

轮胎工业用橡胶材料现状与发展(一)

于清溪

摘要: 系统介绍了轮胎对橡胶材料的要求, 轮胎用橡胶的种类、特性及其在橡胶工业用胶中所占的地位, 橡胶生产能力、产量和需求形势, 企业特点及未来发展趋势。

关键词: 轮胎; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 丁二烯橡胶; 异戊橡胶; 丁基橡胶

橡胶是制造轮胎的主体材料, 占到轮胎质量的45%~50%, 加上炭黑、操作油、硫化体系、防护体系等助剂在内, 达到轮胎质量的75%~80%。轮胎为最具代表性的橡胶制品。

目前, 轮胎的生产总值已占到橡胶工业的一半以上, 位居各种橡胶制品之首。全球橡胶资源的60%左右消耗在轮胎上, 年用胶量超过1300万t。在我国, 轮胎使用的橡胶已达345万t, 加上力车轮胎用的40万t, 合计已占到世界的1/4以上, 稳居全球第一位。2007年全国橡胶消耗量581万t, 其中橡胶工业耗胶约488万t, 国内生产供应276万t[天然橡胶(NR)61万t, 合成橡胶(SR)215万t], 进口橡胶305万t以上, 其中NR 167万t, SR 138万t, 原料国内保障率不到48%。我国已成为世界最大橡胶消费和进口大国。

几十年来, 轮胎用橡胶走过了一段极不平凡的道路, 20世纪40年代之前, 完全是NR时代。1950~1970年, 随着SR的大发展, 物美价廉、特性突出的SR取代了大部分NR, 使用比例达到65%~70%, 占到了2/3的优势地位。70年代之后, 由于轮胎结构的变化, 子午线轮胎的普及发展, 全球跃入轿车轮胎子午化率达到100%、载重轮胎达到90%、轻型载重轮胎达到80%和工程机械轮胎超过60%的轮胎子午化时代, NR又夺回失去的优势, 重新回升到55%~60%的水平。

为使SR克服传统丁苯橡胶(SBR)和丁二烯橡胶(BR)自身缺点, 能同NR竞争, 除了已开发出的化学结构和综合性能接近NR的异戊橡胶

(IR)之外, 近年来还出现了一系列应对轮胎抗湿滑、降低滚动阻力和节油等改性的SBR、BR和丁基橡胶(IIR), 产品多种多样、日益丰富多彩, 突出了SR在轮胎中的特殊地位。在某些小型轮胎上面, 甚至已实现“合成橡胶化”。现在, 利用NR的综合性能和SR的特定性能, 可使轮胎使用性能得到大幅提高, 进入了多种橡胶并用、互为补充、共同发展的时代。

1 现状

1.1 轮胎对橡胶的要求

轮胎是汽车、摩托车以及其它运输作业机械的足脚, 除了承载车辆、人员、货物等必须的载荷之外, 还要求具有良好的驱动性(行驶)、制动性(刹车)、转弯灵活性(转向)以及冲击减震性(缓冲)等各种使用性能。为此, 轮胎通常设计成一个充气压力容器形式的圆形滚动体, 以纤维、金属作为骨架, 将橡胶视为肌肉包覆在其内外, 并长期保持压力密封的状态。实际上, 轮胎就是一个用橡胶把纤维、金属完全固定粘合在一起的复合体。其中, 橡胶起着主导材料的作用, 要求具备下列10大性能。

1. 物理性能的协调与平衡。橡胶一般在骨架材料之间和内外表面, 形成刚柔适度, 软硬过渡均匀的壁层, 因此, 首先要具有良好的物理性能, 包括拉伸强度、拉断伸长率、定伸应力(弹性模量)、拉断和压缩永久变形、硬度等, 以及各项性能的相互协同性(见表1)。适于轮胎用的橡胶, 其回弹

表 1 轮胎用橡胶的基本物理性能

项 目	NR	IR	SBR	BR	IIR
邵尔 A 型硬度/度	65~75	65~70	60~66	60~68	60~65
300%定伸应力/MPa	7~10	3~8	9~12	8~11	4~6
拉伸强度/MPa	30~35	25~30	25~32	19~25	19~23
拉断伸长率/%	600~750	650~800	520~650	470~650	650~850
回弹值/%	34~52	37~51	42~50	49~57	8~11
永久变形/%	30~45	30~45	6~12	6~12	30~50

值至少应保持在 30%~55% 的范围内, 拉伸强度不低于 20 MPa, 拉断伸长率不低于 450%, 永久变形不大于 40%, 邵尔 A 型硬度在 60~70 度之间。定伸应力为力学指标的核心, 100%定伸应力一般为 1~3 MPa, 300%定伸应力为 8~12 MPa, 500%定伸应力为 10~20 MPa。视使用部位不同, 胎面 300%定伸应力有时高达 12~15 MPa, 内胎 100%定伸应力往往低至 0.5~1.5 MPa。

2. 气密性与防水性。轮胎在使用中的密闭性和气压保持性完全是由橡胶来决定的, 要求在 3~6 个月内不补充打气, 因此, 橡胶的气密性极为重要。氢透过性一般橡胶小于 40, 气密层用 IIR 的氢透过性在 6 以下。同时, 为防止外来雨水浸入轮胎内部, 还要有极好的耐水性, 水透过率在 0.1% 以下。

3. 粘合性。轮胎是橡胶与纤维和金属之间牢固粘着在一起的整体, 粘合性对橡胶极为重要, 要求在动态变形下长期使用而各层间不剥离, 通常要求橡胶的钢丝帘线和纤维帘线抽出力达到 686~980 N, 粘合强度为 0.8~1.2 MPa。同时, 在轮胎制造过程中胶料还要有适宜的粘合性与剥离性, 既易于粘贴在一起形成一个整体, 又易于剥开, 且不使粘连材料变形, 从而有利于轮胎的成型操作。

4. 低生热性与高散热性。轮胎用橡胶要具有很好的耐热性, 既要生热低又要散热快。轮胎在正常行驶时, 每分钟要滚动 1 000~2 000 r 以上, 时间经常持续 3~5 h。轮胎会出现波浪变形乃至驻波, 内部温度逐步升高到 80~110 ℃。橡胶因是热的不良导体, 短时间内积蓄热无法散出, 117 ℃是轮胎热破坏的临界温度, 常导致轮胎内部脱层。因此, 作为轮胎用的橡胶必须具有低的生热性和高的散热性。

5. 耐屈挠性与抗疲劳性。轮胎在使用过程

中, 橡胶要经受反复多次压缩、拉伸和弯曲变形。在动态下, 导致产生疲劳而使强伸、粘合等性能逐渐下降, 出现橡胶老化现象。因此, 要求橡胶要有很好的耐屈挠疲劳性。橡胶与帘线复合体的屈挠次数最低要达到 10 万次以上, 疲劳生热温度上升 20 ℃以下。

6. 耐久性与耐老化性。轮胎的使用时间一般要长达 6~10 年之久, 同时基本上完全在露天条件下存放。橡胶除了上述的热和屈挠疲劳老化之外, 更多地是要经受大气的氧老化、臭氧老化和光热老化, 出现变色、硬化、龟裂和发粘等现象。因此, 橡胶的耐老化性备受关注, 通常要加入多种有效的防老剂形成整体防护体系, 大幅度提高橡胶的耐老化性和耐天候性, 使其在阳光下拉伸曝晒 30 d 内不龟裂, 冷冻玻璃化温度在 -60 ℃以下。

7. 耐磨性与抗滑性。轮胎要与水泥、柏油、沙土、岩石等各种路面接触, 在轮胎质量的 50~100 倍的载荷压力下, 行驶中不断产生驱动、刹车、转向等复杂磨损和摩擦, 而且随着车速的增快而加重; 同时, 在驱动、刹车、转向时和潮湿、冰雪路面上还要出现打滑现象。为此, 地面接触的轮胎胎面胶必须要求具有极好的耐磨性和抗滑性。典型砂轮试验的磨耗量应在每千米 0.05 cm³ 以下, 摩擦因数大于 0.9。

8. 抗刺扎性与抗裂口扩大性。轮胎在坏路面上遇到岩石、金属与尖锐硬物质的冲击, 要有强烈的抗刺扎能力, 不易被扎伤。即使被扎伤之后, 裂口在一般情况下也不会再继续扩大。即便缓慢扩大, 在通常条件下也不能产生崩花和掉块。橡胶的撕裂强度一般要求必须达到 40 kN·m⁻¹ 以上。

9. 耐气候环境性与抗外来介质侵蚀性。轮胎一年四季在户外使用, 处于 -40~+50 ℃的大气环境下, 要求橡胶要有耐热性和耐寒性, 必须在 -65~+125 ℃条件下保持正常的弹性, 为此, 要

测定其脆化温度和耐热温度。同时, 轮胎在使用中难免与汽油、柴油以及各种酸碱化学药品短时接触, 因此要求胎面胶对这些介质有一定抗耐能力, 不应由于与这些介质接触而迅速膨胀, 损坏轮胎。

10. 工艺加工性与抗焦烧性。轮胎用橡胶在制造过程中要经过混炼、压出、压延、成型和硫化等多道加工工序, 为此, 还要特别注意橡胶的工艺加工性能。在混炼时要易于塑炼和使配合剂迅速均匀分散; 压延、压出过程中要速度快、变形小, 膨胀或收缩变形小, 尺寸保持性好; 零部件材料成型时要柔软坚挺, 易于粘贴和剥离, 特别是不同材料之间要有良好的互溶性和共栖性, 并用性和共混性; 在硫化时要有好的平坦性, 且硫化时间短、不易硫化返原等, 同时胶料还要有很好的抗焦烧性, 便于多次反复加工回料, 即重复使用。

上述橡胶的 10 大性能对轮胎生产来说应是

缺一不可。但从现有橡胶来看, 还没有一种橡胶可以完全满足所有要求, 因而目前只能以取长补短、扬长避短的形式互为补充, 共混而改之, 复合而用之。

1.2 橡胶在轮胎中的使用部位和特点

橡胶在轮胎中的含量很大。一条轿车轮胎平均橡胶用量约为 4 kg, 轻型载重轮胎为 6 kg, 载重轮胎为 26 kg, 大型工程机械轮胎为 150 kg, 小型摩托车轮胎为 1 kg。通常采用 3~5 种不同橡胶、设计 8~15 个不同配方胶料分布在轮胎的各个不同部位。

以轿车子午线轮胎为例, 轮胎内橡胶约占 51% (SBR30%, BR10%, NR7%, IIR4%), 炭黑填料及操作油占 24%, 配合助剂占 6%, 帘线占 14% (钢丝帘线 9.8%, 纤维帘线 4.2%) 和钢丝占 5%。各种橡胶的化学结构、特性及在轮胎中的适应使用部位见表 2。

表 2 轮胎用橡胶特性及使用部位

种 类	NR	SBR	BR	IR	IIR
化学组成	顺式异戊二烯	苯乙烯-丁二烯	顺式丁二烯	顺式异戊二烯	异丁烯-异戊二烯
物理性能					
拉伸强度/M Pa	30~31	28~28	19~25	30~31	15~18
弹性	○~◎	○	◎	○~◎	△
耐磨性	○	○~◎	◎	○	△
耐热性	○	○~◎	○~◎	○	◎
抗撕裂性	◎	○	△	○	○
耐老化性	○	○	○	○	◎
气密性	○	○	△	○	◎
应用部位	带束层, 帘布层, 胎圈, 胎冠, 胎侧	胎冠, 胎侧, 胎圈, 帘布层, 带束层	胎冠, 胎侧, 胎肩	胎冠, 胎侧	内衬层, 内胎

注: ◎ ○ △分别代表好、一般和差。

1.2.1 胎面部位

1. 胎冠。胎冠部位是轮胎接触地面部分的橡胶层, 约占轮胎质量的 40%, 要求耐磨、防滑、耐扎、抗刺, 要配用高强度、高定伸应力和中高硬度的橡胶; 表面有各种类型的花纹, 内部结构致密; 特殊用途轮胎胎冠带有微孔气泡, 或掺混短纤维、碎钢丝等形成多元混合结构。

胎冠用橡胶多为两胶或三胶并用, 载重轮胎胎冠采用 NR/BR 并用胶, 轿车轮胎胎冠采用 SBR 和 SBR/BR 并用胶, 轻型载重轮胎胎冠采用 SBR/BR 和 SBR/BR/NR 并用胶, 工程机械轮胎胎冠采用 NR 和 NR/SBR 并用胶。对于集耐磨

和抗湿滑、低滚动阻力为一体的高速安全和环保节能型轮胎胎冠则多选用 SSBR 和充油 SBR, 冬用雪地轮胎胎冠选择油充 NR 等。

半个世纪以来, 轮胎胎冠经历了几个变革时期, 不断采用新的材料改变轮胎世界。一是公路耐久轮胎的抗磨损胶时代; 二是坏路面耐用轮胎的抗刺扎掉块胶时代; 三是高速安全轮胎的抗湿滑胶时代; 四是赛车和航空轮胎的耐高生热胶时代; 五是冬用雪地无镶钉轮胎的气泡胶时代; 六是环保节能轮胎的低滚动阻力胶时代; 七是绿色轮胎的白炭黑胶时代。胎冠用胶已成为轮胎时代的特征。

2. 胎肩。轮胎胎肩是介于胎冠、带束层与胎侧之间的三角胶, 分布在胎体的两侧, 系应力和热量集中地带, 要求胶料具有较高的定伸应力之外, 还要具有高度的散热性, 通常使用 NR 和 NR/BR 并用胶, 并采用特殊配方。

3. 轮胎基部胶。轮胎基部胶是胎冠与带束层的过渡层, 处于轮胎最内部, 不仅要求生热小, 定伸应力高, 而且还要有粘合性, 同胎肩一起共同属于最易脱层的要害部位, 一般多用 NR。

4. 胎侧。轮胎胎侧居于轮胎两侧面, 用以保护帘线层不受损伤, 也是轮胎弯曲变形最大部位, 并且完全外露与大气接触。它要求耐阳光紫外线裂化、耐臭氧老化、抗损伤切割和硬石冲碰。在特殊情况下, 还要考虑对运输的油类、溶剂、酸碱等化工溶液有一定的抗耐能力, 特别是要有很高的弯曲和耐屈挠疲劳性能。因此一般均采用易弯曲的中硬度橡胶, 大型轮胎胎侧采用 BR/NR 并用胶, 小型轮胎胎侧采用 BR/SBR 并用胶, 特种轮胎胎侧采用 BR/氯丁橡胶(CR)、SBR/三元乙丙橡胶(EPDM)和 NR/氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)等并用胶。

1.2.2 带束层

1. 带束层。轮胎带束层是轮胎的扎箍, 固定住帘线层的变形, 承载很大的载荷, 系钢丝帘线与橡胶的结合物。因此要求橡胶与金属牢固粘合, 定伸应力较高。带束层最适宜采用 NR, 小胎带束层可采用 NR/SBR 并用胶。为使带束层轻量化, 其帘布以前采用玻璃纤维、高模量聚酯、强力人造丝等帘布, 最近采用芳纶帘线, 使用的 NR/SBR 并用胶比例不断变化。

2. 冠带层。为防止高性能轮胎在高速状态下行驶时, 轮胎尺寸发生扩大变化, 常在带束层之上以及两端加有冠带层, 一般以有机纤维帘布与橡胶结合制成。其所用橡胶基本与带束层相同, 以 NR 为主。

1.2.3 胎体部位

1. 帘布层。轮胎帘布层是轮胎的骨架, 用以承受气压和载荷, 要求橡胶与帘线之间以及与带束层和内衬层紧密结合, 且易弯曲而移动变形又

要小, 因此常用具有一定定伸应力、粘合力大的中硬度橡胶。一般轿车轮胎和轻型载重轮胎帘布使用聚酯、锦纶和人造丝帘布, 橡胶采用 SBR 和 SBR/NR。载重轮胎和工程机械轮胎骨架材料使用钢丝帘线, 橡胶采用 NR。如采用 4 层以上的多层帘布层时, 内外胶层也要选择不同定伸应力和硬度的橡胶配方。

2. 内衬层。内衬层是轮胎的气密层, 使之保持气压不变。轮胎分为有内胎和无内胎两种。前者因使用内胎为气密室保持轮胎气密性, 所以内衬层主要使用适应帘布层的柔软低硬度橡胶, 减少内胎与帘布层的摩擦, 防止帘线在使用中跳线、外露。内胎橡胶用 IIR。无内胎轮胎的内衬层直接贴在帘布层上, 并且保持一定厚度。一方面起着气密作用, 另一方面在轮胎受到铁钉等穿刺时, 也有防止气体快速泄漏、气压急剧下降的效果。内衬层一般分为两层: 气密层橡胶主要为 IIR, 共粘合层橡胶为 IIR/卤化丁基橡胶(XIIR)以及 XI-IR/NR 和 XIIR/SBR 并用胶。

1.2.4 胎圈部位

1. 钢丝圈。轮胎钢丝圈是保证胎圈部分紧密地固定在轮辋上, 不允许有任何移动。用橡胶把多根钢丝粘合在一起, 钢丝圈要求使用与钢丝粘合性好的高硬度橡胶, 视不同轮胎, 主要采用 NR、SBR 以及它们的并用胶。

2. 三角胶。轮胎三角胶为钢丝圈上胎圈与胎侧的过渡层。一方面由高硬度橡胶通过中高硬度橡胶过渡到低硬度橡胶, 达到均匀变化的目的; 另一方面也借此提高胎侧下端和胎圈部分的刚性。视轮胎规格不同, 三角胶也由同一橡胶的两种甚至三种不同硬度的配方胶料复合制成, 橡胶主要采用 NR、SBR 及其并用胶。

3. 补强带。高性能轮胎和大型加强型轮胎通常在钢丝圈外侧部包有补强带。补强带骨架材料分为钢帘线和纤维帘线两种, 补强带橡胶为 NR 以及 NR/SBR 和 SBR/BR 并用胶。

4. 胎圈包布。胎圈包布用于加强轮胎与轮辋的紧密度和耐磨性, 也是重要的密封部件, 其附胶一般多采用 NR、SBR 及其并用胶。(未完待续)