

特约来稿

子午线轮胎用差异化冠带层帘线的开发与应用

许其军¹, 王晓龙¹, 刘全来¹, 陆福梅¹, 颜学龙¹, 江晓峰¹, 华润稼¹, 严 诚², 郁子平², 刘春峰³,
刘晓芳³, 陈 想⁴, 王丹灵⁴

[1. 江苏太极实业新材料有限公司, 江苏 扬州 225006; 2. 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司, 安徽 芜湖 241000;

3. 山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400; 4. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018]

摘要:介绍子午线轮胎用差异化冠带层帘线的开发与应用。生物基聚酰胺56(PA56)帘线、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)帘线、PET/锦纶66混合帘线和PET/生物基PA56混合帘线冠带层轮胎的性能与锦纶66帘线冠带层轮胎的性能相当。这些子午线轮胎差异化冠带层新材料的产业化应用需要帘线和轮胎生产企业合作推动。伴随市场需求的多样化, 子午线轮胎用冠带层帘线将出现锦纶66帘线与多种差异化帘线并存发展的新局面。

关键词:子午线轮胎; 冠带层帘线; 锦纶66帘线; 聚对苯二甲酸乙二醇酯帘线; 生物基聚酰胺56帘线; 混合帘线; 开发

中图分类号:U463.341⁺.6; TQ330.38⁺9

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)03-0131-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.03.0131



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

1946年, 米其林轮胎公司相继在法国、美国申请了第1项子午线轮胎专利^[1-2]。子午线轮胎的发明是轮胎工业的一场技术革命, 大大地推动了轮胎工业的发展。

1970年, 倍耐力公司提出了一种新结构的子午线轮胎^[3], 在钢丝带束层外层设置锦纶骨架材料的加强层(或称冠带层)^[4]。

锦纶66帘线冠带层的使用提高了子午线轮胎的性能, 特别是高速性能。目前冠带层的主要形式有两种, 一种是锦纶材料分布在胎肩部位, 仅覆盖住带束层两侧边缘; 另一种是锦纶材料将钢丝带束层完全覆盖。锦纶帘线冠带层主要用于限制轮胎高速转动时产生离心力, 减小轮胎的膨胀变形, 提高轮胎的高速性能和耐久性能。

对冠带层用纤维材料的性能要求如下: 硫化温度下具有较低的热收缩率; 在使用温度下具有

较高的模量和热收缩力; 在使用应力下热收缩力保持率高, 即蠕变小^[4-5]。因此, 一直以来冠带层骨架材料以锦纶66帘线为主。由于锦纶66帘线的模量和玻璃化温度较低, 尺寸稳定性较差, 锦纶66帘线冠带层容易造成轮胎平点等缺陷。随着新的纤维材料的出现, 人们开始不断尝试其他纤维材料在轮胎冠带层中的应用。

目前主要应用研究的子午线轮胎冠带层用骨架材料有: 锦纶66帘线、生物基聚酰胺56(PA56)帘线、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)帘线、PET/锦纶66混合帘线、芳纶/锦纶66或PET混合帘线等^[6]。

我公司开发的生物基PA56帘线、PET帘线、混合帘线等子午线轮胎用冠带层纤维材料在多家轮胎企业进行了应用试验研究, 评价结果良好。现将各类子午线轮胎用差异化冠带层帘线的开发与应用情况介绍如下。

作者简介:许其军(1965—), 男, 江苏海安人, 江苏太极实业新材料有限公司总工程师, 教授级高级工程师, 长期从事纤维骨架材料生产管理、技术研发和技术服务工作, 《橡胶工业》编委, 中国橡胶工业协会骨架材料专家委员会委员, 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会浸胶骨架材料技术委员会(SAC/TC35/SC13)副主任委员, 荣获省部级科技进步奖3项, 发表论文30多篇, 拥有发明专利近10项。



E-mail:jswxjason@163.com

1 生物基PA56冠带层帘线

1.1 研究背景

锦纶66帘线作为冠带层骨架材料, 是轮胎工业的重要骨架材料。但其生产所需关键原料己二腈制造技术的国产化和产能的进一步提高仍待突破。

在“碳中和、碳达峰”的大背景之下, 轮胎行业的原材料结构加速调整, 可持续发展、生物基来

源、回收再利用将成为轮胎行业未来发展趋势。轮胎用骨架材料也必然需要向这一方向努力。生物基PA56的原材料戊二胺由生物质发酵方法获得。生物基PA56的生物基质量分数可达到0.45,有效地减少了化石原料(例如石油)的使用,从而减少了碳排放,见表1。

1.2 生物基PA56帘线及轮胎试验情况

我公司通过2年的技术攻关,研发并生产出生物基PA56高强度工业丝及子午线轮胎冠带层用浸胶帘布。生物基PA56冠带层帘线与锦纶66冠带层帘线性能对比见表2。

由表2可见,生物基PA56冠带层帘线与锦纶66

表1 不同纤维材料碳足迹评价结果

kg (CO₂ eq.)

评价参数	原材料数据库 (Ecoinvent 3.6)		戊二胺	生物基PA56
	Nylon 6 {GLO} market for AllocDef,U	Nylon 6,6 {GLO} market for AllocDef,U		
全球变暖潜力——化石	9.90×10^0	8.66×10^0	7.31×10^0	7.28×10^0
全球变暖潜力——生物成因	1.20×10^{-2}	3.11×10^{-2}	-5.95×10^0	-2.90×10^0
全球变暖的潜力——土地利用和土地转化	1.95×10^{-5}	1.73×10^{-5}	1.12×10^{-3}	1.20×10^{-3}
全球变暖潜力——总计	9.91×10^0	8.69×10^0	1.36×10^0	4.38×10^0

注:表中数据是根据每千克产品的产量计算得出的。

表2 930dtex/2生物基PA56冠带层帘线与锦纶66

冠带层帘线性能对比

项 目	锦纶66帘线				生物基 PA56 帘线
	厂家1	厂家2	厂家3	厂家4	
复捻捻度/(捻·m ⁻¹)	472	483	473	481	466
断裂强力/N	143.4	148.1	150.1	151.8	144.6
断裂伸长率/%	26.9	22.6	23.7	24.5	26.7
44.1 N定负荷伸长率/%	10.5	9.3	8.7	9.6	10.2
66.6 N定负荷伸长率/%	13.3	11.8	11.1	12.2	12.8
88.2 N定负荷伸长率/%	15.7	13.8	13.2	14.4	15.1
100 N定负荷伸长率/%	17.1	14.8	14.4	15.5	16.5
5%定伸长负荷/N	16.5	20.1	21.7	19.7	17.2
干热收缩率 ¹⁾ /%	5.9	4.5	4.3	4.0	5.2

注:1)温度 177℃,时间 2 min,预加张力 100 g。

冠带层帘线性能相当^[7]。

我公司生产的930dtex/2生物基PA56浸胶帘布进行了多家轮胎企业的轮胎性能评价。使用生物基PA56帘线冠带层的轮胎与使用锦纶66帘布冠带层的轮胎性能对比见表3—6^[8-9]。

多家轮胎企业的轮胎试验数据显示,生物基PA56帘线冠带层轮胎各项性能均达到国家标准要求,与锦纶66帘线冠带层轮胎性能相当。

1.3 生物基PA56帘线冠带层量产轮胎数据

双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司在对生物基PA56帘线冠带层轮胎进行试制试验后,进行了多规格轮胎的量产。部分量产轮胎性能见表7。

2 PET/锦纶66和PET/PA56混合冠带层帘线

混合帘线是指将两种不同纤维材料按照一

定方式混捻在一起,得到一种具有全新特性的帘线。其在某个形变区域体现其中一种材料的特性,而在另一个形变区域则体现两种材料特性。总的来说,混合帘线将多种材料的优势特性汇集于一身,克服了单一材料的性能缺陷。

2.1 PET/锦纶66混合冠带层帘线

PET帘线的优点是尺寸稳定性好、起始模量高、价格较低。另一方面,锦纶66帘线具有更高的强力、断裂伸长率、胶料粘合性能,但是尺寸稳定性较差。聚酯帘线和锦纶帘线在轮胎中作为骨架材料的应用已受到工程技术人员较高认可度。通过设计PET/锦纶66混合纤维,制造一种新型混合帘线成为骨架材料生产企业研究的重点。我公司生产的PET/锦纶66冠带层混合帘线性能见表8。

PET/锦纶66冠带层混合帘线在双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司进行了轮胎试制和轮胎性能分析,数据分析见表9。

表3 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司帘线性能分析

项 目	生物基PA56帘线	锦纶66帘线
捻度/(捻·m ⁻¹)	466	472
直径/mm	0.56	0.56
断裂强力/N	136	140
断裂伸长率/%	25	22
44.1 N定负荷伸长率/%	10.0	9.0
干热收缩率 ¹⁾ /%	4.9	5.9
H抽出力/N	129	135
含水率/%	0.9	0.6
附胶量/%	4.9	5.6

注:同表2。

表4 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司试制成品轮胎性能

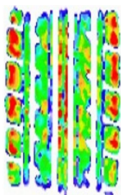
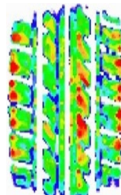
项 目	195/60R15 88H		215/75R15LT 6PR 100/97S	
	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层
充气外直径/mm	615	616	702	703
充气断面宽/mm	201	203	215	216
破坏能/J	583	613	984	1 024
高速性能试验累计行驶时间/min	75	73	83	84
耐久性试验累计行驶时间/h	127	130	178	177
接地印痕				

表5 山东玲珑轮胎股份有限公司试制成品轮胎性能

项 目	185R14C 8PR 102/100Q GREENVAN		195/65R15 91V ZT1000	
	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层
充气外直径/mm	646	646	633	636
充气断面宽/mm	186	187	200	202
破坏能/J	1 047.5	933.2	573.3	570.1
脱圈阻力/N	9 974	9 976	10 463	10 426
高速性能				
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	220	220	280	270
最高速度行驶时间/min	1	7	3	10
试验结束时轮胎状况	胎肩脱层	冠部脱层	胎肩掉块	胎圈脱层
耐久性能				
累计行驶时间/h	66.53	66.47	92.65	93.62
试验结束时轮胎状况	胎圈脱层	胎圈脱层	胎圈裂口	胎圈裂口

表6 中策橡胶集团股份有限公司试制成品轮胎性能

项 目	生物基PA56帘线冠带层		锦纶66帘线冠带层	
	1 [#] 轮胎	2 [#] 轮胎	1 [#] 轮胎	2 [#] 轮胎
充气外直径 ¹⁾ /mm	619	618	619	619
充气断面宽 ¹⁾ /mm	189	190	190	191
强度试验最大破坏能与标准值的百分比 ²⁾ /%	144.57	144.31	146.51	143.37
高速性能 ¹⁾				
最高行驶速度/(km·h ⁻¹)	260	260	240	260
最高速度行驶时间/min	10	3	5	1
试验结束时轮胎状况	胎冠起鼓	胎体爆破	冠部崩花	胎冠起鼓
耐久性能 ³⁾				
累计行驶时间/h	90	90	120	120
试验结束时轮胎状况	外胎正常	外胎正常	外胎正常	外胎正常

注: 轮胎规格为185/65R15 88H RP26。1) 测试标准为ECER30; 2) 测试标准为GB/T 4502—2016, 第5点均未压穿; 3) 测试标准为FMVSS139。

表7 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司部分量产轮胎性能

项 目	185/70R14 88H R699		205/55R16 91V R30		225/60R18 100H Galaxy	
	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层	生物基PA56帘线冠带层	锦纶66帘线冠带层
破坏能/J	559	607	724	688	702	646
高速试验累计行驶时间/min	72	71	81	78	84	85
耐久性试验累计行驶时间/h	101.5	98.7	133.3	134.1	157.1	143.5

表8 1100dtex PET/930dtex锦纶66混合帘线与锦纶66帘线性能对比

项 目	锦纶66帘线	PET/锦纶66混合帘线	
	测试1 ¹⁾	测试1 ¹⁾	测试2 ²⁾
断裂强力/N	146	148	149
断裂伸长率/%	21.7	15.0	15.0
44.1 N定负荷伸长率/%	8.4	5.4	5.2
1%定伸长负荷/N	7.5	11.0	
3%定伸长负荷/N	14.5	24.4	
5%定伸长负荷/N	21.9	40.9	
10%定伸长负荷/N	58.3	97.9	
干热收缩率 ³⁾ /%	4.7	3.5	3.4
H抽出力/N		141.7	122.0
弯曲疲劳性能测试 ⁴⁾			
剩余强力/N	137.6	140.9	
强力保持率/%	94	95	

注:1)我公司测试数据;2)双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司测试数据;3)温度 177 ℃,时间 2 min,预加张力 100 g;4)负荷 0.75 kg,疲劳次数 10万,频率 100 r·min⁻¹。

表9 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司1100dtex PET/930dtex锦纶66混合帘线冠带层试制轮胎性能评价

项 目	VMI-205/55R16 91V DC-90		245/45ZR18 100W XL R35	
	PET/锦纶66 混合帘线	量产锦纶 66帘线	PET/锦纶66 混合帘线	量产锦纶 66帘线
断面情况	良好		良好	
外缘尺寸	达标		达标	
脱圈阻力指数	107	103	120	124
强度指数	209	219	209	238
高速性能指数	157	131	115	124
耐久性能指数	129	129	190	210

注:指数以标准规定值为100。

2.2 PET/生物基PA56混合冠带层帘线

不同类型的轮胎对骨架材料的性能要求也不同,通过混捻工艺将PET与生物基PA56制成混合帘线,可以实现PET帘线与生物基PA56帘线之间性能的互补,为轮胎制造提供差异化性能的骨架材料,可为轮胎企业提升品质、降低成本提供更多的选择。PET/生物基PA56混合帘线与锦纶66帘线的性能对比见表10。

使用PET/生物基PA56混合帘线冠带层制造的轮胎性能见表11。

3 PET冠带层帘线

PET帘线作为轮胎冠带层用骨架材料,既需要优良的物理性能,同时要求与胶料有较好的粘合性能。PET冠带层用帘线的制造技术复杂,需要从纤维特性、粘合配方、加工工艺等多方面综合考

表10 1100dtex PET/930dtex生物基PA56混合帘线与锦纶66帘线性能对比

项 目	PET/生物基PA56 混合帘线	锦纶66帘线
断裂强力/N	143.5	146
断裂伸长率/%	17.8	21.7
44.1 N定负荷伸长率/%	6.7	8.4
1%定伸长负荷/N	7.9	7.5
3%定伸长负荷/N	16.9	14.5
5%定伸长负荷/N	30.3	21.9
10%定伸长负荷/N	76.7	58.3
干热收缩率 ¹⁾ /%	4.13	4.7
弯曲疲劳性能测试 ²⁾		
剩余强力/N	139.1	137.6
强力保持率/%	97	94

注:1)和2)分别同表8的3)和4)。

表11 双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司1100dtex PET/930dtex生物基PA56混合帘线冠带层试制轮胎性能评价

项 目	215/55R17 94V R32		255/55R16 91V R30	
	PET/生物 基PA66混 合帘线	量产锦纶 66帘线	PET/生物 基PA66混 合帘线	量产锦纶 66帘线
强度指数	105	100	91	100
高速性能指数	145	100	99	100
耐久性能指数	167	100	167	100

虑,生产技术具有一定的难度。一直以来,各轮胎和骨架材料生产企业都在致力于研究聚酯纤维冠带层材料。目前,日本普利司通等国外企业已取得了一些突破进展。

我公司紧跟行业趋势,研发并制造了PET冠带层浸胶帘布,并在双钱集团(安徽)回力轮胎有限公司进行了轮胎试验及性能评价,结果如表12和13所示。

由表12和13可见,使用PET帘线冠带层的W速度级别轮胎性能已经达到现有锦纶66帘线冠带层轮胎的水平。

表12 1100dtex/2 PET冠带层帘线理化性能

项 目	测试1 ¹⁾	测试2 ²⁾
直径/mm	0.55	
断裂强力(经线)/N	172.7	173.0
44.1 N定负荷伸长率/%	2.8	2.8
断裂伸长率(经线)/%	13.0	13.0
干热收缩率 ³⁾ /%	2.0	
含水率/%	0.2	
H抽出力/N	140.2	
附胶量/%		5.09

注:1)—3)同表8。

表13 1100dtex/2 PET帘线冠带层轮胎性能评价

项 目	235/55ZR17 99W R35	
	PET帘线	量产锦纶66帘线
断面情况	良好	
外缘尺寸	达标	
脱圈阻力指数	114	103
强度指数	267	219
高速性能指数	194/143	132/125
耐久性能指数	178	178

注:同表9。

4 高性能混合帘线

芳纶帘线强力和模量高,耐热性能良好,在高温下模量变化小,是较理想的高端轮胎骨架材料。但是芳纶帘线伸长率小、耐疲劳性能差、价格高等缺点也限制了其在轮胎中的应用。

围绕芳纶与锦纶66或PET混合帘线的研究也是各大公司关注的焦点。

5 结语

锦纶66帘线作为子午线轮胎冠带层用骨架材料,其技术成熟,上下游产业配套完善。随着新材料和新工艺的发展,出现了生物基PA56帘线、PET帘线、PET/锦纶66混合帘线、PET/生物基PA56混合帘线等差异化的冠带层骨架材料。这些新型冠带层骨架材料需要帘线生产企业与轮胎生产企业

共同合作开发及进行性能试验和评价,才能推动其进入产业化应用。

伴随市场需求的多样化、原材料的技术进步及政策法规的引导,子午线轮胎用冠带层帘线将出现锦纶66帘线与多种差异化帘线并存发展的新局面。

参考文献:

- [1] KLINGMANN H. The development of the radial tire[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 1982, 14 (3): 187-192.
- [2] PIERRE M B. Pneumatic tire[P]. USA: USP 2 493 614, 1950-01-03.
- [3] LUIGI M. Resisting structure of pneumatic tires for vehicle wheels[P]. USA: USP 3 503 432, 1970-03-31.
- [4] 谢遂志,刘登祥,周鸣雷.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.
- [5] 王磊,孙全吉,赵文博,等.高性能纤维的表面改性及其与橡胶基体的界面粘性能研究进展[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (7): 545-550.
- [6] 张强,秦凡.连续长玻纤增强PA6复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48 (8): 15-18.
- [7] 王晓龙,刘全来,江晓峰,等.轮胎纤维骨架材料的差异化发展[J]. 轮胎工业, 2021, 41 (11): 674-678.
- [8] 郁子平.生物基锦纶56在半钢子午线轮胎中的应用[C].全国骨架材料市场技术论坛论文集.北京:中国橡胶工业协会骨架材料专业委员会, 2020: 83-89.
- [9] 刘晓芳.生物基PA56帘子布840D/2 25.4EPI开发研究应用[C].全国骨架材料市场技术论坛论文集.北京:中国橡胶工业协会骨架材料专业委员会, 2020: 97-99.

收稿日期:2021-12-05

Development and Application of Differentiated Cap Ply Cords for Radial Tires

XU Qijun¹, WANG Xiaolong¹, LIU Quanlai¹, LU Fumei¹, YAN Xuelong¹, JIANG Xiaofeng¹, HUA Runjia¹,
YAN Cheng², YU Ziping², LIU Chunfeng³, LIU Xiaofang³, CHEN Xiang⁴, WANG Danling⁴

[1. Jiangsu Taiji Industry New Materials Co., Ltd, Yangzhou 225006, China; 2. Double Coin Group (Anhui) Huili Tire Co., Ltd, Wuhu 241000, China; 3. Shandong Linglong Tire Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China; 4. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China]

Abstract: The development and application of differentiated cap ply cords for radial tires were introduced. The performance of the tires with bio-based polyamide 56 (PA56) cap ply cord, polyethylene terephthalate (PET) cap ply cord and polyester PET/nylon66 hybrid cap ply cord and PET/bio-based PA56 hybrid cap ply cord was equivalent to that of the tires with nylon 66 cap ply cord. The industrial application of these new differentiated cap ply cord materials for radial tires required cooperation between cord and tire manufacturers. With the diversification of market demand, a new situation in which nylon 66 cords and a variety of differentiated cords coexisted would appear in the development of cap ply cords for radial tires.

Key words: radial tire; cap ply cord; nylon 66 cord; PET cord; bio-based polyamide 56 cord; hybrid cord; development