

高性能高模低缩涤纶骨架材料的研究 生产和应用(二)

刘全平, 周立民, 张玉友

(山东海龙博莱特化纤有限责任公司, 山东 安丘 262100)

(续上期)

2.4 弹性回复性好

高性能高模低缩涤纶纤维具有较大的弹性, 能够很好地经受拉力而其结构改变很小, 稳定地保持本身的形状, 用这种纤维做成的制品, 同样不容易改变它本身的形状。我们分别选取普通涤纶、传统高模低缩涤纶和高性能高模低缩涤纶帘子布进行实验比较。实验方法采用 5%、7%、10% 定伸长下的弹性回复率, 对比见图 4。

从图 4 中可以看出, 高性能高模低缩涤纶帘子线在变形 5% 时具有明显高的弹性回复率, 在变形 7% 和 10% 时具有较高的弹性回复率。也就是说在这个变形范围内主要是弹性变形。按照国际轮胎研究技术的要求, 这个变形区足以保证轮胎的运行要求, 并且这个区域内的弹性回复率是最重要的, 而此区域外的弹性回复率则不需要考虑, 因为在轮胎这种高安全系数保障的产品设计和制造中, 不允许单根帘线发生 10% 以上变形的情况出现。从变形 10% 之内的实验研究数据说明高性能高模低缩涤纶具有优秀的弹性回复率。

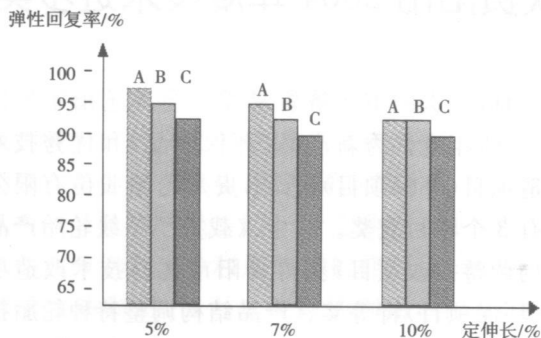


图4 三种材料浸胶帘子布的弹性回复率

A 高性能高模低缩涤纶; B 传统高模低缩涤纶; C 普通涤纶

2.5 蠕变小

我们选取普通涤纶、传统高模低缩涤纶和高性能高模低缩涤纶生产的浸胶帘子布(1100dtex/2)进行实验比较。实验方法采用给相等长度的三种实验材料一个持续的负荷作用, 经过相同时间后测试它们的实际长度, 对比如图 5。

从图 5 中可以看出, 三种材料在经过相同负荷的持续作用后, 高性能高模低缩涤纶蠕变小、传统型高模低缩涤纶蠕变较大、普通涤纶蠕变大。高性能高模低缩涤纶纤维具有较低的蠕变, 使纤维及纤维制品在拉伸外力的条件下, 变形随着受力时间的延续而逐渐增加的幅度小。这种特点使它在橡胶制品骨架材料制造中有明显的技术优势。可以保证轮胎有比较稳定的尺寸, 对于胶带, 则可以减少跑长和由此引起的重新接头。

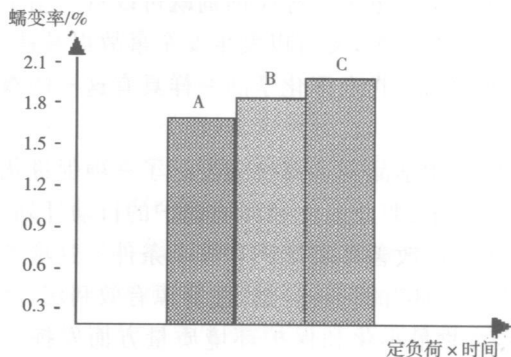


图5 三种材料浸胶帘子布的蠕变率

图注: 同上

就纤维及帘子布制品而言, 断裂伸长率在轮胎制造及正常使用中是不会用到的, 不过较大的断裂伸长率使轮胎具备更好的抗冲击性, 在轮胎强度实验破坏中, 在骨架材料模量等其他指标一定的前提下伸长大的轮胎需要较大的破坏功, 较大的破坏功说明轮胎的强度高。通过一系列试验

研究对比,可以对普通涤纶、传统高模低缩涤纶、高性能高模低缩涤纶作一个综合比较,见表 4。从中可以看出:在三种材料中,高性能高模低缩涤纶在兼备有普通涤纶和传统高模低缩涤纶诸多优点的基础上,又有了明显的性能提高,是一种高性能的骨架材料。高性能高模低缩涤纶帘子布有较强的综合性能,更有利于子午线轮胎的生产和使用,目前在欧美国家轮胎公司不仅应用于轿车子午线轮胎制造,还有的用来代替人造丝帘子布做赛车轮胎骨架材料。

表 4 浸胶帘子布 1100 dtex /2 物性指标及
对轮胎适应性的评价对比

项目	高性能高模 低缩涤纶	传统高模 低缩涤纶	普通涤纶
帘子线物理指标			
断裂强力/(N·根 ⁻¹)	144.4	144.2	143.6
44.1N 定伸率/%	4.3	4.3	4.4
断裂伸长率/%	17.4	15.4	15.2
干热收缩率(177℃× 2min×0.05CN/dtex) /%	1.5	1.7	2.5
轮胎性能			
运行膨胀变形	小	较小	大
硫化适应性	好	好	差
耐疲劳性	优秀	良好	差
帘子线综合评价	优秀	良好	差

3 国内外轮胎骨架材料标准

3.1 国内高模低缩涤纶帘子布标准现状

1994 年高模低缩涤纶帘子布开始在中国推广使用,基于当时所进口的高模低缩涤纶帘子布和用这种长丝所生产的高模低缩涤纶帘子布,积累了一定的基础数据,并以该系列数据为主要参考制定了推荐性标准 GB/T19390 2003《轮胎用聚酯浸胶帘子布》,这主要是依托于当时整个帘子布骨架材料行业技术水平所制定的。部分规格帘子布主要物理性能的国家标准指标见表 5。

表 5 浸胶高模低缩涤纶帘子布国家标准部分指标

项目	1100 dtex /2	1670 dtex /2
断裂强力/(N·根 ⁻¹)	≥137.0	≥202.0
定负荷伸长率/%	4.5±1.0(44.1N)	4.5±1.0(66.6N)
断裂伸长率/%	15±2	15±2
粘合强度(H 抽出法) /%	≥125.0	≥140.0
断裂强力变异系数/%	≤3.5	≤3.5
断裂伸长变异系数/%	≤5.5	≤5.5
附胶量/%	3.5±1.0	3.5±1.0
干热收缩率/%	≤2.0	≤2.0

从国内品牌轮胎企业标准看,由于各轮胎厂

的工艺、设备不同,对帘子布标准要求有所差异,大多是在参照采用国家标准的基础上,形成了自己的企业标准。

3.2 世界著名品牌轮胎高模低缩涤纶帘子布标准现状

世界著名品牌轮胎公司包括其设在中国及国外的轮胎分公司,采用的骨架材料标准则与我国大多数轮胎企业标准有一定区别。综合这些著名轮胎公司的骨架材料标准发现有以下几个特点:

1. 对帘子线的干热收缩值要求是一个特定的区间范围,譬如中心值±0.4,而不是一个临界值的要求。

2. 对定负荷伸长率要求的区间范围较小,譬如采用±0.5%,而不象国家标准笼统的都要求为4.5±1.0%。

3. 对帘子线断裂伸长率做最低值要求,也有不作要求。

4. 对粘合指标都有自己特殊的要求和检测方法。

究竟哪种标准更加科学合理?在帘子布的诸多物理指标中,几乎每个指标都可以找到它在轮胎制造或使用中的性能联系。足够的断裂强力保证着轮胎的抗负载能力;良好的粘合性能使帘线与橡胶实现粘结,保证在轮胎运行中帘线与橡胶不会脱开;定负荷伸长率与热收缩值则决定着轮胎生产工艺、轮胎制造尺寸和轮胎使用的尺寸稳定性等;断裂伸长率指标在轮胎制造及轮胎正常运行过程中不会得到体现,只有在轮胎爆破的时候断裂伸长率才会被体现出来,这种状况下足够的断裂伸长率是必需的,它使轮胎在承受剧烈的外部冲击时拥有较大的变形区,使轮胎抗冲击性能较好。

结合前面的实验分析,不难发现国外轮胎公司在骨架材料的标准制定方面更多地考虑了轮胎的制造及使用性能要求,譬如对热收缩值、定负荷伸长率规定较小的区间范围等相对比较科学合理。现在看来,国内轮胎用高模低缩涤纶帘子布的标准有些指标相对比较宽松,这与当初标准制定时骨架材料的技术装备现状是密切相关的,随着行业的发展提高,对标准进行修订无疑对轮胎等橡胶制品行业是有益和必要的,同时这也对骨架材料帘子布生产企业提出了更高的要求,但不

可否认这对提高骨架材料行业的技术水平大有好处。

4 高性能高模低缩涤纶的生产装备及技术

任何一种先进产品往往是在先进理论的指导下,依托生产设备的技术进步和工艺技术的突破研发成功的,高性能高模低缩涤纶同样如此。

涤纶工业丝生产是一个复杂的综合技术工程,从世界范围内生产涤纶工业丝(包括普通涤纶和高模低缩涤纶)的生产设备来看,在纺丝速度方面,它经过了从低速纺到高速纺的发展,到今天仍存在着 $3500 \sim 7000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内不同的纺丝工艺方法。高速纺工艺最初发展基于民用丝的开发应用,纤度低、孔数少、易冷却且易形成工业化生产。

从国际涤纶的发展趋势不难看出,生产装备及工艺技术不断进步,涤纶材料的性能逐渐提高。当今世界范围内有以下几种生产格局:

1. 第一档次:喷丝速度在 $3000 \sim 4000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间,卷绕速度在 $6000 \sim 7000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间。该工艺路线的特点是在喷丝时第一组辊速度能够达到 $4000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,对切片质量要求极高,且粘度分布区域较窄、分子量非常稳定、预牵伸大、分子链趋于线性,分子取向度高。在高速纺下,纤维柔软性好、强度高、断裂伸长率较大、耐疲劳性好。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高、热收缩低,在生产过程中由于取向度高,不易产生毛丝、强力均匀一致性好。

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

2. 第二档次:喷丝速度在 $2400 \sim 2600 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间,卷绕速度在 $4900 \sim 5500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间。这种速度下生产的长丝的特点是模量、强度、热收缩等基本指标可以适应子午线轮胎的要求,不需要后充气,但抗疲劳性能有待于提高。

该生产工艺在喷丝时第一组辊速度基本在 $2400 \sim 2600 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,分子取向度低、模量低,只能通过两步牵伸一步松弛或者一步牵伸两步松弛的工艺进行弥补,这种工艺路线的缺点是由于采

用较大的牵伸使材料达到结晶度和模量要求时易产生毛丝,耐疲劳性较差、断裂伸长率低、均匀一致性不好,且不利于后序加工。

该工艺路线在日本、韩国及台湾地区使用较多,这种工艺路线由于自身存在的缺陷,正在受到先进生产工艺路线及产品的挑战。

3. 第三档次:喷丝速度在 $500 \sim 700 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间,卷绕速度在 $4700 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下。该生产工艺在喷丝时第一组辊速度在 $500 \sim 700 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,分子取向度更低、模量很低,只能采用两步牵伸、两步松弛的生产工艺,这种工艺路线生产产品的缺点是分子结构存在缺陷,热稳定性较差,只能是普通涤纶丝或者是普通涤纶丝向高模低缩涤纶丝过渡的中间产品。

综上所述,就高模低缩涤纶生产看,第二阶段低速纺的生产工艺路线的特点是解决了纤维模量提高的问题,但弊端一是定负荷伸长较大,二是纤维由于在纺丝阶段承受了较大的拉伸,纤维刚性变大,耐疲劳性较差,不利于后加工,另外受机械卷绕的限制,生产效率已经达到极限。目前国际上最新观点认为:只有实现高速纺(纺丝速度 $\geq 6000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$)的生产线才能够生产先进意义上的高性能高模低缩涤纶丝。山东海龙博莱特化纤有限责任公司利用当今世界先进的设备技术,连续固相聚合,喷丝速度在 $3000 \sim 4000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,纺丝速度在 $6000 \sim 7000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,通过高度去除水份、杂质实现高度聚合,获得高结晶度,从而实现涤纶长丝的高模量。在纺丝过程中,通过高速纺和合适的牵伸倍数进行牵伸,实现高取向度,且纺丝工艺温度较低,后续加工时纤维弹性回复性能较好,表现在橡胶制品上就是能够较好地保持其制品尺寸。

5 高模低缩涤纶在胶带骨架材料的应用

高性能高模低缩涤纶长丝在帆布生产中具有更清晰的技术优势。EP帆布是分层输送带的主要骨架材料之一,由于输送带的使用功能特性,需要骨架材料在外来负载下变形小,同时由于帆布是多层使用,胶带在经过转盘时容易发生褶皱。较高的帆布经向曲率可以降低或者减少胶带褶皱情况的发生。

普通涤纶以及传统高模低缩涤纶由于相对定

负荷伸长率较大,在帆布浸胶处理时只有通过较大的浸胶拉伸工艺控制才能够实现低定负荷伸长率,但弊端是在满足了低定负荷伸长率的情况下,帆布由于在浸胶过程中受到了较大的拉伸,使帆布经线趋向于拉直,即帆布的经向曲率降低,这种帆布制造的多层输送带在使用中经过滚盘绕的时候会因为曲率不足导致带体产生明显的皱褶,影响带体的正常运行使用甚至会出现带体分层脱离。

高性能高模低缩涤纶长丝生产的帆布在浸胶过程中,完全可以采用较低的浸胶拉伸工艺就能够达到低定负荷伸长的要求,同时帆布经向由于没有受到大的拉伸,所以可以保持帆布较大的经向曲率。高性能高模低缩涤纶的出现,很好地解决了 EP 帆布作骨架材料制造的多层带在使用过程中出现褶皱的技术难题。分别使用普通涤纶、传统高模低缩涤纶、高性能高模低缩涤纶生产的浸胶 EP 帆布的技术性能指标对比见表 6、表 7。

表 6 EP 150 帆布指标对比

项目	普通涤纶		传统高模低缩涤纶		高性能高模低缩涤纶	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度/(N·mm ⁻¹)	210.5	75.0	211.2	75.6	212.6	75.2
10%定伸率/%	1.5	-	0.8	-	0.5	-
断裂伸长率/%	14.6	32.3	15.2	32.5	16.2	32.5
干热收缩率/%	4.2	0	1.9	0	1.7	0
粘合强度/(N·mm ⁻¹)	12.8		13.0		13.0	
平方米重量/(g·m ⁻²)	534.8		525.6		516.5	
经向曲率/%	2.2		2.6		3.4	

表 7 EP 200 帆布指标对比

项目	普通涤纶		传统高模低缩涤纶		高性能高模低缩涤纶	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
断裂强度/(N·mm ⁻¹)	240.5	80.0	241.2	80.5	242.6	80.2
10%定伸率/%	1.5	-	1.1	-	0.5	-
断裂伸长率/%	14.9	32.3	15.4	32.5	16.2	33.3
干热收缩率/%	4.3	0	1.9	0	1.4	0
粘合强度/(N·mm ⁻¹)	12.7		12.9		13.0	
平方米重量/(g·m ⁻²)	645.8		632.5		618.6	
经向曲率/%	2.4		2.7		3.6	

从三种涤纶材料生产的浸胶 EP 帆布的数据对比,可以很清晰地发现高性能高模低缩涤纶在制造 EP 帆布方面的技术优势。事实上,高性能高模低缩涤纶 EP 浸胶帆布的优点不仅表现在检

测数据上,更多的是产品的实际使用优势,如高温下强度保持率、尺寸的稳定性、使用寿命等。可以说,从技术性能角度看,高性能高模低缩涤纶 EP 浸胶帆布完全能代替普通涤纶 EP 浸胶帆布和传统高模低缩涤纶 EP 浸胶帆布。高性能高模低缩涤纶 EP 浸胶帆布的出现,使胶带制造行业增加了一种技术性能优于普通涤纶 EP 浸胶帆布和传统高模低缩涤纶 EP 帆布的骨架材料,这种技术进步无论对骨架材料开发生产单位还是对胶带制造单位都具有重要的现实意义。

6 总结

山东海龙博莱特化纤有限责任公司利用当今世界上最先进的高模低缩涤纶工业长丝设备技术生产高性能高模低缩涤纶长丝及骨架材料,并与普通涤纶及传统高模低缩涤纶长丝及骨架材料进行了实验对比分析,对涤纶工业长丝的发展有了较系统的认识。

涤纶工业长丝经历了相对低速纺到高速纺的过程,就高模低缩涤纶而言,当今世界上仍然存在着两种不同的工艺路线,可以概括分为欧洲高速纺体系和亚洲低速纺体系,并且欧洲高速纺体系领先进行设备及技术创新,研究开发了高性能高模低缩涤纶工业长丝。如前所述,采用高速纺的工艺路线实现了高模量、低定负荷伸长、较高的耐疲劳性和生产效率,而低速纺在纺丝时通过采用较大的后热牵伸定型来实现降低热收缩值,这种方法的必然结果是增大了长丝的定负荷伸长率,降低了断裂伸长率。随着人们对纤维品质的卓越追求和对生产效率的最大化期望,这种低速纺的生产工艺路线显然不能代表该行业的先进水平和发展方向,最终将会被淘汰。

综合本文所述,世界著名轮胎公司正在积极开发利用高性能高模低缩涤纶长丝骨架材料生产轮胎,并且制定了更加成熟,更加科学合理的骨架材料标准,国内轮胎企业有必要积极研究,将高性能高模低缩涤纶骨架材料应用于轮胎制造。从事长丝、帘子布及轮胎研发和生产的院所、企业有必要进行多种形式的交流,让新技术、新材料在中国得到快速的工业化使用,更好的为轮胎等橡胶制品的品质提高服务,促进国内相关行业的技术进步。

(完)