

短纤维补强在轮胎和橡胶技术中的应用前景

D. C. Prevorsek *et al.* 张立群译 涂学忠校

摘要 评价了4种通过填充短纤维填充剂来提高弹性体性能的技术方法。讨论了这些技术方法所依据的原理,以及其目标和取得的结果。本文所探讨的这些技术方法目标各异,而它们的结果和发现却彼此间相互补充。主要的共同之处是都需要预先设定纤维填充剂的规格指标。本文还阐述了填充较少量纤维物质,便能提高材料的耐疲劳性和撕裂强度,减小摩擦系数,改善在冰上的抗滑性能,提高耐磨性能等所需的具体条件。

短纤维补强技术用于提高弹性体性能的研究已开展了几十年。通过这些努力获得了几项令人感兴趣的技术方法,其结果超出了早期研究者增加体系各向异性的预期目标。

本文旨在回顾通过使用各种纤维填充剂所获得的主要成果,阐述这些业已发现的新技术的原理。本文将评论4种技术方式:①应用直径接近于目前轮胎帘线直径的短纤维;②应用直径远小于目前轮胎帘线直径的短纤维;③应用短胶原纤维;④应用在混炼和加工过程中能够生成纤维网络或其它形式补强单元的粒状树脂。

非常值得一提的是在这一领域中主要研究者们没有重复性的劳动。由于本文所涉及的4种技术方法没有雷同的目标,因此将分别对它们加以评述。这样就能够对这种技术方法及其进一步研究的可能性下一个全面的评价性的结论。对上述每一种技术,我们将按如下步骤讨论:①初始目标;②主要原理和方法;③原作者所取得的成就和所下的结论。

1 结果与讨论

1.1 短纤维补强技术

1.1.1 初始目标

初始目标是:①确定短纤维在轮胎和橡胶技术中的潜力和局限性;②提高胶料总体

定伸应力,同时使机械损耗、耐疲劳性和耐裂口性基本保持不变;③研究利用定制纤维性能达到所需使用性能指标的原理。

1.1.2 技术方法

通过微观机理建立纤维模量、纤维与橡胶定伸应力比、纤维长径比的作用模式,然后再进行实验进一步验证这种预测,实验中纤维模量、纤维长径比、纤维含量、纤维与橡胶定伸应力比等变量系统变化。

这些实验使用一系列已经商品化的纤维材料,实验项目包括在轮胎滚动条件下应变振幅不变时的动态模量、生热速率(机械损耗)和耐疲劳性。

实验结果证实了按微观机理分析进行的预测,即:较低的纤维模量和良好的粘合是提高胶料定伸应力和耐疲劳性所需的两个必要条件。实验还表明需要把模量降低到当前轮胎帘线所具水平以下。

1.1.3 结果

实验所用纤维模量分别为:低模量聚酰胺(尼龙6) 2.2GPa;常规模量聚酰胺(尼龙6) 4.0GPa;聚酯(PET) 8.5GPa;纤维素浆 10.5GPa;芳香聚酰胺(Kevlar) 84.0GPa。纤维长度分别为1/8,1/4,1/2和1英寸。纤维含量为每100份橡胶2,4,6,8份短纤维。粘合处理:在轮胎生产中纤维都经过

标准的粘合涂覆处理,样品中的则不处理。

对纤维长度以及含量影响的分析表明,当纤维长度为 1/4 英寸、用量为 6 份时,性能较佳。3 种不同定伸应力的胶料中,定伸应力较高的传动带胶料耐疲劳性最好。最终的实验是基于上述实验结果设计的,即纤维长度为 1/4 英寸,用量为 6 份,使用传动带混炼胶,对纤维进行标准的粘合处理。

实验结果表明,使用芳香聚酰胺纤维的胶料动态模量最高,使用纤维素浆的动态模量最低,填充低模量尼龙 6 纤维的胶料的动态模量却比对比胶料提高了 4 倍。关于生热,当考虑到胶料定伸应力相应地增高,对生热速率进行了修正时,除了 PET 和低模量尼龙 6 以外,所有纤维胶料的生热速率都接近于对比胶料。PET 胶料的机械损耗明显高于对比胶料,而低模量尼龙 6 胶料的生热速率则比对比胶料低 25%—30%。

同预期的一样,在振幅为 8.5%的恒定应变下,以损坏周期数表示的耐疲劳性随纤维模量的增高而降低。

然而,一个最重要的也是意想不到的结果是,与对比胶料相比,低模量尼龙 6 短纤维胶料的耐疲劳性大大提高了,见附表。

附表 短纤维补强的传动带胶料的耐疲劳性能

项目	不添加纤维	添加低模量尼龙 6
应变振幅,%	8.5	8.5
应力振幅,GPa	0.4	1.7
模量,GPa	5.0	20.0
至损周期数	320000	760000

1.1.4 结论

综上所述,只要纤维性能、粘合效果、纤维尺寸与橡胶定伸应力恰当地匹配,是有可能在胶料耐疲劳性和定伸应力方面同时获得重大改善的。同时,由于这些胶料的生热速率也比对比胶料低,所以可以推断,在本研究中

所探讨的短纤维的补强原理,为拓宽粒状(填充补强的)弹性体胶料的性能范围、扩大其应用潜能提供了可能性。

1.2 芳香聚酰胺浆补强技术

1.2.1 初始目标

初始目标:①提高低应变下的定伸应力;②强化各向异性;③解决分散不均匀问题;④获得超过传统短纤维补强水平的高性能。

1.2.2 技术方法

探讨纤维尺寸和表面特性的影响,所用材料为:高模量芳香聚酰胺纤维(Kevlar);芳香聚酰胺浆,内含直径为 12 μ m、长度为 1 μ m 的非常细小的短纤维,因而同上述研究中传统的短纤维相比,表面积增大了 2 个数量级。利用 Kevlar 独特的原纤化表面结构提供基质与纤维间的紧密机械结合,从而解决粘合问题。通过母炼胶形式解决纤维的分散问题。

为证实这种补强方式与短纤维补强相比的优点,特与 6mm 长的 PET 纤维、棉绒屑、6mm 长的尼龙纤维、纤维素纤维、粗棉布短纤维进行对比实验。根据振荡圆盘式流变仪(ODR)测试的硫化性能及门尼焦烧、压缩永久变形、热老化、硬度、拉伸性能、抗撕裂等性能的结果对这些纤维填充剂的相对优缺点进行评价。

1.2.3 结果

Kevlar 纤维浆比本研究中涉及的其它类型的纤维能更有效地提高胶料的定伸应力,当纤维含量为 7.5%时,其 25%定伸应力比对比胶料提高了 10 倍,与纤维含量为 10%的其它短纤维胶料的定伸应力相比,则提高了 2 倍多。用定伸应力比表征的各向异性表明,此种胶料各向异性比其它短纤维胶料高 3—4 倍。在胶料的定伸应力相等的前提下,此种胶料的生热速率(以损耗角正切形式表示)只比对比胶料稍微增高,而比其它纤维胶料低。

1.2.4 结论

研究表明,使用含有 30 份 Kevlar 纤维

浆和 100 份氯丁橡胶的母炼胶能够解决 Kevlar 纤维浆在弹性体基质中分散困难的问题。当以较低用量配入这种母炼胶时,所得胶料与其它短纤维补强胶料相比有更强的可加工性、较低的低应变定伸应力、较高的各向异性 and 较低的动力学损耗。

毋庸置疑,Kevlar 纤维浆赋予胶料的这些独特的性能,为其在许多应用领域中强化弹性体的性能奠定了基础,诸如降低磨损、提高爆破强度、改善耐穿刺性能等。

1.3 胶原纤维补强技术

1.3.1 初始目标

初始目标是:①改善橡胶在冰面上的摩擦特性;②能与镶钉轮胎的使用性能相比;③建立分析在冰面和水面上滑动时的摩擦特性(以路面摩擦系数值表征)的方法;④找出控制路面摩擦系数值的主要变量。

1.3.2 技术方法

确定添加具有极性和亲水性的胶原纤维对胶料抗滑性的影响:在 0—20℃ 温度范围内,聚四氟乙烯 (PTFE) 在冰面和水面上的路面摩擦系数值;在同一温度范围内,PTFE 在 5%CaCl₂ 水溶液上的路面摩擦系数值;根据复合模量、虚模量以及水层厚度来分析数据;与其它填充剂进行对比实验,证实胶原纤维(皮革粉)的优点。

1.3.3 结果

对皮革粉和橡胶损耗模量及复合模量的测试结果表明:前者的温敏性比后者低得多。然而由接触角测得的润湿性却大大增高了。根据分析,上述结果是令人满意的。

路面摩擦系数值的测试是用英国便携式滑动试验机进行的。皮革粉胶料是在标准配方胶料中用皮革粉取代一部分炭黑后混炼而成的。当胶料中皮革粉的填充量以 20,40,60 份变化时,必须调整炭黑量以保证所有样品在 23℃ 时的硬度均为 55 度。在温度变化的条件下测试的路面摩擦系数值显示出,含 20 份皮革粉的复合材料在 0—20℃ 的整个温

度范围内都显示出优异的使用性能,在最关键的 0—5℃ 范围内,路面摩擦系数值总共提高了约 10%。

一系列可以利用的其它填料(包括木粉、明胶粉、球蛋白粉、纤维素粉、锌粉、二氧化硅粉及聚酯粉)所进行的相关实验表明,与对比胶料相比,只有皮革粉胶料在抗滑性能上有重大的改观。

轮胎试验进一步证实了由路面摩擦系数值测试得到的结果。胎面中含有 20 份皮革粉的试验轮胎,其制动距离对比轮胎缩短了 10%。

1.3.4 结论

可以根据复合模量、冰上的液层厚度及橡胶的机械损耗分析路面摩擦系数值。胶原粉胶料显示出用于非镶钉轮胎时理想的机械性能和物化性能。

在实际轮胎试验中,含 20 份皮革粉的胎面胶料的制动距离缩短了 10%,这几乎与镶钉轮胎所获得的改善率相等。

1.4 氟树脂补强技术

1.4.1 初始目标

初始目标是:①提高撕裂强度和耐磨耗性能,减小各种弹性体的摩擦系数;②解决使用超高分子量 PTFE 作为补强剂时所遇到的问题,例如不能接受的高硬度、过高的定伸应力以及成品扭曲变形。

1.4.2 技术方法

探讨四氟乙烯共聚物的分子量以及共聚物组成对流变性能的影响;开发在高剪切条件下混入弹性体时可以形成短纤维、条、片状补强剂的高分子量 TFE 共聚物的细粉;证实控制混炼过程中氟树脂的结构形态可以获得分散均匀的理想混合效果,大大提高撕裂性能,改善耐磨性,减小摩擦系数。

1.4.3 结果

本研究中的胶料采用了 O 型密封圈使用的典型配方。本文比较了 3 种性能不同的氟树脂;常规的高分子量四氟乙烯 (TFE) 均

聚物;常规的辐射低分子量 TFE 均聚物;一种新的高分子量四氟乙烯/六氟丙烯(TFE/HFP)共聚氟树脂细粉(以下均称为 MP1500)。本文研究了一系列弹性体,包括两种氟弹性体、硅橡胶、氟硅橡胶以及几种烯烃类弹性体。测试试验按 ASDM 方法进行,包括硬度、拉伸强度、定伸应力、撕裂强度、压缩永久变形、耐磨性和粘合剥离力等测试指标。

对分别含有 3 种不同用量氟树脂添加剂的几种氟弹性体炭黑硫化胶的综合评价表明,填充 10 和 20 份 MP1500 氟树脂(即共聚氟树脂)时,胶料在整体性能上优于添加其余两种均聚氟树脂的胶料。此胶料的撕裂性能和耐磨耗性能大大提高了,而硬度仅有中等程度的提高。硬度和定伸应力的增高可以通过减少炭黑用量来补偿。结果还发现,填充少量 MP1500 后,自身撕裂强度相对较低的弹性体,如硅橡胶、氟硅橡胶等,性能改善程度比自身撕裂强度较高的弹性体,如天然橡胶、氯丁橡胶等的改善程度大。但是由于所有弹性体的撕裂强度随温度的增高而下降,所以因添加 MP1500 所引起的撕裂性能的改善程度随温度增高而越来越明显。

同预期的一样,将 MP1500 添加到典型的烯烃类弹性体中后,降低了它们的动态和静态摩擦系数。这 3 种氟树脂造成的胶料性能差异可以根据共混时它们形成的不同形态结构来解释:连续纤维网络结构(高分子量 PTFE);直径为 $0.2\mu\text{m}$ 的独特的颗粒结构(辐射低分子量 PTFE);延展的片状颗粒聚集体(长 $10\text{--}20\mu\text{m}$, 宽 $5\text{--}10\mu\text{m}$, 厚 $2\text{--}5\mu\text{m}$)。

1.4.4 结论

辐射低分子量 PTFE 和高分子量 MP1500 在用量较高时,也能较容易地在弹性体中分散,它们都可以改善弹性体的耐磨性,减小弹性体的摩擦系数。然而 MP1500 树

脂能补强一系列弹性体并大大提高它们的撕裂性能,特别是高温下的撕裂性能;加入共聚氟树脂还能够减轻模具结垢和粘模现象,而不影响弹性体与金属的粘合。MP1500 作为填充剂的最佳用量取决于所需的硫化胶最终物理性能。同时胶料中的炭黑、白炭黑等配合剂的用量或许应做适当的调整。在混炼过程中,必须提供足够的剪切力以使 MP1500 细粉转变成补强所需的短纤维状、片状或条状结构。

2 总结论

在上述涉及到利用短纤维补强技术来改变和改善各种弹性体固有性能的潜力和局限的 4 项研究中,作者达到了其技术目标,为将来的工作奠定了科学基础,同时证实了其技术方法的优点。研究结果清楚地表明,定制可满足一系列要求的纤维化添加剂是获得所需的材料特性的先决条件。

为给上述研究体系的进一步探讨提供指导路线,我们把已获得的几组综合性能归纳如下:

(1)提高耐疲劳性、减小滞后,同时提高定伸应力(低模量短纤维)。

(2)通过缩小短纤维直径和整体尺寸来提高短纤维的补强效率,有效地使用高模量纤维(芳香聚酰胺浆)。

(3)通过改善弹性体的粘弹特性和表面特性来提高抗滑性能(胶原纤维)。

(4)提高撕裂性能,降低摩擦系数,将颗粒填充剂在加工时转化成补强网络(定制氟树脂)。

由于这 4 项技术没有重叠的目标,而它们的发现和结果彼此间又互相补充,这就为它们在混合体系中的并用提供了可能性。

译自英国“Progress in Rubber and Plastics Technology”, 8[3],

211—220(1992)