

# 新型轮胎增强材料 PEN

Peter B. Rim 著 刘 悦编译 涂学忠校

对纤维增强材料的广泛应用,为改进现代汽车轮胎设计和性能做出了重要贡献。轮胎各部件中的纤维增强材料对轮胎特定性能有很大影响(见表 1)。DSP 聚酯纤维(聚对苯二甲酸乙二醇酯,即 PET)以其高尺寸稳定性而成为当今最先进的轮胎增强材料之一。PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)纤维的尺寸稳定性 2 倍于最先进的 DSP 纤维,目前正对其用作轮胎增强材料进行评估。对 PEN 用作轮胎增强材料发生兴趣是由于近年来其在许多需求领域中的应用。特别是高性能 PEN 薄膜在录音磁带、软印刷电路板和电机绝缘等电子领域,以及用作袖珍摄像机专用胶片等用途中有的已实现商品化,有的正在研究中。PEN 也有可能用于充热瓶等包装领域。促使 PEN 得到广泛应用的原因是与目前使用的 PET 等聚酯类材料相比,其尺寸稳定性和模量高,化学稳定性、紫外线稳定性和抗渗性能均有所提高。

表 1 纤维性能与轮胎需求性能的关系

轮胎需求性能	强度	韧性	尺寸稳定性	耐疲劳性	生热
抗机械损伤性					
耐久性					
转向/操纵性能					
滚动阻力					
外观					
均匀性					
成本					

Allied-Signal 实验室已为评估 PEN 在许多工业领域,尤其是作为轮胎增强材料的应用进行了专门研究。另外,如在 V 带和胶管等汽车橡胶制品中的应用也在评估之中。其它生产商正对 PEN 的一些专业用途,如用作

过滤装置及造纸厂毛毡织物进行研究。

PEN 的优异特性源于其分子主链中兼有刚性和柔性组分(见图 1)。与芳纶是高性能尼龙一样,PEN 被普遍认为是聚酯家族中的高性能产品。PEN 的萘环提供了较高的刚性,因此其玻璃化温度( $T_g$ )和模量均比 PET 类聚酯材料高。但它与全芳族聚酯或芳纶不同,其结构中的乙烯基团保证了高分子量聚合物可熔融加工。熔融纺丝纤维的加工成本低于凝胶纺丝、溶液纺丝和纺丝后需热拉伸处理的纤维。

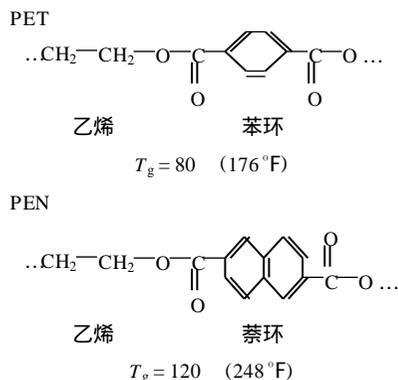


图 1 PET 和高性能聚酯 PEN 的结构

由于 PEN 原材料成本很高,以前未实现商品化,因此其成本/性能比比不上现有的增强材料。另外,由于以前对增强材料的要求与今天不同,故 PEN 具有的特性并未提到如此高度加以考虑。但是,环境、性能、生产及原材料等多方面情况都在不断演变,这就使 PEN 有可能成为轮胎增强用商品化纤维。

## 1 发展趋势

### 1.1 环境方面

轮胎工业涉及的环境问题主要是汽车的燃油效率、轮胎的回收利用和轮胎生产过程

对环境的影响。PEN 是一种性能改进而重量较轻的增强材料,因而可减轻轮胎重量,降低轮胎滚动阻力,以提高燃油效率。如果能够在带束层和载重轮胎胎体中以 PEN 替代钢丝,上述优点会更突出。

将来,特别是如果采用了复合胎圈,钢丝被替代后会使轮胎粉碎及焚烧变得容易,从而改善轮胎的可回收性。北美轮胎厂目前每天可生产轮胎 100 多万条,若 PEN 能广泛替代钢丝,则将对环境产生巨大影响。

与密切相关的 PET 一样,PEN 纤维也可减少人造丝生产引起的环境污染问题。PEN 适合取代人造丝,并且它是一种在生产中有较少环境问题的材料,特别是在欧洲它的需求量很大。据估计,每生产 1kg 人造丝,生产工序用水 757L,后处理工序用水量则是生产工序的 10 倍。轮胎用人造丝的生产方法与普通人造丝的生产方法相同,即粘胶法,其中要使用氢氧化钠、二硫化碳、硫化氢、硫酸和锌。该生产过程中释放硫化氢气体和二硫化碳蒸汽等废物,其处理费用极高。

人造丝生产所涉及的环境问题已经成为欧洲增加 PET 用量,特别是适合使用性能要求高的 DSP 纤维等尺寸稳定的材料用量的原因之一。作为 PET 的分支,PEN 同样有益于环境。实际上,PEN 采用的生产工艺与 PET 相同,只是一种主要配料有所不同。

### 1.2 高性能

为满足对高性能轮胎需求的增长,并为轮胎生产厂提供改进产品质量的手段,目前需要 PEN 等高模量和尺寸稳定的材料,其目的在于通过改进生产工艺而不是在工序结束时将次品与合格品分离来消除次品,最终减少了重复工作,例如减少了对回收物料的加工。采用改进了尺寸稳定性的 PET 使生产效率得到了提高,而尺寸稳定性更好的 PEN 将会进一步提高效率。

### 1.3 材料来源可靠性

PEN 最终能否商品化与其原材料来源

是否可靠有关。目前,PEN 是由乙二醇与萘二羧酸酯(NDC)单体合成制得的。Amoco 化学公司宣布在亚拉巴马州迪凯特建一新工厂,大批量生产 NDC 单体,这是目前 PEN 突然让人兴趣大增的主要原因之一。预计该工厂年生产能力为 2.7 万 t,可保证原材料的充足供应。Amoco 声称,该厂投产后(计划 1995 年完工),NDC 的售价为 3.31 美元·kg<sup>-1</sup>。三菱煤气化学公司也生产 NDC。

这些变化虽有利于 PEN 纤维的商品化,但市场已被 PET、人造丝、尼龙和芳纶占领,故 PEN 纤维与这些纤维相比,其性能将是决定其能否商品化最主要的因素。

## 2 测试

为比较纤维性能,对上述这些增强材料的强度、尺寸稳定性、屈挠疲劳、压缩模量及收缩力等进行了测试比较。

### 2.1 材料

研究用商品纤维为人造丝、尼龙 66、标准芳纶和 Allied Signal 公司产尺寸稳定型 PET,型号为 1 ×30DSP,以及也是由 Allied Signal 公司生产的开发中的 PEN。除非另作说明,上述纤维均按表 2 中所列要求加捻制成轮胎帘线。捻度系数(TM)也列于表 2 内,它表示螺旋角的相对量度。

表 2 轮胎帘线结构

纤维	结构	捻度,捻·m <sup>-1</sup>	TM
人造丝	1815dtex/2	472 ×472	689
尼龙	940dtex/2	472 ×472	492
芳纶	1100dtex/3	315 ×315	438
PET	1100dtex/3	315 ×315	438
PEN	1100dtex/3	315 ×315	438
钢丝	—	4 ×0.25mm	—

这些帘线均用标准 RFL(间-甲-胶乳)粘合剂浸渍。至于芳纶、PET 和 PEN 则在浸渍 RFL 之前进行工业上采用的典型预浸渍。

### 2.2 测试步骤

(1)帘线强度。用 Instron 测试仪进行拉

伸强度测试,拉伸速率为  $120\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)尺寸稳定性。在温度为  $177^\circ\text{C}$ 、负荷为  $0.04\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 的条件下测定收缩率。

(3)高温性能。在 RSAII 流变仪上测定动态模量。

(4)疲劳性能。用 Scott 屈挠疲劳试验机,在  $250\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下测试 2.5h,高捻度样品用 1.27cm 锭子制得,低捻度样品用 2.54cm 锭子制得。

(5)帘线压缩模量。用规格为  $3.175\text{cm} \times 1.27\text{cm} \times 1.27\text{cm}$  的帘线增强橡胶试样进行测试。

(6)收缩力。 $177^\circ\text{C}$ 下收缩力对时间曲线上的最大值。

### 3 测试结果

#### 3.1 帘线强度

在帘线处理过程中,将其拉伸至不同长度,并绘出伸长值与帘线强度的关系曲线,以此来比较浸渍帘线的强度,见图 2。对用该方法得到的数据作图可以保证材料在相同重量和收缩率的基础上进行比较。PEN 的强度比人造丝和 PET 等典型的轮胎胎体增强材料高,芳纶浸渍帘线的强度高达  $14\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ,但在图 2 中未标绘出。

#### 3.2 尺寸稳定性

轮胎帘线的尺寸稳定性即材料在高温下的抗变形性能可通过测定给定收缩率下的模量进行定量评定。将 3% 伸长率的正割模量或 LASE-3 (3% 定伸下的负荷)对收缩率作图,见图 3。虽然 PEN 的刚性主链结构使其尺寸稳定性比其它商品纤维高,但却不如芳纶高,芳纶为  $8\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 。由于尺寸稳定型 PET 增强材料可大大减轻胎侧下凹,因此采用 PEN 将根除胎侧下凹。此外, PEN 还将最大限度地减少由不均匀性导致的次品,甚至在无硫化后充气的情况下亦如此。

#### 3.3 高温性能

PEN, PET 和人造丝浸渍帘线的动态模

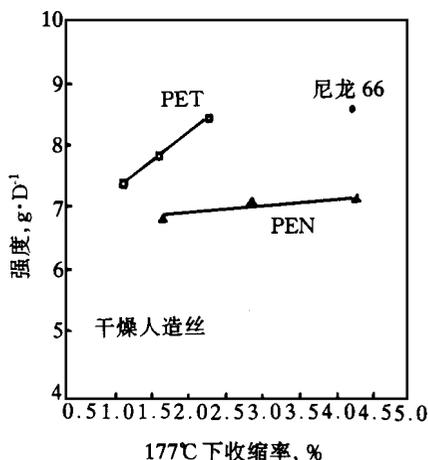


图 2 浸渍帘线强度

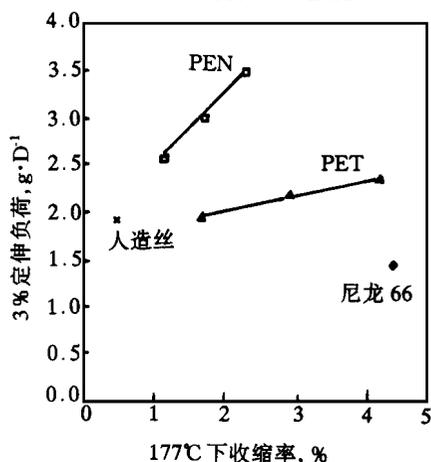


图 3 浸渍帘线的尺寸稳定性

量与温度的关系见图 4。

人造丝帘线的试验结果非常好,因此欧洲在高性能产品中大量使用人造丝。PET 的性能使其适用于大多数高性能轮胎,甚至可以用于 Z 速度级轮胎,但其在  $100^\circ\text{C}$  左右时模量下降,有时则被认为通常采用的人造丝不适用于超高性能轮胎。PEN 的玻璃化温度比 PET 高  $72^\circ\text{C}$ ,在高达  $150^\circ\text{C}$  时表现出优良的性能。由于这一温度超过了轮胎实际使用中的温度,因此, PEN 不仅是人造丝最佳的替代品,而且也为人造丝无法实现的轮胎设计提供了机会。

#### 3.4 疲劳性能

PEN 与芳纶的屈挠疲劳性能比较见图

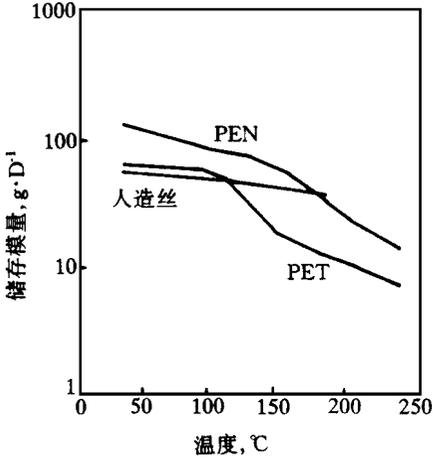


图4 浸渍帘线的动态性能

5,与人造丝和PET的比较见图6。图6中帘线仿照实际轮胎胎体帘线结构。捻度系数也包括在图内,从而提供了螺旋角度及固有耐疲劳性的量度。例如,人造丝由于固有屈挠疲劳性能较差,因此需要高捻度系数。高模量纤维在压缩时微纤化,疲劳性能一般较差,故PEN具有较高的强度保持率是比较独特的。对PEN而言,其结构中含有柔顺的亚甲基主链单元,致使PEN可以熔融加工,产生较传统的结晶和无定形微观结构,因此假设上述情形不会发生。结果PEN在低捻度和疲劳敏感条件下,其强度保持率比芳纶高。

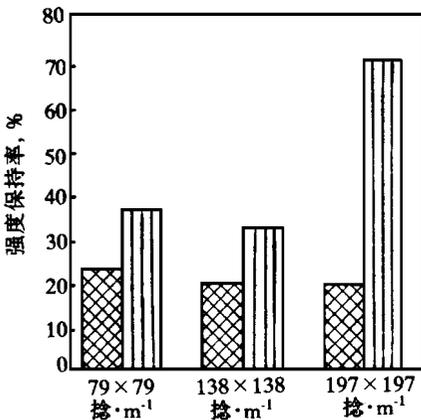


图5 低捻帘线的屈挠疲劳性能  
 结构:2200dtex/3  
 圈—芳纶;圆—PEN

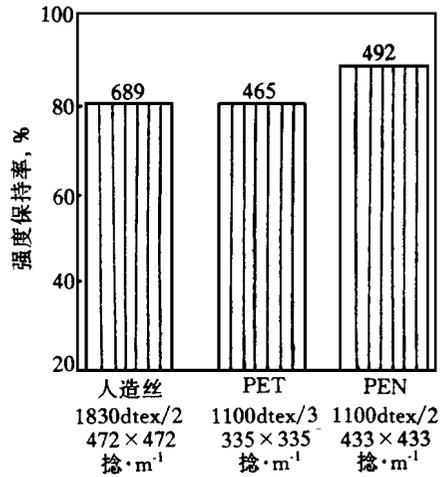


图6 人造丝、PET和PEN的屈挠疲劳性比较

### 3.5 压缩模量

对于主要使用钢丝的带束层总成而言,压缩模量是非常重要的参数。如所预料的那样,所有合成纤维的压缩模量均低于钢丝,而PEN的压缩模量却比其它合成纤维高很多,见图7。这一性能是PEN的化学结构、微观结构和宏观结构作用的结果。

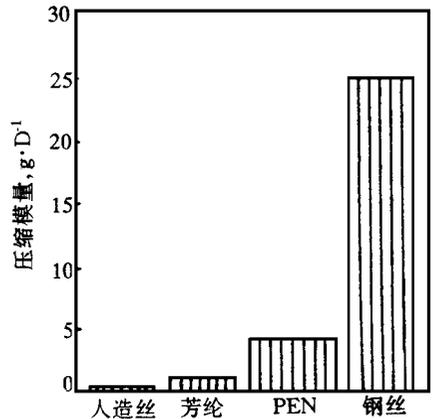


图7 浸渍帘线的压缩模量

### 3.6 收缩力

帘线收缩力比较表明:尼龙66 > PEN > PET,见图8。试验采用的PEN和PET帘线结构为1100dtex/2,433x433捻·m<sup>-1</sup>,与尼龙帘线极相近。上述结果在一定程度上取决

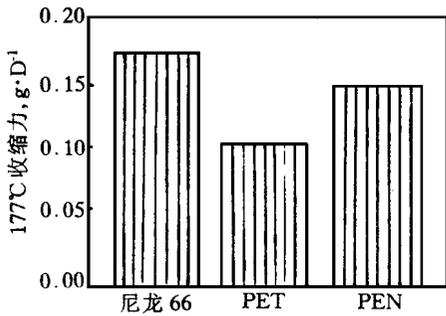


图 8 浸渍帘线的收缩力

于这些材料在高温时的固有弹性,但由于无定形区的取向等因素也起一定作用,因此改

进加工工艺可以改善这一性能。例如,在帘线处理时,提高净拉伸量可以增大收缩力。当然,实际轮胎中帘线由于在加工过程中会收缩,因此其收缩力可能与上述结果不同。

#### 4 PEN 轮胎增强材料的应用

PEN 纤维及浸渍帘线与其它轮胎增强材料的性能比较列于表 3。试验结果表明, PEN 的性能和成本均介于 PET 和芳纶之间,大规模生产时 PEN 纤维的成本预计为 8.82 美元·kg<sup>-1</sup>。值得注意的是,由于过去产量相当大的尼龙和人造丝的模量及强度分别较差,因此,其成本/性能比相对欠佳。

表 3 PEN 及其它增强材料性能比较

性 能	尼龙	人造丝	PET	PEN	芳纶
强度, cN·dtex <sup>-1</sup>	8	5	7.5	9	20
模量, cN·dtex <sup>-1</sup>	35	90	100	230	485
成本(大概值), 美元·kg <sup>-1</sup>	3.75	4.40	3.30	8.80	13~24
浸胶帘线					
强度, cN·dtex <sup>-1</sup>	7	4.5	6.2	7	14
模量, cN·dtex <sup>-1</sup>	25	50	60	130	300
177 收缩率, %	7	低	2	2	低
特性	耐疲劳性和粘性优异 高温性能优异 尺寸稳定性好 所有性能较好 所有性能优异				

这些材料,乃至所有轮胎增强材料的成功应用都取决于材料在特定轮胎中应用时所具有的特性,例如,尼龙具有优良的耐疲劳性和粘性,人造丝高温下性能优异。PEN 的特性使其可以满足作为轮胎增强材料在高性能轿车轮胎胎体、载重轮胎胎体及轿车轮胎冠带层中应用的使用要求。

#### 4.1 高性能轿车子午线轮胎胎体

目前,用于高性能轿车子午线轮胎胎体的材料有两种,美国主要使用 PET,而欧洲使用人造丝和 PET。PEN 的模量和强度性能满足这一领域使用要求有两个原因: 超高性能子午线轮胎胎体材料通常要求有较高的高温模量,而 PEN 优异的模量性能是其得到应用的诱因; 多数高性能轮胎具有两层胎体,而 PEN 具有高强度和高模量可以减少一层胎体帘布及所用橡胶,因而可减轻

轮胎总重量并简化生产工艺。

对 PEN 增强轮胎的初步研究证实了一些预期的优点。对 PEN 和 PET 的相对模量、强度及其增强的高性能轮胎的胎侧下凹情况进行了比较,结果见表 4。其中模量和强度值是使用在低充气压力和高负荷条件下行驶至报废的轮胎中的帘线测量的。可以看出,轮胎报废是由于带束层脱层而不是胎体损坏。在轮胎的整个生产和测试过程中, PEN 保持了优异的模量和强度性能。另外,胎侧下凹减轻反映了 PEN 的高尺寸稳定性。

表 4 PEN 与 PET 帘线相对性能比较

性 能	PET	PEN
强度	100	108
3%定伸负荷	100	214
胎侧下凹	100	52

## 4.2 载重轮胎胎体

目前,轻型载重轮胎胎体所用增强材料与高性能轮胎相似,即人造丝和 PET。上述有关 PEN 的观测结果同样有效,特别是有可能将胎体帘布层数从两层减为一层。由于单层胎体轮胎,尤其是在低充气压力条件下使用时,其胎侧下凹较严重,因此 PEN 的尺寸稳定性就特别有价值。

对于中型载重轮胎,由于钢丝具有较高的密度,仅使用一层帘线即可获得高强度,因此钢丝是通常选用的胎体材料。但钢丝与合成纤维相比,其不利因素是它的重量特别高。例如,用 PEN 替代钢丝,由于 PEN 的强度是钢丝的 2 倍,因而有可能减轻重量 50%。由于目前中型载重轮胎常用于高速公路上拖挂车的拖车,因此这一点尤为重要。载重轮胎的尺寸越大,对强度的要求越高,以便满足单层胎体有足够高强度的要求。表 5 所列为轻型和中型载重轮胎所需胎体帘线强度,胎体采用两层帘线结构,并假设直帘线填充系数为 85%。PEN 的强度为  $7.3 \sim 7.4 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ , PEN 很适宜用于轻型和中型载重轮胎胎体。PEN 的尺寸稳定性及耐疲劳性优异,这会减轻胎体在使用中胀大和耐久性问题。中型载重轮胎在使用期间要进行多次翻新,常出现胎体胀大和耐久性问题。

表 5 中型和重型载重轮胎帘线强度

轮胎类型	胎体中帘线	所需强度, $\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$	
	强力, kg	1100dtex/3	2200dtex/3
轻型载重轮胎	816.5	7.4	—
中型载重轮胎	1134.0	10.2	7.3

## 4.3 冠带层和带束层总成

该应用领域可以分成两个部分。冠带层部分涉及包覆钢丝带束层以控制轮胎高速行驶时的带束层膨胀及固定带束层边部,该用途主要使用尼龙 66。另一部分涉及补充钢丝带束层的刚性,一般芳纶增强材料可以满足这一要求,它可以在钢丝带束层的上面或下面,组成带束层总成。尼龙 66 可用于冠带

层的特点之一是其在高温条件下收缩力较大。在轮胎生产过程中,尼龙的收缩力可保证将带束层包覆,从而最终将避免轮胎在高速行驶条件下带束层的胀大。对带束层总成增强材料最重要的性能要求是压缩模量,因为它影响橡胶/带束层复合件的刚度,从而最终影响轮胎的操纵性能及胎面耐磨性。

PEN 的收缩力和压缩模量较高将使其成为这些应用领域的最佳选择材料。另外,由于带束层对疲劳性能的要求不如胎体那么严格,因而有可能降低帘线捻度即可获得现有的模量和强度。这一性能对于带束层总成而言非常重要。在这一方面, PEN 的低捻度疲劳性较好将会使人们受益匪浅。

## 5 结语

上述技术论证为研究 PEN 在轮胎中的应用奠定了良好的基础。重要的问题仍然是 PEN 的性能特点及经济性是否能满足目前轮胎市场的需求,最终导致 PEN 可以商品化。例如,采用 PEN 可使轮胎重量比使用钢丝的降低很多,这有多大价值而且足以刺激所需轮胎设计的变化?

纤维及轮胎工业变化越来越大,产品改进的步伐加快。对 PEN 而言这是一个积极的外界条件。另一个好的迹象是轮胎工业正慢慢从普通商品向特殊商品工业转变,把价值重新定义为部件系统的性能而不是各个部件的性能/价格比,这一发展趋势对像 PEN 这种高性能价格比的材料有利。

PEN 是否可以生存最终取决于纤维生产商、轮胎设计者和轮胎生产商。纤维生产商必须学会尽快为性能可满足特殊应用的要求定制产品。轮胎生产商则必须学会如何使用 PEN 以提高生产效率。最后,轮胎设计者必须有效利用 PEN 的特殊性能。

## 参考文献(略)

译自美国“Rubber World”, 213[2],  
23~28(1995)