

轮胎用聚酯工业丝的性能研究

李鑫

(中国纺织科学研究院,北京 100025)

摘要:对3种不同聚酯工业丝的物理性能、耐热性、应力松弛和热收缩应力、耐疲劳性及动态力学性能进行比较,并研究这些性能之间的相互关系。结果表明,DSP型聚酯工业丝的耐热性较好,表现在经 $177\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 热处理后断裂强度和5%伸长负荷损失较小;收缩应力与热收缩率之间不存在严格的对应关系,而与5%伸长负荷大小一致; $\tan\delta$ 值越小,比损耗功越小,但 $\tan\delta$ 与尺寸稳定性和5%伸长负荷之间不存在严格的对应关系。

关键词:轮胎;聚酯工业丝;耐热性;应力松弛;耐疲劳性;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ336.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)09-0537-04

聚酯工业丝的一个重要用途是做橡胶制品的骨架材料。不同的橡胶制品对聚酯工业丝有不同的性能要求。轮胎用骨架材料对聚酯工业丝的性能要求可分为两类:一类是与聚酯化学结构相关的性能,如吸湿性、与橡胶的粘合性、耐水解性和耐胺解性等,这类问题及其解决方法对聚酯工业丝而言具有普遍性;另一类是与聚酯的聚集态结构和纤维的几何形状有关的性能,如断裂强度、模量、热收缩率以及动态力学性能等。

在决定采用聚酯工业丝做轮胎骨架材料后所面临的问题是如何建立聚酯工业丝的性能与轮胎性能之间的关系,其实质就是研究聚酯工业丝的各项性能指标如何影响轮胎性能,并在此基础上找出轮胎用聚酯工业丝性能的综合评价方法。这不仅可以为聚酯工业丝的开发提供目标和方向,也为选择高性能价格比的聚酯工业丝并针对所选择聚酯工业丝的性能特征来调整和完善轮胎制造工艺提供帮助。

目前我国和ASTM均有关于纤维帘布性能的考核标准,涉及的性能最多达30项^[1],但还没有针对轮胎用聚酯工业丝性能的国家标准,相关的聚酯工业丝国家标准也仅限于断裂强度、热收缩率等简单的性能指标^[2]。有研究^[3]表明,聚酯

工业丝的尺寸稳定性、耐疲劳性、耐热性、蠕变和应力松弛等性能对于轮胎用骨架材料是至关重要的。对上述性能的特征方法已有大量的研究,但对这些性能之间的相互关系还研究得较少。明确各项性能之间的相互关系对于建立聚酯工业丝特定性能与轮胎性能之间的关系至关重要,即可以避免由于几个变量相互作用而使研究结果变得模糊不清,甚至得出错误结论。本工作选用3种不同聚酯工业丝,比较它们的物理性能、耐热性、应力松弛和热收缩应力、耐疲劳性及动态力学性能,并研究这些性能之间的相互关系。

1 实验

1.1 原材料

聚酯工业丝,规格为1451dtex/192f,记作SH,上海石油化工股份有限公司产品;规格为1156dtex/192f,记作Bamarg,德国Bamarg公司产品;规格为458dtex/96f,记作CTA,自制。

1.2 性能测试

物理性能和比损耗功采用Instron 5500R万能材料试验机测定,夹持长度为500 mm,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;热收缩率在温度 $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、张力 $0.5\text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$ 的条件下处理10 min后测定;动态力学性能和应力松弛特征采用Perkin-Elmer公司的DMA7e仪测定,频率为1 Hz,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50303016)

作者简介:李鑫(1972-),男,河南焦作人,中国纺织科学研究院高级工程师,博士,从事聚合物材料结构与性能的研究。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

3种聚酯工业丝的物理性能测试结果见表1。其中5%伸长负荷越大,聚酯工业丝越不易伸长,它具有模量的性质;2.0 cN·dtex⁻¹与帘线(纤度为1 100 dtex)定负荷伸长率测定时的44 N相当;尺寸稳定性是指2.0 cN·dtex⁻¹伸长率与热收缩率的代数和。

表1 3种聚酯工业丝的物理性能

项 目	SH	Bamarg	CTA
断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	7.5	6.3	7.3
5%伸长负荷/(cN·dtex ⁻¹)	3.3	2.9	4.3
断裂伸长率/%	11.0	10.3	8.3
2.0 cN·dtex ⁻¹ 伸长率/%	3.0	3.5	2.4
热收缩率/%	7.3	4.0	5.0
尺寸稳定性	10.3	7.5	7.4

从表1可以看出,Bamarg和CTA的尺寸稳定性基本相同,可记为DSP型,但定负荷伸长率和热收缩率明显不同。SH的热收缩率最大,定负荷伸长率介于Bamarg和CTA之间。

2.2 耐热性

耐热性可以用聚酯工业丝经过热处理后断裂强度的损失程度来表示,也称热损强。3种聚酯工业丝经177℃×10 min热处理后的物理性能测试结果见表2。

表2 3种聚酯工业丝经热处理后的物理性能

项 目	SH	Bamarg	CTA
断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	7.3	6.3	7.2
断裂强度损失量/(cN·dtex ⁻¹)	0.1	0	0.1
5%伸长负荷/(cN·dtex ⁻¹)	2.7	2.6	4.2
5%伸长负荷损失量/(cN·dtex ⁻¹)	0.6	0.3	0.1
断裂伸长率/%	12.0	11.1	8.5
断裂伸长率增大量/%	1.0	0.8	0.2

从表2可以看出,3种聚酯工业丝的断裂强度损失都很小;5%伸长负荷的损失程度不同,其中DSP型的Bamarg和CTA损失较小,SH损失稍大。因此,可以认为聚酯工业丝,尤其是DSP型聚酯工业丝的耐热性较好。

2.3 应力松弛和热收缩应力

应力松弛和蠕变是同一个问题的两个方面,

本工作从试验方便的角度来研究应力松弛特征。采用相同的初始应力(70 MPa)对3种聚酯工业丝进行温度扫描,结果如图1所示。

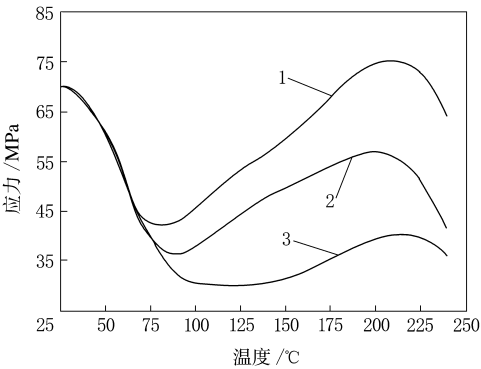


图1 3种聚酯工业丝的应力松弛特征曲线
1—CTA;2—SH;3—Bamarg。

从图1可以看出,3种聚酯工业丝的松弛规律相近,都是随着温度的升高直至约80℃时,应力逐渐降低。这是由于随着温度升高,分子的链段运动加剧,分子链之间产生了滑移,导致内应力减小。此后,CTA和SH的应力随温度升高而显著增大,分别至约210和200℃时达到最大值;Bamarg的应力在100~150℃内基本不变,之后随温度升高而逐渐增大,至约215℃时达到最大值。应力的增大是两种效果的叠加:一是分子链滑移导致应力进一步减小,更为主要的是由于热收缩导致应力增大。

从图1还可以看出,应力峰值(可根据其产生的原因称为收缩应力)与热收缩率不存在对应关系,这与文献[4]报道的结果一致。可定性说明如下:热收缩率反映了分子链在热处理前后的尺寸变化,一般而言,收缩前分子链越伸展,取向程度越大,分子势能越高,收缩力越大。但同时热收缩率也取决于分子链所贯穿的晶区结构,晶区的完整性对分子取向的稳定性非常重要,若分子链被较为完善的晶区固定,可以保证在较大的收缩应力下也不会产生收缩^[5]。因此,可以推测CTA的晶区结构较SH更为完善,而Bamarg的收缩应力较小主要是由于其分子链取向较低的缘故。

还应指出,聚酯工业丝在高温时的松弛应力可视为收缩应力,其大小与5%伸长负荷一致,且二者的物理意义也相同。收缩应力大对于轮胎是

有利的。轮胎在行驶过程中不可避免地要生热,随着温度升高,若收缩应力增大,有助于保持轮胎的外形^[6]。

2.4 耐疲劳性

耐疲劳性可用滞后损失或比损耗功来表征。损耗功的大小关系到轮胎使用过程中的生热程度,生热程度大,对轮胎的安全性和使用寿命都非常不利,因此总希望避免材料在使用温度范围内有较大的损耗功。比损耗功的测定方法可参见文献^[7],在温度 150 ℃、应力 0.055 ~ 0.660 cN · dtex⁻¹、拉伸速率 12.7 mm · min⁻¹ 的条件下,采用循环模式测定聚酯工业丝的应力-应变关系。本试验取第 5 次循环结果(如图 2 所示)计算出 SH, Bamarg 和 CTA 的比损耗功分别为 0.037, 0.011 和 0.015 J · tex⁻¹。文献中曾指出尺寸稳定性越高,比损耗功越小^[3],或应变为 2% ~ 5% 的模量(应力与应变之比)越大(对应于定伸长负荷越高),比损耗功越小^[6]。但对于尺寸稳定性基本相同的 Bamarg 和 CTA 却有较大差异,同时 CTA 的 5% 伸长负荷大于 Bamarg,比损耗功却更高。考虑到尺寸稳定性中的定负荷伸长率通常是在室温下测定的,是对应于玻璃态时的性能,而 150 ℃ 时比损耗功对应的是高弹态,二者对应不同的分子运动状态,因此对损耗功与尺寸稳定性和 5% 伸长负荷的关系还需要进一步研究。

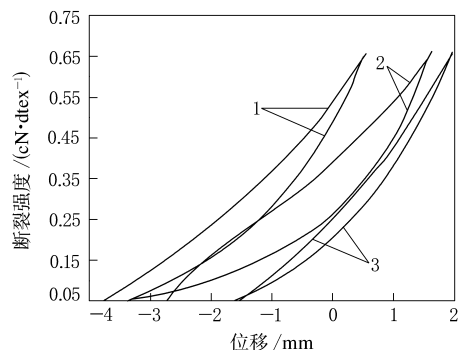


图2 3种聚酯工业丝的滞后损失特征曲线

注同图1。

2.5 动态力学性能

由于轮胎是在交变应力作用下使用的,因此所用骨架材料的动态力学性能具有重要的实际意义。材料的动态粘弹性理论适用的前提是线性粘弹性区域,而轮胎在实际使用过程中总是处于非

线性粘弹性区域。为了更好地模拟实际情况,选择相同的较大应力(14 MPa,相当于 1.0 cN · dtex⁻¹),测定 3 种聚酯工业丝的动态力学性能。聚酯工业丝的储能模量 E' 和损耗因子 $\tan\delta$ 随温度的变化如图 3 和 4 所示。

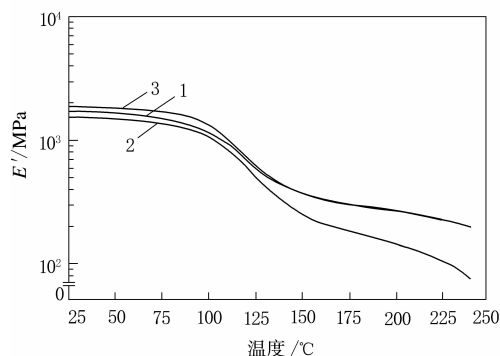


图3 3种聚酯工业丝的 E' 与温度的关系曲线

注同图1。

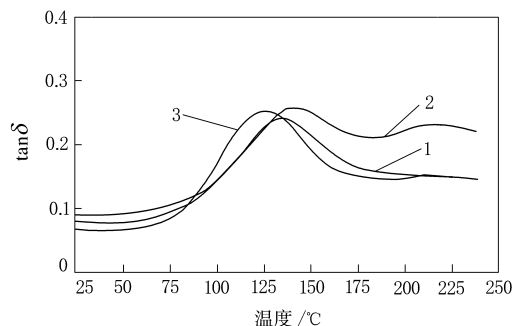


图4 3种聚酯工业丝的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线

注同图1。

从图 3 可以看出,3 种聚酯工业丝的 E' 均随温度的升高而减小,这是由于温度升高,分子链段运动变得容易,使 E' 减小。当温度低于 125 ℃ 时,3 种聚酯工业丝的 E' 随温度的变化趋势非常相似,当温度高于 125 ℃ 时,SH 的 E' 较 CTA 和 Bamarg 明显下降,且随着温度的升高,这种差异更为显著。CTA 和 Bamarg 的 E' 基本没有变化,出现一个明显的高弹态平台。可以推测,在 CTA 和 Bamarg 中晶区结构是稳定的,起到了稳定的交联点的作用;而在 SH 中结晶结构较不完善,随着温度的升高,晶区结构发生变化,分子链运动加剧而产生蠕变,导致 E' 减小。

从图 4 可以看出,3 种聚酯工业丝的损耗峰对应的温度大小顺序为 SH > CTA > Bamarg,高

于此峰值温度后,CTA和Bamarg的 $\tan\delta$ 值迅速减小,而SH始终维持较高水平。由于损耗的能量将转变为热能,因此,损耗角越大,滞后损失越大。当温度为150℃时,SH的 $\tan\delta$ 值明显大于CTA和Bamarg,这与比损耗功的测定结果一致。从图4还可以清楚地看出,当温度低于80℃时,3种聚酯工业丝的 $\tan\delta$ 值大小顺序为CTA>SH>Bamarg,而在80~125℃内,3种聚酯工业丝的 $\tan\delta$ 值大小顺序为Bamarg>CTA和SH。因此,可以认为在尺寸稳定性与 $\tan\delta$ 之间建立对应关系是不可靠的。

3 结语

通过对3种不同聚酯工业丝的物理性能、耐热性、应力松弛和热收缩应力、耐疲劳性及动态力学性能进行比较发现,DSP型聚酯工业丝的耐热性较好;收缩应力与热收缩率之间不存在严格的对应关系,而与5%伸长负荷大小一致; $\tan\delta$ 值越小,比损耗功越小,但 $\tan\delta$ 与尺寸稳定性和5%伸长负荷之间不存在严格的对应关系。

通过比较各种性能的相互关系可以看出,在

性能指标之间建立对应关系时需要慎重考虑各项性能参数对应的物理意义和测定条件,同时还必须结合材料的结构特征进行讨论,以避免由于多个因素相互作用而得出不可靠的结论。

参考文献:

- [1] 高称意. 纤维骨架材料技术讲座 第3讲 轮胎用纤维骨架材料的结构与性能[J]. 橡胶工业, 2001, 48(1): 59-63.
- [2] GB/T 16604—1996, 涤纶工业长丝[S].
- [3] Frederic P, John B. 改进骨架材料以获得更佳的轮胎性能[J]. 高称意译. 产业用纺织品, 1999, 17(2): 38-41.
- [4] 陈重西, 相庆斌, 李建荣, 等. 工业用涤纶纤维热收缩性能与结构关系的研究[J]. 高分子学报, 1997(5): 530-536.
- [5] Trznadel M, Kryszewski M. Thermal shrinkage of oriented polymers [J]. J. Mater. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., 1992, C32(3&4): 259-300.
- [6] 陈重西, 陈春明. 再议轮胎中PET纤维骨架材料的性能问题[J]. 青岛大学学报, 1999, 14(1): 1-4.
- [7] Davis H L, Jaffe M L, LaNieve H L, et al. Polyester yarn of high strength possessing an unusually stable internal structure[P]. USA: USP 4 101 525, 1978-07-18.

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文
(二等奖)

南京打造轮胎产业链

中图分类号: TQ336.1 文献标识码: D

今年以来,南京市通过国有、民营和国外等多种资本联合运作,正在打造一条实力不俗的汽车轮胎产业链,力图将其建成该市又一支支柱产业。

6月24日,韩国晓星集团与南京经济技术开发区签署协议,将在开发区建设总投资1.5亿美元、注册资本5000万美元的新型钢丝帘线项目。该项目于今年8月开工建设,2005年下半年首期工程可望投产,产品主要用于高档子午线轮胎生产,主要供给南京及周边地区的锦湖、韩泰、佳通等轮胎企业。晓星集团是韩国十大企业集团之一,在我国北京、青岛、张家港等地均有投资。此次在南京投资的工厂是其在中国设立的第2家新型钢丝帘线工厂。

在此前的5月12日,扬子石化公司与民营企

业南京金浦集团关于合资建设SBR项目的谅解备忘录签字。该项目按60%和40%股权建设,拟于今年内开工,2006年上半年一期工程建成投产。该项目年产SBR 20万t,产品也供给南京的锦湖轮胎公司。

5月28日,可隆(南京)特种纺织品有限公司举行开工仪式。这家由韩国可隆集团一期投资6000万美元建设的企业生产高档轿车轮胎用帘布,投产后每月生产3000t帘布。

南京锦湖轮胎有限公司是由南京轮胎厂、韩国锦湖集团和世界银行国际金融公司等共同兴建的大型专业轮胎生产企业,总投资1.19亿美元,1997年投产后,产品在国内的销售量逐年上升,目前为30多家汽车制造企业配套。其产品还通过韩国锦湖集团海外销售网络远销世界30多个国家和地区,出口量已占总销售量的50%。

(摘自《中国化工报》,2004-07-05)