

芳纶浸渍帘布的研究开发

赵启林,王建民,孙玉平,晋 丽

(中国神马集团有限责任公司,河南 平顶山 467000)

摘要:介绍了芳纶纤维的性能及其浸渍帘布的捻织和浸渍工艺,并分析了影响芳纶帘线断裂强度保持率的因素。芳纶纤维具有高模量、高断裂强度、低热收缩率和低断裂伸长率,是轮胎的理想骨架材料;通过采用不同的复捻与初捻比、初捻和复捻速度分别为4 000和5 000 r·min⁻¹及选用光环气圈环等措施可使芳纶帘线的断裂强度保持率由60.4%提高到81.2%;在芳纶生产中采用“双浴法”浸渍工艺、以封闭TDI为浸渍液、控制浸渍过程中的热处理时间和温度可保证芳纶浸渍帘线良好的性能。

关键词:芳纶纤维;芳纶浸渍帘布;断裂强度保持率;浸渍工艺

中图分类号:TQ342⁺.72;TQ330.38⁺9 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2002)10-0593-05

芳纶(Aramid)是20世纪70年代发展起来的一种新型特种纤维,其大分子一般由酰胺基与苯环键接而成。稳定的骨架结构赋予了芳纶优异的化学稳定性、热稳定性以及高断裂强度、高模量等特性^[1]。芳纶纤维广泛应用于通讯光缆、防弹材料、热防护服、摩擦材料、输送带和橡胶轮胎、高温过滤材料等方面^[2]。

芳族聚酰胺纤维有聚间-苯基间苯二酸酰胺(简称间位芳纶)和聚对-苯基对苯二酸酰胺(简称对位芳纶)两种。20世纪80年代,美国杜邦公司、荷兰阿克苏公司相继开发出对位芳纶 Kevlar, Twaron 等新产品,我国称芳纶 1414,使芳纶得以更广泛的推广应用。由于对位芳纶纤维具有很高的结晶度和取向度,因此具有极高的断裂强度和模量。我国也将“高模高强芳纶纤维及其制品的研制开发”列为国家“六五”、“七五”和“八五”的重点科技攻关项目。

未来轮胎要求具有安全、舒适、质量小、容易回收和节油等综合性能,芳纶帘布能够使轮胎达到这些要求,并实现牵引能力、制动性能、乘用性能、操纵性能、均匀性和无平点等性能的兼顾^[3]。近几年来,世界各大轮胎公司都已取得了不少在

轮胎中使用芳纶帘布的成功经验。芳纶帘布在载重轮胎、飞机轮胎、轻载子午线轮胎以及其它特种轮胎的制造方面正得到越来越广泛的应用。

目前,国际轮胎市场对芳纶的需求量为2 000 t a⁻¹,到2005年将达到4 000 t a⁻¹。随着对降低能源消耗和环境保护的要求越来越高,对芳纶帘布的需求量将逐步增大,其生产和开发具有很大的经济和社会效益。

为了适应国内外轮胎行业的飞速发展,满足国内轮胎生产需求,中国神马集团有限责任公司于1998年开始研究芳纶浸渍帘布生产技术。在两年多的时间里,技术人员反复对原丝及捻织、浸渍工艺、浸渍液配方及设备等进行研究和改进,并于2000年1月成功地研制出了第1批轮胎用1670dtex/2芳纶浸渍帘布。经中国化纤产品检测中心测试,产品质量和使用性能均达到国外同类产品水平。现将其性能和生产工艺介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

芳纶工业丝,牌号 Twaron 1670dtex,荷兰阿克苏公司产品;VP胶乳,牌号 106S,美国固特异公司产品;丁苯胶乳,牌号 2518,平顶山市神翔公司产品;间苯二酚,美国 INDSPEC 公司产品。

1.2 主要仪器设备

KV726 和 KV727 捻线试验机,宜昌纺织机

作者简介:赵启林(1958-),男,河南沈丘人,中国神马集团有限责任公司高级工程师,东华大学在读硕士生,主要从事帘布新产品的开发工作。

械厂产品;RTC-I型、RTC-II型捻线机,日本产品;JJJ-1型单线浸渍试验机,德国ZELL公司产品;以及AGS-D型强力机、MK型热收缩测定仪、捻度仪、S-100型强力试验机、电热式平板硫化机和炼胶机。

2 结果与讨论

2.1 芳纶浸渍帘布捻浸生产工艺流程

芳纶浸渍帘布捻浸生产工艺流程如下:芳纶工业丝——初捻——复捻——织布——第一浴预处理——干燥——热牵伸——二浴浸渍——热定型——冷却松弛——芳纶浸渍帘布。

2.2 芳纶纤维的性能

骨架材料的性能对橡胶制品的性能有很大影响。轮胎(或胶带)的静态强度和动态伸长是由骨架材料的特征强度和弹性模量决定的。此外,纤维的耐热性、抗化学腐蚀性和阻燃性也很重要。几种常用骨架材料的性能比较见表1和图1^[2,4]。

表1 芳纶纤维与其它工业用纤维的性能对比

项 目	芳纶	钢丝	人造丝	锦纶66	聚酯
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.44	7.85	1.53	1.14	1.38
劣化温度/	512	—	—	255	260
断裂强度/($\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$)	197	178	54	67	80
比强度/($\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$)	197	33	51	84	83
初始模量/($\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$)	5 500	2 000	1 200	500	1 000
断裂伸长率/%	3.8	1.9	13	20	13.5
耐热性(200 \times 48 h)/%	90	100	20	45	55
热收缩率(160 \times 4 min)/%	0.1	0	1.0	3.8	5.0

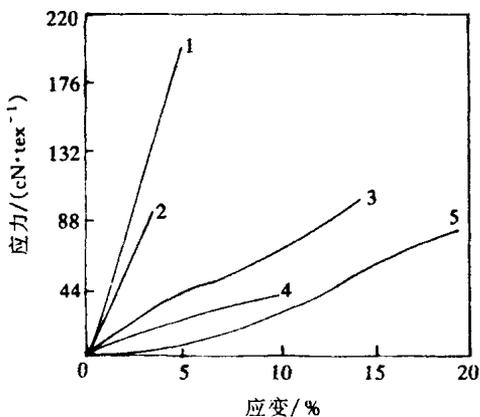


图1 工业用纤维的应力-应变关系曲线

1—芳纶;2—钢丝;3—聚酯;4—人造丝;5—锦纶

由表1和图1可以看出,芳纶纤维具有高模量、高断裂强度、低热收缩率和低断裂伸长率等优异性能,是轮胎的理想骨架材料^[5]。

2.3 造成芳纶纤维断裂强度损失的因素

由于芳纶纤维模量高、断裂伸长率小,因此在加捻过程中,纤维的捻回扭曲使单丝内分子链间受到剪切作用,易沿纤维轴向劈裂而损伤产生毛丝,造成较大的断裂强度损失。我们分析了影响其断裂强度损失的几个重要因素,并采取了相应的解决措施。

(1) 捻度的影响

由于纤维单丝在制造过程中存在一定的缺陷,使其具有一定程度的强度薄弱点。经过加捻后,纤维之间产生抱合力,当帘线受力时,单丝间的相互滑动摩擦力避免了部分单丝从其强度薄弱点处断裂,从而提高了帘线的断裂强度。

芳纶帘线断裂强度保持率(%)与捻度的关系曲线见图2。由图2可以看出,一定的捻度能够提高纤维帘线的断裂强度。但是对芳纶纤维来说,由于其模量高、断裂伸长率小,随着捻度的增大,其拉伸应力分散性增大,纤维单丝拉伸断裂强度在帘线轴向上的分量 γ 减小,造成芳纶纤维帘线断裂强度迅速下降(见图3)。

通过试验分析,芳纶纤维的捻线强度损失主要表现在初捻阶段。因此,在满足用户要求的同时,我们采用不同的复捻与初捻比,可以减小芳纶纤维的断裂强度损失,最大限度地提高其强度利

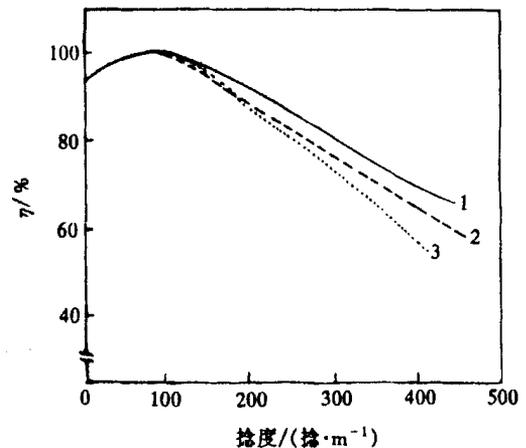


图2 芳纶帘线 与捻度的关系曲线

1,2和3的复捻与初捻比分别为1.1,1.0和0.9

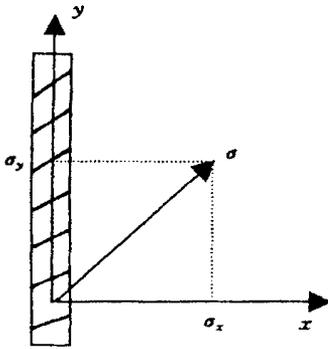


图 3 帘线拉伸应力分析

用率。

(2) 加捻速度的影响

在加捻过程中,加捻速度不仅影响加捻效率,对捻线张力和摩擦力也有较大影响。与初捻速度(v)的关系曲线见图 4。从图 4 可以看出, v 是造成芳纶纤维断裂强度损失的重要因素之一。

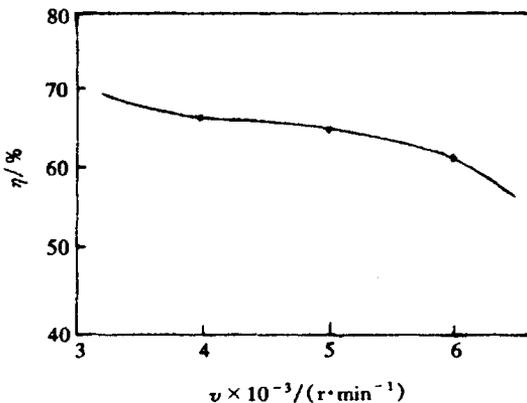
结合生产实际,采用初捻和复捻速度分别为 4 000 和 5 000 $r \cdot \min^{-1}$ 的工艺,取得了较为理想的效果。

(3) 气圈环的影响

加捻设备中,气圈环的质量和种类对纤维的断裂强度影响很大。由于芳纶纤维单纤密度较小,使用多股环加强了对纤维的破坏;而使用光环加大了纤维与气圈环表面的接触面积,减小了单位面积的受力,从而降低了摩擦力。

结合加捻速度进行对比试验,测出使用不同种类气圈环生产的初复捻线的性能。根据试验结果,确定气圈环为光环。

造成芳纶纤维断裂强度损失的其它因素还有

图 4 与初捻速度(v)的关系曲线

帘线规格:1670 dtex/1;捻度:400 捻 $\cdot m^{-1}$

锦纶钩、卷装直径等,选择适宜的加捻工艺和设备,可减小其影响。

由以上分析可以看出,加捻张力的控制在芳纶加捻过程中起着很重要的作用,通过改变加捻工艺路径、速度、设备部件等,减小加捻张力,从而减小加捻摩擦力,可提高纤维的断裂强度保持率。

通过分析加捻工艺对芳纶帘线性能的影响,有效地解决了芳纶帘线在加捻过程中断裂强度损失问题,使其断裂强度保持率由 60.4% 提高到 81.2%。

2.4 芳纶浸渍工艺

2.4.1 芳纶帘线粘体体系和浸渍工艺的确定

RFL 体系是帘线与橡胶粘合最常用的浸渍体系。对于人造丝和锦纶,用 RFL 体系可获得足够的粘合强度;而对于芳纶帘线用一个 RFL 体系简单浸渍是不够的,因为芳纶对 RFL 反应活性低,需要通过特殊的处理,才能使 RFL 和帘线有良好的粘合^[3]。浸渍工艺主要有以下几种。

(1) “双浴法”浸渍

双浴法的预浸渍过程是采用环氧树脂或异氰酸酯溶液浸渍芳纶帘线,然后用 RFL 浸渍液处理。环氧树脂和异氰酸酯是聚酯和芳纶纤维与 RFL 浸渍层的粘合剂。使用有机异氰酸酯体系可保证良好的粘合,但其粘合对潮湿敏感,为避免涂层与空气中的湿气发生化学反应,浸渍或涂层的帘布必须立即在橡胶中固化或使用 RFL 浸渍(在浸渍热处理时,异氰酸酯体系被激活)。异氰酸酯除了粘合作用外,还可完全渗透到帘线中,从而提高帘线的耐切割和耐磨性。环氧树脂水溶液的渗透性则很差。一般在这些配方中所用的环氧树脂、异氰酸酯和溶剂均是高活性的,在浸渍过程中产生的高浓度蒸汽对环境有一定影响。

(2) 空气等离子体处理法

(3) 氟气体处理法

(4) 使用“活化”纤维

通过分析比较,我们认为传统“双浴法”浸渍工艺虽然存在工艺路线复杂的缺陷,但其加工工艺成熟、简便,原材料成本较低。因此,决定采用“双浴法”浸渍工艺。

2.4.2 浸渍液配方

“双浴法”浸渍体系是以异氰酸酯溶剂为基础

的,其毒性较大且易燃。我们采用封闭 TDI(甲苯-2,4-二异氰酸酯),克服了其弊端。

封闭 TDI 的作用机理是使封闭剂与异氰酸酯反应生成水溶性物质,而不与水发生反应,使活泼的异氰酸酯暂时封闭。封闭异氰酸酯在后道工序的高温作用下(220℃以上)会解除封闭,发挥其活性。

试验结果表明,采用封闭 TDI 粘合效果良好,且浸渍工艺简便,减少了环境污染。

2.4.3 “双浴法”浸渍工艺

在浸渍试验时,浸渍各区温度、浸渍张力及帘布在浸渍各区停留的时间即浸渍速度等的选择很重要。不同的浸渍工艺对帘线的断裂强度、定负荷伸长率、干热收缩率及帘布的粘合强度等性能影响较大。

(1) 干燥时间和温度对粘合作用的影响

通常,帘线与浸渍层之间的粘合作用发生在浸渍后热处理过程中,浸渍层与橡胶之间的粘合作用发生在橡胶制品的硫化过程中。浸渍过程中热处理时间和温度对帘线与浸渍液、浸渍液与橡胶之间键合作用的影响见图 5。由图 5 可以看出,在一定温度下,处理时间过短,会使帘线与浸渍液之间反应不充分,粘合力低;处理时间太长,帘线和浸渍液粘合良好,但在下道工序生产的硫化过程中,由于浸渍层中反应基团减少,也造成浸渍液与橡胶粘合力偏低。

(2) 浸渍张力对帘线性能的影响

对于锦纶、聚酯等帘线来说,浸渍张力对浸渍

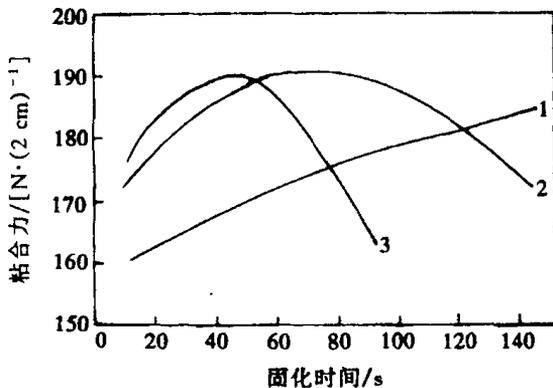


图 5 浸渍过程中热处理时间和温度对芳纶帘线和 NR/SBR 之间粘合作用的影响

1, 2 和 3 的温度分别为 160, 200 和 240

帘布物理性能影响较大。提高张力,帘线拉伸加大,则定负荷伸长率下降,塑性变形也变小,但热收缩率加大,因此单纯地提高张力是危险的。但芳纶纤维具有优异的机械性能和耐热性能,因此浸渍张力和浸渍温度对芳纶帘线的物理性能影响较小。

2.5 小批量试制

根据前期试验确定的芳纶浸渍帘布加工工艺,结合用户提出的质量要求,我们使用进口 1670dtex 芳纶原丝,采用初、复捻两步法加捻,制成 1670dtex/2 白坯布和浸渍帘布成品。产品经中国化纤检测中心检测,各项性能均达到国外同类产品指标(见表 2)。

表 2 1670dtex/2 芳纶浸渍帘布物理性能

项 目	产品性能	国外同类产品指标
断裂强力/N	420	400
H 抽出力/N	140	140
断裂伸长率/%	6.0 ±1.5	6 ±1
直径/mm	0.70 ±0.03	—
覆胶量/%	6.0 ±1.5	6.5 ±1.5
初捻/(捻·m ⁻¹)	400 ±15	410 ±15
复捻/(捻·m ⁻¹)	400 ±15	410 ±15

2000 年 6 月,在天津国际联合轮胎橡胶有限公司进行了轮胎试验。对所研制的芳纶帘布为胎体制作的 30.5 - 32 16PR SEWP 型林业轮胎进行了质量检测及实际里程试验,质量性能均达到或超过进口同类产品水平,为全面替代进口产品打下了坚实的基础。

3 结语

(1) 本研究成功地解决了芳纶纤维断裂强度损失以及芳纶帘线与橡胶粘合的技术难题。

(2) 使用芳纶帘布可有效减小轮胎的质量;提高轮胎的热安全因数,延长使用寿命;减小轮胎滚动阻力,降低能耗;有利于轮胎回收和环境保护。芳纶浸渍帘布是 21 世纪的“绿色环保产品”,是替代钢丝的理想骨架材料。

(3) 本研究成果达到了国外同类产品的质量和技术水平,可以替代进口产品。

参考文献:

[1] 陈 乐. 世界芳酰胺纤维生产和需求近况[J]. 合成纤维,

- 1989(2):32-34.
- [2] 管宝琼,许登堡. 高强度高模量芳纶的结构、性能及其应用[J]. 合成纤维,1990(6):41-45.
- [3] Janssen H. Aramid Fibers and New Adhesion Systems for Elastomers Application and Performance [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,1997,50(6):487-491.
- [4] 甄小阿. 芳纶浅述[J]. 纺织导报,1997(2):14-16.
- [5] 董纪震,赵耀明,陈雪英,等. 合成纤维工艺学(下册)[M]. 北京:中国纺织出版社,1984. 673.
- 第一届全国橡胶工业用织物和骨架材料
技术研讨会论文(三等奖)

Development of dipped aramid cord

ZHAO Qi-lin, WANG Jian-min, SUN Yu-ping, JIN Li

(China Shenma Group Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The properties of aramid yarn and the twisting, weaving and dipping technology of dipped aramid cord were investigated and the effective factors on the rupture strength retention of aramid cord were analysed. The results showed that the aramid cord was an ideal reinforcing material for tire because of its high modulus and rupture strength, low thermal shrinkage and elongation at break; the rupture strength retention of aramid cord was increased from 60.4% to 81.2% by using different double twist/initial twist ratio, initial twisting speed of $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ and double twisting speed of $5\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, and a smooth ring in twisting device; and an aramid cord with good performance was obtained by using the double bath dipping process and the blocked TDI as dipping compound, and controlling the time and temperature of thermal treatment during dipping.

Key words: aramid fibre; dipped aramid cord; rupture strength retention; dipping process

玲珑公司实施“阳光采购”工程见成效

中图分类号:F270 文献标识码:D

近年来,山东玲珑橡胶有限公司的原材物料供应工作紧紧围绕保证供应、降低成本、提高效益这一中心展开,坚持以合同管理为主线,以物价监察为手段,积极实施“阳光采购”工程,有效地规范了物资采购行为,取得了良好的经济效益。

然而在过去较长时间内,玲珑公司仅是运用合同来规范和管理物资采购行为。由于物资的采购不是孤立的经营行为和简单的文本条约,客观上存在着涉及经济往来的双方资信情况、法律法规适用性、采购行为规范性、采购物资质量保证、采购成本与效益优化的问题,是一项多元化的综合管理工程,而买方市场的形成和发展虽然给企业物资采购提供了更加广阔的空间和选择范围,但采购人员却成为某些供应商拉拢腐蚀的重点对象,同时企业内部的物资分散管理向集中管理转变又使采购人员的权力更集中,因此采购问题随时可能发生。为此,从2002年4月起,公司又成

立了以总经理为组长、总会计师为副组长的物价监察小组。

物价监察小组仅成立2个多月,就在强化合同管理的基础上,通过开展采购人员业务培训,实施计算机管理及合同洽谈和合同评审制度,建立供应商动态管理体系,完善考核制度等活动,核查了物资采购工作91项,为公司挽回直接经济损失3万多元。

玲珑公司“阳光采购”工程的实施,一是有效规范了物资采购行为,合同签约率和履约率达到100%,没有发生任何经济纠纷,维护了企业的合法权益;二是最大限度地挖掘了降低成本的潜力,取得了良好的经济效益,采购成本同比降低500多万元;三是树立了良好的企业形象,违法违纪问题得到了有效遏制,公司多次被评为合同管理先进单位、重合同守信用企业并获得企业形象AAA级等荣誉。

(山东玲珑橡胶有限公司 刘纯宝供稿)