

轮胎气密性为什么比以往任何时候都重要

Sujith Nair, 博士, 埃克森美孚化工全球营销部门高级市场开发经理

Sunny Jacob, 博士, 埃克森美孚化工高级研究员



轮胎气密性为什么比以往任何时候都重要

Sujith Nair, 博士, 埃克森美孚化工全球营销部门高级市场开发经理

Sunny Jacob, 博士, 埃克森美孚化工高级研究员

在新墨西哥州 40 号州际公路最近的一起事故中, 一辆牵引式拖车驶入对面的车道, 与一辆公共汽车迎面相撞¹。公共汽车上有七名乘客丧生。主管部门认为是转向轮发生爆胎导致了这起事故, 在摄像头拍摄到的新闻画面中, 疑似爆裂的轮胎在爆胎前就显现出充气不足的迹象。一位行业专家指出, 有 80% 的爆胎事故是因为缓慢的气压损失导致的。对于一辆原本能够安全到达目的地的卡车, 转向轮的轮胎胎压仅仅降低 5 psi 就可能改变它的命运, 使之走向糟糕的悲惨结局。^{1、2}

越来越多的电动汽车出现, 引领着我们进入移动出行的一个新阶段, 而此类汽车所具有的更大重量和瞬时扭矩也对轮胎提出了更高的要求, 因此, 对轮胎适当充气变得愈发重要。遗憾的是, 大多数消费者认为胎压是恒定不变的, 即子午线轮胎是防漏的。事实上, 轮胎胎压会持续降低。轮胎的每月气压损失百分比被称为充气压力损失率 (IPLR)。每月平均 IPLR 为 2.4%³。在持续使用状态下, 这一数字还会翻倍⁴。也就是说, 每年的气压损失率为 42%。发现问题了吗?

轮胎充气水平会影响性能

充气不足的轮胎所具有的安全风险是显而易见的。充气不足会导致燃油效率低下、操控反应迟缓、制动距离变长、轮胎不均匀磨损率较高、轮胎内部部件应力增加以及随之而来的热量积聚⁵。这种积聚可能导致轮胎过早出现故障, 甚至是灾难性故障 (如胎面分离或爆裂)。美国国家公路交通安全管理局 (NHTSA) 的一项研究显示, 16% 的轮胎相关碰撞事故是由于轮胎充气不足达到 10% 或更高造成的⁶。

除了安全之外, 还要考虑性能。轮胎行业每年在研发上花费数十亿美元, 以满足或超过在监管和性能方面对轮胎不断增长的期望, 包括燃油效率、牵引力、制动、噪音、舒适度、里程、耐久性、抗磨损和抗崩花掉块。然而, 只有在轮胎充分保持其建议充气压力的情况下, 这些改善才能够以有意义的方式发挥效果。

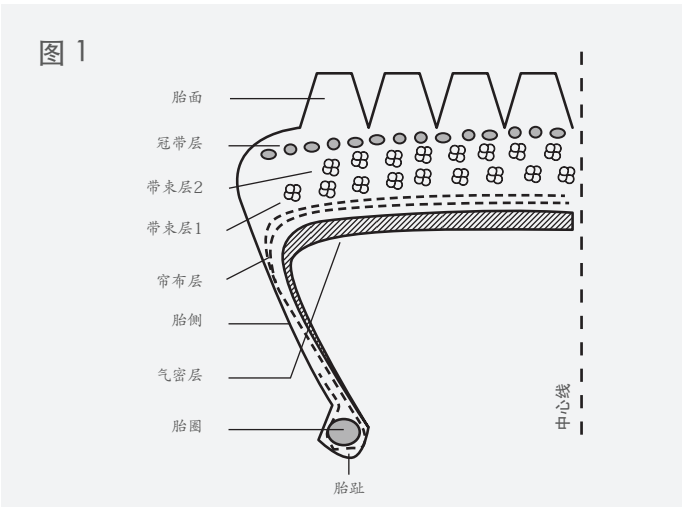
由于发动机技术和合成润滑油的进步导致保养间隔时间延长, 充气不足的问题正在不断恶化。我们能够在不保养汽车的情况下行驶得越久, 检查轮胎胎压的间隔时间就越长。由于移动出行领域正在发生巨大的变化 (而且在可预计的未来还会有更多变化), 我们比以往任何时候都需要具有尽可能低的气压损失率的免维护型轮胎。

寻找解决方案

气密性主要是由轮胎最里面的那一薄层决定的, 这一层常被称为“气密层”⁷。为了有效设计具有较低气压损失率的轮胎, 我们必须考虑影响气密性的三个主要因素⁷:

1. 气密层胶料的渗透率
2. 气密层的厚度
3. 气密层的端点

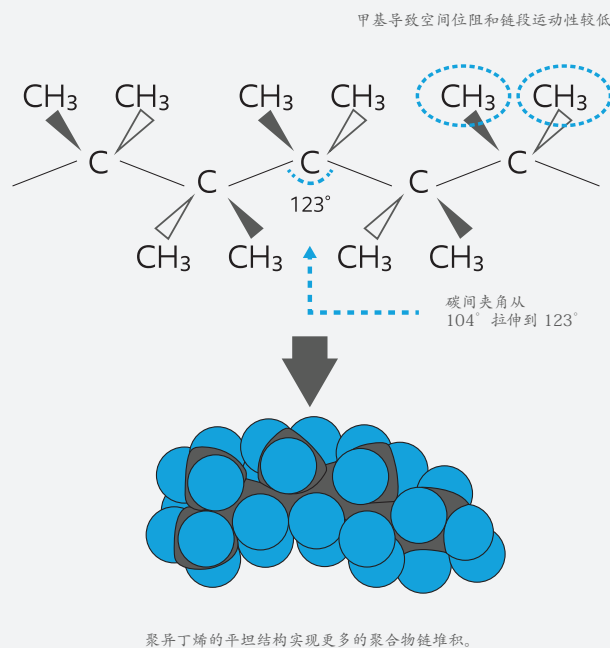
渗透率是分子在给定压力和温度下通过物质的速度。具有低渗透率、高厚度和低端点的气密层将实现更高的气密性。埃克森美孚的研究表明, 降低气压损失的最大因素是渗透率。气密层的末端至胎趾距离减少 50% (从 20 毫米减至 10 毫米) 可将 IPLR 降低 10%, 而渗透系数减少 40% 则可将 IPLR 降低 30% (图 1)⁷。



以提高强度和加工性能,并实现交联。这些成分的类型和用量能够对渗透率产生直接影响。过去六十年来,用于制造气密层的优选聚合物是卤化异丁烯-异戊二烯弹性体(卤化丁基橡胶),即溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶。几乎所有其他各层(胎体、带束层、胎侧、冠带层、胎面基部和胎面)均采用天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)或这些聚合物的组合。这些成分都具有远高于卤化丁基聚合物的渗透率。

由于天然橡胶和丁苯橡胶的碳-碳键角成 109° (经典的四面体键角), 所以其他这些层对轮胎气密性的影响几乎微不足道⁸。在丁基中, 由于甲基的存在, 碳间夹角被拉伸到 123° , 从而导致链段运动性较低。碳原子之间的夹角越接近 180° , 结构就越平坦。这种方式能够实现更多的聚合物链堆积, 并将加大氧分子的逃逸难度 (图 2)。

图 2



异丁烯链的高密度堆积可以实现超低渗透率。然而,如果聚合物只由异丁烯组成,它将无法交联成硬橡胶。主链中存在少量异戊二烯可使其能够交联到其他不饱和弹性体和自身(即它可以硫化)。卤素取代(例如溴或氯)能够加强与轮胎胎体层内部的联结,为制造无内胎子午线轮胎提供便利。

在气密层化合物中, 填料(炭黑)用于提高强度和加工性能。树脂、增粘剂和其他聚合物(如天然橡胶)用于达到适当的粘度、改善加工性能, 以及提供足够的成型粘着性和对相邻各层的良好附着力。使用少量的粘土, 可以改善阻气性和成型粘着性。硫化剂(氧化锌、硬脂酸、硫和促进剂)可用于在预期的时间内达到预期的交联密度。

一般而言,可通过最大限度减少低分子量材料(例如油)和其他聚合物(例如天然橡胶)来降低渗透率。然而,这些改造会损害加工性能和生产效率,因此制造商必须找出适当的平衡点。如果这些成分已减少到了极限,那么进一步减少气压损失的唯一方法就是使用具有更低渗透率的聚合物。

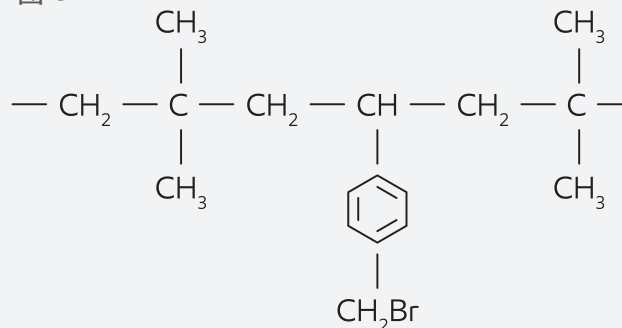
同样值得注意的是, 轮胎在行驶时会发热。由于存在不饱和的分子主链(即主链中来自于异戊二烯的碳-碳双键), 卤化丁基聚合物很容易因热量和臭氧而氧化(通过双键的裂解)。这种倾向可能会在行驶条件下导致轮胎和气密层开裂的问题。因此, 拥有一种新的聚合物是很有价值的, 它不仅应当具有在本质上比卤化丁基橡胶更低的渗透率, 而且还应含有完全饱和的主链。

改善渗透率

通过异丁烯和对甲基苯乙烯 (pMS) 的碳阳离子聚合和随后的卤化反应, 埃克森美孚开发出了一类完全饱和的特种弹性体, 从而彻底消除了异戊二烯。这些弹性体被称为溴化异丁烯-对甲基苯乙烯 (BIMSM) 共聚物, 并已在 Exxpro™ 特种弹性体这一商标下实现了商业化 (图 3)⁷。

与卤化丁基聚合物相比, Exxpro 特种弹性体具备多项优势, 包括一个完全饱和的主链, 这使它得以拥有卓越的化学和氧化稳定性。通过在链中加入溴化苄基团, 该弹性体还具有更高的链刚度和更合理的堆积密度。此结构为氧分子创造了一种更为曲折的路径, 可实现远低于卤化丁基聚合物的渗透率。由于交联是通过溴化苄基团的取代而发生的, 所以这些体系可以进行非硫磺硫化⁹。

图 3



Exxpro 特种弹性体可用于诸多工业应用领域, 包括药品胶塞、硫化胶囊、包封套、耐高温内胎、软管 (盖子和管体)、粘合剂和一些工业橡胶部件¹⁰。但出于多种原因, Exxpro 在气密层中的使用极为有限。由于 Exxpro 是为高耐热性而开发的, 因此并未将重点放在渗透率上。要让 Exxpro 提供飞跃式的气密层性能改进, 需要显著降低渗透率, 因此必须增加其含量, 而这会对工程、制造和表面加工产生负面影响。

与气密层应用中通常使用的产品相比, 商业化等级的 Exxpro 具有较高的粘度。由于会产生粘着和结块, 这种高粘度将增加连续生产的复杂性。如要在渗透率和粘度之间达到预期的平衡, 必须进行一些工艺和工程上的改造。在经过五次工业化测试, 尝试近一千种配方之后, 我们得到了正确的低粘度配方, 可简化气密层加工工艺。它称为 Exxpro™ 3563。

Exxpro 3563 特种弹性体⁷

从其胶料特性中, 我们可以明显看出这种特种弹性体作为气密层材料的优势。在与溴化丁基橡胶进行比较时, 需要考虑三个主要方面, 即加工性能、稳定性和性能表现。

加工性能。 为了进行比较, 我们评估了两个主要的化合物指标: 生胶强度和收缩率。生胶强度用于衡量未硫化的胶料 (尚未交联) 拉伸到一定长度所需的作用力。为了实现良好的加工性能, 气密层胶料应具有高生胶强度, 因为这意味着更好的抗拉伸能力并能够应用于轮胎成型鼓。Exxpro 3563 表现出的生胶强度比溴化丁基橡胶高大约 30% (图 4a)。当气密层经过压延或挤出成型后, 其在加工方向上会产生收缩的趋势, 从而影响其尺寸稳定性。Exxpro 3563 表现出的收缩量大约比溴化丁基橡胶少三分之一 (图 4b)。

稳定性。 我们采用高级成像技术 (在本例中为双模原子力显微镜) 来研究炭黑填料在气密层体系中的分布。与溴化丁基橡胶相比, Exxpro 3563 能够大幅改善炭黑颗粒的分散性并减小其颗粒尺寸 (图 5), 这意味着更高的稳定性, 而稳定性是具有更好产品质量和均一性的指标。

图 4a

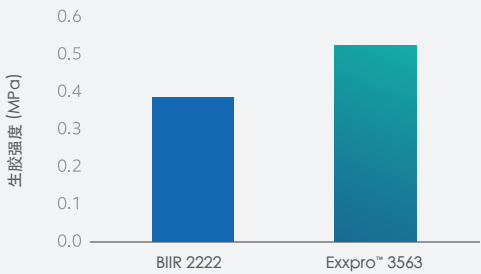


图 4b

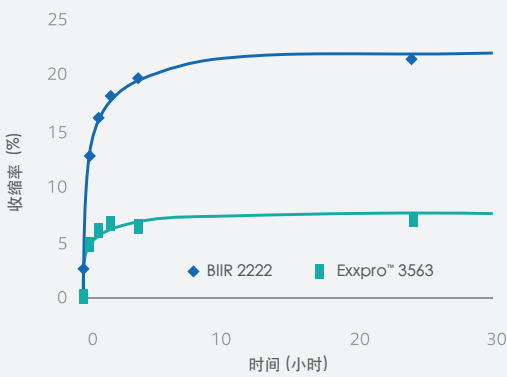
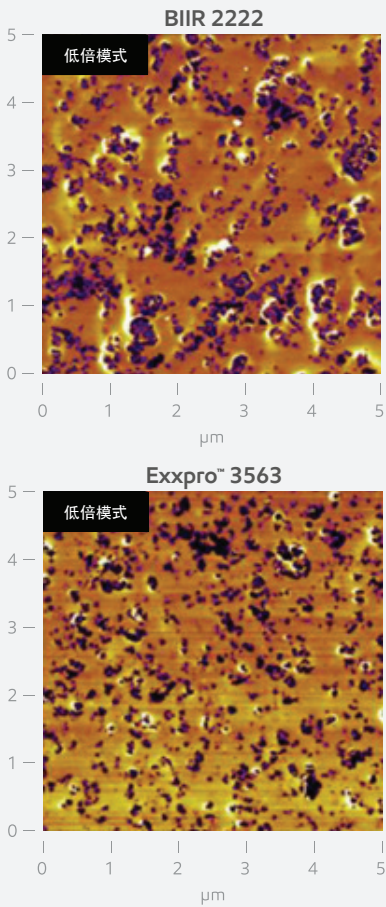


图 5



性能表现。如果气密层胶料被长时间加热 (硫化后), 双键的断裂会导致卤化丁基聚合物降解 (称为返原)。溴化丁基橡胶会表现出一些返原现象, Exxpro 3563 则不会表现出任何此类迹象 (图 6)。

Exxpro 3563 化合物的渗透率大约比溴化丁基橡胶低 20 - 30% (图 6b)。如果轮胎采用基于 Exxpro 的气密层, 其总体充气压力损失率可降低 15% (图 7), 从而减少胎体区域的压力积聚。在采用优异气密层体系的轮胎中, 透过气密层进入带束层边缘区域的氧分子较少。也就是说, 带束层末端周围的橡胶氧化较少, 如此可以减少带束层边缘的开裂, 从而延长轮胎的使用寿命, 提高安全性。

图 6a

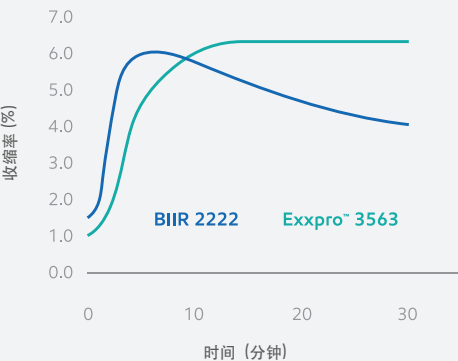


图 6b

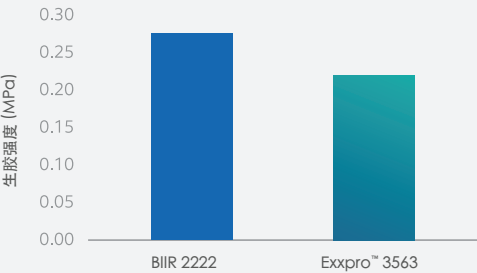
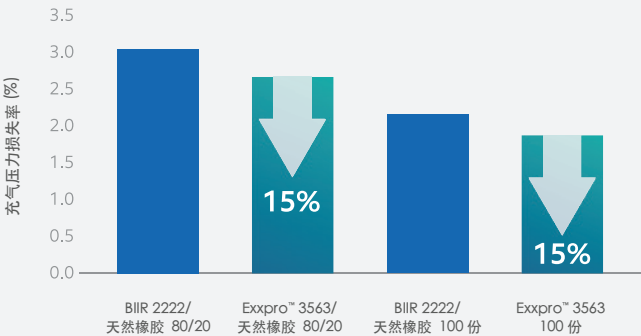


图 7



结论

埃克森美孚的内部调查表明, 消费者通常不能很好地维护他们的轮胎。为了帮助减轻人身伤害甚至生命损失, 我们作为一个行业, 必须为消费者提供具有更高气密性的轮胎。气密性有助于保持优良的轮胎性能和改善车辆操纵。随着移动出行领域正在转向对轮胎要求更高的电动和自动驾驶系统, 保持一致的使用性能变得比以往任何时候都更重要。

基于 Exxpro 3563 的气密层提供了一种解决方案。与行业标准混合材料相比, 它们能够将 IPLR 减少 46%, 降低磨损和滚动阻力, 并改善车辆操控。

参考

1. Park, J., "Steer tire inflation leaves no margin for error," Trucking Info (Maintenance), September 4, 2018 (<https://www.truckinginfo.com/312435/steer-tire-inflation-leaves-no-margin-for-error>).
2. CDL Life News, "Blown semi-truck tire blamed for Greyhound bus crash that killed seven," August 31, 2018 (<https://cdllife.com/2018/blown-semi-truck-tire-blamed-greyhound-bus-crash-killed-seven/>).
3. Valente, J., "Automotive megatrends and the importance of tire air retention," Tire Technology Expo, Hannover, February 2018.
4. ExxonMobil Internal Studies on Dynamic Air Loss from Tires.
5. National Highway Transportation and Safety Administration, "Tire Inflation and TPMS – The Problem," Publication Brochure, June 2013 (<https://one.nhtsa.gov/nhtsa/Safety1nNum3ers/june2013/theProblemJune2013.html>).
6. DOT HS 811617 – National Highway Transportation and Safety Administration, "Tire-Related Factors in Pre-Crash State," April 2012 (<https://crashstats.nhtsa.dot.gov/Api/Public/ViewPublication/811617>).
7. Nair, S. et al., "Evaluation of Exxpro in Tire Innerliners," ACS 196th Technical Conference, Cleveland, Ohio, 2019.
8. Carraher, C. E., Polymer Chemistry, 2003, pp 205.
9. Jacob S. et al., "Cure Mechanism for Exxpro Specialty Elastomers," ACS 196th Technical Conference, Cleveland, Ohio, 2019.
10. <https://www.exxonmobilchemical.com/en/products/butyl/bimsm>.

To learn more about Exxpro 3563™ specialty elastomer, contact us at www.exxonmobilchemical.com/contactsujith.



©2020 ExxonMobil. ExxonMobil, the ExxonMobil logo, the interlocking "X" device and other product or service names used herein are trademarks of ExxonMobil, unless indicated otherwise. This document may not be distributed, displayed, copied or altered without ExxonMobil's prior written authorization. To the extent ExxonMobil authorizes distributing, displaying and/or copying of this document, the user may do so only if the document is unaltered and complete, including all of its headers, footers, disclaimers and other information. You may not copy this document to or reproduce it in whole or in part on a website. ExxonMobil does not guarantee the typical (or other) values. Any data included herein is based upon analysis of representative samples and not the actual product shipped. The information in this document relates only to the named product or materials when not in combination with any other product or materials. We based the information on data believed to be reliable on the date compiled, but we do not represent, warrant or otherwise guarantee, expressly or impliedly, the merchantability, fitness for a particular purpose, freedom from patent infringement, suitability, accuracy, reliability or completeness of this information or the products, materials or processes described. The user is solely responsible for all determinations regarding any use of material or product and any process in its territories of interest. We expressly disclaim liability for any loss, damage or injury directly or indirectly suffered or incurred as a result of or related to anyone using or relying on any of the information in this document. This document is not an endorsement of any non-ExxonMobil product or process, and we expressly disclaim any contrary implication. The terms "we," "our," "ExxonMobil Chemical" and "ExxonMobil" are each used for convenience, and may include any one or more of ExxonMobil Chemical Company, Exxon Mobil Corporation, or any affiliate either directly or indirectly stewarded.