

聚氨酯浇注充气轮胎的研制

刘锦春, 赵 菲

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:采用一次浇注法制造了聚氨酯浇注充气轮胎。其结构为胎体增强层+胎侧+带束层+胎面, 胶料主要组分包括聚四氢呋喃醚二醇、端羟基液体聚丁二烯、甲苯二异氰酸酯、2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯和三羟甲基丙烷。该聚氨酯浇注轮胎多数性能达到相应规格橡胶轮胎的水平, 但耐久性差距很大。为进一步改进性能, 需要开发耐热又柔顺的聚合物, 开发特殊的多异氰酸酯以形成化学交联, 骨架材料的网状结构改为子午线结构, 同时需解决相应的工艺问题, 如多次浇注和粘合。

关键词:聚氨酯; 浇注轮胎; 耐久性能

中图分类号: TQ336.1⁺1; TQ334.1; TQ323.8 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2004)01-0003-05

1 聚氨酯浇注轮胎研究进展

聚氨酯浇注轮胎最早出现于 20 世纪 50 年代, 起初为实心轮胎。由于生产实心轮胎存在工艺复杂、操作技能要求高、能耗高、原材料和建厂投资大等缺点, 因此一些公司开始尝试制造聚氨酯充气轮胎。20 世纪 70 年代传出美国费尔斯通公司用聚氨酯弹性体制得了无帘线浇注轮胎的消息^[1], 从此聚氨酯浇注轮胎便成为热门研究课题。最具代表性的是奥地利的 LIM 公司。该公司先后投资几千万美元致力于系列聚氨酯浇注充气轮胎和微孔弹性体轮胎的研究, 于 1979 年宣布成功制造了聚氨酯浇注充气轿车轮胎并进行了耐久性试验。与子午线轮胎相比, 该轮胎具有生热低、滚动阻力小、油耗低和使用寿命长等优点^[2]。除此之外, LIM 公司还申请了多项针对浇注轮胎胶料、工艺和模具的专利, 并拍摄了录像资料加以宣传, 但遗憾的是, 该公司至今也未推出实际应用的商品。但是 LIM 公司的宣传一度掀起世界聚氨酯浇注轮胎的研究热潮, 美国、日本和德国等国家都曾投入巨资进行这方面的研究^[3]。

我国聚氨酯浇注充气轮胎的系统研究工作起步于 1992 年, 由青岛科技大学(原青岛化工学院)承担该项目的研究工作。曾针对浇注轮胎原材料(多元醇和固化剂等)、轮胎结构、反应

注射成型机、轮胎模具和加工工艺展开了全面的研究, 并于 1998 年制造出聚氨酯浇注充气轮胎成品。参照橡胶轮胎相关国家标准对该轮胎进行了轮胎室内试验。虽然该项目已于 1999 年通过了国家验收, 但仍存在一些关键技术问题有待进一步解决。

对聚氨酯浇注充气轮胎的研究曾一度降温, 但进入 21 世纪后, 此方面的研究又有了新的动向。美国固特异公司和 Amerityre 公司开始合作进行聚氨酯浇注轮胎的研究, 并于 2001 年 8 月开发出汽车用聚氨酯浇注轮胎。这一动向重新唤起人们对浇注轮胎的研究热情。

本文结合实际研究的体会对聚氨酯浇注轮胎研究中的一些问题做一介绍。

2 聚氨酯浇注轮胎的结构

2.1 整体结构

整体结构通常分为第一代结构和第二代结构。第一代结构由胎侧、带束层和胎面组成, 无胎体骨架材料, 轮胎经一次浇注而成。这种结构的轮胎由于缺少胎体骨架材料, 轮胎的尺寸稳定性差、变形大。第二代结构是由第一代结构改进而来的, 在第一代结构的基础上增加了胎体骨架材料, 第二代结构主要有如下几种。

(1) 胎侧内层+胎体增强层+胎侧外层+带束层+胎面。

作者简介:刘锦春(1967-), 男, 山西平遥县人, 青岛科技大学讲师, 学士, 主要从事聚氨酯材料的研究和教学工作。

- (2)胎体增强层+胎侧+带束层+胎面^[4]。
- (3)胎侧内层+带束层+胎侧+胎面^[5]。

根据轮胎动态条件下胎面和胎体受力情况的不同,轮胎胎侧和胎面应采用不同硬度的胶料,胎面胶硬度高些以提高耐磨性,胎侧胶硬度低些以保证屈挠性。但这种结构的轮胎浇注成型时必须采用二次浇注法,而且需要胎侧模和胎面模两套模具。实际试制时,为了简化工艺和减少模具,最终确定采用结构(2)并一次浇注成型,所制得的轮胎结构如图 1 所示。

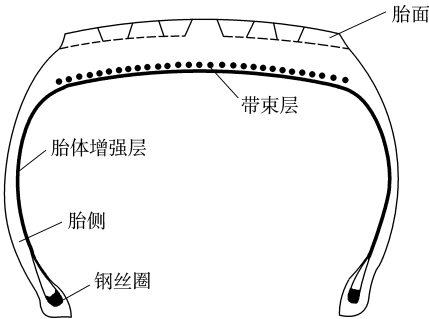


图 1 一次浇注成型浇注轮胎断面结构示意图

2.2 胎体

橡胶轮胎的胎体骨架材料多采用由锦纶帘布、聚酯帘布或钢丝帘线经压延制得的具有一定厚度、一定角度的覆胶帘布,但浇注轮胎生产中,固化前的聚氨酯呈液态,无法进行压延操作,因此成型中有些困难。为了保证骨架的强度和在轮胎中的均匀分布(不会在浇注时被料流冲散),采用了荷兰阿克苏公司生产的 Twaron 芳纶帘线(技术参数如表 1 所示),并用专用的编织机纬向编织成网状结构(见图 2)。这种结构是一种线圈相互串套的筒形织物,线圈上下左右均有较大的伸缩空间,当线圈受外力拉伸时,将沿受力方向移动而伸张,而另一个方向收缩,阻止外力作用下轮胎的变形,提高轮胎尺寸稳定性。高强度的芳纶可提高轮胎强度,减小轮胎厚度和质量。

2.3 带束层

聚氨酯浇注轮胎除胎体增强层外,为防止轮胎在负荷过大或高速行驶时外直径增大,还在胎面与胎体骨架之间沿轮胎周向设置了用单根 Twaron 芳纶帘线(技术参数如表 2 所示)按 0°连续缠绕而成的带束层。这种结构的带束层像一条刚性环带紧箍在胎体上,承担大部分充气压力并

表 1 阿克苏 1680dtex×1Z345×2S345 芳纶帘线技术参数

项 目	参数值
线密度/dtex	3 613
断裂强力/N	569
断裂韧性/(mN·tex ⁻¹)	1 575
断裂伸长率/%	6.07
1%定伸强力/N	48
2%定伸强力/N	108
90 N 定负荷伸长率/%	1.73
180 N 定负荷伸长率/%	2.92
300 N 定负荷伸长率/%	4.08
捻度/(捻·m ⁻¹)	
初捻	339(Z)
复捻	346(S)

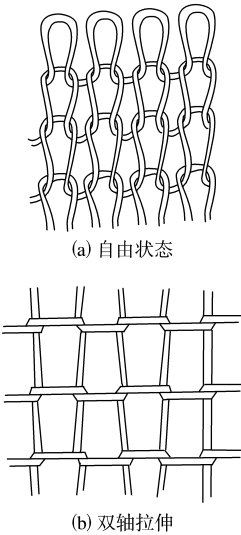


图 2 胎体骨架层结构示意图

表 2 阿克苏 1680dtex×3Z140×3S140 芳纶帘线技术参数

项 目	参数值
线密度/dtex	16 077
断裂强力/N	2 740
断裂韧性/(mN·tex ⁻¹)	1 705
断裂伸长率/%	5.12
1%定伸强力/N	319
2%定伸强力/N	735
90 N 定负荷伸长率/%	0.32
180 N 定负荷伸长率/%	0.62
300 N 定负荷伸长率/%	0.95
960 N 定负荷伸长率/%	2.47
捻度/(捻·m ⁻¹)	
初捻	140(Z)
复捻	136(S)

防止轮胎胀大。因为采用单根帘线缠绕而成，整个带束层只有两个自由端，其它部位均为连续结构，这与橡胶轮胎带束层的多接头结构不同，受力更合理、更均匀，大大提高了帘线强度利用率。这种结构还可以根据设计要求，很容易地调整帘线密度和预应力，减少带束层层数和成型次数。

2.4 钢丝圈

聚氨酯浇注轮胎的钢丝圈与橡胶轮胎一样。虽然圆形断面的钢丝圈断面面积比较小，强度高，但成型困难、刚性小，设备成本高，因此在浇注轮胎中仍采用方形断面钢丝圈。这种钢丝圈有两个特点。

- 由单根钢丝缠绕而成，钢丝圈受力更合理，钢丝强度可充分发挥。
- 为提高钢丝间粘合力 and 整个钢丝圈的牢固性，钢丝表面要覆胶。与橡胶轮胎不同的是，浇注轮胎钢丝圈采用液体聚氨酯材料覆胶，设备和工艺都比较简单，其流程为：钢丝导开→物理清洗→涂粘合剂→烘干→覆胶→缠绕成型→硫化。

3 聚氨酯浇注轮胎胶料

3.1 聚氨酯合成原理

用于浇注轮胎的聚氨酯弹性体是在扩链剂（低相对分子质量的二元胺或二元醇）作用下，由多元醇（聚酯多元醇或聚醚多元醇）与过量多异氰酸酯加成反应制得的。只有过量的多异氰酸酯与聚合物中的氨基甲酸酯键形成适度的化学交联，才能最终得到具有使用价值的聚氨酯弹性体。

3.2 配方与工艺

(1) 配方

因为轮胎使用中要承受较大的负荷和高频

率的形变，轮胎生热较大，因此多元醇选用物理性能、耐水性能和动态性能均较好的聚四氢呋喃醚二醇（PTMG）。为了进一步降低生热，提高动态性能，又在 PTMG 中掺加了端羟基液体聚丁二烯（HTPB）。固化剂（扩链剂）采用自制的液体材料 2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯（DADMT）和三羟甲基丙烷（TMP），多异氰酸酯以甲苯二异氰酸酯（TDI）为主。具体配方及其物理性能如表 3 所示。

表 3 聚氨酯配方和物理性能

项 目	数值	项 目	数值
配方组分用量 ¹⁾ /份		硫化后物理性能 ²⁾	
A 组分		邵尔 A 型硬度/度	65
PTMG	100	300%定伸应力/MPa	11.2
TDI	62.6	拉伸强度/MPa	36.8
TMP	5	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	95
B 组分		扯断伸长率/%	580
PTMG	70	扯断永久变形/%	12
HTPB	30	回弹值/%	42
DADMT	6.9	压缩温升/℃	48
二月桂酸二丁基锡	0.02		

注：1) A 组分与 B 组分的用量比为 1：2.5，A 组分混合温度为 60℃，B 组分混合温度为 55℃，采用反应注射成型机混合，釜中时间为 5 min；2) 硫化条件为 100℃/0.4 MPa×60 min。

(2) 胶料制备工艺

为保证工艺顺利进行，胶料两组分在混合温度下应有相近的粘度，比例也较接近，这样既有利于组分混合均匀，又有利于混合物在一定时间内保持较低粘度（流动性好）以充满模腔，同时还有利于胶料完全渗透到骨架材料中，提高胶料与骨架的粘合强度。胶料具体制备工艺流程如图 3 所示。

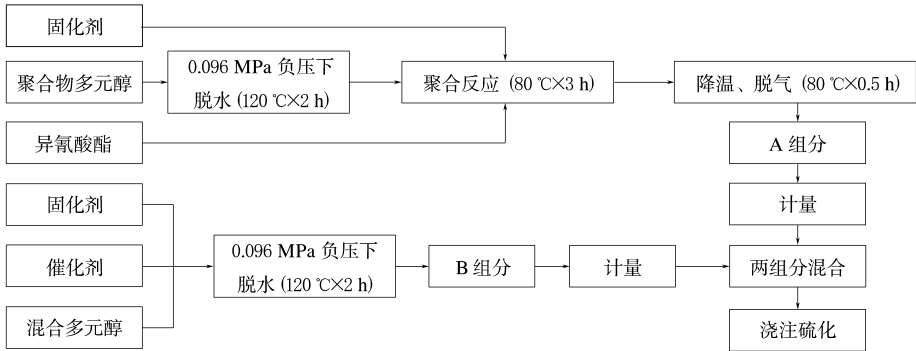


图 3 聚氨酯胶料制备工艺流程

4 浇注轮胎成型工艺

与橡胶轮胎相比,聚氨酯浇注轮胎的制造过程简单得多,省去了塑炼、混炼、压延和挤出等工

序,仅需要骨架编织、钢丝圈制备、胶料合成和浇注、硫化几个工序。一次浇注法成型工艺流程如图 4 所示。

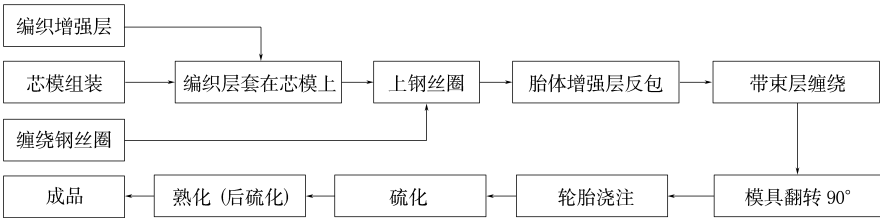


图 4 一次浇注法成型工艺流程

成型工艺第 1 步为上胎体增强层。即将已组装好的轮胎芯模固定在操作支架上,然后将已编织好的增强层套在芯模上,增强层的左右开口端位于轮胎两侧部位,接着将已成型好的两个钢丝圈分别固定在芯模两侧,且使增强层从钢丝圈中绕过,再将增强层分别从芯模两侧向上反包到轮胎胎冠中心线位置,并将增强层的左右开口端在此对接缝合。

第 2 步为 0°带束层缠绕。具体过程为:将套好胎体增强层的芯模安装在带束层缠绕机主轴上,在胎体增强层的上面沿轮胎周向缠绕一层 0°带束层,帘线左右两端直接固定在胎体增强层上,带束层帘线的密度及帘线缠绕预应力由轮胎结构和工艺决定。

第 3 步为模具组装及翻转。将套有胎体增强层和带束层的芯模安放在轮胎外模中再将模具固定在模具翻转平台上,启动液压系统将水平放置的模具及翻转平台翻转 90°,使模具及翻转平台处于竖直状态,然后将处于水平状态的反应注射成型机(RIM 机)的混合机头与模具下部的浇注口对接并锁紧。

第 4 步为浇注及硫化。启动 RIM 机,通过计量泵精密计量,将 A 和 B 组分输送到 RIM 机的混合机头快速混合后注入轮胎模具中,在 100~120℃硫化 1 h,启模,最后在 80~100℃熟化 24 h 得到浇注轮胎成品。

聚氨酯浇注轮胎生产中的一些工艺参数如下。

骨架编织	针筒直径	508 mm
	针数	3 针 · (25.4 mm) ⁻¹
	针号	781
	织机转速	20~80 r · min ⁻¹

带束层缠绕	主轴转速	65 r · min ⁻¹
	调距转速	43 r · min ⁻¹
	单根预应力	30 N
浇注	罐压	0.2 MPa
	计量泵气压	0.6 MPa
	加压杆气压	0.4 MPa
	模具翻转角	90°
	注料时间	90 s
	螺杆转速	4 850 r · min ⁻¹
硫化	硫化温度	110℃
	硫化时间	1 h
	熟化温度	100℃
	熟化时间	24 h

5 轮胎成品性能

聚氨酯浇注充气轮胎在材料、结构和工艺等方面与橡胶轮胎均有较大的差别,但聚氨酯浇注轮胎还没有相应的性能检验标准,在此就参照橡胶轮胎的成品检测方法,对 195/60R14 聚氨酯浇注轮胎进行了性能检测,检测结果如表 4 所示。

由表 4 可见,虽然聚氨酯浇注轮胎多数项目都达到同规格橡胶子午线轮胎国家标准要求,但耐久性 with 指标差得相当大。

6 存在和需要解决的问题

(1)胶料问题

研制中虽然添加了端羟基液体聚丁二烯(HTPB)和聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)等性能较好的多元醇,但异氰酸酯方面只有甲苯二异氰酸酯(TDI)一种,未对二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和对苯二异氰酸

表 4 195/60R14 聚氨酯浇注轮胎检测结果

项目	实测	标准值	执行标准
外缘尺寸/mm			
外直径	588.2	590±6	GB/T 521—93
断面宽	206.3	201±7	GB/T 521—93
脱圈阻力/N	10 357	≥8 890	GB/T 4505—1998
高速性能/(km·h ⁻¹)	≥210	210	GB/T 7034—1998
压穿强度/J	380.3	≥295	GB/T 4503—1996
均匀性/N			
径向力波动	120	≤160	1)
侧向力波动	80	≤120	1)
锥度效应力	70	≤120	1)
耐久性/h	4.5	≥30	GB/T 4505—1998
水压爆破安全倍数	6.1	≥7.0	1)

注:1)《轻型载重、轿车子午线轮胎新产品技术鉴定测试项目和指标》规定。

酯(PPDI)的应用性能进行研究。同时仅用 2,4-二氨基-3,5-二甲硫基甲苯(DADMT)和三羟甲基丙烷(TMP)作固化剂,使硫化胶的交联结构以物理交联为主,化学交联很少,导致胶料静态强度高而动态疲劳性较差,易出现早期破坏。为提高胶料耐热和动态疲劳性能,除在多元醇合成方面进行化学接枝或合成出既耐热、柔顺性又好的高分子外,还应开发特殊多异氰酸酯,使硫化结构以化

学交联为主。这是进一步研究的关键,难度很大。

(2)结构问题

骨架材料编织网的结构本身就有缺陷,如帘线节点处存在摩擦和剪切,在动态条件下更容易加剧而导致轮胎破坏。在浇注轮胎制造时,为了避免多次浇注所带来的不便,将所有骨架都叠在一起,紧贴于芯模上,没有真正被胶料包覆。而要改变这种结构而使其具有子午线结构,必然带来骨架材料固定、多次浇注和多次浇注后不同胶层的粘合问题。

参考文献:

[1] Wolf R. Cordless cast tires[J]. Rubber Age,1970(3):83.
[2] Taxa F G. Cast tyres[J]. Plastics and Rubber International, 1980,5(5):108.
[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.
[4] Rossi . Process for casting reinforced tires [P]. USA : USP 4 562 031,1985-06-21.
[5] Schmdit O. Tire made of castable of sprayable elastormers [P]. USA:USP 4 708 187,1987-07-06.

收稿日期:2003-07-26

欢迎订阅《橡胶科技市场》

《橡胶科技市场》由北京橡胶工业研究设计院、全国橡胶工业信息总站主办,中国标准连续出版物号为ISSN 1672-125X
CN 11-5013/TQ。

《橡胶科技市场》是技术与经济相结合,从市场的角度出发探讨技术,关注经济效益的科技信息刊物;发行覆盖整个橡胶行业及相关的科研院所及大专院校,发行量大、面广、信息快、针对性强、实用价值高;是沟通生产、经营与用户关系的桥梁和纽带。

《橡胶科技市场》为半月刊,大 16 开,每本定价 10 元,全年 240 元。

订阅办法:

1. 单位及个人均可订阅,份数不限,订款一次付清,款到即开发票。
2. 银行汇款:收款单位为北京橡胶工业研究设计院科研部。开户行:北京市工行永定路支行。

帐号:02000049090033009—53

3. 邮局汇款:《橡胶科技市场》编辑部 地址:北京市海淀区阜石路甲 19 号 北京橡胶工业研究设计院内 邮政编码:100039

4. 订阅者可直接汇款,并向编辑部提供详细发行地址、邮编及收件人姓名、电话,以免邮递失误。

联系方法:

联系人:杨 静 梁海静
电话:(010)51338150,51338151
传真:(010)68164371
http://www. crminet. net. cn
E-mail:rubber@crminet. net. cn

欢迎在《橡胶科技市场》上刊登广告!

电话:(010)51338151
传真:(010)68164371
联系人:赏 琦