

高模低缩型聚酯帘线特性研究

陈振宝 王同英 高称意 许霞珍

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 对高模低缩型聚酯帘线进行特性研究,结果表明,高模低缩型聚酯帘线与标准型聚酯帘线相比,模量高、热收缩率低、滞后损失率小、动态模量高、结晶度稍高、晶粒尺寸较大,但疲劳性能稍差。高模低缩型聚酯帘线是一种理想的子午线轮胎骨架材料。

关键词 聚酯帘线,高模低缩型聚酯帘线

当前,世界轮胎工业用四大骨架材料为钢丝、尼龙、聚酯及粘胶丝帘线。80年代后期轮胎骨架材料发展变化很大,尤其是新型聚酯帘线研制成功,其优良的综合性能使其有逐渐取代粘胶丝帘线之势。

美国 Allied Signal 公司在 80 年代研制成功高模量低收缩聚酯帘线,又称尺寸稳定型聚酯(英文缩写 DSP)帘线。该产品突出的

特性为伸长变形小、模量高、热收缩及滞后损失率小。应用该材料增强轮胎,轮胎在硫化工艺中可不用后充气、轮胎尺寸稳定性好、特别适用于单层轿车子午线轮胎。该公司推出的系列新产品见表 1。据该公司介绍,在美国市场上,DSP 型聚酯帘线用量占聚酯帘线总量的 80%,另外,日本、荷兰等国亦先后开发出同类产品。

表 1 尺寸稳定型聚酯帘线系列产品

性 能	普通聚酯帘线		DSP 标准型		DSP 改进型		新型
	1W70	1W90	1X90	1X30	1X40	A350	A360
强力	100	93	98	103	90	100	120
模量	100	100	105	125	150	150	175
收缩率	100	50	50	50	50	50	50
商品化年份	1972	1985	1988	1990	1990	1994	1995

目前我国轮胎用骨架材料为锦纶、粘胶丝、钢丝及聚酯,其中聚酯工业长丝生产能力超过 2 万 t,为轮胎用聚酯帘布提供了较充足的原料。化工部北京橡胶工业研究设计院于 1973 年立项研究聚酯帘线在轮胎上的应用,掌握了聚酯帘线的各项特性、聚酯专用粘合剂合成、浸渍热伸张工艺参数及聚酯与橡胶的粘合技术等。1975 年首次制成国产聚酯 6.95R14 轿车子午线轮胎,轮胎成品性能、高速性能及行驶性能均达到子午线轮胎指标。90 年代初,与无锡三力工业布厂共同开发出国产浸胶聚酯帘布,现已形成千吨级的聚酯浸胶帘布工业化生产线,产品质量接近

国外同类产品水平,现已广泛应用于子午线轮胎。荣成市橡胶厂和辽宁长征轮胎有限公司应用该帘布生产的子午线轮胎已通过化工部鉴定。

本文主要对标准型与 DSP 型聚酯帘线的基本性能、动态力学性能及聚集态结构等试验结果进行分析讨论,旨在为我国研究开发和应用该产品提供试验数据。

1 实验

选择我国、美国标准型的聚酯帘线与美国、日本和荷兰的 DSP 型聚酯帘线进行对比试验,并对美国 Allied Signal 公司 1W70,

1X30, 1X40 三种型号 1100dtex/2 规格的样品进行动态力学性能、聚集态结构等试验研究。

1.1 试验样品

无锡三力工业布厂的标准型浸胶聚酯帘线;美国 Allied Signal 公司的标准型 1W70 及 DSP 型 1X30, 1X40 浸胶聚酯帘线;日本帝人公司的 HL 型浸胶聚酯帘线;荷兰 Akzo 公司的 1125T 型浸胶聚酯帘线。

1.2 试验仪器及试验条件

(1) 强伸性能

试验仪器:DCS-500 型万用材料试验机(日本岛津)

试验条件:国家标准 GB9102—88

(2) 热收缩试验

试验仪器:帘线多点形变仪

试验条件:国家标准 GB9102—88,从常温到 180℃,负荷为 $0.00882\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$

(3) 疲劳试验

试验仪器:往复弯曲疲劳机(日本)

试验条件:往复速度为 $84 \text{次} \cdot \text{min}^{-1}$,负荷为 0.0196kN

(4) 滞后损失试验

试验仪器:DCS-500 型万用材料试验机(日本岛津)

试验条件:循环拉伸次数为 100,给定负荷为 0.0686kN ,试验速度为 $100\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$

(5) 粘弹性能试验

试验仪器:Rheovibron DDV- II -EA 动态粘弹谱自动测量仪

试验条件:频率为 3.5Hz,温度为常温到 200℃,升温速度为 $3\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

(6) 结晶度试验

试验仪器:D/max-rB X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社)

2 结果分析

2.1 帘线基本性能

各种帘线的基本性能见表 2。

从表 2 可以看出,高模低缩帘线的强力较低。美国 1W70 型与 DSP 型相比,DSP 型帘线强力低 5%—12%,其中 DSP 1X40 型最为突出。同样,日本和荷兰的 DSP 型帘线的强力均比国产和美国标准型的低。高模低缩帘线定负荷伸长率小,这表明该帘线变形小。试验证明,DSP 帘线的初始模量与标准型相近,在 3%伸长时模量有提高的趋势。1X30 和 1X40 型帘线的模量相近,而 1X40 的断裂伸长率较大。聚酯帘线的应力-应变曲线见图 1,从图 1 可以进一步看出,在应变低于 3%时,两曲线基本重合,而在高于 3%时,1X40 型的应力明显高于 1W70。就子午线轮胎的尺寸稳定性而言,是帘线的初始模量还是定负荷伸长率更有意义,需要轮胎设计者论证。据悉,帘线制造者是根据子午线轮胎制造的要求,设计出具有这种特有应力-应变曲线的帘线。

热收缩率试验选用两种试验条件进行,150℃时的热收缩率,DSP 型帘线小于标准型帘线,但不明显。177℃自由状态的热收缩率则是 DSP 帘线有明显减小。以同规格 1100dtex/2 帘线为例,标准型 1W70 热收缩率为 5.8%,国产帘线热收缩率为 5.78%,DSP 1X30 型为 3.53%,1X40 型为 2.5%,荷兰 1125T 型为 4.0%,日本 HL 型为 2.85%。可见 DSP 型帘线具有低收缩的优异性能。

为了综合分析各种帘线的形变性能,经常采用热收缩率与定负荷伸长率之和表示,1W70 为 10%—11%,1X30 为 7%—8%,1X40 为 6%—7%,DSP 型帘线表现出优异的形变性能,其中以 1X40 型为最优。

2.2 疲劳性能

帘线疲劳性能对轮胎的行驶寿命极为重要,虽然没有将其作为检测指标,但要研究某种帘线时,其疲劳性能不可忽视。一般以帘线经 3 万次的弯曲拉伸疲劳后测定其强力损失来表征耐疲劳性。测试结果表明,荷兰 Akzo 公司、日本帝人公司的聚酯帘线强力保持率

表 2 不同型号聚酯帘线基本性能

性 能	标准型				日本	荷兰
	国产	1W70(美国)			HL 型	1125T 型
	1100dtex/2	1100dtex/2	1440dtex/2	1100dtex/3	1100dtex/2	1100dtex/2
断裂强力, N	156.8	148.3	196.0	199.2	144.9	137.3
5% 伸长负荷, cN · dtex ⁻¹	2.21	2.14	2.05	1.97	2.19	2.45
定负荷伸长率, %						
44N	4.4	4.5	—	—	4.6	4.0
58N	—	—	4.8	—	—	—
67N	—	—	—	5.2	—	—
断裂伸长率, %	16.3	16.5	17.1	15.9	14.0	13.3
初始模量, cN · dtex ⁻¹						
伸长 1%	62.1	65.5	57.7	56.0	58.0	58.9
伸长 3%	49.8	50.5	47.8	45.9	48.0	50.6
热收缩率, %						
150°C × 30min	1.94	2.56	2.20	2.10	—	—
177°C × 10min	5.78	5.80	6.19	5.96	2.85	4.0
定负荷伸长率 + 热收缩率, %	10.18	10.30	10.99	11.16	7.45	8.0
H 抽出力, N	—	134.1	159.5	171.9	—	—
捻度, 捻 · m ⁻¹						
初捻	459	421	372	360	—	—
复捻	447	425	382	357	—	—

性 能	DSP(美国)						
	1X30			1X40			
	1100dtex/2	1440dtex/2	1100dtex/3	1670dtex/2	1100dtex/2	1100dtex/3	1670dtex/2
断裂强力, N	148	193.7	217.8	218.3	130.3	189.1	200.9
5% 伸长负荷 cN · dtex ⁻¹	2.58	2.60	2.54	2.54	2.57	2.43	2.50
定负荷伸长率, %							
44N	3.8	—	—	—	3.7	—	—
58N	—	3.8	—	—	—	—	—
67N	—	—	3.9	3.9	—	4.0	3.9
断裂伸长率, %	15.9	15.8	14.8	14.2	18.4	18.8	17.7
初始模量, cN · dtex ⁻¹							
伸长 1%	67.0	63.6	59.6	59.3	64.5	57.7	54.9
伸长 3%	55.7	55.8	54.0	54.1	56.6	52.9	53.7
热收缩率, %							
150°C × 30min	1.85	2.26	2.19	1.89	1.48	1.53	1.90
177°C × 10min	3.53	4.43	4.14	3.49	2.50	2.94	3.35
定负荷伸长率 + 热收缩率, %	7.33	8.23	8.04	7.39	6.20	6.94	7.25
H 抽出力, N	116.3	156.0	164.4	175.8	129.1	152.6	162.2
捻度, 捻 · m ⁻¹							
初捻	430	370	358	357	421	361	361
复捻	428	382	355	346	415	359	335

较高(分别为 83.9% 和 87.3%), DSP 1X40 型帘线最低(67.34%), 国产聚酯帘线介于两者之间(为 76.2%)。1X40 型比 1W70 型(为

70.7%)的疲劳强力保持率稍低。

2.3 热收缩性能

在轮胎硫化过程中, 帘线温度是逐渐增

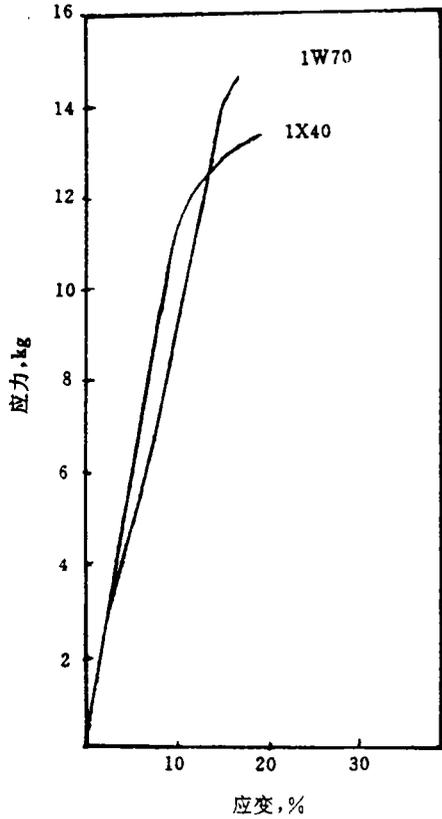


图1 聚酯帘线应力-应变曲线

高的,故研究帘线热收缩动力曲线更有意义,见图2。

试验表明,1W70型与国产帘线热收缩动力曲线的变化趋势是一致的,曲线斜率均较大,1W70型的收缩率比国产帘线的还大。DSP 1X40帘线的热收缩曲线极为平坦,其

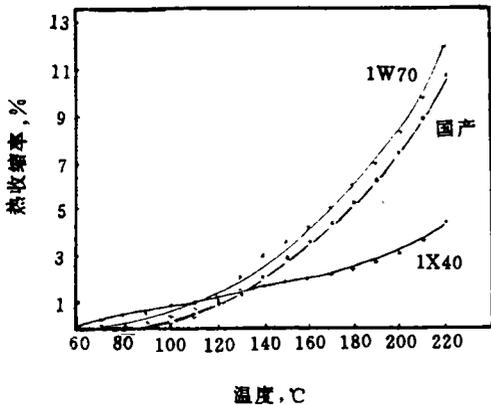


图2 聚酯帘线热收缩动力曲线

特点是在低于120°C时热收缩率比1W70型帘线和国产帘线的大,随着温度的上升,1X40型帘线的热收缩率缓缓上升,而1W70型和国产帘线的热收缩率则急剧上升,在120°C时为3条曲线的交叉点,超过120°C,两者的热收缩率差距越来越大。因而DSP 1X40型帘线在轮胎行驶温度范围内的热收缩率大,有利于减小轮胎膨胀变形,而在轮胎硫化温度范围内其热收缩率小,即在高温硫化时,为轮胎不用后充气提供了条件。

2.4 滞后损失

轮胎行驶升温与帘线的滞后损失有关,而使用温度又影响到帘线的滞后损失。这里仅选择具有代表性的DSP 1X40型和1W70型帘线对其在不同温度下的滞后损失进行对比研究,试验结果见图3和4。从图3可以看出,滞后损失皆随温度的升高而递增,但1X40型帘线的滞后-温度曲线比较平坦,即

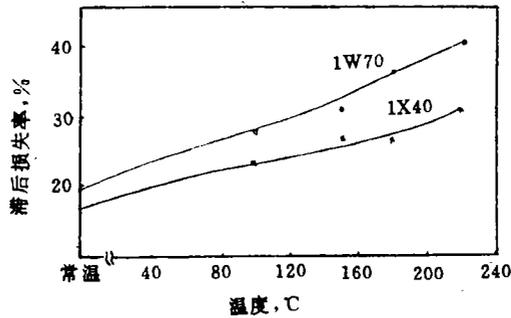


图3 聚酯帘线滞后损失与温度的关系

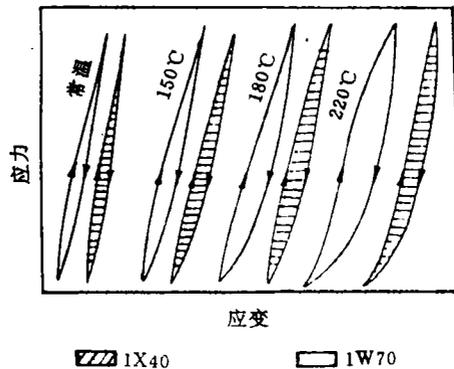


图4 聚酯帘线滞后损失图

随温度的升高,滞后损失率增加较少。从图 4 可更直观地看出,滞后圈的面积随温度增高而增大,而高模低缩型帘线的滞后圈面积变化较小,在高温下尤其显著。

2.5 粘弹性能

为进一步研究分析 DSP 帘线的动态力学性能,进行了粘弹性能试验,试验结果见图 5 和 6。

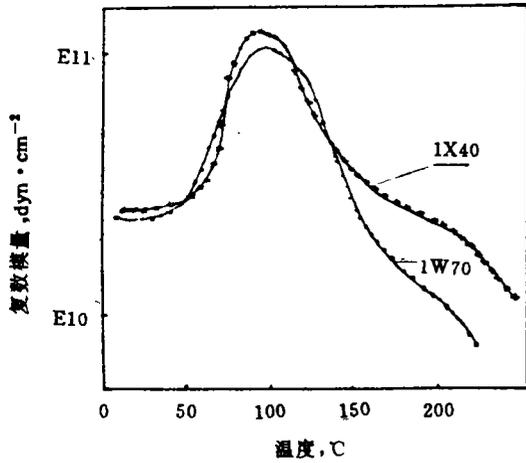


图 5 聚酯帘线复数模量与温度关系

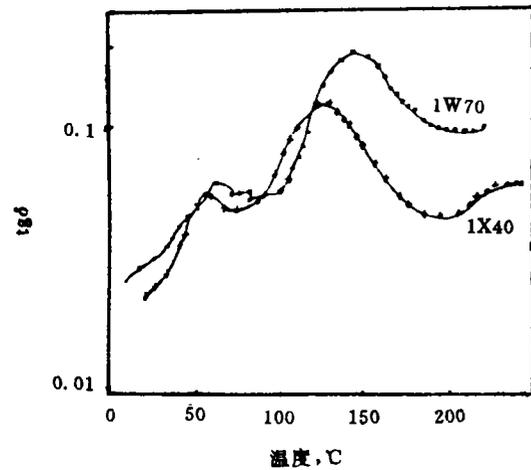


图 6 聚酯帘线损耗因子与温度的关系

从图 5 中可以看出,1X40 型帘线的复数模量高于 1W70 型帘线的,1X40 帘线的最大复数模量为 $1.05 \times 10^4 \text{MPa}$ ($1.05 \times 10^{11} \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$),1W70 型帘线的最大复数模量值为 $9.69 \times 10^3 \text{MPa}$ ($9.69 \times 10^{10} \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$)。从

图 6 可以看出,1X40 型帘线的损耗因子 $\text{tg}\delta$ 则明显低于 1W70 型帘线的。这一粘弹行为表明 1X40 型的结晶度较高。结晶度对聚酯玻璃化转变温度的影响较大,随着结晶度增大,复数模量提高,损耗因子 $\text{tg}\delta$ 的峰值降低。

动态力学性能(粘弹谱)与应力-应变曲线测定的模量及滞后损失规律是完全吻合的,从而推断用 DSP 帘线增强的轮胎具有变形小、生热低的优异特性。

2.6 结晶度

DSP 型纤维采用高速纺牵一步法工艺生产。其特点是在纺丝过程中,纤维分子结晶并高度取向。在牵伸区可调节牵伸倍数,制得尺寸稳定性优良的纤维。高聚物性能与其微观结构有内在联系,性能依赖于结构,结构决定了纤维的性能。为了分析 DSP 型与标准型帘线纤维分子的聚集态结构差异,进行纤维结晶度试验。结晶度与晶粒尺寸见表 3,X 射线衍射强度见图 7。结果表明,1X40 型帘线的结晶度高,晶粒尺寸大,其衍射率高于 1W70 型帘线。

表 3 帘线的结晶度及晶粒尺寸

试样	晶粒尺寸, nm			结晶度, %
	D(010)	D(110)	D(100)	
1W70	7.290	5.046	4.799	46.8
1X40	7.615	5.267	5.034	51.9

3 结论

通过试验研究表明,高模低缩聚酯帘线比标准聚酯帘线具有更优异的性能,其特点如下。

- (1) 在定负荷伸长区域具有变形小、模量高的特点。
- (2) 热收缩率小,特别在自由状态时高温下的热收缩率明显小于标准型帘线。
- (3) 滞后损失率小,在高温下滞后损失明显减小。

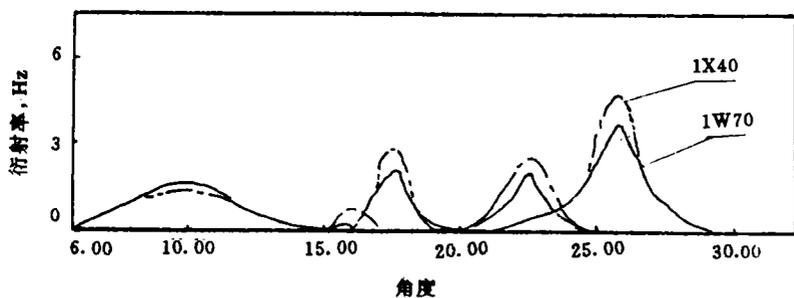


图7 聚酯帘线X射线衍射强度

(4) 动态模量高, 损耗因子 $\text{tg}\delta$ 小。

(5) 聚集态结构中表现出结晶度稍高, 晶粒尺寸较大。

(6) 高模低缩聚酯帘线耐疲劳性能稍差。

按高模低缩聚酯帘线的特性, 预计应用于子午线轮胎, 在硫化过程中可以不用后充气。在实际使用中尺寸稳定性好, 生热低, 可

提高轮胎使用性能。因此高模低缩聚酯帘线是一种理想的子午线轮胎骨架材料。

致谢 本论文中帘线的结晶、取向度、粘弹性能, 由北京服装学院高分子系姜胶东教授和刘惠琴同志测试, 特此致谢。

1994年全国轮胎技术研讨会论文(三等奖)

Study on Characteristics of HMLS Polyester Cord

Chen Zhenbao, Wang Tongying, Gao Chenyi and Xu Xiaozhen

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract A study on characteristics of HMLS polyester cord has been made. The result indicates that the HMLS polyester cord shows higher modulus, lower thermal shrinkage and hysteresis, higher dynamic modulus, a little higher crystallinity, larger crystallite dimension, but poorer fatigue resistance when compared with the standard polyester cord. HMLS polyester cord is a desired reinforcing material of radial tire.

Keywords polyester cord, HMLS polyester cord

启 事

《橡胶工业》、《轮胎工业》广告部经营原材料厂、仪器设备厂和制品厂、轮胎厂在《橡胶工业》和《轮胎工业》杂志上刊登的广告, 此外还代各企业、事业单位设计和印制产品样本和说明书等宣传品。有需要刊登广告和设计印制产品样本、说明书等材料的单位, 请与《橡胶工业》、《轮胎工业》编辑部广告部张惠清女士联系。

地址 北京西郊半壁店化工部北京橡胶工业研究设计院

邮编 100039

电话 8212211-2149