

轮胎增强材料的发展

日下部升著 李汉堂摘译 刘登祥校

轮胎是橡胶与帘线的复合制品。要求轮胎具有如下性能:

- (1) 支撑汽车质量(负载性能);
- (2) 向路面传递驱动力和制动力(牵引和制动性能);
- (3) 缓解来自路面的冲击(乘坐舒适性);
- (4) 改变或维持汽车的行驶方向(操纵性能和稳定性能)。

轮胎帘线与这些性能具有直接或间接的关系,其中轮胎帘线与轮胎的负载性能有直接关系,轮胎帘线要承受汽车的全部质量,并影响轮胎的耐久性能,故轮胎帘线亦被称为骨架材料。其它3种性能与轮胎的功能也有关,因此如何更好地使用轮胎帘线是轮胎设计者最关心的。

要求轮胎帘线应该具备的特性包括:高强度和高韧性;高弹性模量;耐热性好;与橡胶的粘性好;尺寸稳定。而且还要求轮胎帘线到轮胎结束使用寿命为止仍能保持这些特性,从这种意义上说,轮胎帘线的耐疲劳性能也是不可忽视的重要特性之一。

轮胎帘线可用于胎体帘布层、带束层(或缓冲层)和钢丝圈,有时还可用于根据轮胎的不同使用目的而采用的带束层保护层、胎体帘布层端部保护层或胎侧加强层。所用帘线品种因轮胎种类不同而异。

1 轮胎帘线的发展历史

轮胎帘线品种的发展变化依次为棉帘线、人造丝、尼龙和聚酯。从棉帘线向人造丝和尼龙的发展变化,目的是提高轮胎强度和耐久性;而从尼龙向聚酯的发展变化则是轿车子午线轮胎的出现和轮胎性能发展的要求。

尽管聚酯纤维的断裂强度比尼龙低20%~30%,但将其用作轿车子午线轮胎胎体帘布层材料有如下理由:

- (1) 由于聚酯帘线的弹性模量比尼龙帘线高30%~50%,因此可设计出使车辆操纵性更好的轮胎;
- (2) 由于聚酯的玻璃化温度高,因此其增强的轮胎很少出现平点和影响轮胎外观的胎侧凹陷;
- (3) 聚酯帘线单位强度的价格比尼龙帘线便宜。

需要指出的是,产生平点会使因高速行驶而发热的轮胎在停车冷却后,其圆度暂时受到破坏,再开始行驶后会感到有轻微的振动,这种现象在欧洲和美国市场已受到指责。

钢丝帘线也与子午线轮胎的出现及其发展有直接关系,它是以替代尼龙帘线的形式发展起来的。钢丝帘线可用于轿车子午线轮胎的带束层,也可用于载重汽车、公共汽车和工程机械子午线轮胎的胎体帘布层和带束

层。下面介绍各种纤维的开发和使用情况。

2 轮胎帘线的种类和特征

2.1 尼龙帘线

尼龙轮胎帘线分为尼龙 6 和尼龙 66,由于它们的强伸性能是等同的,因此从轮胎性能考虑,这两种帘线都可以用于斜交轮胎的胎体帘布层和缓冲层。但从轮胎生产效率来看,由于尼龙 66 的熔点比尼龙 6 高 40 ,可通过提高硫化温度来缩短硫化时间,因此它在这方面是很有吸引力的。

60 年代,尼龙 6 和尼龙 66 纤维的断裂强度为 0.79 N tex⁻¹,70 年代开发出断裂强度为 0.84 N tex⁻¹的普通丝,80 年代开发出断裂强度为 0.93 N tex⁻¹的高强力丝。目前主要采用普通丝和高强力丝制造轮胎帘线。也有专利介绍了断裂强度达到 1.15 N tex⁻¹的超高强力尼龙丝及其浸渍技术。

由于航空轮胎在滑行、高速起飞及着陆时的生热会使轮胎内部温度升高,因此采用熔点高的尼龙 66 帘线比较适宜。由于轿车

轮胎每转动一周,其带束层保护层会产生约 2 %的伸长率,进而导致帘线生热,因此同样是选用熔点高的尼龙 66 帘线较为理想。

2.2 聚对苯二甲酸乙二醇酯和人造丝

在轮胎帘线中,如果谈到聚酯纤维,则主要是指聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。回顾一下聚酯纤维的发展历史,可以说开发的目标主要有: 提高模量,降低热收缩率,使其性能接近人造丝; 提高强度。

胎体帘布层采用高模量低热收缩率的人造丝,则轮胎具有操纵稳定性好、均匀性好、胎侧凹陷少和外观好等特点。但人造丝价格较高且在生产中会排出废液,污染环境,因此,对替代材料进行了开发。首选材料是聚酯帘线,虽然聚酯帘线的综合性能比不上人造丝,但它具有比尼龙更高的模量和更小的热收缩率,其断裂强度比人造丝大,物理性能受水分的影响比人造丝小,而且容易保管。总之,聚酯纤维单位强度的价格远低于人造丝,这促进了其发展。表 1 列出了目前轮胎用增强纤维的物理性能。

表 1 轮胎用增强纤维的物理性能

性 能	尼龙 6	尼龙 66	普通聚酯	低热收缩聚酯	人造丝	芳纶
断裂强度/(N tex ⁻¹)	0.93	0.93	0.81	0.75	0.51	1.95
0.2 N tex ⁻¹ 定负荷伸长率/ %	12.0	12.0	9.0	5.5	2.2	1.0
断裂伸长率/ %	19.0	19.0	15.6	11.0	9.0	3.6
177 °下热收缩率/ %	7.5	5.5	6.5	6.5	≤0.5	≤0.5
相对密度	1.14	1.14	1.38	1.38	1.52	1.44
熔点/	223	265	260	260	260	500
					以上分解	以上分解

注:由于纤维物理性能因纤维的商品名不同而异,因此表中的数据只是其中一例,仅供参考。

由表 1 可以看出聚酯纤维与其它纤维的性能对比结果。

据报道,纤维的高次结构决定着普通丝和低热收缩丝的特性,其不同在于非晶部,由此可以推断这种非晶部是由聚合物链运动自由度高的非晶部和称为次结晶的取向度高的非晶部构成的。取向度高的非晶部对防止纤维的热收缩和提高模量效果显著,低热收缩率、高弹性模量纤维的次结晶比例很高。

低热收缩纤维与普通纤维纺丝拉伸加工的不同之处是纺丝张力大,获得高取向度非结晶的未拉伸丝(预取向丝)后,再将其进行拉伸,即可得到与普通丝不同的低热收缩丝。

最初采用这种方法制造轮胎帘线的是美国的塞拉尼斯公司,而目前日本纤维公司的生产技术已处于世界领先水平,它率先开发出了进一步提高强度的低热收缩率纤维并实现了商品化。

用聚酯纤维作轮胎帘线所存在的问题是其与橡胶的耐热粘合老化问题。一般认为,出现这种问题的原因是在轮胎行驶时,橡胶中的硫化促进剂等胺类化合物转移到纤维中,使酯键产生水解或胺解。解决这种问题的方法可从改进聚酯纤维、浸渍液和橡胶配方等方面着手。目前,通过从这3方面进行改进,聚酯纤维在使用上已不存在什么问题。

就改进聚酯纤维而言,可以把聚酯纤维中残存的起水解催化作用的羧基和二甘醇的质量分数减小到规定量以下。

可以断定,聚酯纤维与橡胶的耐热粘合性不可能达到尼龙的水平,将其用于负荷大、轮胎内部温度容易升高的大型斜交轮胎中是危险的。大型斜交轮胎帘布层数多,而聚酯纤维本身的生热量比尼龙大,这是聚酯纤维的不利因素。

在日本和美国,有90%以上的轿车子午线轮胎的胎体帘布层采用聚酯纤维,在欧洲和其它地区,聚酯纤维同样也占主导地位。目前,普通聚酯和低热收缩聚酯已能满足轿车子午线轮胎对胎体帘布层的性能要求。

就目前的聚酯增强轮胎而言,并不是各种性能都能满足用户的要求。用户还将继续寻求具有更高弹性模量、更低热收缩率的纤维。另外,改进耐热粘合性也是潜在的需要。

在欧洲,尽管正在从使用人造丝向聚酯纤维转变,但超高性能轮胎仍然采用人造丝,其原因是如果考虑轮胎连续高速行驶时的生热,则人造丝的耐热粘合性比聚酯纤维更好。

2.3 芳纶纤维

目前,作为轮胎帘线用的芳纶纤维是聚对苯二甲酰对苯二胺,商品名有杜邦公司的开夫拉和阿克苏公司的特瓦纶。

自1972年芳纶纤维面市以来,通过有效利用其高强度和高弹性模量的特性,使其在用作轿车子午线轮胎带束层和胎体帘布层材料、赛车轮胎带束层材料以及其它各种轮胎的抗切割保护层材料方面已做出了显著成

绩。

最近,在欧洲正在出售一些完全不采用钢丝(包括钢丝圈)的全芳纶轿车子午线轮胎。这种轮胎的质量可减小约30%。

根据纤维公司的报道,各国(地区)芳纶轮胎帘线的用量($t \cdot a^{-1}$)分别约为:日本 400;欧洲 900;北美 500。这与10年前相比几乎没有什么增长,其主要的原因在于芳纶的价格。据推测,如果芳纶的单位强度价格与钢丝接近,则可望扩大其用量。

2.4 钢丝帘线

70年代后期,日本进入钢丝子午线轮胎的时代。钢丝帘线的优点是:

(1)由于刚性高而提高了车辆的操纵稳定性;

(2)由于轮胎在行驶中变形小而提高了耐磨性,并减小了滚动阻力(节约了燃料费);

(3)提高了轮胎的耐刺穿性能(因钉子等造成的刺伤);

(4)由于钢丝帘线强度高而提高了大型轮胎的耐久性;

(5)钢丝帘线的单位强度价格并不比尼龙和聚酯帘线高。

然而,钢丝帘线的缺点是相对密度(7.85)较大,约为化学纤维的6倍,且金属容易腐蚀。通过从70年代开始的技术开发,这些缺点在很大程度上已得到了克服。

现在,钢丝帘线在使用上是没有问题的,也就是说,为了适应高速公路和车辆大众化的发展形势,满足轮胎提高安全性(操纵稳定性等)及经济性(通过提高耐磨性,延长轮胎使用寿命来实现)等的需求,轮胎钢丝化获得了迅速的发展。另外,从70年代开始钢丝帘线的质量得到了不断的提高,价格也在不断地降低。

目前,日本国内有4家钢丝帘线公司,这些公司生产的钢丝帘线在质量方面处于世界领先水平,在价格方面也具有国际竞争力。日本的钢丝质量之所以好,是因为钢铁厂制

造钢材(钢丝帘线的原料)的技术力量强和钢丝帘线厂努力提高捻线技术及生产效率的缘故。而且由于日本载重轮胎的使用条件是非常苛刻的,因此就必须加快开发提高钢丝帘线耐久性的技术。

日本钢丝帘线的年产量约为 25 万 t,约占世界产量的 22%。但由于受日本国内轮胎工业发展缓慢和日元升值的影响,近年来钢丝帘线生产厂不断向海外发展,使日本的钢丝帘线正在向全球化发展。与此相反,美国仅有 2 家本国钢丝帘线厂,其它 7 家为外国厂家,其中 4 家是日本的钢丝帘线厂。

钢丝帘线的制造过程是,先从钢铁厂买进钢丝线材(直径为 5.5 mm),然后进入拉丝、电镀和捻线工序,最后制成钢丝。

由于电镀工序对橡胶与钢丝的粘合性能有影响,因而是很重要的。虽然通过积累各公司的技术确立了现有的技术,但在 70 年代初期,还是遇到了很多粘合上的困难。目前,通常是用热扩散法进行镀铜,一般镀层中铜的质量分数为 0.60~0.65。

各公司根据钢丝帘线的使用目的不同,捻线工序分别选用聚束式和管式捻线机。捻线结构大致可分为单捻、层捻和复捻。通常,轿车轮胎钢丝帘线采用单捻方法,载重汽车、公共汽车轮胎钢丝帘线采用层捻方法,工程机械轮胎钢丝帘线采用复捻多股捻合方法,见图 1(略)。此外,为了提高捻线效率,最近还采用了密集加捻(1 次加捻)等方法。

设计何种钢丝帘线结构取决于轮胎厂家对产品质量、成本和生产效率等的要求,因而用何种方法由各公司自行决定。

3 发展动向

3.1 轮胎市场动向

今后影响增强材料进展的轮胎市场变化大体上主要是满足对轮胎多样化和严苛化的要求以及注重环保问题。

对载重汽车、公共汽车轮胎的性能要求

包括:

(1) 提高侧重于安全性的轮胎行驶性能(提高抗湿滑性能、雪地抗滑性能和抗偏驶性能);

(2) 提高轮胎的可翻修性能(提高抗偏磨性);

(3) 通过提高轮胎的使用寿命来提高经济性(提高耐磨性);

(4) 通过降低车身底部高度来提高经济性(减小轮胎直径,加大轮胎宽度)。

对轿车轮胎的性能要求包括:

(1) 提高侧重于安全性、乘坐舒适性的轮胎行驶性能(提高抗湿滑性能、雪地抗滑性能和抗偏驶性能、操纵稳定性和振动乘坐舒适性);

(2) 提高轮胎的可翻修性能(提高抗偏磨性);

(3) 通过提高轮胎的使用寿命来提高经济性(提高耐磨性)等。

至于环境问题,首先从保护环境观点出发,为了防止损伤路面和粉尘污染,1991 年决定禁止制造和销售镶钉轮胎。进而从防止大气污染和二氧化碳会导致地球变暖的角度出发,1994 年强化了限制超载规定并对排气规定法令作了修改。再从节约资源的立场出发,强烈要求降低燃料费、减小轮胎质量和轮胎回收再利用。现在确认的石油可开采埋藏量不够开采 50 年的,因此担心石油会枯竭。此外,轮胎产生的噪声也开始成为问题。

3.2 轮胎帘线的技术动向

3.2.1 化学纤维帘线的技术动向

上述轮胎市场的发展动向对今后轮胎帘线的发展会有直接或间接的影响。要满足用户对轮胎的各种要求,发展子午线轮胎比斜交轮胎更好,因此,1993 年轿车轮胎的子午化率达到 93%;大型载重汽车和公共汽车轮胎达 82%;轻型载重汽车轮胎达到 71%。预计,今后轮胎子午化率还会不断提高,这将进一步推进从尼龙帘线向钢丝帘线的转变。

在用户对轿车轮胎的性能要求中,特别要求在保持操纵稳定性的基础上改善振动乘坐舒适性,而高弹性模量、低热收缩率的人造丝能够满足这种要求。但如前所述,人造丝存在着公害问题,因此要求开发出能取代人造丝的纤维。下面介绍为取代人造丝而开发的超低热收缩 PET 和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),其性能见表 2。

表 2 正在开发的新型化学纤维的物理性能

性 能	超低热收缩 PET	PEN	PVA	PBO
断裂强度/ (N tex ⁻¹)	0.60	0.84	1.95	3.53
0.4 N tex ⁻¹ 定负 荷伸长率/ %	7.5	2.5	0.4	≤0.2
扯断伸长率/ %	18.0	5.5	4.2	2.5
177 °C 下的热收 缩率/ %	3.0	6.0	≤0.5	≤0.5
相对密度	1.38	1.36	1.28	1.56
熔点/	260	275	230	650 以 下软化 上分解

(1) 超低热收缩 PET 纤维

超低热收缩 PET 是通过超高速纺纱拉伸来最大限度地提高非晶部(称为准结晶)比率的纤维。它比普通 PET 轮胎帘线的弹性模量高、热收缩率低,是更加接近人造丝的纤维。但由于其耐久性还不理想,且设备投资大,因而要得到应用尚需时日。

(2) PEN 纤维

PEN 纤维属于聚酯范畴,但其热收缩率和弹性模量最接近人造丝,而且具有与 PET 纤维相同的高强度。同时,由于其玻璃化温度比 PET 纤维高 46 °C,且可以阻止促进水解的胺侵入非晶部,因而化学稳定性很好。

近年来,联合化学公司正在打算工业化生产 PEN 纤维。日本国内的纤维公司也有开发 PEN 纤维的迹象。这种纤维很有可能首先用作轿车轮胎胎体帘线材料。

再从适应环境的观点来预测今后的轮胎帘线技术动向。若要达到减小子午线轮胎质

量或降低燃料费用的目的,则可考虑用化学纤维帘线替代钢丝帘线。同时,由于化学纤维帘线替代钢丝帘线可使废轮胎容易切割,因此可望提高轮胎的回收再利用效率。

取代钢丝帘线的化学纤维帘线必须具有高强度和高弹性模量。正像前已具体述及的,芳纶纤维最适宜用作轮胎帘线。在轿车轮胎中,甚至带束层和钢丝圈也可以改用芳纶帘线,目前已有用芳纶作带束层和钢丝圈的轿车轮胎出售。然而,载重轮胎也存在着轻量化的要求,芳纶生产公司也提出了用芳纶替代钢丝的方案。虽然芳纶帘线在反复压缩条件下强力的下降令人担心,但可通过在轮胎设计上下功夫加以避免。

除芳纶纤维外,还开发出了一些高强度、高弹性模量的化学纤维,下面介绍其中的两个例子,参见表 2 和图 2(略)。

例 1:聚乙烯醇(PVA)纤维

PVA 纤维是仅次于芳纶纤维的高强度、高弹性模量的纤维,但还没有用于轮胎,其原因是在湿热和反复压缩条件下,PVA 纤维的强度下降很大。

但是最近有专利介绍,将相对分子质量大的 PVA 纤维通过凝胶纺丝并进行多级高倍拉伸,可使其强度达到芳纶纤维的水平。再通过交联技术,即可大幅度提高其耐疲劳性能。据报道,已开发出了与芳纶纤维具有相同强度的 PVA 纤维。

PVA 纤维是否能用作轮胎帘线,取决于其单位强度价格能否比得上芳纶纤维以及是否具有足够的耐久性。

例 2:聚对苯基双噁唑(PBO)纤维

PBO 纤维是由东洋纺织股份有限公司与道化学公司共同研究并获得专利的纤维。PBO 纤维的强度为芳纶的 2 倍,弹性模量高于钢丝。

虽然 PBO 纤维由于价格过高,很难考虑马上用于轮胎,但它是一种能大幅度改变轮胎性能的新材料,有必要认真研究其作为轮

胎帘线的可能性。PBO 纤维用作轮胎帘线应该确认的重要性能是在反复压缩条件下的耐久性及其粘合性。

3.2.2 钢丝帘线的技术动向

为了适应用户的需要,钢丝子午线轮胎在迅速发展。如前所述,钢丝子午线轮胎在安全性、耐久性和经济性方面具有很多优越性,因此,钢丝帘线的主要技术课题是进一步提高轮胎的上述性能并注意研究克服钢丝帘线质量较大和容易生锈的缺点。

从环境和经济性方面考虑,主要是要求降低燃料费,这就要尽量减小轮胎的质量,进行例如高强度钢丝帘线的技术开发和应用研究。其方法是通过使用高碳钢(比普通钢材的含碳量高,普通钢材中碳的质量分数为0.007),使钢丝帘线的强度提高10%~20%,从而达到减少帘布用量、减小轮胎质量的目的。

但是,如果使用高强度钢材,则钢丝帘线加工困难,易产生单丝断裂等生产技术问题,因而有必要对其加工技术进行改进。另外,采用高强度钢材还会使轮胎的耐疲劳性能下降,因而要对钢材制造技术和帘线加捻结构进行改进。

再有,尽管采用钢丝帘线带束层比化学纤维带束层可大幅度减少轮胎被刺穿,但仍然存在着因轮胎外伤而造成的钢丝帘线生锈问题。特别是当轮胎在不良路面上行驶时,水分会从伤口沿着钢丝帘线渗入,使锈蚀进一步扩展,造成橡胶与钢丝帘线的粘合失效和帘布层脱层等质量问题,降低了轮胎的耐久性。因此,有很多专利介绍,已开发出了锈

蚀不易扩展的钢丝帘线结构,并已在实际生产中应用。

由于轮胎在硫化时,橡胶渗入帘线,从而提高了帘线的抗腐蚀扩展能力,因而这种帘线称为开放式帘线。可以预知,今后钢丝帘线结构还将不断改进。图3(略)为轿车轮胎带束层钢丝帘线的开放式结构。

必须留意的是轮胎再利用的普及。特别是在美国,通过轮胎翻新,一条轮胎可以再利用2~3次,这对资源的再利用和用户的经济方面均有很大好处。因而,必须首先确保载重汽车、公共汽车轮胎钢丝帘线的耐疲劳性,这样才能充分保证胎体的耐久性,及轮胎的可翻新性。

通常,帘布层帘线会因轮胎行驶而使捻合的单丝在接触部位产生磨损(摩擦现象),进而导致帘线断裂强度下降,见图4(略)。而且钢丝帘线会因同时受到屈挠变形而促进腐蚀疲劳。如果这种疲劳进一步发展,则会使金属变脆,产生所谓的脆性断裂,见图5(略),而引起单丝断裂。可以肯定,提高耐久性的研究将会更加活跃。

在美国已经有了通过翻新3次可行驶约100万km的轮胎。今后将会继续提高载重轮胎的使用寿命。为此将会从钢丝帘线结构和材料方面进一步提高耐磨性和抗腐蚀疲劳性。

综上所述,今后钢丝帘线将会随着轮胎市场的需求、市场环境(地球环境、法规等)的变化而变化。

译自“日本ゴム协会誌”,69[11],
730(1996)

新疆橡胶厂乌鲁木齐分厂轮胎 技改工程通过验收

新疆橡胶厂乌鲁木齐分厂60万套斜交轮胎技术改造工程日前通过有关部门的验收。

该厂60万套斜交轮胎技改工程是继

1995年一期30万套技改工程之后的又一项优质、高速、轻量化技改工程,总投资5985万元。有关部门认为,该工程的质量、生产能力、环境保护、安全卫生、消防设施等都达到国家有关要求。

(摘自《中国化工报》,1998-01-15)