

锦纶66浸胶帘线研究进展

白荣光^{1,2}, 杨朝勇³, 李洪^{1,2}, 窦晓勇^{1,2}, 李吉芳^{1,2}, 牛乐朋^{1,2}

(1. 炼胶煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 河南 平顶山 467000; 2. 中国平煤神马集团能源化工研究院, 河南 平顶山 467000; 3. 平顶山神马帘子布发展有限公司, 河南 平顶山 467000)

摘要:介绍锦纶66帘线浸胶工艺、设备和胶液配方的研究进展。随着节能环保要求的不断提高,在保证纤维帘线粘合力前提下,浸胶工艺和设备的发展呈现节能、降低劳动强度和单位产能投资趋势,胶液配方则更关注环境友好、降低三废排放等绿色制造要求;应深入研究和掌握浸胶工艺、设备与胶液配方之间的内在联系和胶液与帘线的粘合机理,并结合具体应用进行胶液配方开发。

关键词:锦纶66帘线;浸胶配方;粘合机理;工艺

中图分类号:TQ330.38⁺9 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2016)08-0455-03

绿色轮胎生产是轮胎行业转型发展和节能减排的重中之重,绿色轮胎制造离不开绿色新材料的支撑,作为轮胎和输送带等橡胶产业用骨架材料的高性能环保锦纶66浸胶帘线的研究日益得到重视。锦纶66浸胶帘线随着胶液配方的改进和帘线产品的开发而进步,围绕着其工艺^[1-2]和质量改进^[3-10]、新产品开发^[11-13]、粘合性能^[14-16]、降耗增效^[17]以及安全环保^[18]等目标进行了很多研究,但有关浸胶配方的研究^[19]较少。本文介绍锦纶66帘线浸胶工艺、装备及胶液配方等方面的研究进展。

1 浸胶工艺及装备

浸胶是在一定温度和张力的条件下,胶液附着于帘线并干燥致密化的过程,经过浸胶处理的帘线在与橡胶等其他材料复合时具有良好的粘合性能。浸胶过程同时发生着物理和化学变化,是材料表面处理技术的一种。纤维帘线浸胶工艺主要有美国固特异的“浸胶-干燥-热处理-定型”工艺^[20]、日本普利司通的“给定张力下的热处理-浸胶-干燥-牵伸-松弛-冷却”工艺^[21]和日本旭化成的“浸胶-干燥-拉伸定型-冷却”工艺^[22]。这些工艺成熟稳定,但存在工艺流程长、监测控制系统鲁棒性不足、关键设备空间占用大、能源消耗高、自动化

程度低和产能挖潜难等不足。

传统浸胶工艺存在以下不足:高牵伸比得到的纤维用作增强材料时,在浸胶和硫化阶段会产生强力损失;浸胶线绳很硬、降低了轮胎制作过程的操作适应性、影响轮胎耐久性能和抗冲击性能;胶液渗入帘线内部并在帘线外周部分的原丝间形成附胶层,最外部的附胶层可以有效促进帘线与橡胶的粘合,但长丝间的粘结严重限制长丝的运动,导致硬度增大;仅考虑了粘合性能,浸胶帘线上过量的粘合剂对粘合性能没有贡献,且阻止了长丝运动,增大了浸胶帘线截面上的非均匀应变,导致强度和伸长等特性显著下降。

日本旭化成采用浸胶前增加定型热处理的方法^[23]有效地抑制了强力损失。

日本普利司通^[24]将线绳先在一定条件下预处理后再浸胶,实现了减少强力损失的目标。随后又开发出浸胶硫化步骤无强力损失且具有良好耐疲劳和往复压缩应变性能的帘线浸胶工艺^[21],在不妨碍牵伸帘线应力均匀分布的情况下,可充分利用长丝固有的高强度。

法国隆波利纤维公司开发出了单纤加捻浸胶工艺^[25],采用高于纤维热转变温度的定型温度,表面处理可在加捻和定型之间进行,得到的产品可以单独使用,物理性能不低于等纤度复丝线绳,几何一致性高,尤其是线绳上没有棘手感,少量甚至没有扭结,可省去一个加捻步骤,引入涂覆等附加

作者简介:白荣光(1981—),男,河南叶县人,中国平煤神马集团能源化工研究院工程师,硕士,主要从事化工和化学纤维技术研究工作。

步骤并可连续运行(传统工艺需重新加捻),适用于对纤维尺寸稳定性要求高的环境。

土耳其科赛全球公司^[26]开发了多股单纤的浸胶工艺,可用作轮胎增强材料,如胎体、保护层、缓冲层、带束层和飞机轮胎胎体等。其优势在于:较单股单纤具有更好的粘合性能和抗刺扎性能,适于载重或轿车子午线轮胎的带束保护层,与复丝帘线相比具有较好的动态性能、生热小、耐疲劳、动态粘合性好,可改进帘线抗弯刚性和耐压性能。

上述研究通过对浸胶机理的深入研究并结合具体应用领域,采用了针对性的措施改进浸胶工艺,实现了最大限度保证帘线固有物理性能的同时,能满足特定市场需求。但至今对在浸胶过程中帘线强力损失的产生机理尚未形成一致的认识,因而无法从根本上消除强力损失导致帘线高强度、高耐热等性能不能得到充分利用的问题。

美国固特异公司^[20]采用在缓冲辊加装组合罗拉的方法,解决了由缓冲辊上张力分配不合适(从进口端到出口端张力逐渐增加,以至于总张力的一半由出口端的最后一个辊承担)而引起的帘布在辊面打滑、产生噪声和机器振颤、帘线牵伸不一致、断头增加的问题。

通过对浸胶机的卷绕机构和顶针定位改造可实现返卷率的部分降低^[27]。但对于控制系统的理解和改造仍有待深入研究,浸胶装备的系统升级尚需时日。

2 胶液配方

随着环境保护压力和市场竞争的加剧以及绿色制造的要求,胶液配方研究主要集中在安全环保、清洁生产和原材料替代等方面。

为了解决间苯二酚价格昂贵(较苯酚)、供应量有限,间甲液稳定性不好,乙烯基吡啶(VP)胶乳价格昂贵,三羟基苯酚价格高且不稳定、制造过程中甲醛污染等问题。美国通用轮胎公司发明了一种苯酚甲醛树脂,无需分离,且产品质量不受残留甲醛、盐、酚类等副产物的影响^[28]。通过部分苯酚替代间苯二酚、以价格低的胶乳替代VP、苯酚甲醛树脂替代昂贵的三羟基苯酚,得到了稳定性优于间苯二酚/甲醛溶液和三羟基苯酚的苯酚/甲醛溶液,还实现了胶液保质期达百余天的目标。

为满足轮胎轻量化的要求,日本普利司通采用向胶液中添加双马来酰亚胺的方法提高了材料热稳定性^[29]。分析表明:帘线粘合力受硫化温度的影响很大,对形状不均匀的产品,不同位置施加的硫化热量是不一样的,因而导致粘合力的不一致,轮胎和输送带等产品更易出现上述问题^[29]。

传统的间苯二酚/甲醛/胶乳(RFL)浸胶配方中甲醛的毒害及其易挥发性导致其在帘线浸胶过程中使用效率降低,还造成环境污染;浸胶处理后的帘线灵活性/伸展性降低且硬度过大而影响后续应用。美国美利肯公司^[30]采用在浸胶液体系引入2-糠醛(沸点160℃,挥发性小于甲醛且低毒),处理后的帘线软且伸展性优于传统RFL胶液配方处理的帘线。土耳其科赛全球公司发明了无间苯二酚和甲醛的胶液配方,该配方符合欧盟REACH法规要求,在聚酯和锦纶66帘线上以3.0%~3.5%的附胶量实现了与传统RFL配方相当的粘合力^[31]。

胶液配方开发涉及化学化工、高分子科学、界面技术和复合材料等诸多学科,需要充分理解配方各组分间的相互作用机理,系统进行帘线表面及其粘合界面的性能研究,以化工动力学和热力学理论为指导并结合配方组成间的高分子反应特性确定浸胶温度、时间和张力等工艺条件;另外,还需掌握轮胎、输送带等橡胶制品的特定制造工艺以及帘线的直接应用环境来调整浸胶配方的适应性。

3 结语

我国锦纶66帘线浸胶工艺、胶液配方、强力损失机理及浸胶装备等基础研究不足;质量及外观改进研究较多,产品差异化进程慢,浸胶配方、工艺、装备三者结合程度不够。

建议有关科研工作继续以安全环保、清洁生产、节能降耗、生产设备和空间等资源的高效利用、绿色制造为出发点。研究锦纶66原位改性技术,引入特定官能团,从本质上改善帘线粘合性能、削减强力损失。加强胶液配方及粘合机理研究,以实现胶液配方和帘线粘合力的双升级。以产品应用市场为导向,开发胶液配方和浸渍设备工艺。从原纤结构缺陷、热量循环利用和应力分配等基础环节优化浸胶工艺,改进产品质量。深

入研究浸胶过程各环节的作用机理,结合自动化、大数据等先进技术手段进行浸胶装备开发,推进智能制造。采用过程强化手段整合优化现有工艺流程及装备,进而提高空间及设备资源的利用率,实现节能降耗、产业升级、绿色发展。

参考文献:

- [1] 任德范. 锦纶66帘子布浸胶热处理加工工艺探讨[J]. 产业用纺织品, 1997, 15(1): 20-23.
- [2] 张仁杰. 锦纶66浸胶帘子布生产中的张力与控制[J]. 合成纤维工业, 1997, 20(3): 50-53.
- [3] 闫永强, 周伟芳. 影响浸胶帘子布附胶量的因素[J]. 合成纤维, 2009(8): 34-35.
- [4] 张鲁亚, 徐彦卿. 调整卷取张力改善浸胶帘子布卷取成型[J]. 合成纤维, 2008(5): 43-45.
- [5] 郭怡, 毕建平, 吕文娟. 尼龙66帘子布的胶皮产生与解决[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(3): 62-63.
- [6] 郭怡. 锦纶66帘子布异常丝产生的原因分析与控制方法[J]. 产业用纺织品, 2013, 31(10): 28-30.
- [7] 郭怡. 锦纶66浸胶帘子布胶斑产生原因的探讨[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(5): 64-66.
- [8] 康都美. 锦纶66白坯帘子布外观质量问题原因及处理措施[J]. 科技与企业, 2013(13): 40-43.
- [9] 李敏. 改善帘子布织造环境探讨[J]. 上海纺织科技, 2013, 41(6): 57-60.
- [10] 李世群, 莫超峰, 杨超然. 影响锦纶66浸胶帘子布物性因素分析[J]. 中国高新技术企业, 2011(12): 51-52.
- [11] 贾广霞, 安树林, 张宇峰, 等. 高强度低缩锦纶66帘子线的研制[J]. 天津工业大学学报, 2005, 24(6): 16-18.
- [12] 李磊, 段文亮, 王建民. 改性锦纶66浸渍帘布的研究与应用[J]. 轮胎工业, 2002, 22(10): 601-603.
- [13] 杨煜, 黄丽琴. 防止浸胶加工时接头段布幅收缩的尼龙66白坯帘子布[P]. 中国: CN 202401024U, 2012-08-29.
- [14] 蒲启君. 骨架材料与橡胶的粘合技术及其新进展[J]. 橡胶工业, 2003, 50(3): 175-179.
- [15] 宋月贤, 郑元锁, 王有道. 尼龙66帘线与NR粘合性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(1): 29-31.
- [16] 张喜亮, 贾德民. 聚合物帘线与橡胶粘合研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(6): 384-388.
- [17] 王平, 朱瑞丽, 范敬华, 等. 国产丁苯吡(VP)胶乳在锦纶66浸胶帘子布生产中的应用[J]. 河南纺织科技, 2003, 24(6): 16-17.
- [18] 张宏忠, 方少明, 松全元, 等. 锦纶66帘子布浸胶废水处理工艺研究[J]. 水处理技术, 2005, 31(2): 44-46.
- [19] 任德范. 锦纶66帘子布用浸胶液中间苯二酚、甲醛及氨之间的反应[J]. 河南纺织科技, 1997(4): 8-9.
- [20] Edward E H. Apparatus for Conveying and Stretching Tire Cord Fabric [P]. USA: USP 3 517 425, 1970-06-30.
- [21] Norio Inada, Hiroto Yoshida. Polyamide Fiber Cords for Rubber Reinforcement[P]. USA: USP 5 733 654, 1998-03-31.
- [22] 魏夏香. 日本旭化成锦纶66轮胎帘子线生产考察报告[J]. 合成纤维, 1981(6): 65-70.
- [23] Tadao Kanuma. Tire-reinforcing Dip Cord and Process for Preparation Thereof [P]. USA: USP 4 623 011, 1986-11-18.
- [24] Tomohisa Nishikawa, Kazuo Oshima. Adhesive Treatment for Nylon Cords[P]. USA: USP 4 944 821, 1990-07-31.
- [25] Gerard Lagarrigue. Thermoset Twist Composed of Synthetic Monofilaments[P]. USA: USP 5 442 903, 1995-08-22.
- [26] Efes M Zafer, Yilmaz Berrin. Multi-ply Synthetic Monofilament Reinforcing Cords[P]. PCT: WO 2010 143 017, 2010-12-16.
- [27] 闫永强. 技术改造降低浸胶帘子布返卷率[J]. 合成纤维, 2009(3): 44-47.
- [28] Edward Florent Kalafus, Satish Chander Sharma. Pollution Free Method of Making Phenol Formaldehyde Resole Tire Cord Dip and Product[P]. USA: USP 4 040 999, 1977-08-09.
- [29] Toshihiro Yotsumoto. Rubber-Reinforcing Fibrous Materials[P]. USA: USP 4 935 297, 1990-06-19.
- [30] Shulong Li. Adhesion Composition and textile Materials and Articles Treated Therewith[P]. USA: USP 8 247 490, 2012-08-21.
- [31] Cevahir Nurcin, Sen Asin. Resorcinol-formaldehyde-free Dip Technology for Adhesion[J]. European Rubber Journal, 2013, 195(6): 12-16.

收稿日期: 2016-02-23

自行车轮胎胎面花纹结构

中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D

由厦门正新橡胶工业有限公司申请的专利(公开号 CN 105459735A, 公开日期 2016-04-06)“自行车轮胎胎面花纹结构”, 涉及的自行车轮胎胎面由沿轮胎周向均匀分布的若干个凸起的花纹单元构成, 每个花纹单元包括由胎面中心线分别往两侧排列的小花纹块组、中花纹块组以及处于胎面边缘的肩花纹块组。小花纹块组包括交

替设置在胎面中心线上的2个第1中央花纹块、2个第2中央花纹块及对称设于胎面中心线两侧的4个第3中央花纹块; 中花纹块组包括位于第3中央花纹块外侧且纵向排列的第1侧花纹块、第2侧花纹块和第3侧花纹块; 肩花纹块组包括位于胎面最外侧且纵向排列的第1肩花纹块和第2肩花纹块, 每个花纹块均是由多个独立方块拼接组成的复合块。该自行车轮胎能够兼顾不同使用要求, 综合性能优异且通行能力更好。

(本刊编辑部 马 晓)