差示扫描量热法鉴别轮胎中的纤维骨架材料

刘　丽，黄义钢，李晨晨，高学腾，郭丽丽，刘树峰
（青岛双星轮胎工业有限公司，山东 青岛　266400）

摘要：研究通过差示扫描量热法对聚酯PET、锦纶66、锦纶6、芳纶、芳纶/锦纶66复合帘线和人造丝的两种热效应（结晶和热裂解）进行测定来鉴别各纤维骨架材料的方法。结果表明：聚酯PET、锦纶66和锦纶6可通过结晶温度的不同进行鉴别；芳纶和人造丝可通过热裂解温度的不同进行鉴别；对于芳纶/锦纶66复合帘线，锦纶66占比与其结晶焓之间的线性关系良好，可进行复合帘线中锦纶66的定量分析。

关键词：差示扫描量热法；纤维骨架材料；轮胎剖析；结晶温度；热裂解温度；结晶焓
中图分类号：TQ330.38^{+}9　　**文章编号**：1006-8171(2021)01-0001-04
文献标志码：A　　**DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0001

OSID开放科学标识码
（扫码与作者交流）

轮胎中的纤维骨架材料主要起承受载荷和保持尺寸稳定性的作用。目前轮胎用纤维骨架材料主要有锦纶、聚酯PET、芳纶和人造丝[1-5]。其中，锦纶66和聚酯PET在国内轮胎企业应用较为广泛。芳纶帘线虽然价格较高，但因其性能优异，在航空轮胎和高性能轮胎中也有广泛应用[6]。人造丝是最早应用于轮胎的化学纤维骨架材料，因其在生产加工过程中对环境的污染较为严重，故国内较少使用，但是目前欧洲高性能轿车轮胎仍使用人造丝。

热分析与量热学是广泛应用于描述物质的性质与温度或时间关系的一类技术，是对各类物质在很宽的温度范围内进行定性、定量表征的非常有效的手段，现已广泛应用于诸多领域的基础与应用研究中[7-9]。差示扫描量热（DSC）法是主要的热分析技术之一，是在特定的气氛中，测量输入到试样和参比物中的热流量差或功率差与温度或时间的关系[10]。

本工作基于轮胎剖析实际应用，采用DSC法对轮胎中的纤维骨架材料进行鉴别，并对芳纶/锦纶66复合帘线进行定量分析，旨在为轮胎剖析工作提供更为全面的参考数据。

作者简介：刘丽（1985—），女，山东泰安人，青岛双星轮胎工业有限公司工程师，硕士，主要从事轮胎配方剖析和材料检测工作。
E-mail：lduliuli@126.com

1　实验

1.1　主要原材料

聚酯PET帘布，规格为1670dtex/2，河南神马化纤有限公司产品。芳纶帘布（聚对苯二甲酰对苯二胺，俗称芳纶1414），规格为1670dtex/2；芳纶/锦纶66复合帘布，规格为A1100dtex/1＋N930dtex/1，山东海龙博莱特化纤有限责任公司产品。锦纶6帘布，规格为1870dtex/2，山东海阳科技股份有限公司产品；锦纶66帘布，规格为1400dtex/3，神马实业股份有限公司产品；人造丝帘布，规格为1840dtex/3，德国可丹卡有限公司产品。

1.2　测试原理

聚合物的结晶与其分子链结构规整度、分子间作用力和分子链柔顺性等有关，热降解是在无氧或少氧情况下加热导致的聚合物断链，与聚合物的化学键能有关，化学键能越大，越不容易发生降解。不同聚合物的结晶及热降解温度因结构不同而具有差异性。而DSC法可测试玻璃化转变、结晶、熔融、热分解等物理转变和化学反应的热效应，所获得的温度和热焓等信息可表征样品的组成[11-13]。在恒压条件下，材料结晶所释放的热量与质量成正比，利用样品相转变的热焓与其组成比例之间的关系，可对样品组成进行定量分析。

1.3　主要仪器

DSC3＋型DSC，25 μL高压坩埚，XS105型分

析天平，瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试验条件

在氮气流量为50 mL·min^{-1}的氛围下，初始温度设为50 ℃，以20 ℃·min^{-1}的升温速率升至300 ℃，在300 ℃下恒温5 min，以20 ℃·min^{-1}的降温速率降至50 ℃，本阶段为消除热历史；继续以20 ℃·min^{-1}的升温速率升至300 ℃，在300 ℃下恒温5 min；以20 ℃·min^{-1}的降温速率降至50 ℃，再以20 ℃·min^{-1}的升温速率升至700 ℃，取本阶段的测试数据。

2 结果与讨论

2.1 样品制备

从帘布中取出1根帘线，剪成2 cm左右的帘线段，用镊子除去覆胶，只取帘线白坯，并将其剪碎成细末状，作为待检样品（见图1）。

将纤维帘线从轮胎断面中解剖出来（见图2），用镊子除去覆胶（见图3），剪碎成细末状备用。

图1 芳纶帘线白坯待检样品

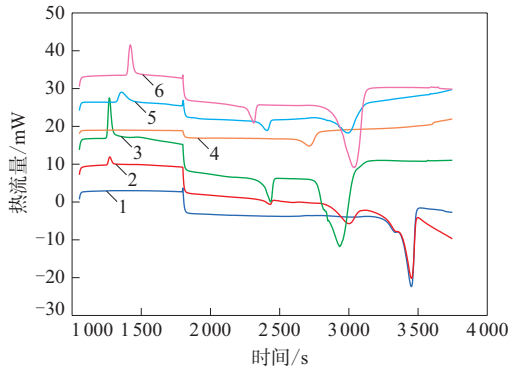
图2 轮胎断面中解剖出来的纤维帘线

2.2 纤维帘线的DSC分析

各纤维帘线的DSC曲线如图4所示。

从图4可以看出，在300 ℃到50 ℃的降温阶段，即第2次降温阶段，芳纶和人造丝未出现结晶，

图3 轮胎断面中解剖出来的纤维帘线（除去覆胶后）



1—芳纶；2—芳纶/锦纶66复合帘线；3—锦纶66；4—人造丝；5—聚酯PET；6—锦纶6。

图4 纤维帘线的DSC曲线

而锦纶66、聚酯PET和锦纶6的结晶峰完全分离，结晶温度依次降低，可明显地区别出来。芳纶/锦纶66复合帘线中的锦纶66结晶峰也十分明显，且结晶温度与锦纶66帘线一致。因此，根据结晶温度的不同，可将锦纶66、聚酯PET和锦纶6鉴别出来。继续升温，锦纶66、聚酯PET和锦纶6出现熔融峰，但聚酯PET和锦纶66的熔融温度比较接近，难以鉴别。因此，熔融温度在此不作为纤维鉴别的依据。温度继续升高，纤维帘线陆续开始热裂解，聚酯PET和锦纶66的热裂解温度仍然比较接近，同样不宜作为纤维鉴别的依据。

人造丝和芳纶的热裂解温度分别为354.46和598.92 ℃，二者相差甚远。因此，这两种纤维的鉴别可选择热裂解温度作为依据。另外，芳纶在峰值560 ℃的肩峰为芳纶1414结晶的熔融峰，芳纶1313（聚间苯二甲酰间苯二胺纤维）观察不到熔融峰，只有热裂解峰，且在440 ℃左右与芳纶1414有明显的区别[14]。

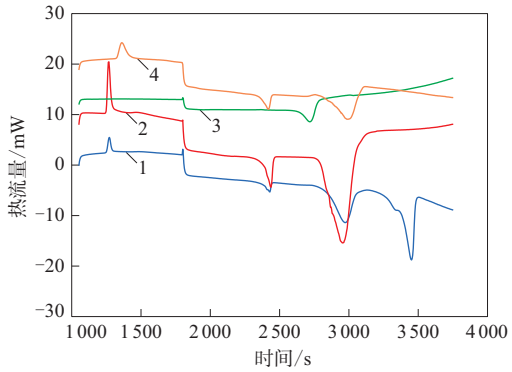
各纤维帘线的DSC特征峰值温度见表1。

表1　纤维帘线的DSC特征峰值温度　℃

帘线种类	结晶温度	降解温度
芳纶	—	598.92
芳纶/锦纶66复合帘线	226.66	599.29
锦纶66	227.84	—
锦纶6	176.89	—
聚酯PET	197.93	—
人造丝	—	354.46

2.3　轮胎中纤维骨架材料的DSC分析

选取4个已知轮胎断面，将纤维骨架材料解剖出来，按2.1方法制备样品，并进行DSC分析，结果如图5和表2所示。



1—航空轮胎冠带层；2—航空轮胎胎体；3—缺气保用轮胎胎体；4—轿车轮胎胎体。

图5　已知轮胎断面中纤维骨架材料的DSC曲线

表2　已知轮胎断面中纤维骨架材料的DSC特征峰值温度

项　目	航空轮胎冠带层	航空轮胎胎体	轿车轮胎胎体	缺气保用轮胎胎体
纤维帘线	芳纶/锦纶66复合帘线	锦纶66	聚酯PET	人造丝
结晶温度/℃				
原材料纤维帘线	226.66	227.84	197.93	—
轮胎中纤维帘线	226.63	228.45	196.31	—
差值[1)]	0.03	−0.61	1.62	—
降解温度/℃				
原材料纤维帘线	598.92	—	—	354.46
轮胎中纤维帘线	597.86	—	—	354.78
差值[1)]	1.06	—	—	−0.32

注：1）原材料与轮胎中纤维帘线的差值。

由图5和表2可见，轮胎中解剖出来的纤维骨架材料的特征峰值温度与原材料纤维一致，能够根据特征峰值温度的不同将纤维骨架材料鉴别出来。

2.4　芳纶/锦纶66复合帘线的定量分析

2.4.1　样品制备

取细末状芳纶纤维（A）和锦纶66纤维（N），以不同比例混合，样品总质量约为5 mg，制备A/N质量比分别为100/0，90/10，80/20，70/30，60/40，50/50，40/60，30/70，20/80和10/90的芳纶/锦纶66复合帘线样品。

2.4.2　定量分析

按设定试验条件对已知混合比例的芳纶/锦纶66复合帘线样品进行DSC分析，以锦纶66的结晶焓为横坐标，以复合帘线样品中的锦纶66占比为纵坐标作图，得到拟合直线（如图6所示，直线方程为$y=1.945\ 0x-2.147\ 0$，相关因数为0.998 3），DSC分析结果如表3所示。

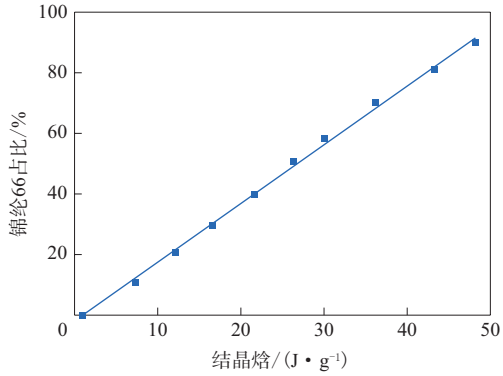


图6　芳纶/锦纶66复合帘线中锦纶66占比与结晶焓的关系

表3　芳纶/锦纶66复合帘线的DSC分析结果

A/N质量比	样品质量/mg	结晶焓/(J·g^{-1})	锦纶66占比/%
100/0	5.57	0.82	0
90/10	5.01	7.39	10.78
80/20	5.09	12.18	20.63
70/30	4.91	16.45	29.53
60/40	4.97	21.70	40.04
50/50	5.13	26.47	50.68
40/60	4.99	29.90	57.92
30/70	5.03	36.23	69.78
20/80	5.10	43.29	80.98
10/90	4.96	48.11	89.92

由图6和表3可见，芳纶/锦纶66复合帘线中锦纶66占比与结晶焓的线性关系良好。

2.4.3　重复性

称取质量约为5 mg的7个芳纶/锦纶66质量比为70/30的复合帘线样品进行DSC测试，结果如表4所示。

从表4可以看出，测试结果的相对标准偏差为1.40%，方法重复性较好。

表4 芳纶/锦纶66复合帘线的DSC测试结果

项 目	样品质量/mg	结晶焓/(J·g^{-1})
样品编号		
1	5.19	17.05
2	5.10	17.30
3	5.17	17.36
4	5.18	17.08
5	5.15	17.67
6	4.87	17.04
7	4.97	17.49
平均值		17.28
标准偏差		0.243
相对标准偏差/%		1.40

3 结论

根据结晶温度或热裂解温度的不同，采用DSC法可以对轮胎常用的纤维骨架材料进行鉴别。对于芳纶/锦纶66复合帘线，锦纶66占比与其结晶焓之间的线性关系良好，可进行定量分析。

参考文献:

[1] 谢遂志，刘登祥，周鸣峦. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京：化学工业出版社，1989.

[2] 黄兆阁，李伟，孟祥坤，等. 骨架材料对免充气轮胎承载性能和接地性能的影响[J]. 橡胶工业，2020，67(4)：294-301.

[3] 李璐，熊联明，覃毅，等. 浅谈橡胶与纤维骨架材料的粘合[J]. 中国胶粘剂，2007(8)：36-40.

[4] 宁研彤，王丹灵，刘风丽，等. 轮胎用纤维骨架材料的研究进展[J]. 轮胎工业，2021，41(8)：469-474.

[5] 褚衡，刘庆丰，严海彪，等. 橡胶制品纤维骨架材料的研究进展[J]. 特种橡胶制品，2006，27(3)：53-57.

[6] 卢焜. 芳纶帘线在轮胎中的应用[J]. 中国橡胶，2010(4)：8-9.

[7] 刘振海，张洪林. 分析化学手册8：热分析与量热学[M]. 北京：化学工业出版社，2016：2-3.

[8] 邹丁艳，徐铮，吴旭晴，等. 差示扫描量热法(DSC)在聚合物研究中的应用[J]. 浙江化工，2020，51(12)：46-48.

[9] 张红菊，李璞，张恒磊，等. 差示扫描量热法在金属材料中的应用[J]. 理化检验(物理分册)，2015，51(9)：615-618.

[10] 全国塑料标准化技术委员会通用方法和产品分会. 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分：熔融和结晶温度及热焓的测定：GB/T 19466.3—2004/ISO 11357-3：1999[S]. 北京：中国标准出版社，2004：2-3.

[11] JURGEN E K SCHAWE. 弹性体[M]. 陆立明，译. 上海：东华大学出版社，2014：1-2.

[12] ACEVEDO B，FERNANDEZ A M，BARRIOCANAL C. Identification of polymers in waste tyre reinforcing fibre by thermal analysis and pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis，2015，111：224-232.

[13] 李利琼，陆瑞生，陈海清. 差示扫描量热法测定热电池材料中的微量水分[J]. 电源技术，2002，26(4)：301-302.

[14] BROWN J R，ENNIS B C. Thermal analysis of nomexo and kevlaro fibers[J]. Textile Research Journal，1977，47(1)：62-66.

收稿日期：2021-10-14

Identification of Fiber Skeleton Materials in Tires by Differential Scanning Calorimetry

LIU Li，HUANG Yigang，LI Chenchen，GAO Xueteng，GUO Lili，LIU Shufeng

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co.，Ltd，Qingdao 266400，China)

Abstract：Through determination of two kinds of thermal effects（crystallization and pyrolysis） of polyester PET，nylon 66，nylon 6，aramid，aramid/nylon 66 composite cord and rayon by differential scanning calorimetry，the dentified method of fiber skeleton materials was proposed. The results showed that polyester PET，nylon 66 and nylon 6 could be identified by different crystallization temperatures. Aramid and rayon could be identified by different pyrolysis temperatures. For aramid/nylon 66 composite cord，the linear relationship between the proportion of nylon 66 and its crystallization enthalpy was good，which could be used for quantitatively analysis of nylon 66 in composite cord.

Key words：differential scanning calorimetry；fiber skeleton material；tire analysis；crystallization temperature；pyrolysis temperature；crystallization enthalpy