

专家论坛 SPECIAL REPORT

轮胎工业用有机纤维帘布现状与发展 (二)

于清溪

(续上期)

2.3 有机纤维帘线与橡胶的粘合

轮胎简而言之,就是用纤维以帘线形式补强橡胶而形成的 FRR 复合体。为保证复合体的牢固性,使纤维与橡胶紧密结合为一个整体并达到永不分离的目的,界面的粘合是一个最为关键的技术问题。然而,由于橡胶与纤维两种材料的性质不同,相互之间结合的粘合力并非完全都能达到充分的要求。尤其在经过一段时间使用之后(3~6年),常常会自然出现粘合力下降的现象,从而导致该处应力相对集中,造成部分脱离并开始迅速扩大,使轮胎的使用寿命缩短。

多年来,人们对纤维与橡胶的粘合进行过一系列研究。迄今最为有效和普遍采用的方法,是在帘布的线绳表面浸渍附着一层橡胶树脂的粘合剂。以前在使用棉纤维帘布之时,由于它是以短棉绒纺织而成,帘线表面自然带有毛绒可以起到与橡胶很好粘合的效果,一般不用粘合剂即可直接充分粘合,使用天然乳胶浸渍则更能起到进一步增强的保证作用。

可是,现用的有机化纤帘线的线绳表面平整光滑,没有绒毛,很难粘合,无法达到像棉纤维那样的“投锚”效果。因此,为达到强力粘合的目的,必须用粘合剂对帘线表面进行易粘合化处理。目前,普遍采用的方法是使用酚醛型的 RFI 树脂橡胶液,视不同种类的帘线,对其按一浴法和两浴法进行表面粘合处理。具体说来,即通过化纤分子中胺键上的氢,使之与间苯二酚(R)和甲醛(F)相结合,形成一个粘合层。RF为适应浸渍的工艺要求,事先分散在天然或合成胶乳中制成 RFI 水溶液,与橡胶分子结合为一体,RFI 橡胶结合体进一步与周边的轮胎橡胶相容扩散,并在其

双键处与硫黄交联结合,实现帘布与橡胶的牢固粘合。

从强力人造丝帘布来看,一般用天然胶乳或丁苯胶乳 RF 制成 RFI 液,浸渍后于 120~150℃ 下干燥,在 1~2 min 内即可形成 RFI 初期反应物,加入少量丁吡胶乳还可进一步提高粘合效果。对于锦纶帘布则需加入更多的丁吡胶乳,才能达到增强粘合力的目的,必要时还要进行双浴两次浸渍。涤纶帘布因表面活性更低,一般的 RFI 法已难以直接粘合,需要预先用环氧树脂、异氰酸酯先行处理。这类工艺,通常多在纤维帘布企业于原丝加工阶段予以解决。近年,还开发了通过在 RFI 液中添加可溶于涤纶帘布表面层的特种粘合剂,例如三烯丙基异氰酸酯与 RF 的反应物来实现,不仅成本低而且粘合效果也好。

芳纶帘布表面极度光滑,不具化学活性,是有机纤维帘布中最难粘合处理的材料。为此,多年来一直制约着其扩大发展。近些年来,随着粘合技术的进步,目前已确定了 4 种有效的表面粘合处理方法。

2.3.1 纤维表面活化粘合法

先将缩聚的酚醛树脂和环氧树脂的稀水溶液混合进行纺丝,而后热处理固化,加捻之后再浸渍 RFI 液加热干燥,以此形成一层粘合薄膜。用这种方式处理的芳纶帘线的粘合强力,一般每米可达到 7.3~9.4 kN 的高水平。

2.3.2 双浴两次浸渍粘合法

第一浴先浸环氧与封闭型异氰酸酯类的乳液,以及异氰酸酯、聚乙烯亚胺、三羟基甲酚、叠氮类化合物的溶液作为底涂,第二浴再浸上 RFI 乳液作表涂。这种方法同涤纶帘布的浸胶类似,其每米的粘合强力通常也在 7 kN 以上。

2 3 3 改性 RFL一次浸渍法

主要是在 RFL中添加对氯苯酚 甲醛树脂封闭型异氰酸酯的分散体,然后一次浸渍经加热干燥形成粘合层。这种方法简单,但效果不如前两种。

2 3 4 含粘合剂轮胎胶料直接粘合法

它是在与帘布相邻的橡胶材料中添加间甲白(间苯二酚 甲醛 白炭黑)体系以及其他增粘剂以提高粘合效果的方法。目前,尚不能单独使用,作为前三种方法的补充,可达到提高粘合强力的目的。此外,橡胶配方中硫化体系特别是促进剂种类和数量的选择,所用软化剂等的品种,也都对粘合有一定影响,需要进行很好优选。

目前,芳纶帘布表面的粘合处理已形成了物理和化学的两种方法。物理法以等离子体改性应用最为广泛,可使界面粘合强度提高 40% ~ 80%。化学法以环氧树脂 + RFL最为令人满意,已普遍得到使用,效果甚至优于锦纶。多年来,一直令人担心的芳纶帘线与橡胶的粘合问题,目前已经基本获得解决。

2 4 主要有机化纤帘布种类性能及用途

轮胎上普遍使用的化纤帘布主要有锦纶、涤纶、强力人造丝和芳纶四大类型。全球总需求量约为 100万 ~ 110万,我国产需量已超过 30万 t 以上,占到世界的 1/4以上。四大化纤帘布的使用比例,随着轮胎类型不同和子午化的发展程度,各国之间出现了巨大不同和变化。美国以涤纶帘布为主占到总量的 70% ~ 80%,日本的锦纶帘布已由 30年前最高峰的 80%以上下降到 30%以下,而涤纶帘布则占到 60%以上,年消耗量分别为 2.4万 和 5.2万,强力人造丝帘布为 0.36万,仅占 1%,芳纶帘布尚且不足 0.5%,欧盟各国的强力人造丝帘布仍保持着一定的数量,并在高级轿车轮胎方面占据相当比重。

我国轮胎工业多年来一直以锦纶帘布为主,占据 90%以上的绝对地位。近年随着全钢子午线轮胎的快速发展,锦纶帘布用量增长速度不断放慢,其比例已下滑到 85%左右,而涤纶帘布则迅猛上升到 15%。强力人造丝帘布已基本淘汰,芳纶帘布也快速发展到 1%上下,现行生产使用的有机化纤帘线种类及性能见表 10 ~ 13。

表 10 涤纶帘线种类及性能

种 类	断裂强力 /(N· 根 ⁻¹)	断裂伸长率 /%	定负荷伸长率 (1/3 N) /%	直径 /mm	热收缩率 /%	捻度 /(T· m ⁻¹)	
						Z	S
聚酯 PET							
1100 d tex×2	140.0	15.0	4.5	0.56	3.5	450	450
1440 d tex×2	180.0	15.0	4.5	0.61	3.5	400	400
1670 d tex×2	205.0	15.0	4.5	0.66	3.5	370	370
2200 d tex×2	208.0	15.0	4.5	0.75	3.0	330	330
2500 d tex×2	330.0	15.0	4.5	0.80	3.0	300	300
1100 d tex×3	205.0	15.0	4.5	0.66	3.5	370	370
1400 d tex×3	260.0	15.0	4.5	0.74	3.5	330	330
1670 d tex×3	305.0	15.0	4.5	0.80	3.0	300	300
聚酯 DSP							
1100 d tex×2	137.0	15.0	4.5	0.56	2.0	450	450
1440 d tex×2	180.0	15.0	4.5	0.61	2.0	400	400
1670 d tex×2	202.0	15.0	4.5	0.66	2.0	370	370
2200 d tex×2	270.0	15.0	4.5	0.75	2.0	330	330
1100 d tex×3	202.0	15.0	4.5	0.66	2.0	370	370

表 11 芳纶帘线种类及性能

种 类	断裂强力 /(N·根 ⁻¹)	断裂伸长率 /%	定负荷伸长率 (1/3 N) /%	直径 /mm	热收缩率 /%	捻度 /(T·m ⁻¹)	
						Z	S
1100d tex×2	340.0	5.0	3.0	0.58	0.3	390	390
1670d tex×2	500.0	5.0	2.5	0.70	0.3	315	315
1670d tex×3	750.0	5.0	2.0	0.85	0.3	270	270

表 12 锦纶帘线种类及性能

种 类	断裂强力 /(N· 根 ⁻¹)	断裂伸长率 /%	定负荷伸长率 (1/3N)/%	直径 /mm	热收缩率 /%	捻度 /(T· m ⁻¹)	
						Z	S
锦纶 66							
930d tex× 2	137. 2	20. 5	8. 5	0. 53	5. 0	460	460
1400d tex× 2	215. 6	21. 5	8. 5	0. 65	5. 0	390	370
1870d tex× 2	284. 2	22. 0	8. 7	0. 74	5. 0	320	320
2000d tex× 2	313. 6	22. 0	9. 0	0. 78	5. 5	320	320
1400d tex× 2	313. 6	22. 0	9. 0	0. 78	5. 5	320	320
锦纶 6							
930d tex× 2	137. 2	23. 0	9. 5	0. 55	6. 0	320	320
1400d tex× 2	215. 6	23. 0	9. 5	0. 65	6. 0	350	330
1870d tex× 2	279. 3	23. 0	9. 5	0. 75	6. 0	320	320
2000d tex× 2	313. 6	23. 0	9. 5	0. 78	6. 0	370	370
1400d tex× 2	313. 6	22. 0	9. 5	0. 78	6. 0	370	370

表 13 强力人造丝帘线种类及性能

种 类	断裂强力 /(N° 根 ⁻¹)	断裂伸长率 /%	定负荷伸长率 (1/3N) /%	直径 /mm	捻度 /(T° m ⁻¹)	
					Z	S
1833d ^{tex} × 2						
强力	126. 0	11. 1	3. 1	0. 70	470	450
一超	137. 0	14. 8	4. 2			
二超	162. 0	14. 0	3. 3			
三超	172. 0	18. 0	2. 3			
四超	185. 0	15. 2	3. 3			
高模量	237. 0	4. 8	1. 1			
1833d ^{tex} × 3						
高模量	210. 0	3. 0	1. 7	0. 87	320	290

有机纤维帘线的种类通常是以经线 d tex(分特)、合股数量和捻度为基础进行区分的。历史上传统的棉纤维帘布采用长绒棉花为 21 支纱的 280 d tex5×3 Z/Z S(700/350 捻, 每根断裂强力达到 8. 3~9. 8 N,断裂伸长率为 6%。而有机化纤帘布由于原丝细度小、强度高, 一般皆在 930~2 500 d tex之间, 并向粗分特的趋势发展。合股也由原来两次改为一次, 结构为 2~3 股的 Z/ S 交叉捻, 捻距小一倍左右, 粗度一般不超过棉帘布 0. 80~0. 85 mm 的范围, 大多控制在 0. 55~0. 75 mm 之间, 断裂强力则为其 1. 5~3. 0 倍, 最高为 7 倍以上。

锦纶帘线的断裂伸长率大, 一般为 20%~23%, 1/3 N 定负荷伸长率为 8. 5%~9. 5%;干热收缩率高达 5%~6%。轮胎易使用变形, 尺寸稳定性很差, 其中锦纶 66 帘布优于锦纶 6 帘布。但都需要经过压延中热拉伸定型和硫化后热充气冷却, 才能有效使用。涤纶帘布的拉断伸长率可降至 15%, 热收缩率小到 3. 5% 以下, 1/3 N 定负荷伸长率只有 4. 5%, 比锦纶小一倍, 尺寸稳定性也

好, 但帘布生热性高, 不宜用在大胎上面。

强力人造丝帘线的断裂伸长低于涤纶帘线, 一般为 11%~13%, 1/3 N 定负荷伸长率降至 3% 左右, 尺寸稳定性优于涤纶帘线, 为高档轮胎青睐。但耐水性极差, 潮湿状态下强力大幅下降。芳纶帘线断裂伸长率接近钢丝, 1/3 N 定负荷伸长率在 3% 以下, 热收缩率只有 0. 3%, 而强力为锦纶、涤纶帘布的 2~3 倍以上, 与钢丝相差无几, 质量仅为钢丝的 1/5 不过生热大, 耐疲劳性差, 且价格昂贵。

针对上述情况, 目前对有机化纤帘布大多以扬长避短的方式, 使用在轮胎胎体、带束层和胎圈部位上面。对于斜交轮胎来说, 锦纶帘布是最优选的骨架材料, 乘用车和轻型载重轮胎也可使用涤纶和强力人造丝帘布。从子午线轮胎来看, 乘用车轮胎胎体多用涤纶帘布, 少量为锦纶和强力人造丝帘布, 带束层可用芳纶或高模量涤纶、强力人造丝帘布。各种轮胎胎圈部位和带束层的冠带部位都可用有机化纤帘布。有机化纤帘布的使用现状见表 14。

表 14 有机化纤帘布在轮胎中的使用状况

用途	结构部位	适用帘布					
		锦纶	涤纶	强人造丝	芳纶	玻纤	钢丝
乘用车轮胎	D	+++	++				
	R带束层	+	++	++	++	+	+++
	R胎体	++	+++	++	+		
	胎圈部位	+++	++				
轻型载重轮胎	D	+++	+				
	R带束层					+	+++
	R胎体	+++	++				
	胎圈部位	+++	+				+
载重轮胎	D	+++					+++
	R带束层						+++
	R胎体			+			+++
	胎圈部位	++					++
工程机械轮胎	D						
	R带束层				+		+++
	R胎体	+++			++	++	+++
	胎圈部位						+++

注：D为斜交轮胎，R为子午线轮胎。

(未完待续)

双星机械国内首家生产
航空轮胎成型机

近日,三辆装有航空实心轮胎成型机的大货车缓缓驶出双星机械总公司,这台设备将漂洋过海发往斯里兰卡,为他们生产航空轮胎提供设备支持。

虽然双星机械产品出口斯里兰卡已不是第一次,但以往都是小型平板硫化机等一些通用产品。2007年以来,双星机械总公司加快进军高端市场步伐,在出口方面重点加大了高精尖设备的开发和生产,凭借先进的管理模式和双星名牌在国际市场的影响力,一举夺得了斯里兰卡某航空轮胎制造公司的成型机设备订单,成为国内第一家生产航空轮胎成型机的企业。

设备精密,自动化程度高,能否保质保量完成飞机实心轮胎成型机任务,树立好企业形象,对双星机械今后开发斯里兰卡高端市场具有重要意义。因该用户要求生产周期不到两个月,双星机械总公司接到订单后,立即加班加点投入到设计、生产中去,克服一个又一个技术难关,顺利将设备

制作完毕,并凭借过硬的装配质量赢得了用户的高度评价。日前,该国用户又从双星机械订购了一台航空轮胎成型机。

王开良 季付高

德国大陆轮胎采购桂林硫化机

日前,德国大陆轮胎公司一行 4人来到桂林橡胶机械厂,对专为德国大陆轮胎公司开发的 1 574 8 mm(62英寸)新型液压硫化机验收。当硫化机按规定的程序完成整套动作后,德国专家竖起大拇指:“ OK中国硫化机 ”。

大陆公司对全球供应商进行评级,不但考察产品更注重质量体系及供货能力的评定。2007年上半年德国大陆对桂林橡胶机械厂进行全方面考察,最后给分 97分,评为 A级。

据统计,该厂已累计出口硫化机 700多台,为国家创汇超亿美元。现我国硫化机出口势头继续看好,桂林橡胶机械厂 2007年 1~10月出口硫化机创汇 1 484万美元,比上年同期增长 36%,预计全年出口近 2 000万美元,比上年增长 50%。

陈维芳