型高相对分子质量多元醇等一系列新型多元醇^[23]。这些新型多元醇用于生产 PUE 可以明显降低异氰酸

酯用量,降低生产成本,改善 PUE 的性能。

扩链剂能明显改善 PUE 的性能。二己基甲苯二胺(DETDA)、2,4-二氨基-3,5-二甲巯基甲苯(DADMT)和 2,4-二氨基-5-巯基甲苯等芳香族二胺扩链剂已经实现国产化。苏州湘园特种精细化工有限公司研制成功 HQEE 和 HER 两种芳香族二醇扩链剂,能显著改善 PUE 的耐温性能和物理性能^[24]。

对 PUE 进行改性也可以提高 PU 实心轮胎的性能。常用的改性剂有环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂和有机硅树脂。有机硅树脂改性的 PUE 具有较高的耐热性能,其热形变温度可达 190 ℃,还可保持良好的耐水解和耐磨性能^[25]。纳米材料改性 PUE 也是研究热点之一,采用纳米材料改性的 PUE 具有生热低、动态性能好、耐磨性能好、弹性高的特点^[26]。将无机填料,如碳酸钙、滑石粉、陶土等用偶联剂进行表面处理后加入 PUE 中,既可以降低成本,又可以改善 PUE 的耐热性能、尺寸稳定性和刚性^[27]。山西省化工研究院开发成功填料改性的 PUE,既降低了成本又提高了材料性能,非常适用于实心轮胎。

3 PU 实心轮胎存在的主要问题

PU 实心轮胎的静态力学性能明显优于普通橡胶轮胎,但其动态力学性能较差。PU 实心轮胎内生热大是影响其动态力学性能进而影响其广泛应用的主要因素。这主要是由于 PUE 分子中含有大量的极性基团和氢键,分子间作用力很大,PUE 在周期性外力作用下应变的变化滞后于应力的变化,产生内耗,大量生热^[28]。PUE 本身是热的不良导体,散热性能很差,致使轮胎温度升高,温度升高使 PUE 的分子间作用力减弱,导致力学性能下降,尤其是耐磨性能急剧下降。虽然国内外很多研究机构和学者利用新型多元醇^[29]、扩链剂^[30]和多异氰酸酯^[31]以及对 PU 进行改性^[32,33]等方法提高了 PUE 的耐热性能,但是能够实际应用的很少。

研究开发以及应用 PU 实心轮胎的过程中还存在其它一些问题。

(1)提高 PUE 的耐水解性能,延长产品使用寿命。

(2)改进实心轮胎的成型工艺,以保证充分发挥 PUE 的优性能。

(3)防止轮胎与轮辋打滑以及轮胎爆破等。

(4)降低成本。PU 实心轮胎成本居高不下是影响其推广的主要因素之一。一方面研究开发新型结构原材料,降低原材料的价格;另一方面寻找合适的填料,降低 PUE 的成本。

4 结语

随着国民经济的快速增长以及汽车工业的高速发展,PU 实心轮胎的研究开发不断受到推动。PU 实心轮胎高耐磨、免充气、抗撕裂、污染小的特点符合汽车轮胎的发展方向。只要 PU 实心轮胎生产成本得以降低,内生热大的缺点得以克服,其将在汽车工业中获得广泛应用。总之,PU 实心轮胎性能优异,成型工艺简单,发展前景广阔。

参考文献:

- [1] 侯春敏,张英,贾林才. 聚氨酯实心轮胎内生热试验研究[J]. 轮胎工业,2004,24(7):432-436.
- [2] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社,2002. 378-379.
- [3] 郝立新,刘锦春,刘保成. 聚氨酯浇注轮胎的开发和研究进展[J]. 轮胎工业,1996,16(11):643-649.
- [4] Taxa F G. Cast tyres[J]. Plastics and Rubber International, 1980,5(3):108.
- [5] Krishnan R M. Solid polyurethane tire/wheel assembly[P]. USA:USP 4 095 637,1978-06-20.
- [6] Chung D A. Solid polyurethane tire and wheel assembly[P]. USA:USP 4 071 279,1978-01-31.
- [7] Ride D. PUS attract rubber, tyres markets[J]. European Rubber Journal,1991,173(5):8.
- [8] 顾早祥. 实芯轮胎常见质量问题及解决措施[J]. 轮胎工业,2002,22(4):239-241.
- [9] 刘锦春,郝立新,刘保成. 聚氨酯微孔弹性体实心轮胎的制造方法[J]. 轮胎工业,1997,17(8):451-455.
- [10] 吴天火. 环保型实心胎[P]. 中国:CN 012256670. 6,2002-10-02.
- [11] 张俊华. 自行车实心轮胎[P]. 中国:CN 95205592. 9,1997-01-01.
- [12] 卡莱轮胎橡胶公司. 一种实心轮胎[P]. 中国:CN 200320104375. X,2004-11-10.
- [13] Spence L S. Wheel fitted with solid tyre[P]. UK:GB 2232389A,1990-12-12.
- [14] McIntosh K W,Colby JR Edward B. Tire and method of re-

- inforcement[P]. USA;USP 4 287 930,1981-09-08.
- [15] Rossi R K. Method of processing tire cord fabric[P]. USA; USP 4 465 709,1984-08-14.
- [16] Schmidt O,Wladislaw K. Process of manufacturing pneumatic tires and apparatus for carrying out the process[P]. USA;USP 4 277 295,1981-07-07.
- [17] Schmidt O,Wladislaw K. Tire made of castable or sprayable elastomers[P]. USA;USP 4 708 187,1987-11-24.
- [18] 苏超,藏汝义,刘亮权,等. 实芯轮胎缠绕法成型工艺和设备[J]. 橡胶技术与装备,2000,26(1):13-16.
- [19] 江苏苏化集团新沂农化有限公司. 对苯二异氰酸酯(PPDI)的合成进展[A]. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会2005年年会论文集[C]. 太原:山西省化工研究院. 2005. 111-114.
- [20] 赵博,丛津生,杨雨富. 高性能材料——CHDI型聚氨酯弹性体[J]. 弹性体,2004,14(1):43-47.
- [21] 赵博,李芳. 1,5-奈二异氰酸酯的合成方法[P]. 中国:CN 02123990. 8,2003-02-05.
- [22] 殷宁,亢茂青,王心葵,等. 新型超低单醇含量聚醚多元醇合成软质聚氨酯泡沫塑料的研究[A]. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会2005年年会论文集[C]. 太原:山西省化工研究院. 2005. 103-110.
- [23] 骆光平,戚渭新. 聚氨酯弹性体用新型多元醇的开发生产[A]. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会2005年年会论文集[C]. 太原:山西省化工研究院. 2005. 69-73.
- [24] 黄茂松. 浅谈我国聚氨酯弹性体发展动态[J]. 聚氨酯工业,2004,19(6):14-18.
- [25] 赵富宽,秦秀敏,杨晓慧,等. 有机硅改性聚氨酯研究进展[J]. 弹性体,2004,14(2):67-71.
- [26] 李焱. 聚氨酯材料的研究进展[J]. 北京工商大学学报,2004,22(5):13-16.
- [27] 郁为民,宫涛. 聚氨酯弹性体的发展概况与应用前景[J]. 聚氨酯工业,1998,13(1):1-5.
- [28] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海:复旦大学出版社,1988. 348-349.
- [29] Ryuichi M,Akihiro N. Heat-resistant thermoplastic polyurethane[P]. JPN;JP 07278249,1995-10-03.
- [30] Shunji K,Hiroyuki O,Shinya K. Polyurethanes for moldings with good hydrolysis,heat and cold resistance[P]. JPN;JP 07157530,1995-12-09.
- [31] 王建军,史铁钧. 耐热型聚氨酯弹性体的合成[J]. 合成橡胶工业. 2001,24(6):347-349.
- [32] 陈尔凡,李奎民,张东,等. 提高浇注聚氨酯耐热性的研究[J]. 弹性体. 1995,5(2):9-12.
- [33] Kenichi H,Tetsuo N,Tamayo K. Preparation of rigid,heat-resistant polyurethanes containing epoxy resin[P]. JPN;JP 0459810,1992-12-28.

收稿日期:2005-11-26

大陆看好 2006 年行情

中图分类号:F27 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2006年2期51页报道:

尽管大陆对2006年的行情仍持乐观态度,但是一些分析家怀疑该公司的好景不能维持多久。毋庸赘言,德意志银行观察员没有对德国轮胎业在财政上的强势表示任何疑义。正如一份报告中所说的,大陆总裁12个月以前曾预言前景一片光明,而事实证明他是正确的。这些观察员关心的问题是大陆的这种增长速度还能坚持多长时间,而不是气泡何时会破灭。

剩下的问题是该公司对原配胎销售的依赖性。据分析家说,原配胎占大陆公司总销量的62%(其余38%为替换胎),而当前许多汽车公司的处境都很艰难。一家公司理论上的毛利率一般为3%~10%,实际并非完全如此。据大陆总裁预测,2006年仍将是大陆的一个好年头。德意志银行代表说,得益于重组措施的回报,2006年大

陆效益将获得进一步增长。大陆2005年毛利率为11.3%,是汽车配件领域中最高的。

(涂学忠摘译)

轮胎循环利用技术荣获澳大利亚电视奖

中图分类号:X783.3 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2006年1期66页报道:

废旧轮胎再循环利用技术获得了ABC电视台授与发明新人的年度发明奖。黄金海岸发明人John Dobozy开发的Melectra轮胎再循环利用技术综合了机械、化学和微波处理方法,将轮胎分解成基本材料——油、炭黑、胶粒、钢和纤维,轮胎得到百分之百的再循环利用,没有任何废物、残渣或排放物。

Dobozy计划明年此时在悉尼建立一个年处理废胎200万条的工厂。他已经收到了40多个国家要求转让该项技术的请求。

(涂学忠摘译)