

轮胎纤维骨架材料的差异化发展

王晓龙,刘全来,江晓峰,华润稼,许其军

(江苏太极实业新材料有限公司,江苏 扬州 225006)

摘要:介绍纤维骨架材料为满足轮胎性能要求通过材料性能提升和优化结构进行的差异化发展。在材料性能方面,通过优化纺丝技术和浸胶技术,在不改变帘线纤度的情况下,提升浸胶帘线的强力和尺寸稳定性;在结构方面,使用两股高强度帘线替代三股帘线,提升生产效率;混合帘线可实现材料间性能优势互补;无酚醛树脂的环保型浸胶帘布符合环境保护和职业健康的发展方向。

关键词:轮胎;骨架材料;纤维帘线;强力;尺寸稳定性;混合帘线;环保

中图分类号:U463.341;TQ330.38⁺9

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)11-0674-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.11.0674



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

1 轮胎纤维骨架材料发展简介

现代轮胎始于1839年固特异发明了硫化橡胶。1887年邓禄普使用亚麻织物作为橡胶骨架,发明了第1条充气轮胎。棉织物帘线的断裂强力较低,棉帘线需要较粗,同时需要较大经向密度,造成轮胎的胎体厚、不利于散热及节油^[1]。

1923年首条人造丝帘线轮胎制成,之后美国杜邦公司和Coutaulds公司相继批量制造了Cordura和Tenasco牌号的高强度人造丝帘线。人造丝帘线提高了轮胎的强度和耐久性能,延长了轮胎使用寿命。由于人造丝帘线具有断裂强力和模量高、尺寸稳定性好等优点,逐渐替代了棉帘线^[1-3]。

第二次世界大战时,美国用发明的锦纶66帘线制造了军用飞机轮胎^[1,3]。到了20世纪50年代,锦纶66在美国已经完全替代了人造丝。锦纶6用作轮胎骨架材料始于日本,1967年日本国产锦纶6帘线用量已达到其轮胎骨架材料用量的90%^[1]。

1953年开始,众多轮胎企业尝试将聚酯材料应用在轮胎中。到1962年,聚酯纤维被固特异用作轮胎骨架材料在轿车轮胎中推广应用,逐渐替代了锦纶66,成为现今轿车轮胎的主要骨架材料^[1,3]。

当前,轮胎对骨架材料的性能要求是轻量化、环保化、低滚动阻力等。

目前半钢子午线轮胎胎体用纤维骨架材料主要有聚酯和人造丝,冠带层用纤维骨架材料主要是锦纶66、锦纶66/芳纶混合帘线等^[2-5]。表1示出了目前轮胎用纤维骨架材料的主要优缺点^[6-7]。

2 胎体骨架材料差异化产品

2.1 帘线材料性能升级

轮胎工业发展提出了更高强力以适应轻量化、更高尺寸稳定性以适应低滚动阻力要求。为满足轮胎客户对骨架材料的要求^[8],各种新型聚酯浸胶帘线被开发出来,如高模量低收缩HMLS-PET聚酯帘线(SR2)、高强力高模量低收缩聚酯帘线(SR3)、高尺寸稳定性高模量低收缩聚酯帘线(SR4)。

SR2满足GB/T 19390—2014《轮胎用聚酯浸胶帘子布》要求。SR3在SR2的基础上,在不改变线密度的情况下,提高帘线绝对强力。SR4在SR2基础上,在不改变线密度情况下,尺寸稳定性(ES)指数(为定负荷伸长率与干热收缩率的和)减小。

在轮胎应用领域,SR3在满足轮胎强度要求的基础上,可减小骨架材料用量,满足轮胎轻量化要求;SR4在满足轮胎强度要求的基础上,可提高帘线的尺寸稳定性,为降低轮胎滚动阻力做贡献。SR2,SR3,SR4帘线性能见表2—4。

作者简介:王晓龙(1983—),男,黑龙江伊春人,江苏太极实业新材料有限公司工程师,硕士,主要从事工业丝、产业用帘帆布、特种纤维织物的浸胶配方开发及市场推广工作。

E-mail:alfalong@foxmail.com

表1 目前轮胎用纤维骨架材料的主要优缺点

帘线种类	用途	优点	缺点
锦纶66	用于子午线轮胎冠带层,特种轮胎胎体	强度高,粘合性能好	易出现平点
锦纶6	主要用于斜交轮胎胎体	强度高,粘合性能好	易出现平点
聚酯PET	主要用于胎体,少量用于冠带层	模量高,收缩率低,成本低	用于冠带层时需解决高温粘合性能问题
人造丝	用于高性能轮胎胎体,缺气保用轮胎	尺寸稳定性高,生热低	价格贵,对湿气敏感
芳纶	可以用作子午线轮胎任何部位的骨架材料,在工程机械斜交轮胎中可用于缓冲层	高强度,高模量,耐高温,变形小,几乎无热收缩,蠕变小	价格昂贵
混合	用于冠带层、胎体	高模量与低模量纤维混合捻线,发挥两者的优势,成本下降	加工工艺复杂

达到三股帘线的性能,实现产品的差异化升级,主要为2200dtex/2帘线替代1440dtex/3帘线,2500dtex/2帘线替代1670dtex/3帘线,3300dtex/2帘线替代2200dtex/3帘线。通过改变帘线的结构和使用高纤度原丝,提高了生产效率和帘线性能。SR2高纤度直捻两股聚酯帘线性能见表5。

表2 1100dtex/2高性能聚酯帘线性能				
项 目	SR2	SR3	SR4	
复捻捻度/(捻·m ⁻¹)	452	428	433	
直径/mm	0.55	0.55	0.55	
ES指数/%	6.0	6.0	5.6	
断裂强力/N	148	161	145	
44.1 N定负荷伸长率/%	4.2	4.2	3.5	
断裂伸长率/%	15.1	15.5	15.5	
干热收缩率 ¹⁾ /%	1.8	1.8	2.1	
H抽出力/N	145	143	147	

注:1)条件为温度 177 ℃,时间 2 min,预加张力 0.05 cN·dtex⁻¹。

表3 1440dtex/2高性能聚酯帘线性能				
项 目	SR2	SR3	SR4	
复捻捻度/(捻·m ⁻¹)	395	392	370	
直径/mm	0.62	0.62	0.61	
ES指数/%	6.0	6.0	5.6	
断裂强力/N	192	205	196	
58 N定负荷伸长率/%	4.3	4.3	3.5	
断裂伸长率/%	14.8	14.8	14.9	
干热收缩率 ¹⁾ /%	1.7	1.7	2.1	
H抽出力/N	186	190	187	

注:同表2。

表4 1670dtex/2高性能聚酯帘线性能				
项 目	SR2	SR3	SR4	
复捻捻度/(捻·m ⁻¹)	365	372	370	
直径/mm	0.66	0.68	0.68	
ES指数/%	6.2	6.3	5.7	
断裂强力/N	221	234	225	
66.6 N定负荷伸长率/%	4.3	4.3	3.5	
断裂伸长率/%	14.8	15.4	15.0	
干热收缩率 ¹⁾ /%	1.9	2.0	2.2	
H抽出力/N	207	200	205	

注:同表2。

2.2 高纤度原丝两股帘线取代三股帘线
采用高纤度原丝进行两股捻线,两股帘线可

表5 SR2高纤度直捻两股聚酯帘线性能				
项 目	2200dtex/2	2500dtex/2	3300dtex/2	
复捻捻度/(捻·m ⁻¹)	325	298	254	
直径/mm	0.77	0.80	0.89	
ES指数/%	6.3	6.3	6.2	
断裂强力/N	295	325	445	
定负荷伸长率/%	4.5 ¹⁾	4.5 ²⁾	4.5 ³⁾	
断裂伸长率/%	14.3	15.6	15.0	
干热收缩率 ⁴⁾ /%	1.8	1.8	1.7	
H抽出力/N	239	250	265	

注:1)负荷为88.2 N;2)负荷为100 N;3)负荷为133.2 N;4)同表2注1)。

2.3 高强力高尺寸稳定性HMLS聚酯帘线
HMLS聚酯帘线的发展方向是进一步提高强力和尺寸稳定性。高强力高尺寸稳定性HMLS聚酯帘线(SR5)性能见表6。

表6 1100dtex/2-430S SR5聚酯帘线性能				
项 目	SR5		SR3	
	我公司	国外产品		
直径/mm	0.55	0.55	0.55	
捻度/(捻·m ⁻¹)	425	423	428	
帘线线密度/dtex	2 546	2 626	2 550	
ES指数/%	5.6	6.1	6.0	
断裂强力/N	170	174	161	
断裂伸长率/%	13.6	13.7	15.5	
44.1 N定负荷伸长率/%	3.3	3.5	4.2	
干热收缩率 ¹⁾ /%	2.3	2.6	1.8	
帘线强度/(cN·dtex ⁻¹)	6.66	6.64	6.31	

注:1)条件为温度 177 ℃,时间 2 min,预加张力 100 g。

由表6可见:与国外产品相比,我公司开发的SR5产品尺寸稳定性更好;我公司SR5产品强度比SR3产品提高5.55%。

3 冠带层骨架材料差异化产品

3.1 生物基聚酰胺56

我公司自主开发了高强力聚酰胺56(PA56)工业长丝,并生产成浸胶帘布。PA56与锦纶66浸胶帘线的性能对比见表7,平衡及测试条件参照 GB/T 9101—2017。

表7 930dtex/2-460S PA56与锦纶66浸胶帘线性能对比

项 目	锦纶66				PA56
	厂家1	厂家2	厂家3	厂家4	
复捻捻度/(捻·m ⁻¹)	472	483	473	481	466
断裂强力/N	143.4	148.1	150.1	151.8	144.6
断裂伸长率/%	26.9	22.6	23.7	24.5	26.7
44.1 N定负荷伸长率/%	10.5	9.3	8.7	9.6	10.2
66.6 N定负荷伸长率/%	13.3	11.8	11.1	12.2	12.8
88.2 N定负荷伸长率/%	15.7	13.8	13.2	14.4	15.1
100 N定负荷伸长率/%	17.1	14.8	14.4	15.5	16.5
5%定伸长负荷/N	16.5	20.1	21.7	19.7	17.2
干热收缩率 ¹⁾ /%	5.9	4.5	4.3	4.0	5.2
干热收缩力(残余收缩力)/cN					
模拟轮胎硫化 and 冷却状态 ²⁾	386(11)	400(17)	405(10)	419(12)	398(136)
模拟轮胎运行和停车冷却状态 ³⁾	232(27)	230(32)	191(8.8)	247(27)	179(103)

注:1)同表6;2)温度 180 ℃,时间 15 min,预加张力 94 g;3)温度 100 ℃,时间 15 min,预加张力 94 g。

3.2 PET聚酯帘线

轮胎冠带层骨架材料目前主要使用锦纶66帘线。冠带层的作用是限制带束层在高速运转时的扩张幅度,降低高速运转状态下的滚动阻力和带束层温度。相比其他骨架材料锦纶66帘线具有明显的性能优势。但是由于锦纶66本身玻璃化温度低、模量低等特性,在轮胎设计和使用中容易出现平点现象。PET聚酯帘线模量较锦纶66帘线高,玻璃化温度也高,成本更低,但聚酯帘线用于冠带层时难以克服长时间粘合失效问题。

一些轮胎企业和骨架材料制造商已经开始进行聚酯帘线用于冠带层的研究及应用。我公司生产的1100dtex/2-265S冠带层聚酯浸胶帘线的性能如下:断裂强力 168.4 N,断裂伸长率 14.2%,44.1 N定负荷伸长率 3.1%,1%定伸长负荷 19.8 N,3%定伸长负荷 42.6 N,5%定伸长负荷 66.1 N,10%定伸长负荷 138.4 N,干热收缩

轮胎用骨架材料需要经历升温硫化过程,在轮胎使用过程中也会升温,势必造成性能的一些变化。因此,将纤维帘线在鼓风烘箱中进行180 ℃×15 min热处理,模拟轮胎骨架材料经历的热硫化过程,然后在高温环境下测试帘线的各项性能,PA56和锦纶66浸胶帘线性能随温度的变化情况如图1所示。

由图1可见,在80,100,120和140 ℃温度下,PA56浸胶帘线的断裂强力和断裂伸长率略低于锦纶66浸胶帘线,定负荷伸长率与锦纶66浸胶帘线相当。

率(177 ℃×2 min×100 g) 1.8%,模拟轮胎硫化 and 冷却时干热收缩力(残余收缩力)(180 ℃×15 min×94 g) 418(249) cN,模拟轮胎运行和停车冷却时干热收缩力(残余收缩力)(100 ℃×15 min×94 g) 289(172) cN。

3.3 混合帘线

每一种纤维骨架材料都有各自的特性,如聚酯纤维起始形变时模量高,断裂伸长率中等;锦纶66纤维起始形变模量低,断裂伸长率高;芳纶帘线强力高,模量高,断裂伸长率低。轮胎成型过程和使用时所需要考虑的骨架材料性能不一致,集合两种或两种以上骨架材料的特性,制造符合要求的混合帘线已经成为轮胎企业和骨架材料制造企业的研究课题。部分混合帘线的性能见表8和9。

4 环保帘布覆胶配方研究

我公司始终致力于环保帘布的开发,使帘布性

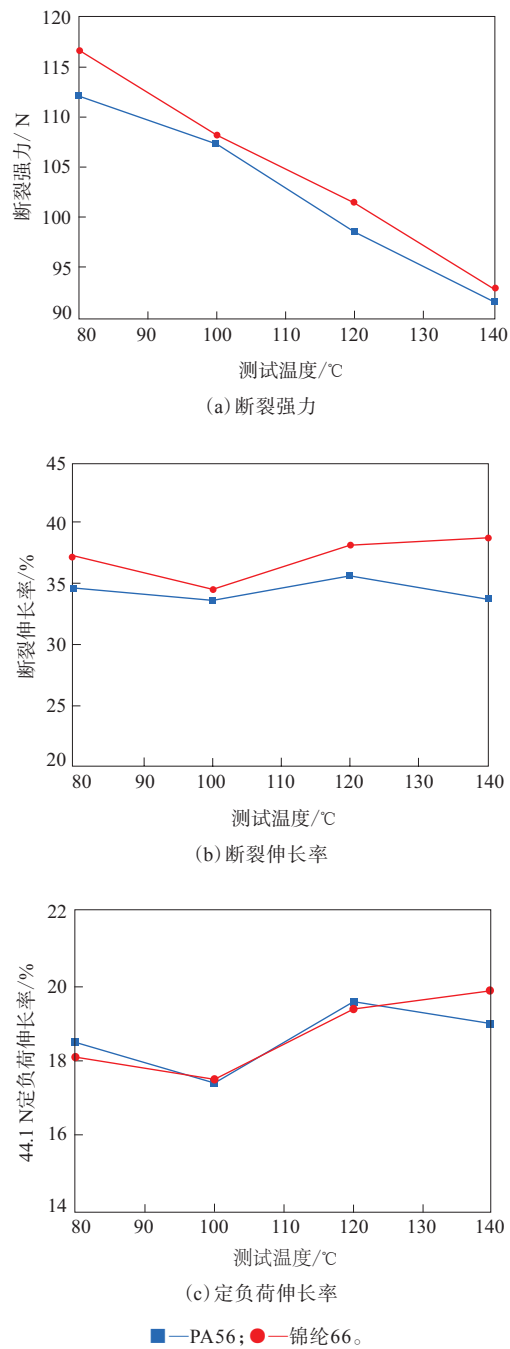


图1 PA56和锦纶66浸胶帘线性能随温度的变化能、生产工艺和产品储存稳定性等方面同时改善。

第2代RF-free环保帘布试制轮胎的实验室评价部分性能如表10和11所示。

随着人们环境保护意识的增强,各国对轮胎产品环保要求不断提高,在轮胎帘布覆胶配方中,酚醛树脂的使用逐渐减少^[9]。我公司开发的第3代环保RF-free帘布除保留了前两代的性能和成本等

表8 锦纶66/PET聚酯混合浸胶帘线与锦纶66浸胶帘线的性能对比

项 目	锦纶66/PET聚酯	锦纶66
捻度/(捻·m ⁻¹)	421	451
断裂强力/N	147	142
断裂伸长率/%	16.7	20.1
44.1 N定负荷伸长率/%	6.2	8.8
1%定伸长负荷/N	9.8	7.1
3%定伸长负荷/N	21.0	13.1
5%定伸长负荷/N	34.5	20.4
10%定伸长负荷/N	82.4	54.5
干热收缩率 ¹⁾ /%	2.49	3.62
干热收缩力(残余收缩力)/cN		
模拟轮胎硫化 and 冷却状态 ²⁾	413 (34)	422 (14)
模拟轮胎运行 and 停车冷却状态 ³⁾	235 (50)	236 (30)

注:同表7。

表9 芳纶/锦纶66和芳纶/PET聚酯混合浸胶帘线性能对比

项 目	混合浸胶帘线种类			
	A	B	C	D
捻度/(捻·m ⁻¹)	370	370	450	450
断裂强力/N	314	335	225	234
断裂伸长率/%	10.3	9.5	9.2	8.2
44.1 N定负荷伸长率/%	3.7	1.8	4.0	2.4
66.6 N定负荷伸长率/%	4.8	2.7	5.1	3.5
88.2 N定负荷伸长率/%	5.5	3.5	5.9	4.3
100 N定负荷伸长率/%	5.9	3.9	6.2	4.7
5%定伸长负荷/N	72.6	138.5	65.2	108.5
干热收缩率/%				
177 ℃×2 min×150 g	1.6	0.7		
177 ℃×2 min×100 g			1.4	0.2

注: A—芳纶(1670dtex)/锦纶66(1400dtex); B—芳纶(1670dtex)/PET聚酯(1400dtex); C—芳纶(1100dtex)/锦纶66(940dtex); D—芳纶(1100dtex)/PET聚酯(940dtex)。

表10 185/60R14轮胎室内性能测试结果

项 目	传统帘布	RF-free环保帘布
高速性能		
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	209	209
最高速度行驶时间/min	20	19
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	胎肩脱层
耐久性能		
累计行驶时间/h	96.7	96.4
试验结束时轮胎状况	胎肩掉块	胎肩掉块
滚动阻力因数	8.9	9.0

优势外,还可以与不含酚醛树脂的覆胶进行良好的粘合匹配,1670dtex/2-370S环保帘布与使用RF树脂的胎体胶的粘合性能如下:H抽出力 204.0 N,170 ℃×15 min条件下剥离力(N)/覆胶率(%) 308.9/>80,170 ℃×60 min条件下剥离力

表11 195R14C轮胎室内性能测试结果

项 目	传统帘布	RF-free环保帘布
高速性能		
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	210	210
最高速度行驶时间/min	7	5
试验结束时轮胎状况	胎冠爆破	胎冠爆破
耐久性能		
累计行驶时间/h	83.9	83.9
试验结束时轮胎状况	胎圈脱层	胎圈脱层
滚动阻力因数	7.8	7.8

(N)/覆胶率(%) 267.7/<80。

5 结语

随着轮胎产品轻量化、更高尺寸稳定性、更低滚动阻力的发展要求,骨架材料不断通过材料性能提升和优化结构来满足轮胎发展要求。在材料性能方面,通过优化纺丝技术和浸胶技术,在不改变帘线纤度的情况下,提升浸胶帘线的强力和尺寸稳定性。在结构方面,使用两股高强度帘线替代三股帘线,提升生产效率。

PA56帘线经过浸胶后性能达到了轮胎骨架材料的基本要求。使用多种材料混合捻线可实现材料间性能优势互补,取长补短。

环境保护和职业健康越来越受到人们的关注,各国的相关政策也会更加严格。轮胎用纤维骨架材料应从自身着手,开发无酚醛树脂的环保

型浸胶帘布是发展方向。

参考文献:

[1] TAKEYAMA T, MATSUI J. Recent developments with tire cords and cord to rubber bonding[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42 (1): 159-256.

[2] 邹立, 罗鹏, 孙琰, 等. 纳米填料对芳纶纤维与天然橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (1): 17-22.

[3] 王劫. 芳纶纤维在轮胎骨架材料中的应用[J]. 轮胎工业, 2020, 40 (3): 139-141.

[4] 戴美萍, 孙毅, 王晓龙, 等. 高性能纤维作为橡胶骨架材料的应用研究[J]. 橡胶科技, 2020, 18 (4): 194-198.

[5] 孔垂杨. 碳纤维在轮胎骨架材料中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.

[6] GENT A N, WALTER J D. The pneumatic tire[M]. Washington DC: NHTSA, 2005: 6-7.

[7] AYSE A, BERRIN Y, VELI D. A study of flex fatigue characteristics of nylon 66 tire yarns and cords[J]. Fibers and Polymers, 2011, 12 (2): 252-257.

[8] 王农跃. 芳纶骨架材料的现状及其在轮胎制品中应用前景分析[C]. 特种功能性材料及新型环保技术研讨会暨2017年度橡塑产品绿色制造委员会会员大会论文集. 北京: 中国化工学会橡塑绿色制造专业委员会, 2017: 196-206.

[9] 许其军, 贺惠英, 王晓龙, 等. RF-FREE环保型浸胶液的开发和评价[C]. 中国化工学会橡塑绿色制造专业委员会新型绿色浸渍材料和环保新技术发展大会论文集. 北京: 中国化工学会橡塑绿色制造专业委员会, 2019: 82-98.

收稿日期: 2021-05-06

Differential Development of Tire Fiber Skeleton Materials

WANG Xiaolong, LIU Quanlai, JIANG Xiaofeng, HUA Runjia, XU Qijun

(Jiangsu Taiji Industry New Materials Co., Ltd, Yangzhou 225006, China)

Abstract: The differentiated development of fiber skeleton materials to meet tire performance requirements through material performance enhancement and structure optimization was introduced. In terms of material properties, by optimizing spinning technology and dipping technology, the strength and dimensional stability of the dipped cord were improved without changing the cord size; in terms of structure, two-strand high-strength cords were used instead of three-strand cords, which could improve production efficiency. One of the important directions was the development of hybrid cords, which could achieve complementary performance advantages between materials. Furthermore, new dipping technology was developed to comply with the regulations of environmental protection and occupational health, for example, the environmental-friendly dipped cords without phenolic resin.

Key words: tire; skeleton material; fiber cord; strength; dimensional stability; hybrid cord; environmental friendly