

聚萘二甲酸乙二醇酯纤维的性能及其在橡胶工业中的应用

吴美丹¹, 夏娜²

(1. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江海利得新材料股份有限公司, 浙江 海宁 314419)

摘要:介绍聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)纤维的研究概况、性能及应用。与传统聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维相比, PEN纤维的模量高、尺寸稳定性好、不变形、综合性能优异。PEN纤维作为骨架材料应用于汽车轮胎中, 由于其具有较大的回弹性和刚性, 能够满足对橡胶骨架材料的耐高温性、抗疲劳性、抗冲击性、粘结性和抗蠕变性的要求, 因此将成为替代钢丝帘线、锦纶66、PET纤维等的理想材料。

关键词:聚萘二甲酸乙二醇酯纤维; 帘线; 骨架材料

中图分类号: TQ330.38⁺9 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2016)03-0187-05

从20世纪70年代步入大规模工业化以来, 无论是技术水平还是生产品种, 聚酯以及聚酯纤维发展速度远远大于其他合成材料和合成纤维。至2014年, 我国合成纤维产量4 390万t, 同比增长5.5%; 其中最大品种聚酯纤维产量为3 565.8万t, 同比增长6.48%。在轮胎工业发展初期, 乘用车和轻型载重汽车轮胎中人造丝纤维占主导地位。如今, 由于在技术和经济性方面的竞争中聚酯纤维已经赶上了人造丝, 新型轮胎增强材料如高模量低收缩聚酯纤维和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)纤维正向人们展示出骨架材料的变化及其发展方向^[1]。

PEN纤维是由2,6-萘二甲酸与乙二醇缩聚而成, 具有良好的耐高温性、抗疲劳性、抗冲击性以及粘结性和抗蠕变性, 因此很适合作为轮胎帘线^[2]。21世纪以来, 其合成技术趋于成熟, 并已开始批量供应市场。目前全球轮胎工业关注开发质量和滚动阻力小、耐热和耐疲劳性能好及尺寸稳定性好的轮胎产品, PEN纤维适应该要求。因此, PEN纤维是一种极具开发前景的新型热塑性聚酯材料, 正受到科技界以及聚酯行业的广泛关注。

1 PEN纤维的研究概况

1.1 国外

PEN是美国联信公司在开发出聚对苯二甲酸

乙二醇酯(PET)高模低缩聚酯后, 利用分子设计理论开发的新材料, 其性能优于聚酯, 价格大大低于芳纶^[3]。目前全球生产PEN的企业仅有帝人集团、Performance Fiber和Kolon等为数不多的聚酯相关企业^[4]。业界在PEN纤维新产品开发方面也取得了一些成果, 如日本的东洋纺与帝人公司合作, 采用复合纺丝工艺和技术, 已经开发出PEN/PET皮芯复合纤维, 它具有性能优异、成本低的特点^[2]。意大利倍耐力公司已经开始用PEN纤维作骨架材料生产高级赛车轮胎等^[5]。

1.2 国内

我国对PEN的研发较晚, 进展较慢。目前, 仅有少数单位进行过PEN的合成和应用研究, 与国际领先水平还有一定的差距^[6]。据报道, 仪征化纤股份有限公司研究院自1995年开始进行PEN的合成、性能表征和应用等方面的系统研究工作。鞍山钢铁学院、桂林电机研究所和北京化工研究院等单位曾进行过PEN性能表征和单体合成等方面的研究工作^[7-8]。

我国已成为世界纤维生产大国, 应大力开发高性能PEN纤维, 形成一定的量产规模, 以推动我国向纤维生产强国迈进, 促进轮胎行业的发展。

2 PEN纤维的性能

PEN为饱和型聚酯, 其结构与PET相近, 不同

作者简介: 吴美丹(1980—), 女, 浙江东阳人, 中策橡胶集团有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎结构设计工作。

之处是用萘环取代了苯环。由于其分子结构中含有萘环,具有高的熔点,萘环的共轭性比苯环更大,因此分子链刚性更高,结构更呈平面状^[9]。PEN纤维的优异性能源于其大分子链上同时具有刚性和柔性链段(见图1),PEN中的萘环提供了更大的刚性,同时具有更高的玻璃化温度(T_g),而且比PET等材料具有更高的模量。PEN中乙烯链节的存在确保了其高相对分子质量聚合物的熔融可加工性,这一点与全芳族聚酯或芳酰胺不同。这种熔融可加工性使其加工成本相对低于凝胶或溶液纺丝纤维以及纺丝后需要较长热处理时间的纤维^[10]。

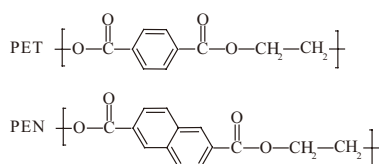


图1 PET与PEN结构比较

PEN纤维具有高强度、高模量、低收缩、气体阻隔性能好、高温下尺寸稳定性好、化学性能稳定及抗紫外线性好,易于与橡胶粘合的特点,适宜制成增强纤维应用于产业领域。与PET纤维相比,在物理性能和热性能等方面都比较突出:(1)模量高、强度高、抗拉伸性能好;(2)尺寸稳定性好、不变形,熔点和 T_g 较高,热稳定性好;(3)化学稳定性和抗水解性能优异。表1所示为PEN纤维与PET纤维性能对比结果^[2]。

表1 PEN纤维与PET纤维性能对比结果

项 目	PEN纤维	PET纤维
模量/(cN·tex ⁻¹)	18~23	8~12
强度/(cN·tex ⁻¹)	80~90	70~80
断裂伸长率/%	8	14
强度保持率(150℃×45 min)/%	98.8	45.0
热收缩率(177℃×60 s)/%	8	4
熔点/℃	275	260
T_g /℃	120~124	70~80
沸水收缩率/%	1	5
耐水解性(135℃×50 h)/%	85	40

2.1 物理性能

PEN纤维的分子结构决定了其较传统的PET纤维分子链刚性更强,从而产生一系列优于PET纤维的性能:强度较PET纤维高15%~20%;模量比普通聚酯几乎高1倍;断裂伸长率低40%以上;在高

温下的强度保持率远高于PET纤维,热收缩率小于PET纤维。

2.2 耐热性能

由于萘环提高了大分子的芳香度,使PEN比PET具有更优良的耐热性能。PEN在130℃的潮湿空气中放置500 h后,断裂伸长率仅下降10%。在180℃干燥空气中放置10 h后,断裂伸长率仍能保持50%。而PET在同等条件下就会变得很脆,无使用价值。PEN的熔点为275℃,比PET稍高,其 T_g 在120℃以上,比PET高出50℃左右^[11]。

2.3 气体阻隔性能

由于萘的结构更容易呈平面状,使得PEN最突出的性能之一就是气体阻隔性能好。PEN对水的阻隔性是PET的3~4倍,对氧气和二氧化碳的阻隔性是PET的4~5倍,其阻隔性与聚二氯乙烯(PVDC)相当,且不受潮湿环境的影响^[11-12]。

2.4 化学稳定性

PEN具有良好的化学稳定性。PEN对有机溶液和化学药品稳定,其耐酸碱的能力优于PET。由于PEN的气密性好,相对分子质量较大,因此在实际使用温度下,析出低聚物的倾向比PET小,在加工温度高于PET的情况下分解释放的低级醛也少于PET^[11-12]。

2.5 耐紫外线辐射性能

由于萘的双环结构具有很强的紫外光吸收能力,使得PEN可阻隔波长小于380 nm的紫外线,其阻隔效应明显优于聚碳酸酯(PC)。另外,PEN的光致物理性能下降少,光稳定性约为PET的5倍,经放射后,断裂伸长率降幅小,在真空和氧气中耐放射线的能力分别可达PET的10和4倍^[12]。

3 PEN纤维与其他骨架材料的性能比较

PEN帘线的强度高于人造丝和PET,比芳纶低。PEN纤维的刚性分子骨架结构赋予它具有除芳纶外比其他纤维更高的尺寸稳定性。因此,由尺寸稳定的PEN纤维制成的轮胎骨架材料可大大减轻胎侧凹陷。此外,在轮胎制造过程中,即使在不进行硫化后充气的情况下,采用PEN纤维骨架材料也会把轮胎的平点效应降到最低限度^[13]。

人造丝的高温动态力学性能优异,因此在欧洲被广泛用来制造高性能轮胎。而PET在100℃

时模量减小,因此对于传统上使用人造丝的某些高性能轮胎,不适合选用PET。PEN纤维的 T_g 较PET高50℃,150℃下仍然表现出极好的动态行为。这个温度已经超过轮胎在正常使用条件下的预期温度,PEN不仅可能成为唯一能取代人造丝的材料,而且还能为传统增强材料达不到的某些设计效果提供可实现的机会。表2所示为PEN纤维与其他骨架材料的性能对比结果。

表2 PEN纤维与其他骨架材料性能对比结果

项 目	锦纶	人造丝	PET	PEN	芳纶
强度/(cN·dtex ⁻¹)					
纱线	8	5	7.5	9	20
浸胶帘线	7	4.5	6.2	7	14
模量/(cN·dtex ⁻¹)					
纱线	35	90	100	230	485
浸胶帘线	25	50	60	130	300
收缩率/%	7	低	2	2	低
性能	耐疲劳性和粘合性优异	高温性能优异	尺寸稳定性好	所有性能较好	所有性能优异

表3 纤维骨架材料性能与轮胎要求的关系

轮胎要求	纤维性能				
	强度	韧性	尺寸稳定性	耐疲劳性	生热
抗超载性能	√	√			
寿命				√	√
转弯/操纵性能			√		
滚动阻力					
外观			√		
均匀性			√		
成本	√		√		

PEN纤维作为骨架材料主要应用于汽车轮胎中。由于PEN纤维具有较大的回弹性和刚性,能够满足对橡胶骨架材料的耐高温性、抗疲劳性、抗冲击性、粘合性和抗蠕变性的要求,因此将成为替代钢丝帘线、锦纶66、PET等的理想材料。

4.1 高性能轿车子午线轮胎胎体

目前应用于高性能轿车子午线轮胎胎体的材料为人造丝和PET,美国主要采用PET,欧洲使用人造丝和PET。PEN纤维能满足这一领域的使用要求有两个原因:一是超高性能轮胎一般要求骨架材料具有良好的高温模量,PEN纤维优异的模量性能正好满足该需求;二是高性能轮胎在设计上多采用2层胎体,PEN纤维的强度较大且模量较高,这就允许减去1层胎体帘布及相关胶料,从而减小轮胎质量并简化轮胎制造工艺。

4 PEN纤维在橡胶工业中的应用

PEN凭借优良的性能,使其可以取代PET成为更新换代的材料,且市场前景可观。据统计,全世界PEN树脂消费量将以较快的速度增长。

业界对纤维骨架材料增强作用的广泛研究已获得显著成果,促进了现代化汽车轮胎设计水平与性能的提高^[10]。轮胎不同部位的纤维骨架材料对特定的轮胎性能有重大贡献(见表3)。

通过使用PEN增强材料制造轮胎的初步工作,证实它的确具有一些预期的优点。表4示出了高性能轮胎中PET帘线与PEN帘线的强度、模量和胎侧凹陷数据,其中模量和强力数据是由其作为骨架材料的轮胎在低充气压力和高负荷下运行至毁坏后的帘线所测。从试验结果可以观察到,轮胎损坏是由于带束层脱层而非胎体损坏引起的,PEN帘线在轮胎的制造与试验过程中,自始至终表现出极高的强度与模量。此外,PEN纤维的高尺寸稳定性反映在轮胎上就是减少了胎侧凹陷^[14-15]。

表4 PEN帘线与PET帘线性能对比结果

项 目	PET帘线	PEN帘线
帘线强度指数	100	108
帘线LASE-3指数	100	214
胎侧凹陷指数	100	52

4.2 载重轮胎胎体

与高性能轿车轮胎的情况类似,轻型载重轮胎胎体骨架材料目前采用人造丝和PET。PEN在这方面同样适用,特别是采用PEN将胎体帘布层从2层减为1层。由于单层胎体轮胎的胎侧凹陷现象很严重,特别是在低充气压力状态下,PEN纤维的尺寸稳定性就显得尤为突出。

中型载重轮胎通常采用钢丝帘线作为胎体骨架材料,这是由于其密度高、强度大,因此可以只

用1层胎体,但较合成纤维而言,钢丝帘线的质量大。如果采用PEN纤维替代钢丝帘线,由于其强度超过钢丝帘线的2倍,因此胎体帘布的质量可减小50%。这一点具有特殊的重要性,因为中型载重轮胎一般装在用于高速公路的牵引车或拖车等载重汽车上。中型载重轮胎的尺寸越大,胎体材料的强度要求就越高^[14-16]。

轻型和中型载重轮胎的性能对比如表5所示,假定成品帘线的强度为PEN长丝强度的80%。从表5可以看出,帘线强度为 $7.3 \sim 7.4 \text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 的PEN完全适应轻、中型载重轮胎的要求。PEN帘线优异的尺寸稳定性和耐疲劳性能将使轮胎的蠕变效应减轻到最低限度且使耐久性能提高。

表5 轻型和中型载重轮胎的性能对比

轮胎类型	胎体强度/kg	帘线强度/ $(\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1})$	
		300dtex	600dtex
轻型载重轮胎	816.5	7.4	—
中型载重轮胎	1 134.0	10.2	7.3

4.3 冠带层和带束层包布

冠带层和带束层包布的应用^[15-17]分为两部分:一方面,冠带层的主要作用是包在带束层外面以控制带束层变形并防护带束层边缘,目前主要采用锦纶66;另一方面,与补充钢丝带束层的刚性有关。后者需求最为典型的是,当采用芳纶作为轮胎骨架材料时,无论它处在钢丝带束层的上方或下方,此时最需要用PEN织物做带束层包布以满足需求。

锦纶66在一定温度下具有高收缩应力,该特性是其被选用于冠带层的主要原因。在轮胎制造过程中,热收缩将使锦纶缠住带束层,最终在轮胎高速行驶期间避免带束层变形增长。带束层包布的重要性能参数是其压缩模量,压缩模量高意味着它具备了缓冲橡胶/带束层复合材料的刚性,而最终改善轮胎的操纵性能和胎面耐磨性能。

PEN纤维的高收缩应力和高压缩模量使其成为带束层帘布的最优候选材料。与胎体骨架材料相比,带束层骨架材料对耐疲劳性能的要求并不严格,因此可适当降低帘线捻度以提高模量和强度。PEN纤维在低捻度状态下的良好耐疲劳性能有利于其在这方面的应用。

4.4 汽车多楔带

多楔带是近年来发展最快的传动带品种,其物理性能和疲劳寿命指标见表6。多楔带具有平带柔性好、速比大、速度快的特点,已成为现代汽车发动机前端附件传动轮系的首选传动带^[10]。

表6 不同线绳的汽车多楔带的物理性能和疲劳寿命

项 目	汽车多楔带		GB 13552—2008
	PEN线绳	PET线绳	
断裂强度/kN	5.1	4.8	≥ 3.2
定负荷伸长率/%	1.2	1.7	≤ 3.0
断裂伸长率/%	6	8	
粘合强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	70	68	
疲劳试验			
使用寿命/h	>300	240	≥ 100
结束时状态	带体完好 底胶断裂		

从表6可以看出,采用PEN线绳生产的多楔带定负荷伸长率和断裂伸长率比PET帘线小,且疲劳寿命长。较大的模量是提高传动带的传动能力、使用寿命及稳定性的先决条件。

4.5 输送软管

PEN纤维增强材料主要应用于高压水管和蒸汽、燃料、化学药品等输送管道以及汽车发动机罩盖等制品中。这些制品均在热湿环境中工作,必须具有优良的物理性能,PEN纤维是其理想的增强材料。

可扁平输送软管是一种采用环纺织物增强、内层或内外层双层涂胶的正压输送软管。在实际使用中,对其增强织物的要求是:强度高、模量高、变形小、耐疲劳性能好等,而目前软管增强织物主要采用PET纤维。与PET纤维相比,PEN纤维在物理性能和热性能方面都比较突出:(1)模量高、强度高;(2)耐热性好,热回缩低;(3)尺寸稳定性好,断裂伸长率低,热收缩率低;(4)耐水解性、阻燃性、耐紫外线性能好。PEN纤维替代PET纤维用于可扁平输送软管的增强层,能够增加软管的爆破压力和高温尺寸稳定性,降低软管使用中的管体膨胀量,减小蠕变量,全面提高其综合性能^[18]。

5 PEN纤维的其他应用领域

PEN纤维是一种高技术纤维,其模量高、尺寸稳定性好、不变形、弹性足、刚性好,在其他方面也有广泛的应用^[12,19]。

(1) 汽车内饰及充气安全袋

汽车坐垫要保持弹性,可以采用聚酯弹性体复合纤维制作。这类纤维具有高回弹性(68%)和优异的剩余抗压强度,也可以使暴露于紫外线环境下的座垫和安全带的机械性能保持性得到改善。PEN纤维制织的汽车防冲撞充气安全袋折叠后具有体积小、质量小、强度高、阻燃性能好等特点。

(2) 过滤材料

环保用过滤材料一般是在干燥及潮湿环境下使用,要求具有优异的耐热、耐化学腐蚀、耐潮湿水解和耐磨等性能。由PEN纤维制成的过滤材料,过滤性能极优,是一种理想的过滤材料,可以与聚苯硫醚(PPS)纤维相媲美。PEN滤材的绝缘、绝热指标可达到F级标准,能够在160℃的高温环境中连续使用。同时,PEN滤材在较宽的pH值范围内具有优异的断裂强度,因而它将逐步替代PET筛网,在造纸筛网领域内得到较为广泛的应用。

(3) 缆绳

PEN纤维模量高、伸长率大,并具有优良的耐化学性能、抗紫外线性能等,是制造各种缆绳的理想材料,未来将有可能逐步替代PET缆绳。

(4) 室外用织物

PEN纤维可长期在高温与紫外线条件下使用,并具有良好的耐潮湿性,有利于改善染色稳定性。PEN纤维在帆布、篷帐、网、带状织物等产品中也具有应用前景。

6 结语

目前PEN在纤维领域的商业化应用定位于产业用途。PEN纤维在强度、模量及尺寸稳定性方面明显优于PET纤维,并有望取代人造丝用作轮胎骨架材料。在全球环境保护和资源节约意识高涨以及大力倡导循环经济的背景下,可回用或再生的PEN制品一定会受到重视。

纤维及轮胎工业变化越来越大,产品改进的步伐加快。对PEN而言,这是一个积极的外界条件。另一个好的迹象是轮胎正慢慢从普通商品向

特殊商品转变,把价值重新定义为部件系统的性能而不是各个部件的性能/价格比,这一发展趋势使得研究PEN纤维意义重大。

参考文献:

- [1] 佚名. 新型聚酯DSP与PEN纤维帘线[J]. 高称意,译. 产业用纺织品,2001,19(4):38.
- [2] 邢声远. 发展前景极为看好的PEN纤维[J]. 北京纺织,2000,21(4):60.
- [3] 张燕. 轮胎用纤维骨架材料的应用现状和发展趋势[J]. 轮胎工业,2008,28(6):326.
- [4] 周晓沧. 聚萘二甲酸乙二醇酯的市场现状及发展前景[J]. 聚酯工业,2005,18(6):1.
- [5] 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.
- [6] 宋厚春,陆军. 聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的研究及发展[J]. 合成技术及应用,2003,18(2):17.
- [7] 赵亚娟. PEN聚萘二甲酸乙二醇酯合成工艺[D]. 大连:大连理工大学,2005.
- [8] 李琪. 聚萘二甲酸乙二醇酯的合成与性能研究[D]. 北京:北京服装学院,2011.
- [9] 吴贻珍,蔡伟,翟中磊. 聚萘二甲酸乙二醇酯纤维性能及其在汽车多楔带中的应用[J]. 橡胶科技市场,2010,8(16):13-15.
- [10] Rim P B. PEN纤维对轮胎增强作用的潜在前景:取代聚酯、人造丝乃至钢丝[J]. 高称意,译. 产业用纺织品,1996,14(4):37-42.
- [11] 焦宁宁. 聚萘二甲酸乙二醇酯研究开发进展[J]. 合成纤维,2003(2):23.
- [12] 刘春秀. 新型聚酯PEN的开发概况及发展前景[J]. 聚酯工业,2009,22(3):7-9.
- [13] 金剑. 高分子材料聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯纤维的发展现状[J]. 纺织科学研究,2000(2):7-9.
- [14] Rim P B. 新型轮胎增强材料PEN[J]. 刘悦,译. 轮胎工业,1999,18(2):92-96.
- [15] 高称意. 美意联手研制PEN帘线轮胎[J]. 产业用纺织品,2000,18(12):41.
- [16] Rim P B. 轮胎补强用PEN纤维的发展潜力:取代涤纶、粘胶丝甚至钢丝的可能性[J]. 罗译锋,译. 高科技纤维与应用,1997(5-6):24-31.
- [17] John D B. 改变欧洲轮胎生产的新型聚酯帘线[J]. 王晓冬,译. 轮胎工业,1998,18(4):210.
- [18] 蔡利海,杨建雄,黄钟耀,等. PEN纤维在可扁平输送软管中的应用前景[A]. 2009年度骨架材料专业委员会会员大会论文集[C]. 无锡:中国橡胶工业协会,2009.
- [19] 王帆,张小飞. 新型聚酯化纤维——PEN[J]. 工业设计,2012(1):125.

收稿日期:2015-09-28