

轮胎工业用有机纤维帘布现状与发展 (一)

于清溪

摘要: 介绍了轮胎对帘布的需求, 各种有机纤维帘布在轮胎中的应用以及与橡胶的粘合方法; 主要化纤帘布种类、性能、用途及特点; 生产企业及今后发展趋势。

关键词: 子午线轮胎; 骨架材料; 有机纤维帘布; 浸渍粘着法; 复合帘布; 全化纤化

1 概述

自从 1889年轮胎问世以来, 有机纤维材料即成为橡胶复合体——轮胎的重要组成部分。起初为交织的帆布, 不久即由 Palmer J F(英)发明了线绳式的轮胎专用帘布。百余年来, 有机纤维帘布作为轮胎的补强层经历了棉纤维、人造丝、锦纶和涤纶帘布四代的发展, 现已成为轮胎工业最主要的骨架材料。半个世纪前, 虽有玻璃纤维帘布短时间的冲击和随后钢丝帘线的发展夺去了大半个市场, 但 20世纪 70年代初又出现了强度可同钢丝帘线相媲美, 而质量又非常小的第五代产品芳纶帘线, 始终巩固着有机纤维帘布在轮胎工业的地位。

2006年, 全球轮胎产量约 14亿条, 有机纤维帘布消耗量已超过了 90多万, 平均约占轮胎质量的 6%。我国生产轮胎 4.33亿条, 共耗用有机纤维帘布 32万, 占到 7%以上。现在, 我国轮胎的产量已占世界的 30%, 有机纤维帘布占据了 35%以上的份额。从 1995年起, 我国即已成为全球有机纤维帘布最大和最具活力的生产和使用大国。

钢丝帘线的产需量虽然全球已达 170万, 我国也超过 56万, 从质量上来看, 已分别为有机纤维帘布的 1.8和 1.7倍。然而, 以细度 dtex(分特)计算和按单位强度对比, 有机纤维帘线则为钢丝帘线的 4~5倍, 其强度比远大于钢丝帘线。因此, 纤维帘布对于轮胎轻量化具有极大魅力, 不仅半钢的乘用车和轻卡子午线轮胎使用有机帘布的比例会有所扩大, 对于全钢载重子午线轮胎来说也将由于新型有机纤维帘布的发展而有可能打破多年来钢丝帘线一统天下的局面。

目前, 世界轮胎用帘线正呈现有机与无机并举, 走向多元化发展的格局。有机纤维帘布在弯曲、剪切、压缩、扭转等状态下表现的优异强度和良好的模量, 正成为轮胎设计者优选的对象之一, 以其多样化的特点受到青睐。同时, 为应对来自钢丝等骨架材料的挑战, 满足轮胎工业的各种需要, 有机纤维帘布生产企业还在不断克服自身存在的弱点, 孜孜不倦地进行着技术改进与创新, 产品升级换代速度不断加快。

在世界有机纤维帘布中, 当前锦纶帘布占据着一半以上的优势, 达到 61%; 涤纶帘布处于三分天下有其一的 31%地位; 人造丝帘布居第三, 占 6%上下; 芳纶帘布大约为 1%; 其他还有极少量玻璃纤维帘布、维纶帘布以及一些新型纤维帘布。在斜交载重、工程机械、农业、工业车辆等轮胎领域, 几乎已为锦纶帘布所独占。虽然目前载重轮胎已大部分、工程机械轮胎也部分转为全钢子午线轮胎, 但在其他轮胎上锦纶帘线仍是无可取代的。

从占世界轮胎产量 80%以上的乘用车和轻卡等半钢子午线轮胎来看, 有机纤维帘布作为胎体骨架材料, 仍是最佳的选择, 并且呈现多元化的趋势。现已形成美国以涤纶帘布为主, 欧盟以人造丝帘布为主, 中国以锦纶帘布为主, 日本采取锦纶帘布与涤纶帘布并举的多种复合应用格局。

多年来, 由淘汰棉纤维帘布而发展起来的锦纶帘布, 已从锦纶 66和锦纶 6帘布进而发展为锦纶 46和 Hyter帘布。用以取代人造丝的涤纶帘布也从普通聚酯发展到定伸模量更高、干热收缩更低的 DSP(HMLS)帘布。同时, 新的骨架材料

从脂肪族聚酰胺(锦纶)帘布升级为芳香族聚酰胺(芳纶)帘布,其强度可同钢丝相提并论,代表品种有 Kevlar 和 Twaron 帘布。聚酯帘布也由 PET 帘布发展为 PEN 帘布,甚至还出现了性能更高的 POK、PBO 和 PAN 型帘布。这类新型帘布将为未来轮胎的高性能化、节能化和轻量化提供更为丰富多彩的骨架材料。

2 发展现状

2.1 轮胎对帘线的要求

轮胎作为压力容器必须保持气压所要求的强度,除橡胶承受着极小的一部分之外,几乎全部要靠骨架的帘布承担。若加上轮胎在载荷和行驶时由于制动、驱动、转向等产生的前后方向和横向的力,相当于轮胎重量的 50~100 倍。同时,由相对的静负荷变换到不同速度的动负荷,轮胎遭遇反复变形,其中的骨架帘线强力经常出现一部分增加而另一部分减少,处于极度复杂的变化状态。特别是当遇到路面凹凸不平、石块冲撞之时,局部还会产生更大的冲击力,全部集中倾泻到轮胎的帘线上。因此,对轮胎用的帘线要求必须具备下述条件。

1. 帘线的首要条件是必须要有很高的强力。因为轮胎的安全系数至少要达到 6~14 倍以上,只有使用高强力的帘布才能保证行驶安全,不致出现轮胎爆破现象,而且可减少帘线密度和帘布层数,使轮胎实现轻量减薄,从而有利于降低行驶热温度,保持轮胎使用的耐久性,使寿命达到 6~10 年以上。

2 帘线还要有很好的耐屈挠疲劳性。轮胎在行驶中的屈挠变形每分钟要达千次以上,一共有几亿次,只有使用耐蠕变性好、抗多次变形的帘布,才能减缓轮胎强度的下降速度,保证使用安全和工作寿命。

3 帘线必须要有高的弹性模量(初始模量)。因为定负荷伸张对轮胎性能的影响至关重要,只有模量大的帘布在使用时才不易产生伸张,从而为轮胎提供行驶时的尺寸稳定性和侧向刚性,保证汽车平稳和乘坐舒适。

4 帘线要与橡胶粘合牢固。当轮胎多次屈挠变形时,帘布强力发生的各种变化要传递到橡胶

上,出现橡胶与帘布的弯曲、剪切、拉伸、压缩以及扭转等复合应力,因而要求帘布同橡胶在这种复杂状况下要具有极好的粘合力,使帘布与橡胶形成一个永不分离的整体。

5 帘线同时还应具有好的耐热性、耐水性、耐湿性和耐光、热、氧以及臭氧的老化性。轮胎在阳光曝晒及雨雪等各类天气和寒热、潮湿、干燥等气候条件下使用,行驶时内部温度常常升至 80~100℃ 以上,因此,帘布必须要注意在干湿热状态和各种老化条件下的强力、粘合力、模量具有良好的保持性和耐屈挠变形性,力求使之达到强伸变化小、收缩变形小和劣化速度慢。

6 帘线还要有一定耐冲击性。好的帘线不仅能保证轮胎尺寸的良好稳定性,同时也能有效抵抗来自外部的机械冲击和锐物切割,在多次冲击下具有防伤害及阻止伤害扩大的能力。

7 帘线也要考虑在使用中的加工特性。在压延覆胶过程中和贴合成型时,要求帘布要宽窄、松紧一致,帘线排列平整、密度均匀,具有柔韧性和服帖性。

总之,轮胎对帘线的性能要求是多方面的,作为骨架材料不仅要有足够的力学性能,而且更要注重性能的长期保持性。轮胎的安全从材料上来说,基本上是由帘线来决定的,使用中的爆胎事故大多都是因帘布而引起的,因此,帘线对轮胎的安全保障至关重要,不能存有任何隐患(见表 1)。

表 1 轮胎要求的帘线性能总括

帘线性能	要求方向	对应轮胎的性能特点
断裂强力	高	爆破强度大,安全系数高,耐冲击生热低,高速耐久性高
断裂伸长率	高	耐冲击,尺寸变形大
抗张模量	高	扁平点小,胎体膨胀小,高速性能好
	中	耐疲劳性好,抗冲击性强,乘坐舒适性好
弯曲模量	低	耐屈挠性好,乘坐舒适性好
蠕变	小	胎体膨胀小,胎面磨损少,胎侧裂口和胎面裂纹小,扁平点少,高速耐久性好,轮胎尺寸变化小,均一性好
热收缩率	低	胎面下陷和胎圈变形小,均一性好
	高	轮胎尺寸变化大,均一性差
扁平点指数	小	扁平点
冲击韧性	好	抗冲击
耐屈挠疲劳性	好	耐屈挠变形性好
粘合性	好	减少胎面与帘布层脱开
耐热老化	好	抗冲击、耐热、耐屈挠

2 2 有机纤维帘布在轮胎中的选择使用

轮胎帘布分为无机的玻璃纤维、钢丝、有机纤维的棉及人造丝和合成纤维帘布两大系列。有机化纤帘布从 1950和 1960年相继淘汰和部分取代棉帘布和强力人造丝帘布之后, 经过多年发展, 现已进入锦纶帘布、涤纶帘布、芳纶帘布的三纶齐放并与钢丝帘布相互竞争发展的多元化和复合化使用的时代。目前已经形成化纤帘布与钢丝帘布在相互取长补短, 各自发挥自己特点的基础上, 相互结合, 共同发展的格局。

这是因为迄今为止, 还没有一种单一纤维能完全满足轮胎的各种要求, 而每一种纤维又都有其突出的特性优点, 具有不同的吸引力。因而, 多年来一直是多品种发展, 视各种不同轮胎和轮胎的不同部位, 择优而选之, 复合而用之。有机化纤帘线与钢丝帘线的性能和优缺点比较见表 2。

表 2 各种帘线特性及其优缺点		
帘线种类	优点	缺点
锦纶	强力高	模量低, 易伸长
	耐疲劳性、抗冲击性好	尺寸稳定性差, 易产生扁平点
	耐水性、耐腐蚀性好	耐湿热性不好
	强度利用率高, 单位强度成本低	
涤纶	伸长较小, 强力较高	粘合力小
	耐热性好	耐湿热性不好
	耐疲劳性大	易胶解
	尺寸稳定性好	
人造丝	模量较高, 不易产生扁平点	
	伸缩性小	强力低, 单位强度高
	尺寸稳定性好	耐疲劳性不好
	模量高, 扁平点小	耐水性差
芳纶	强力非常大	粘合性差
	伸长小	屈挠性不好
	模量很大	防紫外线敏感
	尺寸稳定性好	价格高
钢丝	热稳定性高	耐弯曲压缩疲劳性不好
	强力大	粘合性差
	模量高	耐屈挠疲劳性差
	尺寸稳定性好	单位强度高
	热传导性好	舒适性差
	滞后现象少	质量大

2 2 1 锦纶帘布

锦纶为脂肪族聚酰胺的缩聚物, 又称聚酰胺 (PA), 俗称尼龙。锦纶有 6 66和 46 之分, 共同

特点是强力高、耐疲劳性强和抗冲击性好。锦纶帘布特别适用于载重和工程机械斜交轮胎, 几乎占有 100%的市场; 在轻卡和部分乘用车斜交轮胎和子午线轮胎中, 也是良好的骨架材料。

1 锦纶 6帘布是在 40年代初首次由德国法本实现工业化的, 1947年在日本开始用在轮胎上。它由己内酰胺聚合熔融纺丝、加捻织布而成, 断裂强度可达 $8\sim 9\text{ }\text{N/dtex}$ 为强力人造丝的近 2 倍。密度只有 $1.14\text{ }\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比人造丝轻 1/3 可使轮胎轻量化。缺点是熔点低 ($223\text{ }\text{ }^{\circ}\text{C}$)、伸长率大 (23%)、尤其是初始模量仅为 $42\text{ }\text{N/dtex}$ 不及人造丝的 1/5 且热收缩变形很大, 轮胎在使用中易出现扁点现象, 造成颠簸, 产生不适感。

2 锦纶 66帘布的生产和使用更早于锦纶 6帘布。早在 30年代后期由美国杜邦开发成功并开始在轮胎中使用。它是由己二酸与己二胺聚合加工制成, 较之锦纶 6的熔点高 ($265\text{ }\text{ }^{\circ}\text{C}$)、伸长率略小, 模量提高, 强力为其 95%左右, 成本价格也稍高。尺寸稳定性也略好于锦纶 6 扁平点现象相对要少, 因而更适于在乘用车斜交轮胎和飞机轮胎上使用。

为改进锦纶帘布模量低、湿热收缩变形大和滞后的缺点, 多年来一直在进行着锦纶的各种改性研究。目前, 在强伸性方面取得了明显效果。锦纶 6的强力已提高到 $10\sim 12\text{ }\text{N/dtex}$ 锦纶 66也由普强 (T3)、中强 (T4)发展到高强 (T5), 强力提高了 15%~20%, 中强帘布已达 $10\text{ }\text{N/dtex}$ 的水平。英国ICI公司还在 1982年研制出捻度比棉纤维低一倍的低捻锦纶 66帘布, 称之为 LT锦纶 66帘布, 热收缩降低 25%, 模量提高 25%。尽管如此, 在模量和尺寸稳定性上尚无突破性进展, 轮胎在硫化之后要进行后充气冷却处理使之稳定。

3 锦纶 46帘布是 80年代由荷兰 DSM公司开发的新型聚酰胺帘布, 其单丝原料是由 1, 4-二氨基丁烷 (即丁二胺) 与己二酸缩聚反应而成。结晶度更高, 熔点可达 $290\text{ }\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。尺寸稳定性好, 蠕变率是锦纶中最低的。这种改性锦纶帘布适于用作乘用车和轻卡子午线轮胎的带束层, 载重子午线轮胎带束层上部用以控制轮胎尺寸的零度冠带层。现在作为新的锦纶帘布, 以 Sunny 商品名在

市场销售,用量正在逐年扩大。日本在 1984 年也申请了发明专利。目前日美均已研发成功这种改性锦纶帘布。

4 近年,美国杜邦又推出一种名为 Hyten 的新型高强度聚酰胺帘布。它是基于锦纶 66 聚合物牵纺的高分特 (2222 ~ 6667 dtex) 聚酰胺单丝 (长鬃丝)。断面为扁平形状,以提高帘布的柔软性和降低其弯曲刚度。单丝强度分别比锦纶和涤纶提高 10% 和 38%, 并具有高模量、低收缩、尺寸稳定性好,耐疲劳性强和粘合性高等特点。由于这种帘布的粗度细,覆胶帘布的厚度可

相对减薄 30%, 可以节省胶料用量 5% (小胎) 到 30% (大胎) 从而降低轮胎重量, 减少生热性和提高耐久性。用其制造的航空轮胎可节约 17% 的帘布和 45% 的橡胶, 并能控制帘布层剪切变形和生热, 减少轮胎在高速行驶中产生的驻波。

目前, 锦纶帘线的世界生产量已达 60 万左右, 占有机化纤帘线总量的近 2/3。虽然在发达国家它已降至 30% 以下, 但在发展中国家仍是主导帘布材料, 特别是中国高达 85% 以上, 占到全球的一半。锦纶帘布同其他有机化纤帘布的性能对比见表 3。

表 3 锦纶帘布同其他有机化纤帘布性能对比

项 目	锦 纶			人造丝	涤纶	芳纶
	6	66	46			
密度 / (g · cm ⁻³)	1.14	1.14	1.18	1.52	1.38	1.44
断裂强度 / (N · dtex ⁻¹)	8.4	8.3	7.7	5.2	8.1	19.0
断裂伸长率 / %	23	22	16	9	13	4
初始模量 / (N · dtex ⁻¹)	42	44	57	220	140	410
玻璃化温度 / °C	50	50	80			
熔点 / °C	223	265	290	260	260	500
热收缩率 (160 °C) / %	13.9	7.9	2.5	0.3	4	0.4
吸收率 / %	4.5	4.5	6.4			
回弹率 / %	98	100	100	80	100	

2.2.2 涤纶帘布

1 涤纶 (PET) 又称聚酯, 是对苯二甲酸乙二醇酯的缩聚物, 强力略低于锦纶, 但伸长率小、模量高。从 50 年代初由美国杜邦工业化生产和 1962 年固特异加工成帘布以来, 作为取代人造丝的骨架材料, 发展十分迅速。大量用在乘用车和轻卡斜交轮胎和子午线轮胎, 既可作为胎体又能用作带束层, 其使用量在 10 多年前就已超过锦纶帘布。现全球产销量已达 30 万 t, 成为乘用车和轻卡轮胎最为主要的骨架材料。

涤纶帘线的模量比锦纶大 2~3 倍, 强力与伸长的协同性好。热熔点为 260 °C, 热收缩率为锦纶的 1/2 ~ 1/3。尺寸稳定性好, 因而可免去轮胎硫化后的充气冷却工艺, 提高了生产效率。现在, 美国、日本等几乎已全部取代了人造丝, 欧盟各国也大约有一半以上改用了涤纶帘布。然而, 涤纶帘布的最大问题是粘合性能不好, 需要采用两浴浸渍法进行特种处理, 而且易生热, 滞后现象严重, 所以迄今一直未在载重轮胎等大型轮胎上使

用, 其总量也仅为世界锦纶帘布的大约一半强。至于模量也不如人造丝帘布, 在乘用车和轻卡子午线轮胎的带束层中已基本为钢丝帘线所取代。

2 涤纶 DSP 帘布。为了进一步提高涤纶的模量和降低热收缩率, 不断改善尺寸稳定性, 完全取代人造丝和避免被钢丝的取代, 多年来一直在进行着涤纶的改性研究工作。80 年代, 美国联信公司采用高应力熔融纺丝法开发出高模量低热收缩的 DSP 纤维帘布, 又称 HMLS 涤纶帘布。它的模量已接近人造丝的水平, 热收缩率也比普通涤纶减少 10% 以上, 蠕变率 (载荷强度 20%, 80 °C × 24 h) 为 5.5%, 总的性能已介于涤纶与强力人造丝之间。现在 HMLS 涤纶的生产使用量直线上升, 大有超过普通涤纶 (PET) 之势, 已成为高性能和环保型乘用车和轻卡子午线轮胎的主导材料。

3 涤纶 PEN 帘布。近年, 美国霍尼维尔公司又在 HMLS 涤纶帘线的基础上, 进一步开发出

PEN型涤纶帘线,它是由聚 2,6-苯二甲酸乙二醇酯熔融纺丝而成。这种帘布的尺寸稳定性又优于 HMS,比它约高 2 倍,模量比人造丝还高 30%,达到 330 cN/dtex 以上,成为当今最先进的骨架材

料之一。现在, PEN型涤纶帘布作为芳纶的替代材料已开始大量生产,但价格远低于芳纶,作为安全、智能轮胎和高级赛车轮胎的胎体材料颇受青睐。各种涤纶帘线的性能比较见表 4。

表 4 各种涤纶帘线性能比较

项 目	涤纶			锦纶	玻璃纤维
	PET	DSP	PEN		
密度 / (g · cm ⁻³)	1.38	1.38	1.36	1.14	2.54
断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	8.1	7.3	7.5	8.3	8.5
断裂伸长率 / %	20	14	9	23	4
初始模量 / (cN · dtex ⁻¹)	140	210	330	42	250
熔点 / °C	260	260	272	223	1300
热收缩率 (177 °C) / %	4.4	3.9	1.5	13.9	0
回弹率 / %	100	100	100	98	

2.2.3 人造丝、维纶和玻璃纤维帘布

1. 强力人造丝帘布的人造丝是由木材等天然纤维素经粘胶再析出而制成的人造纤维, 30 年代以湿式纺丝法实现了强力丝的工业化, 其断裂强力可达 30 cN/tex, 故又称为强力人造丝。40 年代开始用作轮胎帘布之后, 强力又进一步提高。到 50 年代, 出现了一超 (38 cN/tex) 和二超 (44 cN/tex), 60 年代又发展到三超 (48 cN/tex) 和四超 (53 cN/tex), 开始进入了鼎盛时期, 并且取代棉帘布成为轮胎的重要骨架材料之一。

强力人造丝的强力比棉纤维提高了 1~2 倍, 而且耐热性好, 几乎不存在热收缩的问题, 同时粘合性也好, 不需要特殊处理即可与橡胶充分粘合。尤其是模量大, 为棉纤维的近 3 倍, 因而尺寸稳定性极佳, 使轮胎使用寿命大大延长。强力人造丝

的用量急剧增长, 身价倍增。

然而从 70 年代开始, 由于环境污染和成本提高等问题, 强力人造丝逐步陷入困境。加之受锦纶、涤纶等纤维的冲击, 到 80 年代全球年产量已降至 10 多万 t, 处于濒临淘汰的状态。可是, 强力人造丝作为轮胎帘布材料在性能上的独到之处一直令人留恋不已, 其他化纤迄今仍然难以超越。特别是在欧洲, 人造丝帘布在乘用车子午线轮胎上尚保留着相当比例, 现世界年销量维持在 5 万 t 上下。该产品在跑气保用轮胎、每小时 270~300 km 的 W 和 Y 级超速轮胎中, 被视为最为理想的骨架材料。正因如此, 欧盟一些国家对强力人造丝仍在继续发展之中, 荷兰 Ardis AKZO 还研制出新的高强力人造丝 Bocejl 并且出现了一系列高湿模量、无公害和低污染的强力人造丝等新品种 (见表 5)。

表 5 各种强力人造丝帘线性能比较

项 目	三超	普通	高湿模量		维纶	棉纤维
			-2	-1		
纤度 / dtex	1.9	1.7	1.7	1.7		
断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)						
干态	48~51	22~26	34~36	40~44	55~84	20~24
湿态		10~15	19~21	34~38	44~75	26~30
断裂伸长率 / %						
干态	12~18	20~25	13~15	14~16	9~22	7~9
湿态						
模量 (10% 伸长率) / (cN · dtex ⁻¹)						
干态		15	23		62	
湿态		5	11	13		10
吸水率 / %		90	75	60		50

从表 5 可以看出, 强力人造丝的最大问题是吸水性大。湿状态下的强力大幅下降, 已成为其致命弱点, 也是遭受淘汰的又一原因。反之, 已被强力人造丝淘汰的棉纤维帘布, 对耐湿性则表现出极大的优越性, 特别适于在潮湿环境下使用。

2 维纶帘线有合成棉花之称, 由聚乙烯醇缩甲醛聚合而成, 在 50 ~ 60 年代, 也一度成为取代棉纤维并同强力人造丝进行竞争的品种。然而, 由于耐热性及耐疲劳性均不及其他化纤帘布, 因此, 由可乐丽开发的这种类似棉纤维的帘布仅在日本盛行一段时间即告中断。不过近年, 作为轮胎带束层又已研制出断裂强度 18 cN/dtex 定伸应力可达 100 cN/dtex 的新型维纶帘布, 重新受到

人们关注。

3 玻璃纤维帘线是以二氧化硅为主要成分的无机玻璃纤维, 因为强力大、耐热好和模量高, 从 1945 年开发成功和 1960 年织成帘布用到轮胎上以来, 作为斜交轮胎的缓冲层帘布也在美国等得到了广泛应用。1970 年初, 美国 OCF 和 PPG 公司正式工业化, 1977 年产量达到 12.7 万 t。玻璃纤维以其二氧化硅内所含铝、铁、镁等其他成分的多少分为 C、E 和 S 三种。用于帘布的 E 玻璃纤维的软化温度为 785 $^{\circ}\text{C}$, 弹性模量为 $71.5 \times 10^{-3} \text{ MPa}$, 密度为 2.57 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 而 S 玻璃纤维为 940 $^{\circ}\text{C}$, $86 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 和 $2.54 \times \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (见表 6)。

表 6 玻璃纤维与其它有机纤维帘布性能对比

项 目	E 玻纤维	S 玻纤维	PAN 碳纤维	芳 纶	涤 纶	锦 纶	棉纤维
纤维直径 / μm	8	8	8	12.1	20	—	3~6
密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.57	2.54	1.78	1.44	1.38	1.14	1.52~1.54
断裂强度 $\times 10^{-3} / \text{MPa}$	3.1	4.0	3.2	2.7	0.78~1.12	0.66~0.97	0.36~0.60
弹性模量 $\times 10^{-3} / \text{MPa}$	71.5	86.0	220.0	620	14.0~18.0	2.8~5.1	9.5~13.0
断裂伸长率 / %	3.0	5.3	1.7	4.4	11.0~15.0	16.0~25.0	7.0~8.0

70 年代, 我国也开发出玻璃纤维帘线并成功地用于载重轮胎缓冲层。然而, 玻璃纤维虽然资源丰富、价格低廉, 但由于性脆易裂, 疲劳性差, 加之在粘合处理等方面遇到一些问题, 特别是受到钢帘线的冲击而未能得到进一步发展。多年来, 只限于用在某些特种车辆的轮胎上面, 全球产量已降至不足万吨。不过, 它的耐热性和弹性模量与芳纶类似, 尤其是成本价格低, 至今仍是工程机械轮胎良好的骨架材料, 可提高抗切割性 10 倍。

2.2.4 芳纶帘布

芳纶帘线系芳香族聚酰胺 (PTA) 帘线, 是美国杜邦在 20 世纪 70 年代初期开发的划时代的轮胎骨架材料。断裂强度达到 18 ~ 22 cN/dtex 是锦纶、涤纶和玻璃纤维帘线的两倍多, 是钢丝的 7 倍。模量 410 cN/dtex 是其他有机纤维帘线的 2 ~ 9 倍, 钢丝的 1.7 倍, 同玻璃纤维帘线相当。芳纶的热稳定性也甚好, 玻璃转变温度 340 $^{\circ}\text{C}$, 高温不熔且收缩变形小, 160 $^{\circ}\text{C}$ 热空气处理 400 h 仍能基本保持强度不变, 而质量仅为钢丝的 1/5 被誉为“合成钢丝”。

芳纶可视为脂肪族聚酰胺 (PA)——锦纶系列的升级换代产品, 是在聚对苯二甲酰己二胺 (锦纶 6T) 和聚己二酰间苯二胺 (锦纶 MXD-6) 等的基础上发展起来的。最早的芳纶以间苯二甲酸与对苯二胺缩聚, 称为 HT-1, 由美国杜邦公司在 60 年代中期以 Nomex 商品名上市, 荷兰开发的称作 Conex 我国命名为芳纶 1313。这类纤维虽然熔点已达 370 ~ 411 $^{\circ}\text{C}$, 解决了耐热问题, 但断裂强伸性能和模量并未脱离改性锦纶的范畴, 难以显示取代钢丝的优越特点。

1972 年, 美国杜邦公司改用对苯二甲酸与对苯二胺缩聚, 取得了突破性的进展, 开发成功芳纶的主导产品——Kevlar (初期的 1969 年曾命名为 B 纤维)。荷兰阿克苏将其称为 Twaron, 现为 Araldis—AKZO。日本帝人采取三元共聚方式制成, 商品名为 Technora; 而后在 2000 年又收购了荷兰的 Twaron。2007 年更名为帝人芳纶 (teijin Aramid), 现有 teijin conex, Twaron, Technora 和 Sulfon 4 个品牌, 占据全球 50% 的市场份额。我国从 70 年代开始研究, 并以芳纶 1414 命名。70 年代中期, 芳纶帘布开始用于乘用车子

午线轮胎带束层, 1980 年用作轻卡子午线轮胎胎体, 而后又扩大到载重和工程机械轮胎缓冲层。现在这类产品不断改进发展, 已形成多种系列和商品牌号上市销售, 但用于轮胎上的一年不过万吨上下。各种芳纶帘线及相关产品的性能对比见表 7 和表 8。

表 7 各种芳纶帘线性能比较

项 目	Kevlar					
	标准	29	49	119	129	149
特征		普通	高模量	高耐久	高强度	超高模量
密度 / (g · cm ⁻³)	1. 44	1. 44	1. 45	1. 44	1. 44	1. 47
含水率 / %	7. 0	7. 0	4. 5	7. 0	6. 5	1. 5
断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	18. 5	19. 4	18. 8	20. 4	22. 5	15. 3
断裂伸长率 / %	4. 0	3. 6	2. 4	4. 4	3. 3	1. 5
模量 / (cN · dtex ⁻¹)	419	489	735	372	657	960
热分解温度 / °C	600	600	600	600	600	600
热收缩率 (160 °C) / %	0. 2	0				

注: Kevlar49 为聚对苯二甲酰胺纤维, 149 为聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰胺纤维。

表 8 其他帘线性能比较

项 目	Twaron		Tecthrona		钢丝	玻璃纤维	PAN碳纤维	PEN聚酯纤维
	标准	29	标准					
密度 / (g · cm ⁻³)	1. 44	1. 45	1. 39		7. 85	2. 54	1. 80	1. 36
含水率 / %	6. 5	2. 5	2. 0					
断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	19. 0	19. 0	23. 8		3. 5	8. 5	23. 0	7. 5
断裂伸长率 / %	3. 6	2. 5	4. 6		2. 0	4. 0	1. 7	9. 0
模量 / (cN · dtex ⁻¹)	482	707	510		210	265	1240	330
热分解温度 / °C	500	500	500		—	1 300	—	272

注: 普通 Twaron 纤维为聚对苯二甲酰对苯二胺纤维, 类似 Kevlar29 高模量类似 Kevlar49 Tecthrona 纤维为对苯二甲酸与对苯二胺加有第三单体聚合的超高强度纤维。

经过 30 多年的发展, 芳纶帘布虽然出现了如表 7 所示的从标准、普通到高模量、高耐久、高强度和超高模量等许多改进品种, 然而其应用发展并未达到原来预期的目的, 至今产量不过 2 万 t 左右, 仅及钢丝帘线的 1/100 不但未能取代钢丝, 而且促成了钢丝帘线的迅速发展扩大, 其生产使用量比所有有机化纤帘布的总和还多 40%。

追溯造成这种现象的主要原因, 一是芳纶价格极为昂贵, 同钢丝竞争乏力; 二是弯曲和压缩疲劳性差, 强力保持率仅为锦纶 66 的 70% ~80%, 对紫外线十分敏感、容易劣化, 同时不易与橡胶粘合。目前虽然性能问题已大部分得到解决, 并且现已研制出中模量的 Kevlar68 更耐久的 Kevlar 高粘合性的 KevlarHa 等新的品种, 但高昂的价格却始终难以大幅下降, 因而长期制约其发展, 仅限于高档轮胎的部分领域。

2.2.5 其他类型有机纤维帘线

1. POK 聚酮纤维帘线为荷兰 Acordis 新开

发的有机纤维帘线, 又称聚酮纤维, 以乙烯和一氧化碳制成, 其分子链上带有羧基和亚乙基亚苯基的聚烯烃, 以凝胶纺丝而成。尺寸稳定性好, 强度大, 比 PEN 纤维高一倍, 为芳纶的 2/3, 但生产成本很高, 目前正在研究熔融纺丝以降低成本, 是非常有希望的高性能有机纤维帘线。

2. PBO 噻唑纤维帘线为聚对亚苯基并二噻唑纤维帘布线, 近年由日本东洋纺与美国陶氏化学联合开发成功。模量大、刚性强, 但耐疲劳性差, 目前正在进一步研究改进之中。

3. PAN 型碳纤维帘线为含 C 量高于 90% 的丙烯腈基或粘胶基无机高分子纤维帘线, 60 ~70 年代首先由日本碳和东丽两家研制成功。强度超过芳纶 (19 cN/dtex), 已达 23 cN/dtex; 断裂伸长率 1. 7%, 与钢丝相当。可用于乘用车子午线轮胎的带束层, 现正在研究扩展应用途径。

1.3 改性技术

美国固特异公司在制备ESBR母炼胶时,首先在2~30份离子型表面活性剂和10~70份增塑剂磷酸三(丁氧基乙基)酯存在下,使20~40份含抗降解官能团的乙烯基化合物N-(4苯氨基苯基)甲基丙烯酰胺与60~80份丁二烯在40℃下共聚,制得稳定的母炼胶聚合物,然后将其与ESBR1502共混,制成含聚合物官能团的ESBR母炼胶性能大大提高。该工艺的突出特点是在母炼胶聚合物制备过程中,不仅避免了使用有毒性的DCM和THF类共溶剂,而且省略了有机溶剂回收工序。该公司还以SBR1502胶浆为原料,采用乳液偶氮还原工艺(IRP)制得了饱和度达97%的氢化热塑性SBR1502。氢化ESBR的强度和耐老化性能均比未氢化者优异。

日本横滨橡胶公司用石脑油C₅馏分和苯乙烯或乙烯基甲苯组成的共聚物做ESBR改性剂,

制得的改性SBR用于轮胎,可在不影响轮胎滚动阻力的前提下,显著提高轮胎在湿路面上的抓着性能。

日本普利司通公司在甲苯溶液中用α-溴基苯基乙酸和叔丁氧基氯改性ESBR制得了耐热性能得到改善、适用于生产轮胎的卤化ESBR,其硫化胶的100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均有大幅度提高。该公司还在叔丁氧基氯存在下用四唑化合物(如1-苯基-5-硫基-1,2,3,4-四唑)改性ESBR,其硫化胶的拉伸强度有较大提高,抗湿(干)滑性有所改善。

日本Zeon公司首先用4,4'-双二乙基氨二苯甲酮(EAB)作为改性剂成功开发出EAB改性SSBR。改性后的产品具有在低应变幅度下,动态剪切模量急剧下降,较高的回弹性,较低生热,较高体积电阻率等性能,当它与聚丁二烯橡胶配合使用时,共混胶综合性能十分优良。(未完待续)

(上接第7页)

4 复合纤维帘线。近年来,随着共混、并用和复合等技术的发展,几种不同类型纤维单丝共纺已成为帘布生产的热门话题,引起各方关注。目前,德国的Kosa已研制开发出Trevira796的双组分有机纤维帘线。其芯为聚酯(PET),皮为PEB,皮芯共同挤出,每根纤维均含两种材料。利用PET和PEB的熔点之差,在热处理过程中将其粘在一起互相取长补短,形成具有PET和PEB双重性格特点的复合聚酯纤维帘布。

美国杜邦和英国邓禄普航空轮胎两家均已成功开发出锦纶纤维(PA)与芳纶纤维(PTTA)共混纺丝的聚酰胺复合纤维帘线。它系由1~2股芳纶纤维与1股锦纶纤维并捻合股复合而成,具有以下特征:(1)耐疲劳性提高;(2)较高的伸长率;(3)较好的模量;(4)可控的收缩率;(5)更高或相等的断裂强度;(6)较低的成本价格。我国山东海龙博莱特化纤公司也研制出多种芳纶复合帘布。表9列出了锦纶-芳纶复合帘布与锦纶和芳纶帘线的性能对比。

表 9 锦纶-芳纶复合帘线与全锦纶和全芳纶帘线性能对比

项 目	全锦纶 3股	锦纶/芳纶 2/1股	锦纶芳纶 1/2股	全芳纶 3股
锦纶纤维(正捻)	8	8	8	—
芳纶纤维(正捻)	—	12	10	7
复合帘线(反捻)	8	8	8	7
断裂强力 /N	327	399	663	844
7%定伸时负荷 /N	100	82	145	—
断裂伸长率 /%	18	17	10	5
总收缩率 /%	9	4	2	1
疲劳性 /%	100	95	40	20

现在,这种复合纤维帘布已部分用于工程机械轮胎等,效果甚佳。此外,为解决芳纶纤维帘布的耐疲劳性和抗压缩性差的问题和降低生产成本价

格,现在还出现了芳纶合股线(1670 dtex×1)与聚酯合股线(1100 dtex×2)一起共股复合的芳纶聚酯合股帘线,正在组织扩大推广之中。(未完待续)