

芳纶复合帘线的加工、粘合与应用

张清水

(北京橡胶工业研究设计院,北京 100039)

摘要:概述芳纶复合帘线的加工、粘合机理以及在轮胎中的应用。直捻机经过改进可用于芳纶复合帘线加工;芳纶表面改性、超声波处理、 γ 射线辐射和二次浸渍工艺等均可提高芳纶帘线的粘合性能;将芳纶复合帘线用于子午线轮胎带束层和冠带层、工程机械轮胎缓冲层等,可减小轮胎质量,提高抗刺扎性能,延长使用寿命。

关键词:芳纶;复合帘线;加工;粘合

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ342⁺.72 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2006)10-0594-04

芳纶纤维具有强度高、密度小、尺寸稳定性好、耐热、耐燃和耐化学腐蚀等优异性能,在国外已由军用战略物资逐步发展到民用物资,产品由最初的长丝扩展到现在的短纤维、浆粕等,牌号越来越多,专用性越来越强,应用领域越来越广泛。

目前国内外橡胶工业用骨架材料主要是钢丝、聚酯、锦纶和强力人造丝四大品种。随着子午线轮胎的日益普及,高性能子午线轮胎和绿色环保轮胎的逐步投产,对骨架材料的性能提出了更高的要求,应用芳纶纤维是提高轮胎性能的有效方法。

芳纶纤维虽有诸多优点,但也存在价格昂贵、耐压缩及弯曲疲劳性能差、不易粘合等问题,这些限制了其在橡胶工业中的广泛应用。由于轮胎带束层边缘附近的帘线在转弯时承受很大的往复压缩,对在轮胎中使用的芳纶来说,其强力损失的主要原因是压缩疲劳,因此要满足轮胎使用的要求,必须提高芳纶纤维的耐压缩疲劳性能。

通过在芳纶分子主链中引入第三组分或将芳纶纤维与其它品种纤维并捻组成复合帘线可在一定程度上提高芳纶纤维的耐疲劳性能,而且芳纶复合帘线有利于提高粘合性能和降低成本。

本文综述芳纶复合帘线的加工、粘合技术和应用进展。

作者简介:张清水(1961-),男,吉林梅河口人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事橡胶骨架材料的开发与应用研究工作。

1 复合帘线的加工

将芳纶纤维与不同品种、不同性能的纤维材料分别初捻后再复捻,经浸胶热处理可制成芳纶复合帘线。芳纶与锦纶、聚酯或其它低模量纤维复合可赋予帘线优异的耐疲劳性能和粘合性能,控制断裂伸长率和热收缩率,并可降低成本。

传统的复合帘线加捻方法是在环锭加捻机上将两种不同纤维分别初捻,然后将初捻线复捻合股。在两种纤维材料中,模量较大的纤维初捻捻度高,模量较小的纤维初捻捻度低。

20世纪90年代,商业化的直捻机进入市场,它是在一步工序中将两个纤维束丝加捻在一起制成帘线,比环锭加捻机节省了一步工序,而3股帘线仍在环锭加捻机上生产。

Helmut W等^[1]研究了轮胎帘线的加捻体系,比较了传统的环锭加捻系统和新设计的直捻机设备,认为直捻设备的加捻工艺不适用于生产3股或多股束丝帘线。Schellenberg H^[2]介绍了轮胎帘线加捻工艺的现状和发展以及能够加捻锦纶、聚酯、人造丝和芳纶的直捻机加捻工艺。有关文献相继报道了一种带有锭子和锭子电机的直捻机和复合帘线加工制造方法^[3~9]。

随着对材料性能的要求越来越高,人们对现有直捻机进行了改进,可将两种不同材料的三束纤维束丝加捻成一股帘线,即采用改进的直捻机将两束束丝放在线轴上,第三束束丝放在锭筒上^[10]。文献^[10]还介绍了将3种不同材料的纤维束丝加捻成复合帘线的方法,其中一种束丝

较细。

日本专利介绍了一种制造两组分复合帘线的方法,其中主要组分是熔点 300 ℃ 以上的芳香族聚酯或聚酰胺,另一组分是熔点在 110~270 ℃ 的热塑性纤维,将这种复合帘线在第二组分软化和变形温度下热定型^[9]。

复合帘线的另一发展品种是皮芯结构纤维^[11]。用合成纤维与钢丝进行复合也可以生产复合帘线^[12],这种复合帘线的结构是单根钢丝做芯,外面缠绕一层纤维帘线,最外面再缠绕一层钢丝帘线。芯钢丝的直径为 0.15~0.25 mm,纤维帘线可以是一股,也可以是多股,品种可以是聚乙烯、锦纶、芳纶或聚酯,纤维帘线层的厚度为 0.15~0.30 mm;最外层钢丝帘线为多根帘线缠绕,数量为 7~11 根,钢丝直径为 0.12~0.20 mm。

在轮胎等常规橡胶制品中,钢丝帘线的耐疲劳性能下降最终导致严重破坏的主要原因是相邻帘线之间的接触部分往复应变和磨损,钢丝之间的接触压力加大,帘线弯曲在钢丝之间产生相对移动,并使其相互之间产生压迫。从帘线结构上降低磨损破坏的最佳途径是减小高应力下钢丝之间的接触压力,而采用纤维帘线与钢丝帘线复合的方式可有效解决这些问题。

2 芳纶复合帘线的粘合与浸胶

复合帘线的浸胶工艺与普通帘线相同,浸胶配方视复合帘线的纤维品种而定。复合帘线多为芳纶与锦纶、聚酯或人造丝复合,在浸胶配方的设计和调整上,应以芳纶帘线的浸胶配方为主。由于芳纶是大分子、高结晶、高取向刚性苯环结构,分子链中活性官能团少是最难粘合的纤维材料,因此对芳纶的粘合研究开展得很普遍。

目前,解决芳纶帘线与橡胶粘合问题的方法主要有 4 类:①纤维表面的粘合活化;②类似聚酯的二次浸渍工艺;③采用改性 RFL 的一次浸渍工艺;④采用适当的胶料配方及增粘体系。具体方法如下。

(1) 等离子体表面改性

等离子体处理技术是目前芳纶表面改性技术中研究最多的一种,用于芳纶表面改性的多为冷

等离子体。它是利用等离子体引发高聚物发生自由基反应,近年来国内外对此都进行了深入研究^[13~15]。研究发现,等离子体在适当条件下(处理时间、功率和气氛等)能够在芳纶表面引入极性官能团,增大纤维比表面积和表面能,提高润湿能力。用等离子体处理过的芳纶束丝经捻线、织布成为白坯帘布,再用 RFL 浸渍液浸胶,可获得较好的粘合效果。此方法的缺点是刻蚀作用会损失少量的纤维强度;随着时间的延长,某些刻蚀部位会出现复原现象,即浸渍帘布的粘合强度随时间延长而衰减。研究人员在等离子体处理基础上进行了芳纶表面等离子体接枝技术研究,首先是芳纶表面经等离子体处理产生的活性自由官能团形成活性中心,然后与气体接触,引发单体进行接枝聚合反应。

(2) 表面接枝改性

表面接枝改性是芳纶化学改性方法中研究最多的一种,根据接枝官能团位置不同可分为两大类:发生在苯环上的接枝反应和取代芳纶表面层分子中酰胺基团上氢的接枝反应。目前,利用发生在苯环上的反应改善芳纶粘合性能的方法是利用硝化还原反应引入氨基和利用氯磺化反应引入氯磺酸基团,以便进一步引入活性基团。

硝化还原反应是将芳纶浸在硝化介质中,在苯环上引入硝基,随后在一定介质中用硼氢化钠等还原剂将硝基还原成氨基,从而在纤维表面引入极性基团,促进树脂对纤维的湿润,提高界面粘合性。Ramazan B 等^[16]研究了不同硝化介质和还原剂处理方法对芳纶粘合性能的影响。

氯磺化反应是发生在苯环上的另一类取代反应,它在芳纶表面引入—SO₂Cl 基团,然后与含有活性官能团的物质反应,在芳纶表面接枝极性基团。

发生在苯环上的硝化还原和氯磺化反应在改变芳纶表面结构、增大纤维湿润表面积、降低表面自由能和提高界面强度方面都很有效,但这两种方法都存在反应速度控制问题,速度控制不当会使纤维内部发生反应,降低纤维本身强度。

芳纶纤维表面酰胺基团的一H 可以被其它亲电基团取代而引入极性基团,例如被异氰酸酯类取代而引入氨基,也可以发生金属化反应引入

具有反应活性的官能团,改善纤维表面状态。

Penn L S等^[17]研究了芳纶表面与二异氰酸酯反应在纤维表面接枝己胺,发现纤维表面引入的氨基并不与环氧基团反应,改性后的纤维粘合性提高主要是由于界面附近基体的模量提高以及界面处起始裂纹的尺寸减小。

(3) 氟气体处理

将纤维束丝通过含有氟气和氮气的处理器,然后捻线、织布,采用传统的 RFL 浸渍液处理即可。此方法的处理效果取决于氟气体浓度和处理速度,氟气体浓度越高,处理速度越慢,浸渍后芳纶的粘合性能越好,但对耐疲劳性能的影响恰恰相反。经氟气体刻蚀的芳纶纤维表面活化点的复原倾向低于等离子体处理方法^[18]。

(4) 超声波处理

超声波处理主要起两方面的作用,一是作用于胶液,有利于提高浸渍液的活性;二是清洗纤维表面吸附的污物,使纤维表面浸胶均匀,减少粘合时的弱边界层。国内外对此研究报道也较多^[19,20]。

(5) γ 射线辐射处理

γ 射线辐射处理可使纤维的表层与芯层之间发生交联反应;另一种方法是辐射接枝,利用 γ 射线促进芳纶与表面涂覆物发生自由基反应,增大纤维表面极性基团的数量,从而提高芳纶的湿润性,改善界面状况。

(6) 水溶性聚氨酯粘合剂

荷兰阿克苏公司开发的芳纶粘合处理剂 Ionothane 是一种易溶于水的离子型聚氨酯,经其处理的芳纶帘线既有一定的硬度,又有一定的柔韧性,且具有粘合活性,主要用于胶带等制品的生产。该粘合剂以水为介质,生产过程的污染大大减少^[21];缺点是售价较高,高温时释放出酸性蒸汽,对浸渍设备有腐蚀作用。

(7) RFL 的一浴法浸渍工艺

经各种表面改性处理的芳纶采用传统的 RFL 浸渍液进行浸胶处理即可获得较好的粘合效果。未经表面处理的芳纶也可采用一次浸渍处理,可在 RFL 中添加对氯苯酚-甲醛树脂、封闭异氰酸酯分散体等。

(8) 双浴法浸渍工艺

目前国际上生产芳纶浸胶帘布普遍采用双浴

法浸渍处理体系。第一浴多为环氧树脂或异氰酸酯浸渍液,第二浴为传统的 RFL 浸渍液。使用异氰酸酯时,应注意其对潮湿的敏感性,粒度和解封温度都会对最终粘合产生重要影响。

3 芳纶复合帘线在轮胎中的应用

美国固特异轮胎公司将芳纶与锦纶复合帘线用作轮胎增强材料,还可采用芳纶与锦纶或聚酯复合帘线替代钢丝帘线用于子午线轮胎带束层,以有效减小轮胎质量,降低油耗,并且不损害操纵稳定性和乘坐舒适性。该公司还采用芳纶与单根钢丝进行复合,用于子午线轮胎生产^[22]。

美国通用轮胎公司开发了名为阿洛纶的由芳纶和锦纶组成的复合帘线,用于 11.00—20 工程机械轮胎缓冲层。动态针刺试验表明,阿洛纶缓冲层轮胎抗刺扎性能比锦纶缓冲层轮胎提高 66%;应用于露天矿的阿洛纶缓冲层 27.00—49E-4 工程机械轮胎寿命比锦纶缓冲层轮胎提高 32%;应用于石灰石矿的阿洛纶缓冲层 24.00—35E-4 运输轮胎总体性能比锦纶缓冲层轮胎提高 35%,在外场地上平均寿命达到 4 000 h,特别是早期损坏情况有明显改善。

法国米其林轮胎公司在低断面高性能子午线轮胎[235/35ZR19 91Y, 225/40ZR18(88~92W, Y)]中将芳纶/锦纶复合帘线 1100dtex/3(二股芳纶,一股锦纶)用于冠带层,轮胎高速性能达到 300 km·h⁻¹。

4 结语

将芳纶与锦纶、聚酯或人造丝进行复合,复合帘线性能在强力、尺寸稳定性等方面均优于锦纶、聚酯或人造丝帘线;在成本、粘合性能、耐疲劳性能方面优于芳纶帘线,因此在轮胎等橡胶制品中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Helmut W, Milan C. Twisting systems for tire cords[J]. Technical Textile International, 1992(1): 20-28.
- [2] Schellenberg H. Cabling of tire cord[J]. Textile Technology, 1995(1): 41-43.
- [3] Eisenhauer, Roland, Schabj, et al. Cabling machine[P]. USA;

- USP 4 932 198. 1990-06-12.
- [4] Shepherd, Philip D, Bhakuni, *et al.* Tire cord composite and pneumatic tire[P]. USA; USP 4 155 394. 1979-05-22.
- [5] Iwamura, Wako. Pneumatic tire including belt cord[P]. USA; USP 5 419 383. 1995-05-30.
- [6] Nakavas, Ritsuo, Miyazaki, *et al.* Pneumatic radial tire with hybrid band cord[P]. USA; USP 5 558 144. 1996-09-24.
- [7] Kauamura K. Radial tire[P]. EP 0335588. 1989-10-04.
- [8] Barron E R. Hybrid tire cords containing Kevlar aramid[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1987, 40(2): 130-135.
- [9] Fritsch, Francois J, Rugraff, *et al.* Hybrid cabled cord and a method to make it[P]. USA; USP 6 601 378. 2003-08-05.
- [10] Fernandez, Leobardo P. Apparatus and method for making a hybrid cord[P]. USA; USP 6 775 970. 2004-08-17.
- [11] Joanna K. Money PEN polyester; potential for fibers derived from naphthalene dicarboxylate[J]. Journal of Coated Fabrics, 1995, 25(7): 24-38.
- [12] Nguyen, Gia V, Boisfleg, *et al.* Hybrid cord[P]. USA; USP 6 658 836. 2003-12-09.
- [13] Lawton E L. Adhesion improvement of tire cord induced by gas plasma[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18(1): 557.
- [14] Luo S, Wirn J, Ooi V. Surface modification of tire cords by plasma polymerization for improvement of rubber adhesion [A]. The 157th Meeting of Rubber Division[C]. Chicago: American Chemical Society, 1999. 62.
- [15] Devid A B, Pleizier G. Application of the microbond technique IV. improved fiber-matrix adhesion by RF plasma treatment of organic fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(5): 883-894.
- [16] Ramazan B, Giuliana T C. Effect of surface-limited reaction on the properties of Kevlar fibers[J]. Textile Research Journal, 1990, 10(7): 334-344.
- [17] Penn L S, Jutis B. The effect of pendent groups at the fibers surface on interfacial adhesion [J]. Journal of adhesion, 1989, 30(1-4): 67-81.
- [18] Doherty M A, Rijpkema R, Weening W. Promoting aramid-rubber adhesion without epoxides—an alternative approach [J]. Rubber World, 1995, 212(6): 21.
- [19] Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q. Ultrasonic modification of aramid fiber/epoxy interface[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(10): 2 764-2 768.
- [20] 严志云, 刘安华, 贾德民. 超声波处理对芳纶帘线表面形态与胶料粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51(6): 325-329.
- [21] Henk A A, Aalten V. Aramid fibers and adhesion to elastomers; ionothane structures and performance[A]. The 148th Meeting of Rubber Division[C]. Ohio: American Chemical Society, 1995. 69.
- [22] Komatsuki M. Pneumatic tire with hybrid steel/aramid belt cord[P]. USA; USP 5 551 498. 1996-09-03.

第 3 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

益阳橡机 3 个系列产品获 CE 认证

中图分类号: TQ330.4 文献标识码: D

2006 年 8 月下旬, 益阳橡胶塑料机械集团有限公司研发生产的双锥双螺杆挤出机、压片机和胶片冷却装置 3 个系列产品顺利通过了世界权威认证机构意大利 IG 公司的 CE 认证, 为该公司进一步拓展国际市场, 特别是欧洲市场提供了有利条件。

近几年来, 益阳橡机以科技创新为先导, 走自主创新之路, 不断壮大核心技术, 形成了一系列拥有自主知识产权的技术和产品。目前, 其产品已遍布东南亚、非洲和中东, 更拓展到南美、北美和欧洲市场, 产品外销比例突破五成, 产品出口交货值已连续 3 年稳居国内同行业首位。

(益阳橡胶塑料机械集团有限公司

李中宏 供稿)

横滨公司开发 ADVAN 航空轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

英国《轮胎与配件》2006 年 5 期 152 页报道: 横滨公司宣布开发了“ADVAN ACY-255 航空子午线轮胎”。该公司于 2006 年 3 月开始提供波音 777-200 和 777-300 飞机用的轮胎产品。这些产品规格为 50×20.0R22(26PR 和 32PR)。

像波音 777-300 这样飞机使用的轮胎经受的条件远比 F1 赛车苛刻许多, 例如, 它需要支撑 300 t 总负荷以 340 km·h⁻¹ 的速度多次起降。由于需要高水平的技术和丰富的经验, 世界上只有少数几家轮胎公司能制造航空轮胎。自从 1940 年开始开发航空轮胎以来, 横滨橡胶公司一直向航空业、防卫厅以及其它部门提供各种各样的航空轮胎。ACY-255S 是横滨公司生产的第一款采用 ADVAN 品名的航空轮胎。

(涂学忠摘译)