

# 纤维骨架材料技术讲座

## 第1讲 纤维骨架材料的作用和发展历程

高称意

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

中图分类号: TQ330.38<sup>+</sup>9 文献标识码: E 文章编号: 1000-890X(2000)09-0571-04

轮胎、胶带和压力胶管等橡胶制品基本上是由化学性质及组织结构不相同的材料组合而成的复合体。广义上说,非纯橡胶制品都是橡胶(或热塑性弹性体)与骨架材料的复合体。

骨架材料对橡胶制品的性能和使用寿命起决定性的作用。从某种意义上讲,橡胶制品在结构、制造技术和产品性能方面的进步和新产品的开发都离不开新品种、新结构骨架材料的配合。

本讲座主要介绍充气轮胎、胶带和胶管等橡胶制品用纤维骨架材料的性能、作用、制造技术(主要是粘合处理技术)及国际发展动向等。

### 1 纤维骨架材料在橡胶制品中的作用

骨架材料在橡胶制品中主要起承受载荷和保持制品尺寸稳定性的作用。

#### (1) 承受载荷

轮胎、胶带和胶管等橡胶制品在使用时都要受到载荷作用。

轮胎承受车辆及所载货物的全部质量;V带承受拉力作用;输送带除受到拉力作用外,还要受到所载物料的重力作用;胶管则承受由传输介质的压力引起的周向拉力(在负压作用时是压缩力)的作用。橡胶制品所承受的各种作用力,绝大部分由骨架材料承担。

#### (2) 保持橡胶制品的尺寸稳定性

作者简介:高称意(1946-)男,河北任丘人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,主要从事纤维骨架材料的性能研究与产品开发工作。

橡胶是一种高弹性和低模量的材料,在外力作用下极易产生形变。要维持橡胶制品固定的几何形状并保持其尺寸稳定性就必须依赖骨架材料。

橡胶制品的尺寸稳定性不仅与其外观质量有关,更主要的是影响制品的使用性能。如果橡胶制品的尺寸稳定性不好,就会降低其使用性能,使其无法达到最佳工作状态。

对轮胎而言,周向变形过大易使轮胎产生平点现象即轮胎在车辆停驶期间,由于仍受车辆及货物的重力作用而使接地部位产生失圆(局部变平)现象,影响轮胎的行驶平稳性;断面宽过度增大,会使并装轮胎间的间隙变小,不仅不利于散热,严重时还会夹带石块,划伤胎侧。

胶带的尺寸稳定性是指在使用期间长度的变化。如果长度变化过大,甚至超过了带轮调节范围,将使胶带处于松弛状态,使V带降低其动力传动能力并加大主、从动带轮的不同步性;使输送带降低输送物料的能力,更为严重的是使胶带在工作期间与带轮相互摩擦,加速胶带的磨损,降低使用寿命。

胶管的尺寸稳定性是指工作期间断面直径的变化。受内压作用的胶管在工作期间断面直径的增大值应控制在一定范围内,否则影响胶管的承压能力,进而影响使用寿命;受外压作用的胶管(如真空胶管)其尺寸稳定性更重要,不仅要求胶管管壁有一定的厚度,而且离不开骨架材料的支撑作用,以保证胶管在工作期间不致受外压作用而压扁。

根据橡胶制品使用条件和特定工作条件选用不同的骨架材料,对保证橡胶制品具有良好的使用性能和较长的使用寿命有决定作用。

## 2 纤维骨架材料的发展历程

### 2.1 轮胎用纤维骨架材料的发展历程

#### 2.1.1 充气轮胎的出现导致了对骨架材料的需求

骨架材料是随橡胶行业的发展和产品的开发而出现并逐步发展的。

1888年,英国人登普发明了充气轮胎,提出了对骨架材料的要求。最初,充气轮胎采用由亚麻纤维织成的平纹帆布作骨架材料,由于亚麻纤维价格昂贵,尽管当时亚麻是强度最高的纤维,但还是被棉纤维取代,使棉帆布成了当时充气轮胎、输送带和胶管的唯一骨架材料。

尽管对纤维材料无选择的余地,但织物结构已引起了人们的重视。人们发现,采用平纹帆布作轮胎的骨架材料有一定的缺陷。轮胎在使用时,骨架材料不仅受拉伸应力的作用,还会受到压缩应力及层间剪切应力的作用。层间剪切应力及轮胎受到的重力作用使骨架材料受到周期性的碾压作用,经、纬线在结点处互相磨损,使帆布的强度大幅下降。

1893年,为了解决帆布经、纬线结点处相互磨损的问题,Palmer J F提出,将经、纬线采用线密度相同或相近的棉纱改为经、纬线采用线密度差异大的棉股线(经线)和单股棉纱(纬线),形成了轮胎帘布的织物结构特征——经线为用二股或三股棉纱或化纤长丝加捻而成的帘线,密度较高;纬线为单股棉纱,密度较小。

经线在轮胎中起增强作用,纬线只是在织造和浸渍热处理及帘布压延时起连接经线以便工艺操作的作用。由于经、纬线的线密度相差悬殊,彻底解决了经、纬线互相磨损的问题。到1910年,轮胎骨架材料用平纹棉帆布已完全由棉帘布替代。

#### 2.1.2 化学纤维的出现为轮胎骨架材料的升级换代提供了保证

##### (1)人造丝帘布

随着轮胎使用条件的日益苛刻,棉帘布仅

就强度性能而言已无法满足轮胎的需求,人们开始寻找强度更高的纤维骨架材料。

1923年,生产出首批人造丝帘布,当时人造丝的强度只有约 $1.8 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 。1933和1936年,美国杜邦公司和Coutaulds公司分别开始生产高强度人造丝帘布。到1940年美国 and 西欧的人造丝帘布的使用量迅速增大;日本也于20世纪50年代初期开始用人造丝帘布生产载重轮胎。人造丝帘布摆脱了在整个轮胎骨架材料市场上份额不大的困境。

由于人造丝增强轮胎胎体的性能和使用寿命较棉帘布轮胎提高了30%~60%,而且杜邦公司于1938年发明了间苯二酚-甲醛-胶乳帘布浸渍体系,消除了人造丝因其长丝表面光滑而不易与橡胶粘合的缺陷,因此人造丝最初多应用于载重轮胎,而很少用于轿车轮胎。

到20世纪50年代中期,在西方各国,人造丝已替代棉纤维成为主要的轮胎骨架材料,特别是在轿车原配胎中,人造丝以其优异的综合性能成为首选材料。这种情况在美国一直持续到20世纪60年代中、后期,西欧各主要轮胎公司至今仍以人造丝为高性能轿车轮胎的骨架材料。

##### (2)尼龙帘布

由于轮胎特别是军用飞机轮胎的性能要求日益提高,人造丝受到了挑战,只有开发强度更高的纤维材料才能适应轮胎行业的需求。

1935~1937年,美国杜邦公司发明了尼龙66的合成及纺丝技术,并于1938年实现了中试规模生产。尼龙66是第一种被用作轮胎骨架材料的合成纤维,尽管当时其售价很高,但其优异的强伸性能使得美国在第二次世界大战期间即开始用尼龙66帘布制造军用飞机轮胎。1947年以后,美国又在载重轮胎上开始使用尼龙66帘布,到20世纪50年代后期,尼龙66已完全替代了人造丝。

1938年,德国发明了尼龙6的合成及纺丝技术,并于1941年实现工业化生产。尼龙6用作轮胎骨架材料始于日本,自1958年开始,日本即能以国产尼龙6帘布(尼龙66帘布还需进口,售价高)制造轮胎,只用了5年时间,日本轮

胎用人造丝帘布的60%被尼龙帘布替代。到20世纪70年代,日本轮胎用帘布中尼龙帘布的用量占90%。

近年来,美国杜邦公司开发出了高强度尼龙66。据报道,这种高强度尼龙66的强度比普通尼龙高10%~15%,但报道中没提到合成高聚物和纺丝方面的技术关键。高强度尼龙66增强斜交轮胎的机床试验结果表明,从轮胎中解剖出来的帘线的强力仍比同规格普通尼龙帘线高7%~9%。杜邦公司已在我国青岛和印度开设生产高强度尼龙66工业丝的工厂。

### (3) 聚酯帘布

美国于1953年开发成功了聚酯工业长丝,但由于采用原为尼龙或人造丝帘布设计的浸渍处理体系不能使聚酯获得与橡胶的良好粘合,因此,从20世纪50年代中期至60年代中期,诸多轮胎公司都在进行聚酯帘布浸渍技术的研究开发工作。

聚酯的玻璃化转变温度高于尼龙,聚酯帘布增强轮胎的平点现象较尼龙轮胎轻,因此聚酯帘布可替代人造丝生产轿车替换胎。

1962年,美国固特异橡胶轮胎公司开始用聚酯帘布生产轿车轮胎。1965年,另一些主要轮胎制造公司也开始用聚酯制造轿车替换胎,有的汽车制造商甚至把聚酯增强轮胎作为原配胎装配到汽车上。到20世纪70年代初,胎体采用双层聚酯帘布的斜交轿车轮胎几乎完全替代人造丝增强轿车轮胎占据了美国轿车原配胎市场。

美国的主要轮胎公司也曾尝试过用聚酯帘布制造载重轮胎和越野轮胎等重型轮胎,但由于聚酯固有的弱点即当温度达到轿车轮胎行驶温度以上时其动态性能较差,而重型轮胎的使用温度一般较轿车轮胎高,因此这种尝试失败。

目前比较一致的看法是:聚酯适用于制造轿车轮胎和轻型载重轮胎,而重型载重斜交轮胎还是使用尼龙较好。

20世纪40年代,法国米其林公司发明了子午线轮胎,这是轮胎结构的一次革命。到20世纪50年代,欧洲的主要轮胎制造公司即已工业化生产子午线轮胎。子午线轮胎的胎面更加

坚固而胎侧更加柔软,这就要求骨架材料应有较高的模量,钢丝帘线就是这期间开发出来的。20世纪60年代,欧洲所有的轮胎公司包括美国在欧洲的轮胎子公司全部从事子午线轮胎的生产。轿车子午线轮胎的胎体采用人造丝,带束层采用人造丝或钢丝,而载重轮胎特别是重型载重轮胎则以全钢丝结构为主。相比之下,美国的轮胎制造商们对子午线轮胎优点的认识慢一些,到1965年,固特异公司向市场首次推出全人造丝轿车子午线轮胎。直到20世纪70年代中期,美国轮胎的子午化率还不高,仍大量生产带束斜交轮胎,这是美国轮胎骨架材料中聚酯用量一直大大高于人造丝的原因之一。

### (4) 芳纶帘布

美国杜邦公司于20世纪70年代初开发出芳香聚酰胺纤维即芳纶纤维,并采用干湿法液晶纺丝技术生产出这种高强、高模纤维,这是合成纤维制造技术上的一次突破性的革命。

芳纶可以满足轮胎日益苛刻的使用条件对骨架材料的技术要求。芳纶的断裂强度为 $18 \sim 22 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ,模量接近钢丝,但密度只为钢丝的1/5,具有其它有机合成纤维所不具备的综合优异性能。

试验结果表明:芳纶可替代钢丝用于高档轿车子午线轮胎的带束层及冠带层,也可用于重型载重子午线轮胎的胎体和工程机械斜交轮胎的缓冲层。欧美的轮胎公司甚至将芳纶纤维与树脂粘合材料制成胎圈制造出“全纺织品增强轮胎”,亦称超轻质量轮胎,使轮胎质量减小。

从技术角度讲,芳纶可以用作轮胎任何部件的骨架材料,对改善轮胎性能、减小轮胎质量及环保(节能、废胎易于处理)等均有益处。

据有关资料显示,目前欧洲和美国轮胎制造业的芳纶帘布年耗用量分别达到60t和近百吨。

芳纶纤维至今不能更大规模应用的主要障碍是其售价还无法被一般橡胶制品生产商所接受。但纵观芳纶纤维的发展过程可以看出,降低售价只是一个时间问题,实际上芳纶目前的价格只相当于开发初期的1/2。

### (5) 尺寸稳定型聚酯

美国自 20 世纪 70 年代中期开始大规模生产子午线轮胎。起初,美国的子午线轮胎用纤维骨架材料中人造丝占绝对优势,但随着人们环保意识的加强,人造丝因生产过程中的污染严重,耗用天然资源——木材及价格性能(强度)比高等不利因素而使其产量大幅度下降乃至停止生产。

美国是世界上较早停止生产人造丝的国家之一,又是最早应用聚酯骨架材料的国家,在聚酯工业长丝生产和聚酯骨架材料浸渍热处理技术方面一直处于领先水平。美国的纤维制造商一直研究改善聚酯纤维的性能,以满足子午线轮胎对骨架材料的要求。

人造丝属于热固性纤维,几乎不存在热收缩现象,拉伸变形率也很低,因此人造丝子午线轮胎的尺寸稳定性和均匀性极佳,可采用高温硫化工艺进行生产,而且用其生产的高速度级别轮胎在行驶过程中运转平稳,乘坐舒适性好。

与人造丝相比,采用聚酯作子午线轮胎骨架材料的缺陷主要表现在尺寸稳定性和耐热性方面。聚酯纤维是热塑性纤维,热收缩率低于尼龙而大大高于人造丝,拉伸变形也远大于人造丝,加之聚酯的耐热性不如人造丝,因此以聚酯为骨架材料的轮胎不宜采用高温硫化且硫化后仍需后充气,聚酯轮胎的胎侧易出现“凹陷”,影响外观及均匀性,舒适性不如人造丝轮胎,高速性能也因轮胎易生热而受到限制。这就是西欧轮胎制造业至今在高速度级别和高性能子午线轮胎中仍使用人造丝的原因。

美国的纤维制造业把工作的重点放在改善聚酯的尺寸稳定性上(尺寸稳定性通常用定负荷伸长率与干热收缩率的代数和来表征)。这项工作的理论基础是 Samuels 提出的纤维两相结构理论,认为纤维的性能与微观结构有密不可分的关系,微观结构又与纺丝工艺有一定的联系。因此可以通过改变纺丝工艺改变纤维的微观结构(改善无定形区的取向度及晶区的晶粒尺寸),从而改善聚酯的尺寸稳定性。

美国联信公司自 20 世纪 80 年代初开始研究开发尺寸稳定型聚酯纤维的纺丝技术,其目

标是在保持较高强度的前提下,提高聚酯纤维的模量并降低干热收缩率,改善其尺寸稳定性。

聚酯纤维的结晶度、无定形区的取向度及取向分布与纤维强度有关,无定形区的取向度及取向分布又直接影响纤维的热收缩性能,这两者对纤维微观结构的要求有相互矛盾之处,较为理想的结果是使各项性能之间达到平衡。

联信公司将纤维的纺丝速度提高到传统纺丝速度的 6 倍以上,并对冷却方法、牵伸工艺进行调整,使聚酯长丝的微观结构出现了有别于传统聚酯长丝的变化——结晶度和模量提高、热收缩率下降、无定形区尺寸变小(可使长丝的强度提高)和无定形区取向分布变宽(可使聚酯长丝的干热收缩率变小,但强度有所下降)。

1986 年,开发出了第一代尺寸稳定型聚酯长丝  $1 \times 90(93)$ , 随后相继开发出了  $1 \times 30(33)$ 、 $1 \times 40(43)$  和  $1 \times 50(53)$  一系列尺寸稳定型聚酯长丝。

$1 \times 90(93)$  聚酯长丝为尺寸稳定型聚酯,其模量(以 LASE-5 即 5% 变形状态下的应力表征,下同)指数(所有性能指数均以普通聚酯长丝的相应指数值为 100)为 105,干热收缩率指数为 50,强度指数为 98。

$1 \times 30(33)$  为高强度尺寸稳定型聚酯,强度指数超过 103,模量指数为 125,干热收缩率指数为 50,在尺寸稳定型聚酯长丝中强度最高。

$1 \times 40(43)$  是作为人造丝的替换材料而开发的,强度指数仅为 90,而模量指数却高达 155,是制造轿车子午线轮胎理想的骨架材料。

尺寸稳定型聚酯的开发成功为轿车子午线轮胎找到了一种可替代人造丝的骨架材料。美国的轮胎公司甚至采用尺寸稳定型聚酯制造出了 Z 速度级轮胎。但尺寸稳定型聚酯毕竟还只是在尺寸稳定性一个方面较普通聚酯有了改善,它的耐热性仍不如人造丝,当温度高于玻璃化转变温度时,模量大幅度减小,尺寸稳定性变差,强度也下降,而高速度级别轮胎的工作温度(在  $100^\circ\text{C}$  以上甚至超过  $150^\circ\text{C}$ )均超过聚酯纤维的玻璃化温度。

(未完待续)