

原材料配方

聚酯帘线胺解性能研究

张清水 陈振宝

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 白坯或浸胶聚酯帘线在胺类化合物溶液中或在橡胶促进剂分解产生的活性胺基的作用下,都会引起化学降解,致使其强力遭受损失。聚酯纤维的端胺基含量越高,引起的胺解作用越大。不同促进剂品种对聚酯纤维降解的影响也不同。其中以秋兰姆类促进剂 TT 的影响最大。使用抗胺解剂 SW 或 TMR,能有效地提高聚酯帘线在受热状态下的抗胺解作用。聚酯帘线的浸胶热处理,也可增强其抗化学降解的能力。

聚酯帘线因其具有强度高、模量高、尺寸稳定性和耐疲劳性能好等优点而成为橡胶制品用的理想骨架材料之一,特别是作为子午线轿车轮胎胎体骨架材料的聚酯帘线,现已大量地被应用。轮胎在长时间的行驶过程中会产生高温,使聚酯帘线分子产生降解,导致强度明显下降,因而影响了轮胎的使用寿命。有鉴于此,各国都竞相开展对聚酯帘线分子胺降解的试验研究,了解降解的原因,试图找到解决降解问题的最佳方法。

Buswell 等人^[1-3]研究了聚酯帘线在橡胶内部降解情况及促进剂对降解程度的影响。Iyengar^[4]研究了胶料中影响轮胎用聚酯帘线粘合的因素。V. K. Sampath Kumar^[5]研究了聚酯胺降解之外的聚酯降解类型。英国有用橡胶保护层来抑制聚酯降解的专利^[6]。文献 7,8 报道了聚酯的胺解机理及结晶区和无定形区的胺解差别。文献 9—11 介绍了聚酯纤维在非橡胶介质中的胺解行为及胺解特性的利用。

随着我国轮胎生产的不断发展,对新型骨架材料的要求日益强烈。为此,我院对聚酯帘线的基本性能和胺解进行了研究,本文重点是对聚酯帘线的胺解性能的研究。

1 实验部分

1.1 试验样品

聚酯帘线样品有白坯和浸胶两种,分别

由无锡方城化学纤维厂和荷兰 Akzo 公司及日本、美国有关公司提供。

1.2 试验方法

聚酯帘线的胺解试验采用如下 3 种方法:

(1)将帘线放入盛有氨溶液的试管中(如图 1 所示),进行试管热老化试验(老化条件:30℃×不同时间)。试验之后取出帘线,并在蒸馏水中经多次洗涤,使其 pH 值呈中性,再进行烘干除去水分。恒重后,测定帘线的强力保持率及其特性粘度保持率。使用的聚酯帘线为方城化学纤维厂样品。

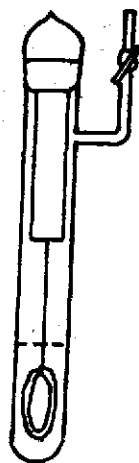


图 1 聚酯帘线密闭试管老化图

(2)使帘线处于无张力状态下,与含有不同品种配合剂的混炼胶同吊装于如图 1 所示的密闭试管内,经热老化后,取出试样放入干

燥器中存放 0.5h 之后,测定其强力保持率。

(3)将帘线在有张力的条件下,与含有不同配合剂的混炼胶一同用模具硫化成胶条(如图 2 所示),然后将此胶条放入图 1 所示的密闭试管中,在 150℃下经不同时间的热老化后取出胶条,待胶条完全冷却之后剥出胶条中的帘线,放在干燥器中平衡 0.5h 后,再测定帘线的强度保持率。

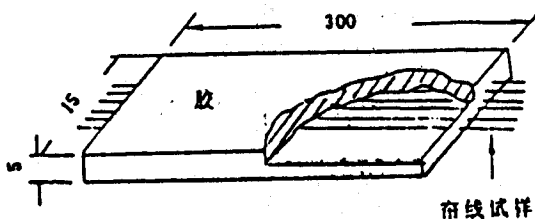


图 2 帘线硫化胶条试样图

2 结果与讨论

2.1 不同胺溶液对聚酯帘线的胺解作用

聚酯帘线在橡胶制品的加工过程中会受到各种胺类化合物的作用,诸如在对聚酯帘线进行涂层处理时,有时需用环氧树脂,其中要使用某些伯胺或仲胺、叔胺类化合物作固化剂(如乙二胺就是常用的固化剂之一);胶料中的促进剂在受热后也会分解出仲胺和叔胺;另外,在配制聚酯帘线浸渍液时会遇到氢氧化铵等。因此,我们试验就选用了乙胺、正丙胺、乙二胺、三乙胺和氢氧化铵溶液,它们在 30℃下分别对聚酯帘线进行处理。经处理后的帘线用蒸馏水多次冲洗,烘干后测定其强力保持率和特性粘度。

图 3 为聚酯白坯帘线经上述胺溶液处理后的特性粘度保持率;图 4、图 5 分别为聚酯白坯帘线和浸胶帘线经各种胺溶液处理后的强力保持率和处理时间的关系;图 6 为聚酯白坯帘线和浸胶帘线经处理后强力保持率对比数据。

从图 3—5 可看出,聚酯帘线特性粘度保持率和强力保持率在时间和胺溶液种类不同的情况下,它们的变化规律是一致的,其中氢氧化铵、三乙胺产生的胺解最轻;从 4h 开始

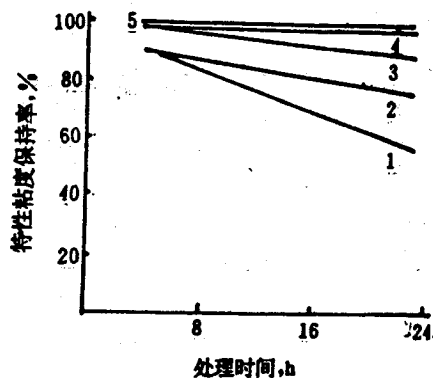


图 3 白坯聚酯帘线特性粘度保持率与胺溶液处理时间的关系

1—乙胺;2—正丙胺;3—乙二胺;
4—三乙胺;5—氢氧化铵

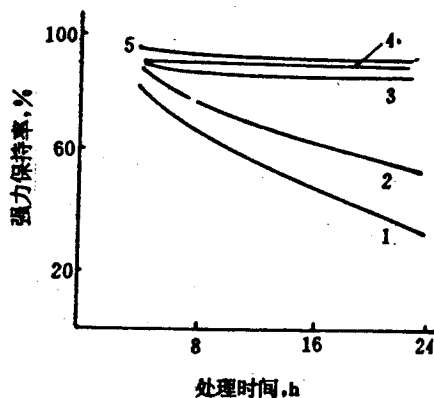


图 4 白坯聚酯帘线强力保持率与胺溶液处理时间的关系

图注同图 3

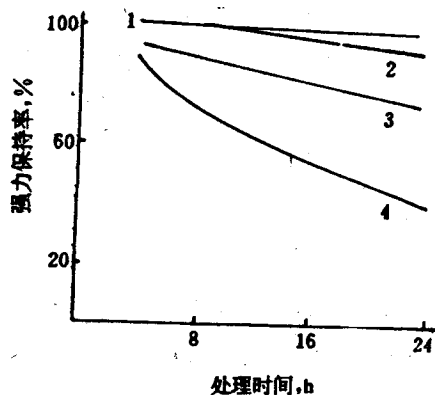


图 5 浸胶聚酯帘线强力保持率与胺溶液处理时间的关系

1—乙胺;2—正丙胺;3—乙二胺;4—三乙胺

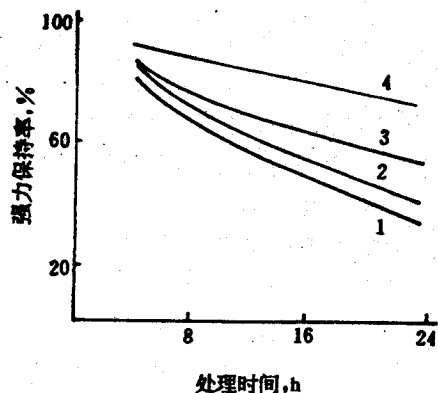


图6 聚酯白坯、浸胶帘线用胶溶液

处理后强力保持率的差别

1,3—白坯线;2,4—浸胶线;1,2—经

乙胺处理;3,4—经正丙胺处理

的特性粘度和断裂强力就不随处理时间而变化,另外3种胺产生胺解的顺序为:乙胺>正丙胺>乙二胺。从图3还可看出,聚酯帘线特性粘度保持率与胺处理时间之间呈线性关系,即处理时间越长,特性粘度越低。图4和5还表明,在用胺处理初期(8h之前),聚酯帘线强力损失稍快,在此之后,随着处理时间的延长,其强力保持率呈线性下降的趋势,这是因为胺溶液已渗透到聚酯纤维内部而发生渗透降解,引起聚酯分子链断裂。即首先是分子排列无序的无定形区产生快速降解,随后是无定形区部分或全部被破坏,最后是分子排列规整的结晶区发生慢速降解。这说明聚酯的胺解具有高度的选择性。图6说明在相同条件下,白坯聚酯帘线比浸胶聚酯帘线的胺解程度高,因而强力损失大,这表明帘线的浸胶层不仅能增进帘线与橡胶的粘合,而且可对聚酯帘线的胺解有一定的保护作用。

从图3—6说明,聚酯帘线的胺解程度不仅决定于胺类化合物的极性大小,而且更主要决定于胺类化合物分子的大小(其空间结构越小就越容易与聚酯分子发生反应而产生胺解作用)。

2.2 聚酯帘线在胶料中产生的降解

2.2.1 胶种的影响

天然橡胶与合成橡胶相比,天然橡胶中含有约6%的非橡胶组分,其中包括有脂肪

酸、酯类、胺类和蛋白质等,这些物质易引起聚酯帘线的降解。图7为天然橡胶与丁苯橡胶在不同并用比例下对聚酯帘线降解的影响。从图中可看出,聚酯帘线的强力随天然橡胶用量的增加而降低。图8为天然橡胶分别与异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶并用对聚酯帘线降解的影响。试验是在如图1所示的密闭试管中进行,热老化试验条件为 $170^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$ 。由试验得知,以用异戊橡胶和顺丁橡胶的并用胶对聚酯抗降解性能较好。

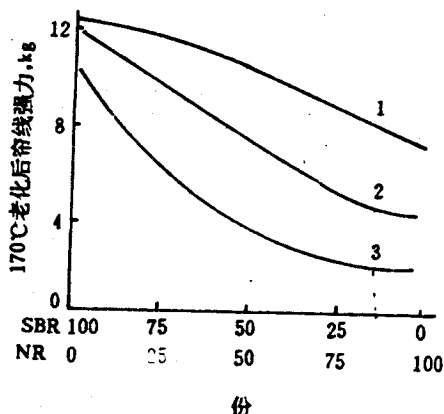


图7 天然橡胶/丁苯橡胶(NR/SBR)

不同并用比对聚酯帘线降解的影响

1—2h;2—3h;3—4h

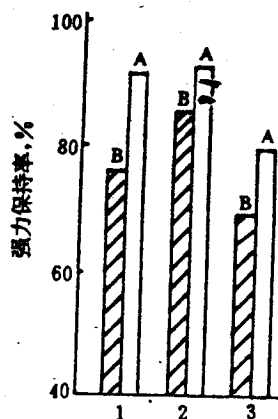


图8 不同胶种并用(70/30)的胶料对聚酯帘线降解的影响

1—NR/BR;2—NR/IR;3—NR/SBR;

A—美国聚酯帘线;B—日本

聚酯帘线

2.2.2 促进剂的影响

轮胎工业常用的有些促进剂都能在一定

的条件下分解而产生胺化合物,例如次磺酰胺类促进剂在受热的条件下就很不稳定而产生脂肪胺游离基;秋兰姆类和二硫代氨基甲酸盐类促进剂也有同样的现象;噻唑类促进剂分解后,则不产生胺类物质。图 9^[12]为秋兰姆类促进剂 TT、噻唑类促进剂 DM 和次磺酰胺类促进剂 CZ 分别加于 NR/SBR 并用胶料中对聚酯帘线降解的影响,影响大小顺序为: $TT > CZ > DM$ (试验温度为 160°C)。

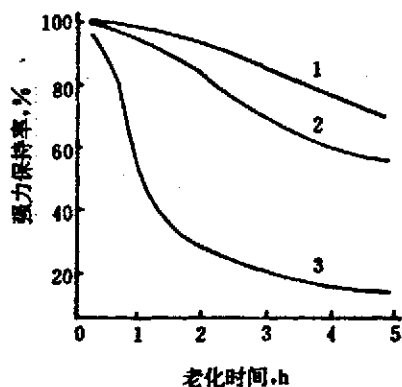


图 9 不同促进剂对聚酯降解的作用

1—DM; 2—CZ; 3—TT

为了进一步探索促进剂 TT 对聚酯降解的影响,故对促进剂 TT 作变量试验,结果如图 10 所示。从图中可看出,随着促进剂 TT 用量的减少,聚酯帘线的强力保持率提高。

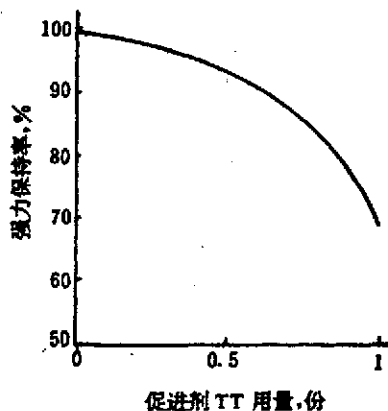


图 10 促进剂 TT 的用量对聚酯帘线降解的影响

试验条件为 $150^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$

轮胎在行驶过程中内部的温度较高,特

别是在高速、高载时,较高温度会使轮胎内部的聚酯帘线的化学降解加剧,胶料中的促进剂热稳定性和分解所产生的胺基化合物的活性不同,聚酯的降解程度不同。为了降低聚酯的化学降解,胶料配方中必须使用对聚酯无降解作用的促进剂。

图 11 和 12 比较了使用不同促进剂并用及变量对聚酯帘线强力保持率的影响。从图 11 中可看到促进剂 TT 对聚酯的降解作用比

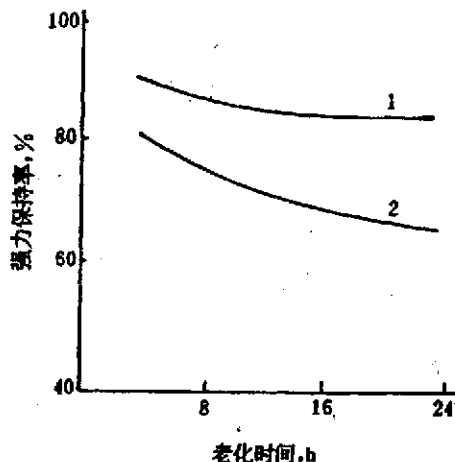


图 11 不同促进剂并用对聚酯帘线强力保持率的影响

1—DM 0.6, DZ 0.5; 2—DM 0.6, TT 0.5

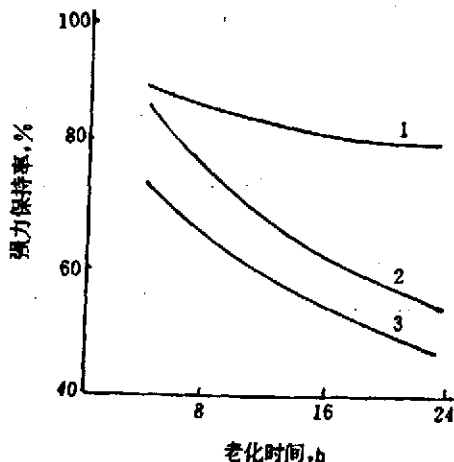


图 12 促进剂 TT 的用量对聚酯帘线强力保持率的影响

1—DM 1.2, TT 0.03; 2—DM 1.2, TT 1.0; 3—DM 1.2, TT 2.0

促进剂 DZ 要大得多。而促进剂 TT 的用量对聚酯降解程度的影响很大(如图 12 所示),但可从图中曲线的变化来选择一个较为适宜的促进剂并用量,使之对聚酯强力的损失减至最小,而又可使胶料获得良好的硫化效应。另外,还进行了固定少量促进剂 TT(0.03 份)与促进剂 DM 变量的试验(结果如图 13 所示),可以看出促进剂 DM 变量对聚酯帘线强力损失的影响不大。

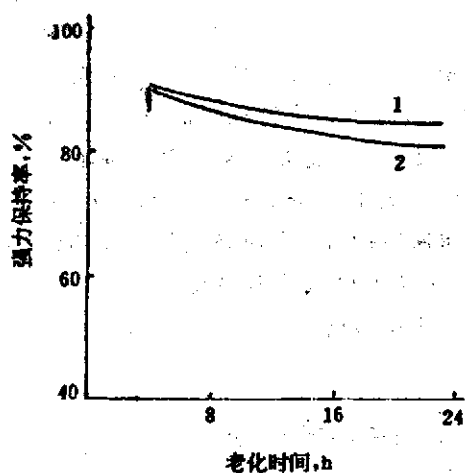


图 13 促进剂 DM 用量对聚酯帘线强力保持率的影响

1—DM 0.6, TT 0.03; 2—DM 1.2, TT 0.03

通常认为轮胎中的聚酯帘线强力损失是由于聚酯帘线本身的热降解或胶料在硫化过程中促进剂释放出的胺类化合物的影响。各种促进剂对聚酯降解影响的差异,可能是其释放出的胺基的反应活性,或是促进剂的热稳定性的差异。有些研究者对此进行了更深层次的研究,发现促进剂对轮胎聚酯帘线强力的影响并不与促进剂的热稳定性顺序完全一致,这可能是因为氧化锌和硬脂酸等物质的存在,促进剂与它们形成了络合物,而络合物比促进剂本身的热稳定性差,并在较低的温度下释放出胺,故对聚酯的胺解产生更为严重的影响。所以,聚酯帘线强力损失大小,不仅决定于促进剂的热稳定性、释放出的胺基的活性和轮胎实际使用条件等,而且还依赖于所形成的络合物的热稳定性。

2.2.3 抗胺解剂的作用

为了克服聚酯纤维在橡胶中的降解作用,在胶料中加入可与胶料中组分分解出的胺类起反应的抗胺解剂。表 1 列出了加入抗胺解剂 TMR 和抗胺解剂 TAN 加促进剂 H 与未加抗胺解剂的胶料中聚酯帘线强力保持率的数据。从表中数据可见,加入抗胺解剂 TMR 的胶料,使聚酯帘线强力保持率提高了,这表明抗胺解剂 TMR 是具有防止聚酯胺解的作用;而加入抗胺解剂 TAN 和促进剂 H 者,聚酯帘线强力保持率反而下降,不但起不到防降解作用,反而加速了降解,这表明它不适用。

表 1 抗胺解剂对聚酯帘线强力保持率的影响

老化时间, h	无抗胺解剂	TMR 5 份	TAN+H 5 份	%
4	89.77	85.26	79.87	
8	84.30	90.14	78.42	
12	84.42	90.35	79.66	
24	79.87	85.13	72.06	

注:胶料中用的促进剂为 DM 1.2, TT 0.03。

还选用了抗胺解剂 SW, 以不同用量加入胶料中, 与促进剂 TT 不同用量相配合, 胶料老化后的聚酯帘线强力保持率分别示于图 14 和表 2 中。从图 14 中可看到加入抗胺解剂 SW 后, 聚酯帘线强力保持率明显提高, 说明它已具有了明显的抗胺解能力。表 2 中数据也说明了这一点。虽然促进剂 TT 用量仅为 0.03 份, 聚酯也产生降解, 抗胺解剂 SW 的加入使聚酯帘线强力保持率提高, 老化时间为 24h 时, 抗胺解剂 SW 用量越多, 聚酯帘线强力保持率越高; 老化时间为 48h 时, 聚酯帘线强力保持率基本上不随抗胺解剂 SW 用量的多少而改变。

表 2 聚酯帘线强力保持率与老化时间及抗胺解剂 SW 用量的关系

老化时间, h	抗胺解剂 SW 用量, 份				%
	0	1	4	8	
24	79.87	80.86	81.23	84.47	
48	72.87	78.96	79.99	78.33	

注:促进剂为 DM 1.2, TT 0.03。

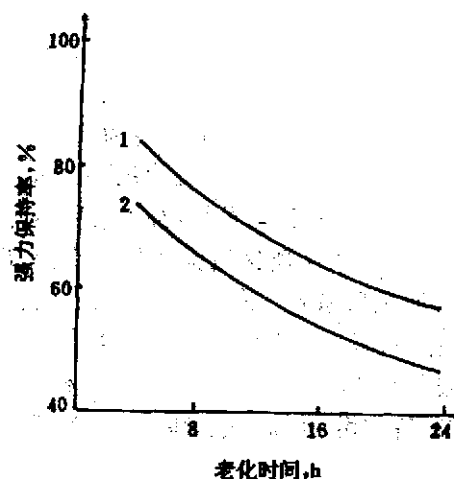


图 14 抗胺解剂 SW 对聚酯帘线
强力保持率的影响

1—DM 1.2, TT 2 2, SW 8; 2—DM 1.2, TT 2, SW 0

为了降低聚酯帘线在胶料中的降解,国际上大纤维公司竞相开发新一代聚酯纤维,主要研究对聚酯纤维进行改性或降低其端羧

基含量,以提高抗降解能力。表 3, 4 为不同端羧基含量的聚酯帘线(分白坯和浸胶两种)和加抗胺解剂 SW 与否两个方案的试验结果。从两个表中可看到,聚酯纤维端羧基含量越大,其稳定性越差,越易产生化学降解,强力保持率越低,而且都随老化时间的延长而加剧;抗胺解剂 SW 的加入,无论聚酯纤维端羧基含量多少,都可使聚酯帘线强力保持率得到提高,亦即它能抑制聚酯的胺解,而且对白坯或浸胶聚酯帘线的胺解抑制作用都是同样的;另外还发现,当聚酯纤维端羧基含量为 $41.98\text{mg} \cdot 10^{-6}\text{g}^{-1}$,且胶料中未加抗胺解剂 SW 时,其强力损失特别严重;当加入 4 份抗胺解剂 SW 后,其强力保持率则基本上与端羧基含量为 $11.93\text{mg} \cdot 10^{-6}\text{g}^{-1}$ 者相近,说明 4 份的抗胺解剂 SW 可有效地防止聚酯帘线的胺解,基本上可抵消因端羧基含量的增加所造成的不良影响。

表 3 不同端羧基含量的白坯和浸胶聚酯帘线强力保持率与老化时间的关系

老化时间, h	强力保持率, %							
	方城化纤厂		无锡合纤厂		荷兰 Akzo 公司		日本帝人公司	
	聚酯纤维端羧基含量, $\text{mg} \cdot 10^{-6}\text{g}^{-1}$							
	41.98		11.93		19.93		—	
	白坯	浸胶	白坯	浸胶	白坯	浸胶	白坯	浸胶
4	86.0	89.8	97.5	99.7	90.3	105.7	97.7	96.14
8	76.3	77.1	94.2	96.0	87.4	100.8	96.4	92.0
16	67.0	69.0	90.8	92.0	80.7	81.0	84.3	81.7
24	52.9	53.7	81.2	83.8	69.7	84.7	74.9	65.2

注:促进剂用量为 DM 1.2, TT 1.0。

表 4 加入抗胺解剂后不同端羧基含量白坯和浸胶聚酯
帘线强力保持率与老化时间的关系

老化时间, h	强力保持率, %							
	方城化纤厂		无锡合纤厂		荷兰 Akzo 公司		日本帝人公司	
	聚酯纤维端羧基含量, $\text{mg} \cdot 10^{-6}\text{g}^{-1}$							
	41.98		11.93		19.93		—	
	白坯	浸胶	白坯	浸胶	白坯	浸胶	白坯	浸胶
4	90.7	94.1	96.1	102.0	92.9	101.0	97.7	101.2
8	88.0	92.0	93.5	100.5	90.8	100.0	97.5	93.3
16	82.5	86.0	88.4	95.7	81.4	94.8	91.7	92.5
24	81.0	81.5	84.5	94.0	77.7	94.1	84.9	93.0

注:促进剂用量为 DM 1.2, TT 1.0; 抗胺解剂 SW 4。

3 结论

(1) 聚酯帘线受胺类化合物溶液或橡胶促进剂分解产生的胺化合物的作用而导致化学降解。随着老化时间延长,它的前期降解速度较快,这主要是降解首先发生在聚酯纤维内部的无定形区;而规整性较高的结晶区的降解速度较慢,聚酯帘线强力损失变小。

(2) 白坯和浸胶聚酯帘线老化后的性能,无论是在胺化合物溶液中、还是在硫化胶中,浸胶的老化后强力保持率都高于白坯的,这说明对聚酯帘线进行浸渍热处理,不仅可增强其与橡胶的粘合,还可增强其抗降解能力。

(3) 橡胶促进剂对聚酯帘线的降解作用的影响有所不同,这取决于促进剂的热稳定性、分解生成的胺基的活性及其与胶料中其它助剂反应形成络合物的热稳定性等因素。试验结果表明,促进剂 TT 对聚酯帘线的降解作用最大,相比之下,促进剂 DM、DZ 的降解作用要小得多。

(3) 聚酯纤维端羧基含量越大,就越容易产生化学降解,其强力损失就越大。

(4) 抗胺解剂的加入,确实能抑制促进剂分解产生的胺基对聚酯帘线的胺解作用,帘线强力保持率明显提高,这说明抗胺解剂 SW 和 TMR 对聚酯抗胺解是一种有效的助剂,能有效地提高聚酯帘线在受热状态下的抗胺解能力。

参考文献

- 1 H. D. Weigmann, G. E. R. Lamb. Effects of Rubber-Curing Chemicals on Tensile Strength of Polyester Yarns. Rubber Chemistry and Technology, 1976; 49(4); 1040—

1059

- 2 Richard A. Bukowski. Rubber Compound Modifications to Minimize the In-Rubber Chemical Degradation of Polyester Cord in Truck Tires. Rubber Chemistry and Technology, 1974; 47(2); 478—479
- 3 I. Pokluda, M. Klaskova, Gottwoldov. Degradation of Polyester Fibers in Vulcanized Rubber and Loss of Their Strength During Vulcanisation. Kautschuk Gumi Kanststoffe, 1989; 42(6); 502—505
- 4 Y. Iyengar, Factors in Rubber Compound Affecting the Adhesion of Polyester Tire Cord. Journal of Applications Polymer Science, 1971; 15(2); 267—276
- 5 V. K. Sampath, Kumar, G. C. Das, D. Gangopadhyay. Degradation of Polyethylene Terephthalate. Man-Made Textile in India, 1982; 483—491
- 6 George Mitchell Doyle. Rubber Articles. UK, 1 322 737, 1973
- 7 Kap Jin Kim. Degradation Mechanism and Morphological Change of PET by PEG-Diamine. Journal Application Polymer Science, 1989; 37(9/10); 2855—2871
- 8 Y. W. Awodi, A. Johnson. The Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate). Journal Application Polymer Science, 1987; 33(7); 2503—2512
- 9 S. G. Naik, N. V. Bhat. Structural and Morphological Studies of Aminolysed Poly(ethylene terphthalate) Fiber. Polymer, 1986; 27(2); 233—239
- 10 Y. W. Awodi, A. V. Popoola. Characterization of the Amnolytic Product of Poly(ethylene terephthalate). Polymer, 1987; 28(2); 320—324
- 11 M. S. Ellision, L. D. Fisher. Physical Properties of Polyester Fibers Degraded by Aminolysis and by Alkaline Hydrolysis. Journal Application Polymer Science, 1982; 27(1); 247—257
- 12 同時, ゴム工業用繊維の動向, 日本ゴム協会誌, 1979; 52(8); 502—510

1994 年全国轮胎技术研讨会论文

更正

因本刊编辑人员工作不细,在第8期中误将“影响半钢子午线轮胎动平衡差度的主要因素”一文作者“于洪杰、孔令夫”写为“丁洪杰、孔全夫”,特此更正并向两位作者致以歉意。