

# 综观轮胎用纤维增强材料

A. G. Cause 著 杨金华摘译 黄小安校

众所周知,充气轮胎是典型的纤维增强聚合物基体复合材料。从材料力学的角度来看,可以认为轮胎在周期形变的使用过程中是柔性的、粘弹性的帘线-橡胶复合体结构。现代子午线轮胎的特点是,它由刚性的、几乎不可伸缩的带束层通过韧而柔的子午线胎体与轮辋相连,从而保证了最佳的牵引力和径向稳定性<sup>[1]</sup>。

轮胎帘线乃是轮胎承受负荷的一个组成部分,因此必须满足许多性能要求(如强度、模量或韧度、力学损耗、尺寸稳定性、热化学稳定性、粘合以及耐疲劳和耐磨等)。附表列出了纤维增强性能和轮胎使用性能参数之间的定性关系。

| 附表 纤维性能与轮胎使用性能之间的关系            |             |
|--------------------------------|-------------|
| 纤维性能                           | 轮胎使用性能      |
| 强度高/模量高                        | (1)减轻轮胎重量   |
|                                | (2)降低行驶温度   |
|                                | (3)降低滚动阻力   |
| 模量高                            | (1)降低滚动阻力   |
|                                | (2)提高胎面磨损性能 |
|                                | (3)提高操纵性能   |
| 蠕变低/收缩小                        | 提高均匀性       |
| 滞后小                            | 降低滚动阻力      |
| 热化学稳定性好,温度和应力下粘合保持率高,耐疲劳性好,滞后小 | 在热和应力下使用寿命长 |

本文的目的是:(a)对目前轮胎用纤维增强材料作一综述,并着重谈谈近期的趋势;(b)扼要地讨论一下使纤维成型材料获得高强度和(或)高韧度的微观结构(即分子结构基础)。

## 1 金属增强材料

纤维增强材料要求的所有性能(如拉伸强度、拉伸/压缩模量、耐疲劳性以及和橡胶的粘合等),钢丝帘线都能很好地综合平衡之。因此,钢丝帘线当然成了轿车子午线轮胎带束层的主要增强材料,它也是载重子午线轮胎带束层和胎体的主要增强材料。

为了巩固和加强钢丝帘线在未来增强材料中的统治地位,人们在以下 4 个领域<sup>[2,3]</sup>进行了大量的研究与开发工作:①改进制造工艺,包括盘条(钢棒)、单丝和帘线。②提高帘线的强度、抗腐蚀性能和疲劳寿命。③制造新型结构的帘线,使之单丝根数少而直径大,提高耐冲击性能;使之渗胶充分,提高抗磨蚀疲劳。④改进镀层,使之具有更好的粘合保持率。虽然大部分的进展纯属钢材盘条、单丝、钢丝帘线制造厂和轮胎制造厂的专利,但是一般性的资料与看法仍发表得较多。

使用强度高和(或)韧性大的轮胎增强材料,在保持相同的强度和韧度下可以减少层数或减小尺寸,这样就能减轻轮胎重量,从而降低行驶温度和滚动阻力。

为了满足增强材料轻量化的要求,近年来钢丝帘线的强度不断提高<sup>[4]</sup>。提高钢中的碳含量至 0.8%—0.9%,就会使碳化三铁(Fe<sub>3</sub>C 或碳化铁体)的含量增加,它会阻碍位错运动从而提高强度。高强度钢丝帘线的拉伸强度可以达到 2900—3300MPa (2.9—3.3GPa),拉伸模量可以达到 200GPa,而且已实现工业化生产。

可以用两个人们熟悉的例子来说明增大单丝直径和减少单丝数目是钢丝帘线的发展趋势:①轮胎的增强带束层已由传统的 2+7

$\times 0.22+1$  结构演变成  $2 \times 0.30\text{HT}$  (高强度) 结构; ②载重轮胎胎体已由传统的  $3+9+15 \times 0.175+1$  结构发展为  $12 \times 0.20+1\text{HT}$  结构。

设计钢丝帘线的其它重要参考因素还有渗胶和外缠股。钢丝帘线的空隙能充分渗胶对防腐至关重要, 这是因为它能阻塞湿气渗进和传播的通道。外缠股的设计也是十分重要的, 因为它是引起单丝腐蚀的主要原因。

经过长期的研究, 文献中提到两种提高钢丝帘线性能的方法以及简化制造过程, 办法是采用双相钢和快速固化工艺<sup>[4]</sup>。

双相钢的化学组成简单, 拉拔时具有高加工硬化速率, 与普通钢相比, 达到所需微观结构的工序较少, 所以经济上很吸引人。称为双相钢是因为它属低碳钢一类, 低合金钢一般具有两个相。双相钢的强度主要来自强的马氏体, 从而代替了普通钢丝帘线的渗碳体, 而铁素体基体则提供延展性能。快速固化工艺已开发多年, 提供了生产高强度合金单丝和简化生产工序的可能性。快速骤冷金属, 使它包含无定形的金属或金属玻璃, 容易从熔融态一步就制成钢丝的形状。

## 2 聚合物纤维增强材料

### 2.1 常用纤维

聚对苯二甲酸乙二酯纤维, 简称聚酯纤维, 广泛用于轿车轮胎和轻型载重轮胎的胎体中。它具有良好的综合力学性能, 如拉伸强度高于人造丝纤维, 拉伸模量高于尼龙纤维。

聚酯和尼龙是典型的熔纺纤维, 纺纱时可在高压恒速率下以熔体形式通过纺丝头。在一般的聚合物熔体中, 分子处于无规的线团构型。为了使其具有所需的强力性能, 必须使这些分子沿着纤维轴向取向。

高速缠绕纺丝拉伸的聚酯纱线, 其收缩率低、蠕变小、滞后小等都是因为有弹性晶桥横跨无定形相。纤维的模量随纺丝速度的提高而略有增大, 而收缩率却大幅度降低, 因此

模量与收缩率之比将大幅度地增大。

用高速纺丝工艺生产的聚酯轮胎纤维是一种尺寸稳定性好、生热低的增强材料, 有了这种材料, 轮胎工程师们就可以设计出均匀性能更好、行驶温度更低的胎体。这些高档聚酯轮胎纤维的强度可以达到  $1.1\text{—}1.4\text{GPa}$ , 拉伸模量达到  $13.5\text{—}14.6\text{GPa}$ , 甚至更高。

人造丝具有非常好的尺寸稳定性和相当高的模量/收缩率比, 但其拉伸强度较低。通常用于某些高性能轿车轮胎的胎体中, 特别是在欧洲用得较为普遍。人造丝是一种纤维素纤维, 因此从化学结构角度来看, 它是一种线型聚糖化合物, 是由重复的葡萄糖单元组成, 而且通过  $1,4\text{-}\beta$  糖苷键相连接, 羟基、羟甲基和  $1,4\text{-}$ 醚键都在赤道键位置上。人造丝轮胎纱线的拉伸强度为  $0.7\text{—}0.9\text{GPa}$ , 拉伸模量为  $13.4\text{GPa}$ , 甚至更高。

由于尼龙 66 的耐疲劳性能和粘合性能非常好, 可用作航空轮胎增强材料, 还可广泛地用于高性能轿车轮胎的冠带层、带束层以及载重斜交轮胎的增强层中, 有些越野轮胎也使用它。尼龙 6 则用于除航空轮胎外的任何轮胎中。尼龙轮胎纱线的拉伸强度为  $0.9\text{—}1.0\text{GPa}$ , 拉伸模量为  $4.0\text{—}6.0\text{GPa}$ 。就重复单元的化学结构而言, 尼龙 66 是聚亚己基己二酰胺, 而尼龙 6 则是聚  $\epsilon$ -己内酰胺。

有两种新的聚酰胺在增强轮胎中将是十分重要的: 即尼龙 66 单丝<sup>[12]</sup>和尼龙 46 (聚亚丁基己二酰胺<sup>[13]</sup>)。

尼龙 66 聚酰胺单丝由美国杜邦公司生产, 商品名是 Hyten。其截面为“球头扁柱”(obround) 状, 宽/高之比约为 3。这种扁平的“obround”形状比传统的加捻帘线薄, 所以在压延帘布时只需少量的橡胶。与多丝帘线相比, 其明显的优点是只要使用较薄的覆胶, 就能达到相当的强度。此外, Hyten 纤维表面取向度较低, 而且具有开放型结构, 从而增进了与橡胶的粘合。由于 Hyten 不含化学纱线处理剂, 所以它没有传统处理剂的冒烟问题和

处理剂/粘合剂混容的问题。与常用的尼龙帘线相比,Hyten 的尺寸稳定性有所提高。

尼龙 46 聚合物由荷兰 DSM 公司生产,商品名是 Stanyl。日本 Unitika 公司对高分子量尼龙 46 聚合物进行纺丝,其纤维的结晶度和玻璃化温度较高,尺寸稳定性也比尼龙 66 好。

## 2.2 高强度高模量纤维

长期以来人们普遍认为普通合成纤维的强度和模量都远低于理论极限值,这是根据化学键的强度、聚合物键的构象、取向分子的堆积密度等数据计算出来的<sup>[4]</sup>。

碳-碳键固有的强度和韧度可以由三维空间、四面结晶结构的金刚石之强度和模量来描述。

根据这些事实,长期以来科学家们一直在设想能设计和制造出强度和模量更高的纤维。从理论上讲,平行排列的全伸长的、且完全是单轴取向的聚合物链(无微观结构缺陷)将具有最高的强度和模量。因此,科学家们一直在致力于制造这样的纤维:即可达到理想的链取向,使传统纤维结晶区域内的折叠链层消除折叠。

在开发超高强度、超高模量纤维的历史进程中曾有过突破,那就是在制造高有序拉伸链晶体时出现了液晶态纤维。

## 2.3 液晶纤维

开发过两种重要的材料:即热致变的液晶聚合物和易溶的液晶聚合物。热致变的聚合物在某一温度范围内,在熔体中形成有序的区域,从而呈现液晶行为;而易溶的聚合物在一种合适的溶剂中且在某些最佳的浓度下,就会形成有序的区域。在一定的条件下,这些体系就能达到宏观有序,而且一直保持到转变成固态。

热致变聚合物的典型代表是芳族共聚酯,易溶聚合物的典型代表是芳族聚酰胺。因此出现了两种重要的工艺:①将刚性、类棒状的共聚酯液晶熔体进行熔纺;②将刚性、类棒

状的芳族聚酰胺液晶溶液进行气隙纺丝。

热致变液晶共聚酯纤维的典型例子是 Vectran,由美国 Hoechst-Celanese 公司(德国 Hoechst 公司的子公司<sup>[14]</sup>)生产。该纤维的分子结构由对羟基苯甲酸和 6-羟基-2-萘甲酸两种单体构成,且是无规序列分布,两种单体的分子数之比也可以有所变化,其结构式见图 1。

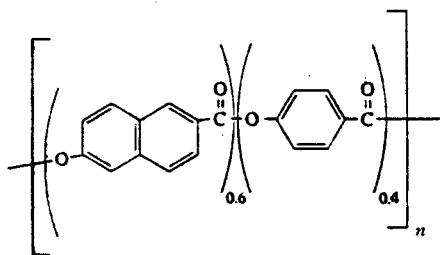


图 1 对羟基苯甲酸和 6-羟基-2-萘甲酸无规共聚物

虽然该聚合物熔体呈现明显的非牛顿流体行为,但是仍能用常用的聚酯设备进行纺丝。纺丝纤维需要进行热力学后处理(骤冷和固态聚合)才能达到最佳的力学性能。Vectran 纤维的拉伸强度范围为 2.5—3.1GPa (2500—3100MPa),起始拉伸模量范围为 62—86GPa,扯断伸长率为 2.2%—2.5%。为了保障熔体的加工性能,同时保持热致变行为,有时需要降低该聚合物的熔点和玻璃化转变温度,通常可以向聚合物内引入一些不对称单元(如间亚苯基基团)和(或)在分子的重单元内引入一些柔性链(间隔基,如亚甲基基团)。

开发热致变聚合物的实际意义主要在于它可用于工程塑料和热塑性刚性复合材料基体中。在后一项应用中,常常采用掺和工艺。目前尚不知它在轮胎增强方面有何工业应用。

在易溶的液晶聚合物领域,对质量浓度为 20%的聚对苯基对苯二甲酰胺的纯硫酸向列溶液<sup>[15]</sup>进行纺丝,制得了工业用纤维,

这是一项非常重要的工艺。这类对-芳族聚酰胺(芳纶)由美国杜邦公司和荷兰 Akzo 公司工业化生产,商品名分别为 Kevlar 和 Twaron,其分子结构见图 2。

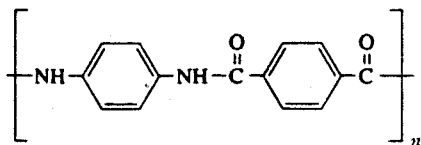
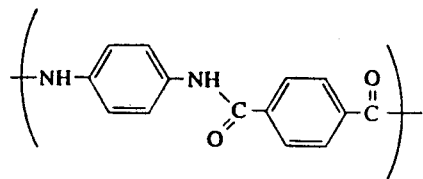


图 2 聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)(芳纶)

这些纤维具有超高的强度(2.5—3.5GPa)和超高的模量(60—120GPa),扯断伸长率为1.2%—2.9%。为了用于韧性基体复合物,与纺丝纤维一样,经过短时间、高温骤冷后,其拉伸模量还能进一步提高(约达160GPa)。

按照电子共振的原理,聚对苯基对苯二甲酰胺中酰胺基团的碳-氮键具有很大的双键特性。碳-氮键的旋转活化能约为  $91.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而典型的碳-氮单键的旋转活化能只有  $8.34\text{—}16.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此外,由于对位苯环的存在,整个分子便成了共振-共轭体系。键的旋转受阻使分子刚性大大提高,这一刚性正是制造芳纶的关键性能(见图 3)。

如上所述,在合适的溶剂中,在适当的浓度下,刚性大分子便会凝聚成有序的区域。当



聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)

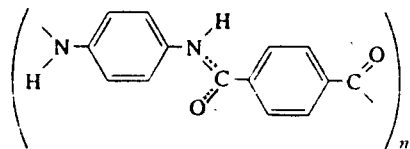


图 3 具有碳-氮双键特性的芳纶纤维化学结构

经受挤出通过纺丝头时,这些液晶区域的分子拉伸流动时在所受剪切应力方向将发生取向。纺丝时受纺丝头毛细现象和气隙作用会发生液晶区域旋转和拉直,以致纺丝后的纤维具有非常高的结晶度和取向度,从而得到超高强度和超高韧度<sup>[16]</sup>的液晶纤维。

必须强调的是:(a)液晶(各向异性)溶液纺丝时,只需纺丝过程,无需拉伸便可制得高取向、高韧度的纤维;(b)这些纤维所以有非凡的力学性能,主要是因为这些类棒状分子具有高度的有序性,不存在无定形相。无定形相的存在限制了常用熔纺柔性大分子的力学强度。

芳纶具有皮芯结构,芯部形态由氢键结合层或类棒状微晶片组成,它们的主轴与纤维轴相平行。芳纶纤维微观结构的另一个特点是具有特性的和很易确定的径向结晶取向。由分子取向所造成的力学上的各向异性(轴向强度大于横向强度)是纤维微观结构的主要特性,纤维的轴向断裂和横向破裂的内因因素即在于此。在单冲或周期的应力下,芳纶纤维会发生断裂<sup>[17,18]</sup>。

芳纶纤维目前已工业化用于轿车轮胎的带束层和某些轻型载重子午线轮胎的胎体,以及某些航空轮胎的胎体和带束层中。

以刚性棒状芳族杂环聚合物为原料,采用液晶溶液纺丝的方法也能制造出高取向、拉伸链结晶纤维,用聚对亚苯基苯并双噁唑(PBZT)和聚对亚苯基苯并双噁唑(PBZO)的聚磷酸溶液纺丝再经热处理,所得纤维的拉伸模量可以达到 250GPa。

从工业角度来看,对甲酸或乙酸纤维素酯的液晶溶液先进行纺丝,再进行皂化,便可制得高强度、高模量的高级再生纤维素纤维<sup>[19]</sup>。在芳族聚酰胺中,溶于适当溶剂中的刚性纤维素大分子或多或少存在未折叠的、链伸长构型。将这种溶液纺丝就会形成高取向的纤维,并处于“似纺”态,无需力学后拉伸这一步。有些专利文献认为<sup>[20]</sup>:这些纤维的

拉伸强度可以达到 1.58GPa, 拉伸模量为 58.0GPa, 扯断伸长率为 4.3%。用这些高性能的纤维素纤维增强轿车轮胎的胎体, 其滚动阻力要比用人造丝增强的低<sup>[21]</sup>。

有趣的是, 中间相基的纤维素纤维也具有与上述芳纶相同的径向结晶形态。

在用传统的粘胶法制造人造丝的过程中, 不仅工厂排放的废水有硫酸钠和硫酸锌的污染问题, 还有二硫化碳的空气污染等环境问题。液晶纺丝新工艺在制造新一代纤维素纤维的同时, 不仅生产效率高, 而且环境污

染问题也有所改善。

## 2.4 各向同性溶液纺丝

将对苯二甲酸和等量的对苯二胺/3,4'-二氨基二苯醚的共聚酰胺之各向同性溶液进行常规纺丝然后再经很高的温度、在很高的拉伸比下拉伸也能制得高取向、高强度/高模量芳族聚酰胺纤维<sup>[22]</sup>。该纤维的化学名称为对亚苯基/3,4'-氧亚苯基对苯二甲酰胺共聚物(原文如此——译注), 已由日本帝人公司工业化生产, 商品名为 Technora(见图4)。

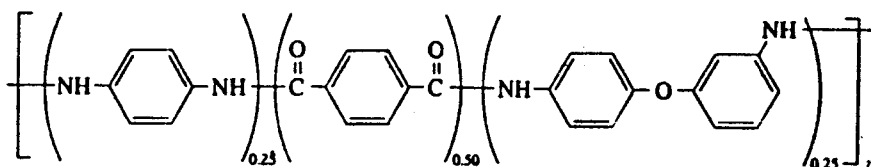


图4 对苯二甲酸和对苯二胺/3,4'-二氨基二苯醚共聚物

因为芳族共聚酰胺的二氨基二苯醚单元上存在间位键, 所以刚性不如所有的对位芳族聚酰胺分子。可以认为该分子是线团型或拉伸型的构象, 而且该聚合物可以在N-甲基吡咯烷酮溶液中纺丝, 无需强的矿物酸。不过为了得到较好的物理性能, 对纺丝纱线还需要进行力学拉伸, 此时拉伸强度可以达到 3.1—3.4GPa, 拉伸模量为 73—90GPa, 扯断伸长率为 3.4%—4.6%。

## 2.5 凝胶纺丝工艺

从柔性大分子中制造高强度、高模量纤维最好使用凝胶纺丝法。凝胶纺丝工艺要求: ①柔性链聚合物要有超高的分子量; ②用稀溶液纺丝, 使链缠结度最小, 从而制得不取向的微孔凝胶纤维; ③用拉伸方法将微孔纤维拉伸到理论极限, 这牵涉到温度改变、消除溶剂和减小孔隙等工艺。

近年来报道了一些凝胶纺丝聚乙烯纤维的形态学以及凝胶纺丝工艺本身的进展<sup>[23,24]</sup>。Spectra 纤维具有纤维状的微观结构, 这些微纤维由一些长针形的充分定位的微晶区通过一些小而无序的橡胶状区域相连

接而成。这种结构决定了这类纤维具有很好的模量、强度、耐冲击等综合性能。日本 Dyneema 公司对凝胶纺丝法作了改进。研究的重点放在喷丝头的设计、纤维在喷丝头上的冷却速率以及消除溶剂上, 这样就进一步提高了纤维的强度。

有很多专利报道, 可以高熔点柔性聚合物为原料, 用凝胶纺丝法制造高强度、高模量的橡胶工业用增强纤维。目前最为活跃的原料看来就是聚乙烯醇。有一篇专利报道<sup>[25]</sup>, 高分子量聚乙烯醇的丙三醇稀溶液可以纺成凝胶纤维, 经过甲醇抽提和干燥, 最后经过一次或多次拉伸, 所得纤维熔点在 238℃ 以上, 力学性能相当好, 韧度和模量范围很宽, 且取决于起始聚合物分子量的大小。

## 2.6 其它方法

分子增强法是开发高性能纤维的另一种有前途的方法。有一种体系看来非常吸引人, 它是由刚性棒状芳族聚酰胺(如对苯基对苯二甲酰胺)微纤维分散在尼龙 66 或尼龙 6 的柔性链基体中所构成的。据说是生成了一种

(下转第 279 页)

(上接第 273 页)

新的微观结构,在柔性链聚合物基体的折叠结晶区域之间由刚性微纤维架桥。但是这类纤维尚未工业化地用于增强橡胶。尽管如此,分子复合物科学仍有可能设计出具有良好综合性能(如强度、韧度、刚度)以及增强效果比一般短纤维复合材料更好的纤维成型材料。

### 3 结论

本文综评了金属和聚合物纤维增强材料。重点放在了深入研究制造工艺、材料的微观结构与性能的关系这两个领域里。

材料的研究无疑将引导我们去寻找新的产品。例如使纤维的强度和模量接近理论上预计的数值;制造具有特定弹性和粘弹性能的纤维;供特定场合应用的增强性结构纤维,以及要把那些化学结构已经搞清的纤维借助微观结构工程和(或)纺丝工艺转变成有用的工业化产品。

### 参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International 1993”,P28—34