

高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布的开发与应用

刘全平, 曹其贵, 周立民

(山东海龙博莱特化纤有限责任公司, 山东 安丘 262100)

摘要:概述高性能高模量低收缩(HMLS)聚酯工业丝及帘布的特性、生产工艺及应用现状。高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布具有特定阶段模量高, 蠕变小, 耐热性、耐疲劳性能和弹性回复性好等优点, 其综合性能优于传统 HMLS 聚酯和普通聚酯; 高性能 HMLS 聚酯工业丝的喷丝速度为 $3\,000\sim 4\,000\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, 纺丝速度为 $6\,000\sim 7\,000\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, 通过去除水分和杂质实现高度聚合, 通过高速纺丝和合适的牵伸倍数进行牵伸。指出高性能 HMLS 聚酯帘布在工业发达国家已广泛应用, 我国对其的认识和应用相对落后于欧美发达国家。

关键词:高性能高模量低收缩聚酯帘线; 聚酯工业丝; 帘布; 轮胎

中图分类号: TQ330.38⁺9; TQ336.1⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2006)07-0391-05

随着我国汽车子午线轮胎产量持续高速增长, 轮胎行业对聚酯帘布的需求量也日益增大, 同时对帘布的质量要求也不断提高。高性能高模量低收缩(HMLS)聚酯工业丝及帘布的生产与应用越来越受到业内人士的关注。我公司瞄准橡胶工业及骨架材料的发展方向, 以先进的设备条件为基础, 凭借多年生产聚酯帘布的技术优势, 自主研究开发出高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布。

本文主要介绍高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布的特性、生产工艺及应用现状。

1 高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布的特性

1.1 模量高

1.1.1 聚酯长丝

通常所说的模量是指初始模量, 即纤维负荷-伸长率曲线上起始一段直线部分的应力/应变比值。模量大小表征纤维在小负荷作用下变形的难易程度。大多情况下使用纤维变形 1% 时的模量进行比较, 高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯长丝(1100dtex)的拉伸曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 伸长率小于 5% 时, 高性能 HMLS 聚酯长丝的负荷明显大于其它两种聚酯

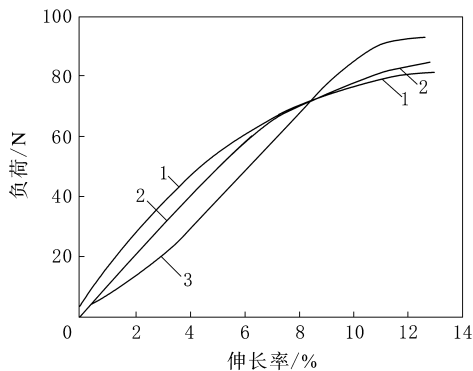


图 1 聚酯长丝的拉伸曲线

1—高性能 HMLS 聚酯长丝; 2—传统 HMLS 聚酯长丝;
3—普通聚酯长丝。

长丝; 伸长率为 5%~7% 时, 高性能 HMLS 聚酯长丝的负荷稍大于传统 HMLS 聚酯长丝而明显大于普通聚酯长丝; 伸长率为 7%~10% 时, 高性能 HMLS 聚酯长丝的负荷与传统 HMLS 聚酯长丝基本相当, 但明显大于普通聚酯长丝; 伸长率在 10% 以上时, 高性能 HMLS 聚酯长丝的负荷稍小于传统 HMLS 聚酯长丝而明显小于普通聚酯长丝。

1.1.2 聚酯浸胶帘布

对高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯浸胶帘布(1100dtex/2, 下同)进行拉伸对比试验, 拉伸曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 高性能 HMLS 聚酯帘布的模量保持了聚酯长丝的特点, 即特定阶段模量高。

作者简介:刘全平(1967-), 男, 山东潍坊人, 山东海龙博莱特化纤有限责任公司高级工程师, 学士, 主要从事化纤和橡胶骨架材料的研究与管理工作。

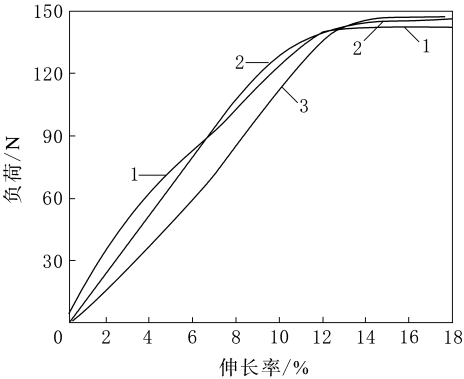


图2 聚酯浸胶帘布的拉伸曲线

1—高性能 HMLS 聚酯帘布；2—传统 HMLS 聚酯帘布；
3—普通聚酯帘布。

对于行驶的轮胎，初始模量是最重要的，但还不足以反映和保证其使用过程中的变形要求。国内外轮胎制造研究范围基本界定在变形 10% (通常为 5%) 内不同的变形点对纤维进行模量测定，并且该区域内的模量足以达到橡胶制品的使用变形范围。从轮胎的动态特点看，该区域内较高的模量可以使轮胎变形小、滞后损失小、乘坐舒适性好、节能、提速快捷和使用寿命延长，更符合国际先进轮胎技术的要求。

1.2 耐热性好

1.2.1 高温热收缩小

对高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯帘布进行热收缩试验，试验条件为：预加张力 $0.05\text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ ，时间 2 min。热收缩曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出，温度低于 120℃ 时，高性能 HMLS 聚酯帘布的干热收缩率略大于传统 HMLS

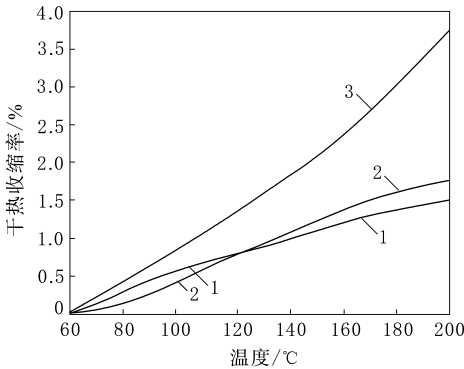


图3 聚酯帘布的热收缩曲线

注同图2。

聚酯帘布而小于普通聚酯帘布；温度为 120~130℃ 时，高性能 HMLS 聚酯帘布的干热收缩率与传统 HMLS 聚酯帘布基本相当，但明显小于普通聚酯帘布；温度超过 130℃ 时，高性能 HMLS 聚酯帘布的干热收缩率略小于传统 HMLS 聚酯帘布而远远小于普通聚酯帘布。对轮胎来说，骨架材料的热收缩性主要是为了适应轮胎制造要求，即在高温硫化条件下要求热收缩率小。低收缩可以使轮胎制造省去硫化后充气工序，且热收缩率越小越好。高性能 HMLS 聚酯帘布的这种特点有利于轮胎的制造，使轮胎在硫化后免去后充气工序，冷却时尺寸更加稳定，可以保证轮胎的尺寸稳定性。

1.2.2 热定型加工断裂强力损失小

对高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯帘布进行 240℃ 热定型加工（浸胶）前后的断裂强力对比试验，结果如表 1 所示。

表1 聚酯帘布受热前后的断裂强力对比

项 目	高性能 HMLS 聚酯帘布	传统 HMLS 聚酯帘布	普通聚酯帘布
断裂强力/N			
受热前	144.4	147.1	158.6
受热后	144.8	144.2	143.6
断裂强力保持率/%	100.3	98.0	90.5

从表 1 可以看出，经高温热定型处理后，高性能 HMLS 聚酯帘布的断裂强力略有提高，浸胶加工性能好；传统 HMLS 聚酯帘布的断裂强力略有下降，浸胶加工性能较好；而普通聚酯帘布的断裂强力明显下降，浸胶加工性能较差。

为进一步研究这 3 种聚酯浸胶帘布的耐热性，又进行了浸胶帘布在不同温度下的断裂强力对比试验，结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出，高性能 HMLS 聚酯帘布的耐热性最好，传统 HMLS 聚酯帘布次之，普通聚酯帘布较差。

1.3 耐疲劳性能好

对高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯浸胶帘布分别施加各自断裂强力的 30%，50% 和 80% 的负荷，并使它们在该间歇负荷下进行重复动作，经过相同时间后重新测试比较，间接判断其耐疲劳性能，结果如表 3 所示。

表 2 聚酯浸胶帘布受热前后断裂强力对比 N

项 目	高性能 HMLS	传统 HMLS	普通聚酯
	聚酯帘布	聚酯帘布	帘布
试验前	144.4	144.2	143.6
受热温度/℃			
120	144.4	144.2	143.6
140	144.4	143.8	143.0
160	144.2	143.2	142.5
180	144.2	142.0	141.2
200	143.8	141.5	137.5

注:试验条件为预加张力 0.05 cN·dtex⁻¹,时间 30 min。

从表 3 可以看出,3 种聚酯帘布的断裂强度和定负荷伸长率经 30%负荷的疲劳试验后差别较小,经 50%负荷的疲劳试验后差别明显,经 80%负荷的疲劳试验后差别较大。可见高性能 HMLS 聚酯帘布在承受反复的加減负荷后仍可达到纤维在未承受疲劳动作前的性能指标,具有较好的耐疲劳性能。

以上试验结果表明,高性能 HMLS 聚酯帘布的耐疲劳性能最好,传统 HMLS 聚酯帘布次之,

表 3 聚酯帘布的耐疲劳试验结果

项 目	高性能 HMLS 聚酯帘布		传统 HMLS 聚酯帘布		普通聚酯帘布	
	断裂强度/	定负荷伸长率/	断裂强度/	定负荷伸长率/	断裂强度/	定负荷伸长率/
	(cN·dtex ⁻¹)	%	(cN·dtex ⁻¹)	%	(cN·dtex ⁻¹)	%
试验前	6.6	4.2 ¹⁾	6.6	4.2 ¹⁾	6.5	4.7 ¹⁾
30%负荷	6.5	4.3	6.4	4.4	6.4	4.9
50%负荷	6.3	4.4	6.1	4.6	6.2	5.2
80%负荷	6.1	4.7	5.9	4.8	5.7	5.6

注:1)负荷为 44.1 N。

普通聚酯帘布较差。

1.4 弹性回复性好

高性能 HMLS 聚酯帘布具有较大的弹性,能够很好地经受拉力作用而其结构变化不大,可稳定地保持自身的形状,其制品形状同样也不容易改变。分别测定高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯帘布伸长 5%,7%和 10%下的弹性回复率,结果如图 4 所示。

域足以保证轮胎的行驶要求,且该区域内的弹性回复率是最重要的,区域以外的弹性回复率则不需要考虑,这是因为在轮胎的设计和制造过程中不允许单根帘线发生 10%以上的伸长。

以上试验结果表明,高性能 HMLS 聚酯帘布具有优异的弹性回复性。

1.5 蠕变小

给夹持 250 mm 长的高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯浸胶帘布一个持续的 44.1 N 负荷作用,经过 3 min 后测试它们的实际长度,结果如表 4 所示。

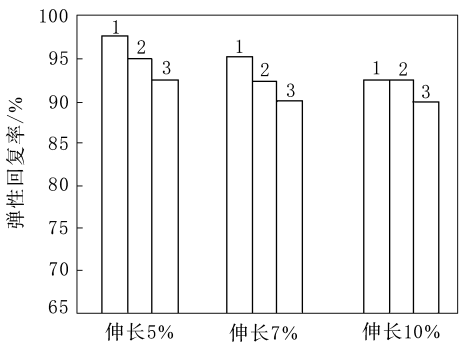


图 4 聚酯浸胶帘布的弹性回复率

注同图 2。

从图 4 可以看出,高性能 HMLS 聚酯帘布在伸长 5%时的弹性回复率很大;在伸长 7%和 10%时的弹性回复率也较大,可以说在这个范围内的变形大多为弹性变形。

按照国际轮胎研究技术的要求,这个变形区

表 4 聚酯浸胶帘布的蠕变试验结果 mm			
项 目	高性能 HMLS	传统 HMLS	普通聚酯
	聚酯帘布	聚酯帘布	帘布
试验前	250	250	250
试验后	251.6	251.8	252.0
蠕变量	1.6	1.8	2.0

从表 4 可以看出,经相同负荷的持续作用后,高性能 HMLS 聚酯帘布的蠕变量最小,传统 HMLS 聚酯帘布较大,普通聚酯帘布最大。高性能 HMLS 聚酯帘布具有较小的蠕变,使纤维及纤维制品在拉伸外力的作用下,变形随受力时间的延长而逐渐增大的幅度减小。这种特点使其在橡胶制品用骨架材料的制造中占有明显的技术优

势,可以保证轮胎具有较好的尺寸稳定性,减少胶带跑长和由此带来的重新接头问题。

在经过系列试验研究后,对高性能 HMLS 聚酯、传统 HMLS 聚酯和普通聚酯帘布的综合性能进行了评价,结果如表 5 所示。

表 5 聚酯帘布的综合性能评价

项 目	高性能 HMLS	传统 HMLS	普通聚酯
	聚酯帘布	聚酯帘布	帘布
浸胶后断裂强度	高	高	高
模量	高	较高	低
耐热性	好	好	差
耐疲劳性能	好	较好	差
尺寸稳定性	好	较好	差

从表 5 可以看出,高性能 HMLS 聚酯帘布的综合性能优于传统 HMLS 聚酯和普通聚酯帘布,是一种高性能的骨架材料。

2 高性能 HMLS 聚酯工业丝的生产工艺

世界聚酯工业丝(包括普通聚酯和 HMLS 聚酯)的生产经历了纺丝速度从低速到高速的发展,至今仍有 3 500~7 000 m·min⁻¹ 内不同的纺丝工艺。

最新观点认为,只有高速纺丝(卷绕速度不小于 6 000 m·min⁻¹)生产线才能生产出高性能 HMLS 聚酯工业丝。不同纺丝速度所对应的聚酯工业丝类型如表 6 所示。

表 6 纺丝卷绕速度所对应的聚酯工业丝类型

卷绕速度/(m·min ⁻¹)	聚酯工业丝类型
≤4 700	普通聚酯
4 900~5 500	传统 HMLS 聚酯
6 000~7 000	高性能 HMLS 聚酯

从世界聚酯的发展趋势不难看出,聚酯产品的生产装备及工艺技术正在不断进步,聚酯材料的性能也逐步提高。当今世界存在以下几种生产格局。

(1)第 1 档次

喷丝速度为 3 000~4 000 m·min⁻¹,卷绕速度为 6 000~7 000 m·min⁻¹。该工艺路线的特点是在喷丝时第 1 组辊速能够达到 4 000 m·min⁻¹,对切片质量要求极高,且粘度分布区域较窄,相对分子质量非常稳定,预牵伸大,分子

链趋于线性,分子取向度高。在高速纺丝条件下,纤维柔软性好,强度高,断裂伸长率较大,耐疲劳性能好。由于采用了热牵伸和松弛一步法生产,材料的结晶度和模量更大,热收缩更小。在生产过程中由于取向度高,产品不易产生毛丝,强力均匀性好。

该工艺路线源于欧洲国家,在这种速度下生产的长丝的显著特点是在达到模量、断裂强度、热收缩等基本指标的前提下,抗冲击和耐疲劳性能尤其突出,可以更好地满足高性能轮胎的要求。

(2)第 2 档次

喷丝速度为 2 400~2 600 m·min⁻¹,卷绕速度为 4 900~5 500 m·min⁻¹。该工艺路线在喷丝时第 1 组辊速基本为 2 400~2 600 m·min⁻¹,分子取向度低,模量小,只能采用两步牵伸、一步松弛或一步牵伸、两步松弛的工艺加以弥补。其缺点是由于采用较大的牵伸而使材料达到结晶度和模量要求时产品易产生毛丝,耐疲劳性能较差,断裂伸长率小,均匀一致性不好,且不利于后续加工。在这种速度下生产的长丝的特点是模量、断裂强度、热收缩等基本指标可以适应子午线轮胎的要求,轮胎硫化不需要后充气,但耐疲劳性能还有待提高。

该工艺路线在日本、韩国及中国台湾省使用较多,但由于其自身存在的缺陷,正受到先进生产工艺及产品的挑战。

(3)第 3 档次

喷丝速度为 500~700 m·min⁻¹,卷绕速度在 4 700 m·min⁻¹ 以下。该工艺路线在喷丝时第 1 组辊速为 500~700 m·min⁻¹,分子取向度更低、模量更小,只能采用两步牵伸、两步松弛的生产工艺。其缺点是分子结构存在缺陷,热稳定性较差,只能生产普通聚酯长丝或普通聚酯长丝向 HMLS 聚酯长丝过渡的中间产品。

在 HMLS 聚酯长丝生产的第 2 阶段,低速纺丝的生产工艺特点是可提高纤维模量,但定负荷伸长率较大;由于纤维在纺丝阶段承受了较大的拉伸,其刚性增大,耐疲劳性能较差,不利于后加工。另外受机械卷绕的限制,生产效率已达到极限。我公司利用先进的设备进行连续固相聚合,喷丝速度为 3 000~4 000 m·min⁻¹,纺丝速度为

6 000~7 000 m·min⁻¹,通过去除水分和杂质实现高度聚合,以获得高结晶度,从而实现聚酯长丝的高模量。在纺丝过程中,通过高速纺丝和合适的牵伸倍数进行牵伸,实现高度取向,且纺丝工艺温度较低,后续加工时纤维弹性回复性较好,产品符合高性能 HMLS 聚酯帘布性能的要求。

3 高性能 HMLS 聚酯帘布的应用现状

3.1 国内现状

20 世纪 90 年代初,HMLS 聚酯帘布开始在我国推广使用,基于当时进口的 HMLS 聚酯长丝及其帘布现状,参考制定了推荐性标准 GB/T 19390—2003《轮胎用聚酯浸胶帘布》。国家标准规定的部分规格帘布的主要物理性能指标如表 7 所示。

表 7 部分规格浸胶帘布的主要物理性能指标

项 目	1100dtex/2	1670dtex/2
单根断裂强力/N	≥137.0	≥202.0
定负荷伸长率/%	4.5±1.0 (44.1 N)	4.5±1.0 (66.6 N)
断裂伸长率/%	15±2	15±2
H 抽出力/N	≥125.0	≥140.0
断裂强力变异系数/%	≤3.5	≤3.5
断裂伸长率变异系数/%	≤5.5	≤5.5
附胶量/%	3.5±1.0	3.5±1.0
干热收缩率/%	≤2.0	≤2.0

由于各轮胎厂的生产工艺和设备不同,帘布的标准也各异,但基本上是参照国家标准而制定的企业标准。总体来讲仍拘泥于传统 HMLS 聚

酯帘布的范畴,对高性能 HMLS 聚酯帘布的认识及其应用还相对落后于欧美发达国家。

3.2 国外现状

在传统 HMLS 聚酯帘布开发之初,人们普遍认为高模量、低收缩就是它的基本内涵。进入 21 世纪,这种观点率先在欧美发达国家受到质疑。人们在使用传统 HMLS 聚酯帘布的过程中发现其耐疲劳性能较差,这使其用于橡胶骨架材料的性能大打折扣。正是源于对传统 HMLS 聚酯帘布的改进期望,在近两年开发出高性能 HMLS 聚酯帘布,同时也对 HMLS 聚酯帘布的认识增加了新的内容。欧美著名轮胎公司对 HMLS 聚酯帘布的基本要求是:①模量高;②高温下热收缩小且在一个较稳定的范围内;③耐疲劳性能好。目前,高性能 HMLS 聚酯帘布已在工业发达国家广泛应用。

4 结语

我公司利用先进的生产设备,开发生生产出具有模量高、热收缩率小、定负荷伸长率小、耐疲劳性能好、生产效率高等优点的高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布。目前在欧美国家的轮胎公司不仅将高性能 HMLS 聚酯帘布用于生产轿车子午线轮胎,还以其替代人造丝帘布用作赛车轮胎骨架材料。我国轮胎企业应打破传统习惯的束缚,尽快将高性能 HMLS 聚酯用于轮胎制造。

第 3 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会
论文(三等奖)

固特异在欧洲的第 400 万条
跑气保用轮胎下线

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2006 年 3 期 6 页报道:

本周固特异登录普集团在欧洲生产的第 400 万条跑气保用轮胎下线。

2001~2003 年间,这种轮胎的产量还很有限,但随着越来越多人体会到拥有一条刺穿后仍能安全行驶至少 80 km 轮胎的好处,过去两年已生产了 300 多万条跑气保用轮胎。人们已开始认识到跑气保用轮胎带来的安全、便利和保险方面的益处。

研究表明,到目前为止,70%以上的欧洲司机还没认识到跑气保用轮胎的技术优势。过去一年,通过加大宣传力度使公众对跑气保用轮胎有了更多的了解,其效果也正在逐步显现。

研究表明,司机购买跑气保用轮胎的主要原因是害怕高速行驶时爆胎,至少 80%的司机声称他们最少有一次爆胎的经历。

目前,固特异登录普集团的跑气保用轮胎占欧洲跑气保用轮胎市场份额的 55%以上。该公司与各汽车公司签有 150 个以上供应跑气保用轮胎的合同。

(涂学忠摘译)