

我国橡胶工业用化纤织物骨架材料的研发及应用

李 涛,刘希华,陈 山*,李志武

(山东海龙博莱特化纤有限责任公司,山东 安丘 262100)

摘要:论述橡胶工业用化纤织物骨架材料的研发进展及应用情况。目前国内以高模低缩聚酯帘布及EP、NN为代表的化纤浸胶帆布已经成为半钢子午线轮胎和分层带的主要骨架材料。化纤浸胶帘帆布在完成质量稳定期的过渡后,正进入品种差异化、品质个性化的时代,骨架材料开发与轮胎、管带制造业的交流合作是推动新产品开发与应用的直接动力。

关键词:橡胶工业;化纤织物;骨架材料;帘帆布;研发;应用

中图分类号:TQ330.38[†]9 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)07-0440-05

纤维骨架材料作为橡胶制品的重要原材料,在很大程度上影响甚至决定着橡胶制品的性能,因此了解和合理选择橡胶制品的骨架材料尤为重要。目前,在国内以高模低缩聚酯帘布及聚酯、锦纶为代表的化纤浸胶帆布已成为半钢子午线轮胎和分层带的主要骨架材料。化纤浸胶帘帆布经过20多年的发展,在产品质量稳定提高的基础上,大力推行技术创新,为轮胎及分层带骨架材料行业及下游产品不断带来生机与活力。

本文介绍国内帘帆布行业近年内在化纤浸胶帘帆布开发方面取得的进展。

1 轮胎用浸胶帘布的研发

1.1 高强度高模低缩聚酯帘布的开发及推广

高强高模低缩聚酯帘布的开发使得帘线密度或减规格成为可能,目前在子午线轮胎中使用的聚酯帘线骨架材料主要为普强高模低缩聚酯帘线,高强高模低缩聚酯帘线则得到越来越多的重视与应用。与普强高模低缩聚酯帘线相比,高强高模低缩聚酯帘线更具优势。

将高强高模低缩聚酯帘线用于轿车与轻型载重子午线轮胎,可大幅减小轮胎质量。聚酯工业丝拉伸强度更高,使用更少量的聚酯帘布

即可满足轮胎强度要求。同时通过合理的帘线结构设计,可以降低帘线密度或采用较低线密度规格的帘线替代,比如原轮胎用帘布规格为1100dtex/2×100根·dm⁻¹,用高强度帘布可调整为1100dtex/2×93根·dm⁻¹,调整后同规格轮胎帘布质量减小7%,以每条轮胎用0.4 kg帘布、帘布市场价25 000元·t⁻¹计,每条轮胎帘布成本减少约0.7元,按照年生产800万套轮胎计算,一年可节约560万元。

轮胎帘布用量减小,质量减小,根据每条半钢子午线轮胎中帘布质量占轮胎总质量的13%计算,采用高强度帘布可使轮胎质量减小约1%,从而降低轮胎滚动阻力,减小油耗,降低二氧化碳等尾气排放量。轮胎轻量化还可降低生热,提高轮胎使用寿命及翻新性。此外,帘线密度降低或采用低线密度规格帘线,可降低胎面弯曲刚度,提高轮胎舒适性和抓着性能。

综上所述,高强度聚酯帘线是满足绿色轮胎原材料用量减小、轻量化、低滚动阻力、低排放、使用寿命延长、翻新率提高等各项要求的新一代聚酯帘线产品。

高模低缩聚酯帘线产品强度等级及主要性能参数指标如表1所示。

1.2 高线密度高模低缩聚酯帘布的开发及推广

近年来,应越来越多用户要求,高线密度高模低缩聚酯帘布,如1670dtex/3,2200dtex/3和3300dtex/2,正被逐步开发和使用,主要性能见表2。

作者简介:李涛(1968—),男,山东安丘人,山东海龙博莱特化纤有限责任公司高级工程师,学士,主要从事橡胶及非橡胶用纤维织物骨架材料织造及浸胶工程设计工作。

*通信联系人

表1 高模低缩聚酯帘线主要性能指标		
项 目	普强型	高强型
1100dtex/2聚酯帘线		
断裂强力/N	≥140	≥147
44.1 N定负荷伸长率/%	4.5±1	4.5±1
干热收缩率 ¹⁾ /%	≤2.0	≤2.0
粘合强度/(N·cm ⁻¹)	≥125	≥125
复捻度 ²⁾ /(T·dm ⁻¹)	45±1.5	45±1.5
帘线直径/mm	0.56±0.03	0.56±0.03
1440dtex/2聚酯帘线		
断裂强力/N	≥180	≥190
44.1 N定负荷伸长率/%	4.5±1	4.5±1
干热收缩率 ¹⁾ /%	≤2.0	≤2.0
粘合强度/(N·cm ⁻¹)	≥125	≥125
复捻度 ²⁾ /(T·dm ⁻¹)	38±1.5	38±1.5
帘线直径/mm	0.61±0.03	0.61±0.03
1670dtex/2聚酯帘线		
断裂强力/N	≥205	≥220
44.1 N定负荷伸长率/%	4.5±1	4.5±1
干热收缩率 ¹⁾ /%	≤2.0	≤2.0
粘合强度/(N·cm ⁻¹)	≥125	≥125
复捻度 ²⁾ /(T·dm ⁻¹)	37±1.5	37±1.5
帘线直径/mm	0.66±0.03	0.66±0.03

注:1) 0.05 cN·dtex⁻¹/177℃×2 min;2) 捻度可由供需双方协商设计。

表2 高线密度高模低缩聚酯帘布主要性能		
项 目	1670dtex/3	2200dtex/3 (3300dtex/2)
断裂强力/N	319.5	423.2
定负荷伸长率/%	5.2(100 N)	6.1(133.3 N)
断裂伸长率/%	16.4	19.3
干热收缩率/%	2.3 ¹⁾	1.4 ²⁾
H抽出力/N	199.9	204.4

注:1) 225 g/177℃×2 min;2) 300 g/177℃×2 min。

1.3 低硬度和高附胶量高模低缩聚酯帘布的开发及推广

因用户对帘布产品高附胶量和低硬度的要求不同,对聚酯帘布采用不同浸胶工艺流程和浸胶配方。

1.3.1 单浴和双浴处理方式

双浴工艺流程:一浴→前干燥→热牵伸→二浴→二干→回复。双浴具有附胶量小、颜色浅、线密度小、帘线硬度偏大的特点。附胶量一般为1.5%~3.5%。

单浴工艺流程:单浴→干燥→热牵伸→回复。单浴具有附胶量大、颜色深、线密度大、帘线硬度小的特点。附胶量一般为3.5%~5.5%。

目前市面产品中,大量正常生产的产品是双浴法聚酯帘布,单浴法聚酯帘布可作为成熟产品向有该类需求的用户推广并进行工业化生产。

1.3.2 浸胶配方的改进和选择

通过对浸胶预浸液中环氧树脂和异氰酸酯等进行合适比例搭配,对间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)浸渍液配方中材料含量比例改进,开发出适合双浴和单浴的浸胶配方,在充分保证粘合力的情况下,实现用户对高模低缩聚酯帘布硬度和附胶量的不同要求。

近年来针对用户不同要求,各厂家对聚酯预浸液(参照D417配方开发)用异氰酸酯原材料进行了开发应用,如己内酰胺封闭的MDI(4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯,A材料)、己内酰胺和苯酚封闭的MDI(B材料)、间苯二酚或丁酮肟封闭的MDI(C/D材料),采用不同封端基的异氰酸酯材料,可以在保证帘帆布粘合性能的情况下,适当降低拉伸区(反应区)烘箱温度,从而在一定程度上降低浸胶织物的硬度,对提高橡胶产品的柔软性和耐疲劳性能等有明显效果。A、B和C/D材料活化温度分别高于220、190和150℃。

1.4 高性能芳纶系列帘布的开发与应用

近年来,根据橡胶行业发展趋势及用户要求,各厂家先后成功开发了系列芳纶帘布和芳纶混捻帘布产品,在高性能子午线轮胎及航空轮胎上得到了普遍应用及推广。芳纶混捻帘布通过芳纶和锦纶66两种纤维股数和捻度搭配,可实现强力和模量随意调整。芳纶产品主要性能指标见表3和4。

2 输送带用纤维织物的研发

2.1 重型帆布的系列化开发

近年来,国内帆布厂家加大对重型帆布的开发力度,先后完成了EP,NN,EE等所有品种帆布

表3 国内某厂芳纶帘布性能指标			
项 目	1100dtex/2	1670dtex/2	1670dtex/3
初捻度(Z)/(T·dm ⁻¹)	T ₁ ±1.5	T ₂ ±1.5	T ₃ ±2.0
复捻度(S)/(T·dm ⁻¹)	T ₁ ±1.5	T ₂ ±1.5	T ₃ ±2.0
断裂强力/N	≥350	≥490	≥800
断裂伸长率/%	3±1	5±0.5	5.5±1.2
H抽出力/N	≥98	≥120	≥130
帘线直径/mm	0.56±0.05	0.69±0.05	0.85±0.05

注:T₁,T₂,T₃均为中值。

表4 国内某厂芳纶混捻帘布性能指标

项 目	芳纶1670/1+ 锦纶1400/1	芳纶1670/2+ 锦纶2100/1	芳纶1670/1+ 聚酯1100/2
断裂强力/N	≥300.0	≥545.0	≥280.0
H抽出力/N	≥110	≥120	≥110
断裂伸长率/%	10±1.5	12±1.5	11±1.5
帘线直径/mm	0.65±0.03	0.92±0.04	0.76±0.04
干热收缩 ¹⁾ /%	≤2.0	≤2.0	≤2.0
捻度 ²⁾ /(T·dm ⁻¹)			
初捻	T ₁ ±1.5	T ₂ ±1.5	T ₃ ±1.5
复捻	T ₁ ±1.5	T ₂ ±1.5	T ₃ ±1.5

注:1)同表1注1);2)捻度指标由供需双方协商,捻度基准在100~430之间选定。T₁,T₂,T₃均为中值。

表5 EP重型浸胶帆布性能

项 目	EP-500(断斜纹)		EP-630(断斜纹)		EP-500(平纹)		EP-550(平纹)	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度/(N·mm ⁻¹)	601.4	110.5	740.5	167.8	595.9	108.9	703.1	138.6
10%定负荷伸长率/%	1.0		1.0		1.0		1.3	
断裂伸长率/%	21.0	29.0	26.7	25.0	22.0	32.0	22.0	38.0
干热收缩率 ¹⁾ /%	1.3	0.2	1.0	0	1.3	0	1.2	0
粘合强度/(N·mm ⁻¹)	11.0		11.5		11.3		12.0	
质量/(g·m ⁻²)	1 398.3		2 180.9		1 306.7		1 629.9	
厚度/mm	1.80		2.66		1.67		2.15	

注:1)同表1注1)。

2.2 EP/EE帆布物理性能的差异化开发

为了满足输送带在不同应用领域、不同使用环境下的要求,在标准型EP/EE帆布的基础上进行了改进开发,先后开发出高曲型和耐高温型系列EP/EE帆布,为胶带的差异化设计提供了保障。

2.2.1 高曲型帆布

高曲型帆布通过织物结构设计和单独浸胶工艺配合达到提高帆布经向曲率(卷曲度)的目的,避免了输送带在较小直径的辊筒上使用时或胶带生产过程中贴胶偏薄的情况下出现弯曲起皱,甚至使用过程中出现断带的现象。

曲率作为帆布的一项物理技术指标,从20世纪90年代初开始被关注,尤其对出口产品加以控制。曲率并非越大越好,且不应对所有规格帆布以同样的曲率标准进行控制。增大曲率需要付出一定代价,要达到同样强力需要增加单位平方米干质量,即增加成本,同时牺牲了帆布的渗胶性能。正常设计时,轻型帆布曲率偏小,这是由于轻型帆布较薄,实际使用中不需要与重型帆布达到相同的曲率。因此在确定帆布曲率时供需双方需

630型以内所有规格的系列化开发生产,为胶带减层设计提供了保障。EP重型帆布根据客户使用要求可按断斜纹及平纹两种织物组织进行设计。断斜纹织物帆布耐冲击性优异,因曲率偏低(一般在3%左右),要求工作辊筒直径至少在80 cm以上,适用于大型采矿场合;平纹织物帆布耐冲击性差,但因曲率较高(一般在5%以上),带体过辊筒性能优异,可用于普通直径的工作辊筒场合。

国内某厂家目前开发生产的EP重型浸胶帆布性能见表5。

多沟通,以便按照胶带的实际需求量身定做,达到既经济、又确保质量的目的。

国内某厂家开发的高曲率CE帆布性能指标见表6。

2.2.2 耐高温型帆布

耐高温型帆布经向选用高性能聚酯工业丝,采用单独浸胶工艺及配方进行浸胶处理,主要用作钢厂、水泥厂等厂家使用的耐高温输送带骨架材料,具有以下特点。

(1)高温状态下收缩率低,明显优于传统低收缩及高模低缩帆布,有效解决了输送带在恶劣高温条件下出现荷叶边的问题。

(2)在与橡胶粘合性能方面,具有良好的高温粘合力及耐老化性能,所生产的输送带在高温状态下不易脱层。

(3)布面柔软,曲率较高,伸长率较大,所生产的输送带过辊筒时不易起皱。

(4)应用成本低,在正常硫化过程中帆布基本不收缩,甚至稍有伸长,帆布用量减小。

国内某厂家开发的耐高温型帆布与普通型、高曲型帆布性能对比如表7所示。

表6 高曲率CE帆布的性能指标														
项 目	CE100		CE125		CE150		CE200		CE250		CE300		CE400	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度平均值/(N·mm ⁻¹)	≥135	≥60	≥160	≥70	≥200	≥70	≥240	≥80	≥310	≥90	≥340	≥90	≥455	≥95
10%定负荷伸长率/%	≤1.5		≤1.5		≤1.5		≤1.5		≤1.5		≤1.5		≤1.5	
断裂伸长率/%	≥16	≤45	≥16	≤45	≥16	≤45	≥16	≤45	≥16	≤45	≥16	≤45	≥14	≤45
干热收缩率 ¹⁾ /%	≤5.0	≤0.5	≤5.0	≤0.5	≤5.0	≤0.5	≤5.0	≤0.5	≤5.0	≤0.5	≤5.0	≤0.5	≤5.0	≤0.5
经向卷曲度/%	≥4.0		≥4.0		≥4.0		≥4.0		≥4.0		≥4.0		≥5.0	
粘合强度/(N·mm ⁻¹)	≥7.8		≥7.8		≥7.8		≥7.8		≥7.8		≥7.8		≥7.8	
干质量/(g·m ⁻²)	380±20		480±20		560±20		650±30		880±30		940±30		1 240±50	
厚度/mm	0.55±0.05		0.60±0.05		0.75±0.05		0.85±0.08		1.15±0.10		1.22±0.10		1.55±0.15	

注:同表5。

表7 普通型、高曲型和耐高温型EE帆布性能对比						
项 目	普通型		高曲型		耐高温型	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度/(N·mm ⁻¹)	251.9	84.2	227.0	94.1	238.6	97.1
10%定负荷伸长率/%	1.0		1.3		1.0	
断裂伸长率/%	18.7	35.7	23.0	25.3	19.0	28.3
干热收缩率 ¹⁾ /%	2.7	0	2.5	0	1.2	0
粘合强度/(N·mm ⁻¹)	12.2		11.3		11.6	
干质量/(g·m ⁻²)	646.0		652.6		636.7	
厚度/mm	0.80		0.90		0.89	
经向曲率/%	3.2		7.8		4.0	

注:同表5。

2.3 芳纶织物的系列化开发

近年来,伴随着橡胶工业的快速发展,对高性能纤维骨架材料的开发和应用日渐活跃,特别是芳纶骨架材料正以其独特的先进性得到越来越多的重视。

2.3.1 芳纶直经直纬浸胶帆布

芳纶材料本身已具备低伸长、低变形的特点,芳纶直经直纬浸胶帆布不发生弯曲,既强化了其不变形的性能特点,也确保了芳纶强力保持率更高,在一些特定场合成为替代钢丝的理想骨架材料。芳纶直经直纬浸胶帆布将芳纶加捻线作织物主经,锦纶66加捻线作织物纬线,编织经采用低强度高模低缩聚酯工业丝加捻线。

与高线密度芳纶浸胶帘布相比,芳纶直经直纬浸胶帆布应用于胶带更方便操作,同时兼顾经向增强和纬向防撕裂性能,无需另外增加防撕裂层织物,在胶带成型时不需要增加额外的用工。该结构织物在强度级别不高的情况下有着较多技术优势,且胶带制品的横向成槽性较好。

与高线密度芳纶浸胶帘布相比,芳纶直经直纬浸胶帆布的胶带应用级别低1 000 N·mm⁻¹左右,其实际应用级别最高可达3 150 N·mm⁻¹。

这是由于该结构经线与纬线均占用一定的分布空间,而高线密度芳纶浸胶帘布则不存在纬向占用空间的问题,因此织物级别即胶带级别相对较高。但芳纶直经直纬浸胶帆布与高线密度芳纶浸胶帘布相比在胶带生产时更有利于接头。

与钢丝绳相比,芳纶直经直纬浸胶帆布用于生产输送带具有以下优点:

- (1)同等强力规格输送带质量大幅减小,减幅40%~50%;
- (2)能耗降低10%左右;
- (3)带轮直径约减小20%;
- (4)输送带张紧距离增大70%以上;
- (5)接头数量减少20%左右。

国内某厂家目前开发生产的DPP芳纶直经直纬浸胶帆布性能如表8所示。

表8 DPP芳纶直经直纬帆布性能						
项 目	DPP-1000		DPP-1800		DPP-2500	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度/(N·mm ⁻¹)	1 349.1	152.3	2 031.1	203.8	2 998.2	320.5
断裂伸长率/%	4.7	35.0	4.5	28.0	4.0	33.0
干热收缩率 ¹⁾ /%	0.5	1.0	0.6	0	0	0
粘合强度/(N·mm ⁻¹)	13.0		11.9		12.5	
质量/(g·m ⁻²)	1 569.6		2 236.7		3 277.0	
厚度/mm	2.38		3.13		4.43	

注:同表5。

2.3.2 芳纶防撕裂布

芳纶防撕裂布将芳纶工业丝用作织物的纬线,经线采用高模低缩聚酯或普通聚酯工业丝。织物采用经向低密度低纤度设计,使织物呈现一种比低密度帘布还要稀疏的织物风格,这种织物用于胶带制造时,可以很好地让骨架层两面的胶料相互渗透和接触,作为胶带的防撕裂层应用于

橡胶制品能够很好地与橡胶结合,充分发挥纬向芳纶的防撕裂性能。芳纶防撕裂布应用于输送带防撕裂层可在实现防撕裂功能的同时兼具耐高温、阻燃、弹性好等优点,同时还具有同比强度体积小特点,是任何防撕裂材料所不能具备的。目前较多采用的锦纶和聚酯防撕裂网格布具备防撕裂功能,但在耐高温性能方面明显逊于芳纶防撕裂布,且在达到同等强度的情况下,体积厚度提高2倍以上。

国内某厂家目前开发生产的芳纶防撕裂布性能见表9。

表9 芳纶防撕裂布性能

项 目	规格A		规格B		规格C	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强力/N	82.0	240.0	82.0	428.0	122.0	448.0
断裂伸长率/%	13.7	5.8	12.6	7.8	13.5	10.5
粘合强度/ ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	13.0		12.6		13.5	
质量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	113.0		139.0		166.5	
厚度(经向/纬向)/mm	0.20/0.30		0.30/0.48		0.40/0.50	

2.4 横向刚性布的开发与生产

近几年,国内部分帘帆布厂家就刚性布进行过多种开发,根据不同需求,经线主要采用锦纶66纤维,纬线采用断裂伸长率小的有机纤维单丝,目前已形成多品种系列化生产。

横向刚性布材质不同,适用的场合也各不相同。玻璃纤维刚性布适用于耐热场合,聚酯单丝型刚性布适用于常温带刚性层。根据刚性层要求的高低不同,织物的纬向设计也会有所侧重,在整个织物设计中,经向的结构与组织完全服从于纬

向刚性的保持和要求。

国内某厂家目前开发生产的横向刚性布的性能见表10。

表10 横向刚性布性能

项 目	规格A		规格B	
	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	178.0	148.5	193.4	141.7
断裂伸长率/%	40.0	25.5	35.3	36.0
干热收缩率 ¹⁾ /%	3.2	0	5.0	0.2
粘合强度/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	13.0		12.4	
质量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	860.0		955.3	
厚度/mm	1.12		1.26	

注:同表5。

2.5 宽幅帆布的开发应用

无论NN还是EP、PP帆布,宽幅化是帆布及胶带发展的一个方向,更符合节能、高效的社会发展趋势。目前,国内部分帆布厂家浸胶线可实现2.54 m(100英寸)浸胶布宽度的成熟生产,可以满足国内外用户对帆布宽幅化的要求。

3 结语

化纤浸胶帘帆布在完成质量稳定期的过渡后,正进入品种差别化、品质个性化的时代,骨架材料开发与轮胎、管带制造业的交流合作是推动新产品开发与应用的直接动力。在帘帆布骨架材料开发的道路上,我国帘布行业需始终以适应和引导用户需求为开发原则,并及时将产品信息通过可行的方式向橡胶制品行业传递,以期达到帮助更多橡胶制品研究开发人员了解和选择合适的纤维骨架材料的目的。

第8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)

一种天然橡胶废水预处理和粗蛋白质回收的方法

中图分类号:X783.3;TQ332 文献标志码:D

由云南师范大学申请的专利(公开号 CN 104692504A,公开日期 2015-06-10)“一种天然橡胶废水预处理和粗蛋白质回收的方法”,提供了一种天然橡胶(NR)废水预处理和粗蛋白质回收的方法,步骤为:(1)在NR废水中加入天然有机高分子絮凝剂;(2)加入无机凝聚剂或无机絮凝剂;

(3)过滤;(4)烘干、粉碎。该发明的优点为:(1)联合利用天然有机高分子絮凝剂和无机凝聚剂或无机絮凝剂预处理NR废水,可使粗蛋白质最高回收率接近88%,絮凝剂总用量可低至 $105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;(2)可使回收蛋白质后的废水化学需氧量下降70%以上,极易采用氧化曝气法或常规活性污泥法对后续低蛋白质浓度废水进行处理;(3)处理工艺简单,投资成本低廉,经济效益及环境效益明显。

(本刊编辑部 赵 敏)