

纤维骨架材料的现状和新材料开发动向

高称意

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要:介绍当今世界橡胶行业不同纤维骨架材料的应用情况、原有各品种纤维骨架材料的改性工作以及几种处于开发阶段的新纤维骨架材料的独特结构和性能。轮胎主要使用人造丝、锦纶和聚酯,人造丝使用地区集中,用量相对稳定;聚酯呈低速稳定增长的态势,使用地区主要是美国、日本和欧洲;锦纶使用量逐年下滑但速度平缓,使用地区主要集中在非洲和远东等发展中国家;胶管和胶带主要使用聚酯、人造丝和玻璃纤维。改性纤维骨架材料的纤维强度、尺寸稳定性和耐疲劳性等得到不断提高,更加适应橡胶制品的需要。新材料开发主要集中在 PEN、POK、PBO、锦纶 46、蜘蛛丝类型纤维和复合帘线上。

关键词:橡胶制品;纤维;骨架材料;人造丝;聚酯;锦纶

中图分类号:TQ330.38⁺9 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)06-0371-05

骨架材料是橡胶制品的增强材料,起增大橡胶制品的强度、承受载荷以及保持其尺寸稳定的作用^[1]。

从 100 多年前爱尔兰亚麻帆布被用做充气轮胎的骨架材料算起,橡胶制品骨架材料用纤维经历了棉纤维、人造丝、锦纶、维尼纶、玻璃纤维、聚酯和芳纶的发展历程。目前,该行业仍在进行变革,这种变革表现在 3 个方面:不同纤维材料应用对象和应用量的调整;原有品种纤维材料的改性使其性能不断提高,更加适应橡胶制品的需要;新品种合成纤维的开发工作活跃,新材料不断出现。

1 不同纤维材料应用对象和应用量的调整

扬长避短,最大程度地发挥一种材料的独特性能,实现材料性能与产品性能的最佳适应和匹配,在满足产品性能需要的前提下使产品效益最大化,是任何材料的应用原则。骨架材料作为橡胶制品的增强材料也存在与多样化的橡胶制品相适应、做到物尽其用的问题。如此多品种的纤维材料至今仍没有一种被淘汰,这固然与不同国家或地区可供资源有关,但最主要的仍是性能匹配与效益最大化在起作用。

作者简介:高称意(1946-2004),男,河北任邱人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,主要从事骨架材料性能研究及产品开发工作。

以轮胎为例,由于子午线轮胎已问世半个多世纪,轮胎用纤维骨架材料被锦纶一统天下的局面早已打破。欧洲是世界上轮胎工业最发达的地区,已基本实现了轮胎子午化,因此除半钢子午线轮胎冠带层和一部分工程机械轮胎还使用一点锦纶(主要是锦纶 66)帘布外,人造丝和聚酯(主要是尺寸稳定型聚酯)已成为这个地区轮胎用纤维骨架材料的主导品种。欧洲轮胎制造业消耗的人造丝占全世界轮胎行业消耗总量的 90% 以上,用来制造诸如跑气保用轮胎等高性能子午线轮胎;聚酯则用来制造中档子午线轮胎,甚至高等级替换轮胎,摒弃了原先无论什么轮胎一律使用人造丝、拒绝使用聚酯的做法,取得了物尽其用、环境保护和效益最大化的效果。美国和日本轮胎子午化率已达到 90% 以上,这两个国家轮胎行业用纤维骨架材料主要为聚酯和锦纶,分别用做半钢子午线轮胎和斜交轮胎(美国用锦纶 66,日本用锦纶 6)的增强材料,日本的轮胎制造业在胎圈包布等小部件上还使用维尼纶。众多发展中国家轮胎子午化率很低,骨架材料仍以锦纶纤维为主,某些国家甚至还没有完全淘汰棉纤维。我国近年来轮胎子午化率逐年提高,但由于半钢子午线轮胎总量仍相对较小,斜交轮胎仍占较大比例,因此我国轮胎行业所用锦纶与聚酯的质量比为 15 : 1。

世界范围内,当前轮胎制造业主要使用人造

丝、锦纶和聚酯3种纤维骨架材料。其中人造丝使用地区集中,用量相对稳定;聚酯因子午线轮胎生产量的增长和欧洲根据轮胎性能要求部分使用而呈现低速稳定增长的态势;锦纶用量则逐年下滑,但速度很平缓。由于大型斜交轮胎使用大量的锦纶骨架材料,大型子午线轮胎不使用纤维骨架材料而只有中小型子午线轮胎才使用纤维骨架材料,因此,从绝对数量看,锦纶仍然是全球轮胎业使用量最大的纤维骨架材料。从地区分布看,聚酯已在世界上每一个生产子午线轮胎的地区使用,重点是美国、日本和欧洲;锦纶在发展中国家仍然有很大的市场,主要集中在非洲和远东。至于胎圈包布等小部件的骨架材料,因耗用量很少,在宏观上可忽略,不予考虑。

从技术角度讲,目前可用做轮胎骨架材料的高性能合成纤维有芳纶和PEN纤维,但两者使用量有限。PEN纤维更少,只有意大利倍耐力公司开始用这种纤维的帘布生产摩托车和赛车用高性能轮胎。这些高性能纤维材料在轮胎中推广应用的障碍是价格因素。美国固特异轮胎橡胶公司已开发出芳纶子午线航空轮胎,英国登录普航空轮胎公司也正在进行芳纶/锦纶复合帘线的性能评价及将其应用于航空轮胎的可行性评判工作^[2]。

与轮胎制造业相比,胶管和胶带行业用纤维骨架材料的地区差异较小。聚酯为胶管和胶带行业用纤维材料中的第一大品种,原因在于该行业对骨架材料尺寸稳定性的要求高于轮胎;同时,由于管带类橡胶制品用材料量小,单位质量的价格高于轮胎,因此对芳纶的高价格消化能力强于轮胎。

美国曾将玻璃纤维作为带束斜交轮胎的带束层骨架材料,也进行过用做子午线轮胎带束层骨架材料的可行性研究。现在,玻璃纤维已从轮胎行业退出,只被加工成线绳用做同步胶带的骨架材料以充分利用其不易变形的特点。虽然芳纶线绳也是制造同步胶带的理想骨架材料,但由于价格原因,其使用量与玻璃纤维相比微乎其微。目前,全球同步胶带制造业年消耗玻璃纤维数千吨,我国为数百吨。

此外,胶管纱线、V带帘布和胎圈包布等轮胎小部件骨架材料也有使用维尼纶的,主要集中在东亚地区的日本、韩国和我国,但用量很小,使用

维尼纶主要是利用该纤维的高强度和尺寸稳定性,这也与资源有关。就全球橡胶行业而言,维尼纶是小品种材料。

2 原有品种纤维材料的改性使其性能不断提高,更加适应橡胶制品的需要

橡胶制品增强用合成纤维材料自被开发出以来,其改性工作一直在进行,成果层出不穷。对橡胶制品性能有重大影响的纤维强度、尺寸稳定性和耐疲劳性等性能得到不断提高,更加适应橡胶制品的需要。

2.1 锦纶

锦纶66纤维是成功开发出的第1种合成纤维,已有近70年历史,锦纶6纤维也已诞生近60年^[1]。锦纶优点是强度高,耐疲劳性、耐冲击性和耐化学品性好;缺点是易变形(使轮胎产生平点现象)、耐温性一般(不及聚酯)、受湿气或热作用会产生收缩及滞后性高(使轮胎易生热)。

锦纶纤维改性工作的重点是进一步提高其强度和改善尺寸稳定性。提高强度的工作在锦纶66和锦纶6纤维上都已取得成果;改善尺寸稳定性的工作目前已在锦纶66上取得成功,但有关锦纶6的改性研究还未见报道。

2.1.1 提高强度

合成纤维的实际强度与其理论强度(由分子断裂能计算出的断裂强度)相差甚远,柔性分子链合成纤维实际强度只及理论强度的1/30,刚性分子链合成纤维的实际强度只相当于理论强度的1/270。由此可见,采用各种手段进一步提高合成纤维的强度仍有很大的潜力。

通过改进纺丝熔体的化学组成和纺丝工艺从而改变分子链结构等多种技术措施,可使锦纶纤维的实际强度有一定幅度的提高。美国Asahi公司将锦纶66按强度分为T3(普强)、T4(中强)和T5(高强)3个等级,杜邦公司生产的高强度锦纶66长丝的强度比现有品种的强度提高了15%~20%。我国的神马实业股份有限公司也已开发出T4级锦纶66长丝,强度达 $10.0 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ^[3],并利用这种长丝生产出两种帘布,即按原有规格生产高强度帘布或降低帘线线密度但保持单根帘线的强力以降低帘布的单位面积质量,效果良好^[4]。

锦纶 6 长丝的强度亦有提高,北京橡胶工业研究院进行的境外轮胎剖析工作证明,从日本普利司通公司和泰国新达公司生产的斜交轮胎中解剖出的锦纶 6 帘线,其强力比我国国家标准中一级品指标还高^[5]。

2.1.2 改善尺寸稳定性

尺寸稳定性不好是锦纶纤维作为轮胎骨架材料的一个缺点,它可使轮胎在使用过程中易出现平点和外形尺寸变大现象。为此,世界各国对改善锦纶纤维的尺寸稳定性做了大量工作,以适应性能不断提高的轮胎对骨架材料的要求。改性锦纶 66 的开发成功,使锦纶 66 帘布得以在子午线轮胎中应用,对中低档轻型载重子午线轮胎而言,可使轮胎获得比使用聚酯帘布更高的耐久性能^[6]。

2.2 聚酯

几十年来,聚酯纤维的强度也有大幅度提高,20 世纪 70 年代,高强聚酯长丝的断裂强度约在 $7.2 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 水平上,目前已达到 $8.2 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$,接近普通锦纶长丝的强度水平。

聚酯纤维被用作橡胶制品骨架材料最重要的原因是其具有良好的尺寸稳定性,这对子午线轮胎、胶管和胶带来说是至关重要的性能。因此,改善了尺寸稳定性的聚酯引起了橡胶行业的更多关注。美国霍尼维尔公司(原 Allied Signal 公司)在 20 世纪 80 年代开发成功的尺寸稳定型聚酯对子午线轮胎行业有着重大意义,解决了长期困扰轮胎制造业的胎侧凹陷问题,省却了硫化后充气工艺,最主要的贡献是改变了欧洲特别是西欧轮胎制造业对聚酯的看法,使其重新审视了聚酯纤维增强子午线轮胎的可行性,确定了用聚酯生产中档和部分高档子午线轮胎、人造丝只用来生产跑气保用轮胎等高性能子午线轮胎的战略调整,优化了资源配置。现在,欧洲的轿车轮胎用纤维骨架材料中聚酯与人造丝各占一半市场份额^[7,8]。

美国霍尼维尔公司还在聚酯改性以满足某种特定用途的需要上开展创造性工作。用做子午线轮胎冠带层骨架材料的 BeltecTM 的开发成功并应用于实践是这方面的一个实例。BeltecTM 除具有聚酯的常规性能外,还有较高的热收缩力,这一点与冠带层传统使用的增强材料——锦纶 66 纤维

的性质相似;有比锦纶 66 更高的“在轮胎内”模量,可以把轮胎尺寸胀大减小到最低程度,改善轮胎在高速行驶下的操纵性能和使用性能。同时,采用永久粘合界面新技术使帘线有最大化的粘合性能,有助于提高轮胎的耐久性能。与锦纶 66 相比较,可减轻轮胎的平点现象,减小冠带层的质量。在轮胎安全性方面,冠带层使用 BeltecTM 帘布可减小带束层边缘脱层现象^[9,10]。

荷兰 Acordis 公司开发出一种高速纺丝技术,把高模量低收缩率聚酯纤维的纺丝速度提高到 $7\,000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,该公司计划在荷兰、美国 and 巴西等生产厂全面推广这项新技术^[11],并有意向我国的聚酯长丝生产企业输出这项新技术。

2.3 人造丝

人造丝的性能较之开发初期有了很大的变化。一般认为在子午线轮胎中尺寸稳定型聚酯适合制造 Z 速度级以下的产品,但在速度级别更高的产品中,目前还没有任何一种纤维材料可以替代人造丝。同样,在胶管和胶带类产品中,人造丝仍具有其它纤维材料所不具备的优异性能;在某些高性能产品中,人造丝仍是目前无法替代的材料。人造丝的独特性能表现在多方面,其中最重要的是其优异的尺寸稳定性和低滞后性。

人造丝的断裂强度已从开发初期的 $2.0 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 提高到 $5.5 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 。荷兰 Acordis 公司开发出高强度人造丝 Bocell 并用于制造跑气保用轮胎和其它高性能轮胎^[12]。该公司专业生产人造丝的子分公司——Cordenka 公司还开发出高速一步法生产人造丝的新技术,并设计了新型密闭纺丝设备,大大提高了生产效率,降低了生产成本。新技术采用纤维素酯(例如甲酸酯)的液晶溶液纺丝,紧接着进行皂化反应生产出高强度、高模量的再生天然纤维素纤维^[13];密闭设备使操作者与生产过程中的二硫化碳隔离,有利于操作者健康和环境保护^[14],克服了用天然纤维素再生的传统制造方法存在的严重环境污染问题。

3 新品种合成纤维开发工作活跃,新材料不断出现

在对各种纤维材料进行改性以更加适应橡胶制品需要的同时,世界各国都在加紧新纤维材料的研究与开发工作,现已陆续开发出几种新型合

成纤维,有的已经应用于轮胎等橡胶制品。

(1) PEN 纤维(聚 2,6-萘二甲醚乙二酯)

美国霍尼维尔公司在开发出尺寸稳定型聚酯后,利用分子设计理论开发出性能优于聚酯、价格大大低于芳纶的 PEN 纤维。试验和实际制造轮胎证明,这种纤维帘布可以用做子午线轮胎任何部件的骨架材料^[15,16]。意大利倍耐力公司已经开始用 PEN 纤维骨架材料生产高级赛车用轮胎^[3]。

(2) POK(聚酮纤维)和 PBO(聚对亚苯基苯并二噁唑)等纤维

荷兰 Acordis 公司的 POK 纤维、日本东洋纺织公司与美国道化学公司合作开发的 PBO 纤维和高相对分子质量聚乙烯纤维等亦有进展^[17]。日本东京的 Asahi Kasei 公司已开始研究以乙烯和一氧化碳为单体聚合的高强度纤维^[3]。POK 纤维分子链上羰基和亚乙基亚苯基(或其它 α -烯烃)规则排列,分子规整度近乎完美^[13]。PBO 纤维有如下特点^[13]:具有刚性非常强的高度 π 电子共振非定域作用的杂环芳香分子链;理论计算抗张模量是各种合成纤维中最高的,达 300 GPa,但压缩模量和剪切模量比其它高强度、高模量纤维(芳纶、碳纤维)低;在疲劳应力作用下易产生纵向扭转变曲。高相对分子质量聚乙烯纤维是采用凝胶纺丝法生产的^[13],POK 纤维的凝胶纺丝技术已经成熟,但生产成本低,Acordis 公司现在正研究采用熔法纺丝技术降低生产成本的可行性^[17]。

(3) 锦纶 46 纤维

荷兰 DSM 公司成功开发了专门用于半钢子午线轮胎冠带层的骨架材料——锦纶 46 纤维^[18]。冠带层虽然是子午线轮胎的小部件,但对保持轮胎外形尺寸稳定、提高速度级别、改善乘用和驾驶的舒适性都有明显的作用。

荷兰 DSM 公司以 1,4-二氨基丁烷和己二酸为原料,通过缩聚反应生产出以 Stanyl[®] 为注册商标的锦纶 46 纤维。在所有已实现工业化生产的脂肪族锦纶纤维中,锦纶 46 纤维以其熔点(283 °C)和结晶度高而著称。这些固有的性能源自其化学组成,与锦纶 66 相比,锦纶 46 化学结构的特征是酰胺基团的键合密度较高;此外,因为锦纶 46 分子链中二氨基与二羧基单元中两个酰胺基团间的距离相同,因而分子链的规整度也较高。

与其它锦纶相比,锦纶 46 在高温下的模量更高,150 °C 下 Stanyl[®] 锦纶 46 帘线的模量大大高于锦纶 66 帘线,不低于聚酯帘线的模量;在相等或较低热收缩率下的热收缩力却高出许多,蠕变率更低。与锦纶 66 帘线相比,Stanyl[®] 锦纶 46 帘线在 80~150 °C 温度范围内干热收缩率更大,且热收缩力在任何温度范围内都随温度升高而增大(锦纶 66 帘线在较高预加张力和 50 °C 以下温度时热收缩力随温度升高而降低),但干热收缩率对温度的敏感程度及硫化温度下的干热收缩率较低。聚酯帘线的热收缩力随温度升高变化不大,但对预加张力较为敏感。热收缩力可提高冠带层的效能,若冠带层能在长时间内保持其热收缩力,即冠带层材料的应力松弛率或蠕变率低,对轮胎保持其良好性能至关重要。试验证明,对冠带层帘线施加 1 和 3 g · (10 dtex)⁻¹ 两档预加张力加热至 150 °C 并保持 1 h 后,聚酯帘线的热收缩力会大幅度衰减,锦纶 66 帘线最终的热收缩力高于聚酯,但在加热初期比聚酯帘线有较大衰减;Stanyl[®] 锦纶 46 的热收缩力高于聚酯和锦纶 66。因此,达到冠带层同样的性能要求(高温下的箍紧性)时,Stanyl[®] 锦纶 46 帘线的用量可以小于其它两种材料。此外,Stanyl[®] 锦纶 46 不像其它两种材料那样在受热初期有热收缩力下降的现象,故在冠带层受到热作用时,可使冠带层的稳定性更好。

Stanyl[®] 锦纶 46 具有热收缩力最大和应力松弛率最低的综合性能。在预加张力低于 6 g · dtex⁻¹ 时,Stanyl[®] 锦纶 46 的应力松弛低于聚酯,因此,Stanyl[®] 锦纶 46 是高温下橡胶内承力元件的理想材料。

总之,Stanyl[®] 锦纶 46 综合了尺寸稳定性好、高温下模量高、热收缩力大、随时间延长应力保持率高、蠕变率在所有锦纶纤维中最低等优异性能,是子午线轮胎冠带层的理想增强材料。

(4) 蜘蛛丝类型纤维

美国固特异橡胶轮胎公司始终在开发某些“可以体外生长的”蜘蛛丝类型的纤维材料,以期作为轮胎骨架材料^[19]。

该公司的研究员 Alfredo C 博士对由可再生资源制造的纤维和帘线表现出极大兴趣,他称日本人对蜘蛛丝进行了大量的研究。蜘蛛丝是一种

强度非常高的蛋白质纤维。遗传工程研究蜘蛛丝分子结构发现,若能采用克隆技术在实验室研究出工业化生产蜘蛛丝的应用技术,则有采用遗传工程实际生产这种材料的可行性。Alfredo C 博士还认为复合型纤维(芯和皮层是由两种不同材料组成的纤维)有特殊前途,日本的公司在该领域取得了长足进展。总之,获得轮胎增强材料所需的性能尽管技术上没问题,但突破性研究成果的取得尚需时日^[20]。

(5)复合帘线

复合帘线就是双组分纤维,两种可纺聚合物以皮芯或海岛结构挤出,纺出的每一根纤维都含有两种材料。复合帘线材料的研究早已取得进展,例如,英国登录普航空轮胎公司在进行芳纶/锦纶复合帘线的研究,美国杜邦公司也进行过芳纶/锦纶(或聚酯)复合帘线的开发^[21]。现在,复合帘线研究又取得实质性进展。德国 KoSa 公司针对切割式 V 带用聚酯硬线绳硬化处理时使用有毒溶剂和硬化剂从而造成环境污染的问题,开发出皮芯结构的复合聚酯纤维 Trevira 796,芯为普通聚酯即聚对苯二甲酸乙二酯(PET),皮层为熔点比 PET 低近 40℃的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),利用两种组分在熔点上的差异,把线绳热处理温度控制在两组分的熔点之间,通过皮层熔化使各单根纤维相互粘合形成一根类似塑料棍的整体材料,达到使线绳硬化的目的,使 V 带在使用过程中不因摩擦而导致线绳绽开破坏^[22]。

4 结语

当今橡胶行业在用的不同纤维骨架材料的应用情况体现了产品性能与材料性能最佳匹配和效益最大化的材料选用原则;对原有各品种纤维骨架材料的改性工作使其性能越来越适应橡胶制品的需要;处于开发阶段的新纤维骨架材料的独特结构和性能显示出纤维骨架材料的发展新动向。可以说,骨架材料对橡胶制品新品开发和技术进步的贡献绝不亚于橡胶。

参考文献:

[1] 高称意. 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[J]. 橡胶工业,2000,47(9):571.

- [2] Raleigh P. Aircraft tire makers in for the long haul[J]. European Rubber Journal,2002,184(9):3.
- [3] 高称意. 国内外轮胎帘布行业的生产技术状况[J]. 轮胎工业,2003,23(9):519-521.
- [4] 姜少云,许广成,孙宗涛,等. 1790dtex/2 锦纶浸胶帘布在斜交轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2002,22(11):665-667.
- [5] 罗之祥,高称意. 从国(境)外轮胎剖析看轮胎骨架材料的发展[J]. 轮胎工业,2002,22(6):328.
- [6] 李 磊,段文亮. 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.
- [7] Elkind F, Steyn E. Lasting performance of rayon[J]. Tire Technology International 2000,46-48.
- [8] Burrows J. Rayon; the fall and rise[J]. Tire Technology International 2000,51-52.
- [9] Fritsch J. Beltec—new tire yarn platform technology for cap ply[A]. EXPO2002,Hamburg,Germany;2002. 59.
- [10] Fritsch J F, Rim P B, Brown D. New cap ply material exhibits better belt edge adhesion[J]. Tire Technology International 2002,40-44.
- [11] Janse L. Spin a new yarn[J]. Tire Technology International 2002,47.
- [12] Anon. 人造丝将重返轮胎市场[J]. 涂学忠摘译. 轮胎工业,2001,21(5):316-317.
- [13] Causa A G, Westgate W K, Kim S L. An overview of polymeric fiber reinforcement for tires [A]. EXPO 2 0 0 2 , Hamburg,Germany;2002. 55.
- [14] Raleigh P. Cordenka advances rayon-spinning process[J]. European Rubber Journal,2001,183(10):20.
- [15] Rim P B. The potential of PEN for tire reinforcement; replacing PET, rayon and even steel[J]. Rubber World,1995,218(5):24.
- [16] Fritsch J F. Technical and cost optimization of textile constructions for advanced reinforcement of passenger and van tires[A]. IRC 2000,Helsinki,Finland; 2000. 6.
- [17] 高称意. 国内外帘布行业的现状与发展趋势[J]. 轮胎工业,2001,21(2):67-72.
- [18] Ruiten J V. Cap ply cord properties and tire performance [A]. EXPO2001,Cannes,France;2001. 35.
- [19] Rogers K. A good yarn[J]. Tire Technology International 2002,19.
- [20] Rogers K. Search the web[J]. Tire Technology International 2001,44-47.
- [21] Barron E R. Hybrid tire cords containing Kevlar® aramid [A]. The ACS Rubber Division 129th Meeting. 1986. 34.
- [22] Gebauer E, Gajewski D. A new polyester bicomponent fiber that allows a solvent free treating for power transmission belts [A]. The ACS Rubber Division 154th Meeting. Nashville Tennessee;1998. 29.