

废尼龙帘布短纤维对农业和拖拉机 轮胎胎面配方的影响

A. K. Chandra *et al.* 著 曾泽新编译 涂学忠校

摘要 研究了在农业和拖拉机轮胎胎面中,有效利用废浸胶和压延尼龙帘布,以改善轮胎抗撕裂和抗崩花性能。将废浸胶和压延尼龙帘布制成短纤维,然后以不同用量混入标准农业和拖拉机轮胎胎面配方中。研究了混炼胶在纵向和横向,即辊筒方向和垂直于辊筒方向的物理和力学性能。增大纤维用量,胶料的耐磨性、硬度和定伸应力提高,拉伸强度和疲劳寿命下降。填充 5 份纤维的胶料,撕裂强度和抗裂口增长性能最佳。用 5 份压延帘布纤维等量替代炭黑的实验室试验表明,大部分物理性能得到提高,而且对加工性能没有影响。

本研究获得的积极结果表明,橡胶工业产生的这种废帘布的利用有很大潜力,从而可大大提高橡胶工业的经济效益。

在这个激烈竞争的年代,经济效益是任何生产厂关心的首要问题。一般来说,由于废浸胶和压延尼龙帘布的产生,橡胶工业正蒙受着巨大的经济损失,因此,要求对其进行有效的利用。短纤维技术的出现,给这项活动带来了活力。

业已发现,掺用补强短纤维的弹性体复合物有着广泛的用途,在橡胶工业中的应用已得到认可。短纤维弹性体复合物在近 10 年里有了很大进展。纤维素、丝织物、麻纤维、聚酯、人造丝、芳纶等短纤维对 NR 和 SR 的物理力学性能的影响已有人作了研究^[1~6]。在越野轮胎胎面中使用纤维素短纤维改善磨损性能经证明是成功的^[7]。但是用废浸胶和压延尼龙帘布作短纤维补强材料,在橡胶工业中尚未获得立足点。废浸胶和压延尼龙帘布是在轮胎工业不同生产工序中产生的。一般来说,轮胎工业生产中产生的废帘布约占 1%—1.5%。因为固有加工方法的限制,要完全消除废帘布是不可能的。鉴于这种废帘布的产生使轮胎工业遭受巨大经济损失,本文试图在农业和拖拉机轮胎胎面配方中对其进行有效的利用,以便改善胎面抗撕裂和抗崩花性能而不影响其它所需性能。

1 实验

1.1 原材料

本研究采用的材料有:

材料	牌号	供应商
NR	EBC-3X	印度喀拉拉
SBR	1502	印度合成和化学公司
BR	1220	印度 Baroda IPCL 公司
炭黑	HAF(N330)	联合碳化(印度)公司
化学品及其它助剂		印度标准资源
浸胶和压延的废帘布		一般轮胎厂加工时产生的废帘布

浸胶和压延帘布符合以下技术条件:

	浸胶帘布	压延帘布
帘布规格	1680/2*	1680/2*
经密,根·cm ⁻¹ (根·英寸 ⁻¹)	10(25)	10(25)
帘线直径,mm	0.762	0.762
厚度,mm	0.762	1.09
含胶率,%	不详	66

注: * 原文如此,应为 1680D/2 即 187tex/2——编译者。

本研究使用的短纤维有 3 种不同类型,它们是通过将浸胶和压延尼龙帘布切碎或碾碎制得的。这 3 种短纤维的指标如下:

系列	短纤维类型	有效长度,mm
A	切碎的浸胶尼龙帘布	1.5—2.5
B	碾碎的浸胶尼龙帘布	0.5—2.5
C	切碎的压延尼龙帘布	1.5—2.5

1.2 短纤维的制备及混炼和加工

首先将浸胶和压延的尼龙帘布切碎或碾碎,制成短纤维。切碎用作者研制的切碎机(图 1,略)完成。切碎机上有两把高碳钢制作的切刀,帘布通过帘布架在平台上前进。平台借助与底面连接的弹簧在切碎作业过程中上下移动,以使切碎操作方便、平稳。

碾碎是在实验室两辊碾碎机上完成的。碾辊的尺寸为 475mm×210mm,辊距很小(约为 1.0mm)。经过碾压获得丝状短纤维,然后放入电烘箱中于 70℃下干燥 1h。

表 1 示出了研究的不同批料配方。混炼分两段进行。一段混炼在容量为 210kg 的密炼机中进行,制成生胶、炭黑、加工油和除短纤维及硫化剂以外其它配合剂的母炼胶。混炼用功率积分仪控制。排料温度为 160℃。在实验室两辊开炼机上加入一段母炼胶以及短纤维和硫化剂进行二段混炼制成终炼胶。混炼辊温为 60℃,小心控制在各种情况下的混炼时间和温度。

表 1 混炼胶配方 份			
配方号	切碎浸胶帘布	碾碎浸胶帘布	切碎压延帘布
R	0	0	0
A ₁	2.5	0	0
A ₂	5.0	0	0
A ₃	7.5	0	0
A ₄	10.0	0	0
B ₁	0	2.5	0
B ₂	0	5.0	0
B ₃	0	7.5	0
B ₄	0	10.0	0
C ₁	0	0	2.5
C ₂	0	0	5.0
C ₃	0	0	7.5
C ₄	0	0	10.0

基本配方:SBR 50;BR 10;NR 40;HAF 70;芳
烃油 30;氧化锌 3.5;硬脂酸 2.5;硫黄 2.25;促进剂
NS 0.75。

1.3 本伯里密炼机试验

在进行了初步评价和优化了短纤维的用量以后,用 5 份切碎压延帘布等量替代炭黑在实验室本伯里密炼机里进行试验。试验配方见表 2。

表 2 本伯里混炼胶配方 份		
组分	配方编号	
	S ₁	S ₂
NR	40.0	40.0
SBR	50.0	50.0
BR	10.0	10.0
氧化锌	3.5	3.5
硬脂酸	2.5	2.5
炭黑	70.0	65.0
芳烃油	30.0	30.0
切碎压延帘布*	0	5.0
硫黄	2.25	2.25
促进剂 NS	0.75	0.75

注: * 混炼胶中实际纤维量以份计。考虑到在压延挂胶
胶料中存在的配合剂与对比胶料中相近,对其它配合剂进
行了调整。

混炼分两段进行。将炭黑、纤维及除硫化剂以外的其它配合剂先在实验室本伯里密炼机里制成母胶。密炼机容量为 1.2kg,美国产,二棱转子,型号为 #00,转速为 30r·min⁻¹。混炼用功率积分仪控制。总混炼能耗为 0.37kW·h。用不同短纤维的混炼胶排胶温度分别为 130 和 128℃。在开炼机上加硫化剂制成终炼胶。

1.4 硫化

在液压电热平板硫化机(460mm×460mm)上,将室温下调节 24h 后的配合胶料于 141℃和 15MPa 压力下硫化,硫化时间取决于试样厚度。做拉伸强度和撕裂强度试验的试样硫化 45min,做磨耗和裂口增长性能试验的试样则再增加 15min 硫化时间。硫化胶分别按 ASTM 标准做不同性能试验。

1.5 加工和硫化特性测试

配合胶料的门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}C]$ 用孟山都门尼粘度计MV-2000测量。硫化特性用孟山都动模流变仪(MDR-2000)测定,条件是: $141^{\circ}C \times 60min$,模腔振荡弧度为 0.5° 。

1.6 挤出性能和口型膨胀

不同批料的挤出性能和口型膨胀用Brabender Plasti-corder (PL2000-3型)按下述试验条件测定:

挤出机	温度, $^{\circ}C$
给料区	90
机筒	100
机头	110
螺杆转速, $r \cdot min^{-1}$	20
毛细管口型直径, mm	5.0

胶料口型膨胀用与Brabender Plasti-corder相连接的轮廓仪测定,结果为膨胀指数,计算式如下:

膨胀指数 = 挤出物直径 / 毛细管口型直径

1.7 分散性研究

短纤维对主要是炭黑的所有配合剂的总体分散性的影响(用电导率度量)使用正切电子扫描仪(E10A型)测定研究。将规定尺寸的试样按所要求间距置于试样垫和传感器之间加压恒定一段时间,测量导纳值,单位为微西门子。

根据导纳值,按下式计算试样的电导率:

$$\text{电导率}(\text{西门子} \cdot m^{-1}) = \frac{\text{导纳值}(\text{微西门子})}{\text{试样厚度}(\text{mm})} \times 0.00078$$

式中系数0.00078考虑到了单位换算以及电极分离/试样宽度的变化。电导率越低,炭黑分散越好。

1.8 应力-应变性能

使用ZWICK-1445型万能试验机,按ASTM D412和D624标准分别测定不同混炼胶的拉伸强度和撕裂强度。试样在多室老化箱中于 $70^{\circ}C$ 下老化7和14d后,测定应力-应变性能。

1.9 动态粘弹性

试样的损耗角正切($\tan \delta$)用Rheovibron(动态粘弹性仪,DDV-III C型,日本Orientec公司产品)测定。测定条件:频率11Hz,温度 $25^{\circ}C$ 。

1.10 疲劳性能

裂口增长性能用德墨西亚屈挠疲劳试验机按ASTM D813法测量。不同胶料的疲劳寿命用孟山都至损坏疲劳试验机测量。

1.11 耐磨性

试样的磨耗量使用DIN磨耗机(DIN 53516)测量。

1.12 显微照片

短纤维、挤出表面和拉伸断裂面照片,用日本带有Asahi Pentax照相机(K1000型)的Tokyo Union Versamet光学显微镜拍摄。所有照片拍摄条件相同,放大20倍。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性和流变性能

研究的不同胶料的硫化特性列于表3。在含切碎浸胶纤维(A系列)和碾碎浸胶纤维(B系列)胶料中,随着纤维填充量增大,门尼粘度 $[ML(1+4)100^{\circ}C]$ 稍有增高,而含切碎压延帘布(C系列)胶料的门尼粘度值实际上保持不变。在所有情况下,焦烧时间都随纤维用量增大而缩短,原因是在高纤维填充量下,胶料在开炼机上完全混入纤维所需的时间延长。C系列纤维在高填充量下,正硫化时间缩短,这是由于压延挂胶胶料中存在硫化剂造成的。

Brabender Plasti-Corder研究表明,随纤维用量增大,口型膨胀指数下降,见图2。原因是当纤维用量增大时,对口型膨胀起作用的聚合物部分减少,口型膨胀指数便相应下降。挤出试样的显微照片[图3(略)]表明,随纤维填充量增大,挤出物表面光洁度下降。

2.2 分散性和导电性

各种补强胶料的电导率相当(表3)表

表 3 混炼胶的门尼粘度及硫化特性和导电性结果

性 能	配方编号						
	R	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂
ML(1+4)100℃	40	40	41	42	42	41	42
硫化特性							
M _L ,dN·m	2.30	2.31	2.37	2.48	2.48	2.48	2.70
M _H ,dN·m	13.10	13.20	13.99	14.22	14.56	14.45	15.46
t ₂ ,min	12.3	12.2	12.2	11.9	11.7	12.0	11.9
t ₉₀ ,min	31.0	30.1	31.0	30.6	30.6	32.0	30.8
电导率,×10 ⁶ 西门子·m ⁻¹							
纵向	1.25	2.10	2.60	2.70	2.80	2.00	2.30
横向	1.10	1.90	2.30	2.55	2.30	1.80	2.00

性 能	配方编号					
	B ₃	B ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
ML(1+4)100℃	43	45	39	39	40	39
硫化特性						
M _L ,dN·m	2.70	2.76	2.22	2.37	2.26	2.26
M _H ,dN·m	15.80	16.03	13.20	13.77	14.11	14.33
t ₂ ,min	11.40	11.2	12.1	11.4	10.7	10.3
t ₉₀ ,min	30.5	30.3	30.5	29.0	27.4	26.6
电导率,×10 ⁶ 西门子·m ⁻¹						
纵向	2.50	2.20	2.20	2.00	2.60	1.90
横向	2.10	1.90	2.00	1.80	2.30	1.75

明,纤维对导电性不起任何作用。这也清楚地表明,炭黑分散不受胶料中混入短纤维的影响。

2.3 应力-应变性能

不同胶料沿纵向(辊筒方向)及横向(与辊筒垂直方向)的应力-应变性能示于图 4—6。硬度和定伸应力按渐近方式提高,这归因于与母体相比,纤维的模量较高。早期的研究者也观察到类似的结果,复合物的模量达到一渐近值,接着纤维用量大幅增加仅引起较小的变化^[8]。

复合物的拉伸强度随纤维用量增加而下降(图 6)。拉伸强度的这种下降是由于纤维在橡胶母体中的稀释效应所致。正如从拉伸断裂面显微照片[图 7,配方 C₂(略)]中看到的,在表面散开的纤维对于均匀传递母体中的应力是很不够的,导致纤维-基体界面局部应力集中,致使补强效果变差。以前的研究者

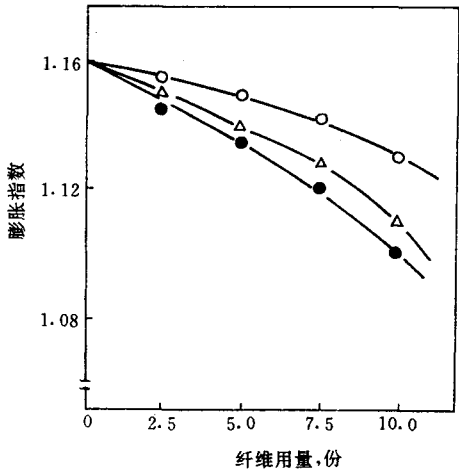


图 2 膨胀指数与纤维用量之间的关系
△—A 系列;●—B 系列;○—C 系列
(后图注同)

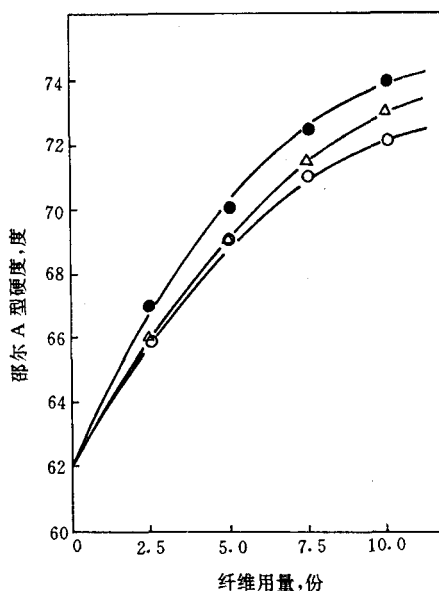


图4 硬度与纤维用量的关系

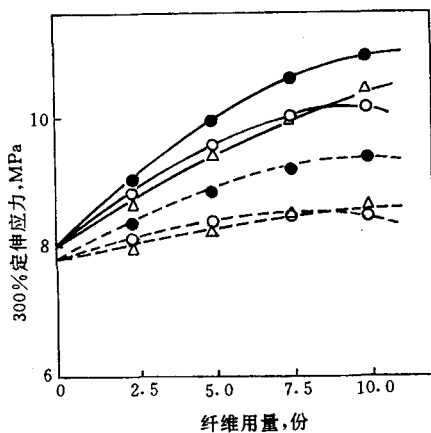


图5 定伸应力与纤维用量的关系

—纵向;---横向

用聚酯短纤维研究时也观察到了同样的结果^[5]。但是他们发现在纤维填充量较高(10份以上)时,基体受到较大的抑制。应力沿纤维-基体界面较均匀地分布,由纤维贡献的补强效果足以补偿纤维对橡胶基体的稀释效应,产生了较好的增强作用。

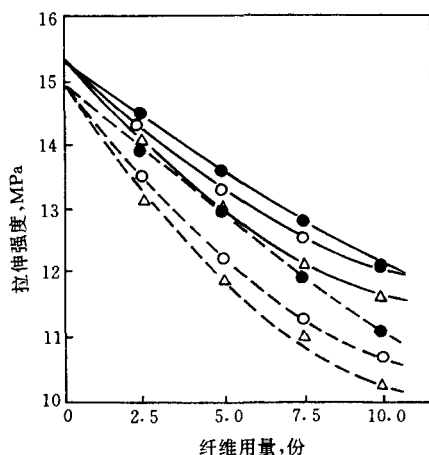


图6 拉伸强度与纤维用量的关系

—纵向;---横向

混炼胶老化后的应力-应变结果列于表4。随着纤维用量的增大,拉伸强度保持率提高,而定伸应力保持率下降。与对比胶料相比,这种随纤维用量增大逐渐引起的定伸应力下降是由于橡胶含量较低的结果。

复合物的撕裂强度随纤维用量增大而提高,直到纤维用量达到7.5份,超过此填充量,撕裂强度则随之下落(图8)。这种行为是由于在纤维用量较高时,在紧密包封的纤维之间的基体中发生应变放大,它能增进平行于纤维方向的撕裂,从而降低撕裂强度^[9]。

2.4 动态粘弹性

动态粘弹性列于表5。所有胶料的损耗角正切($\tan\delta$)值都相类似,表明纤维不会引起 $\tan\delta$ 值任何明显的变化。

2.5 疲劳性能

不同混炼胶的疲劳性能见表5。在纤维填充至5份时的德墨西亚抗裂口增长性能与对比胶料的相当,超过5份以后有下降趋势。复合物的疲劳寿命也随纤维用量增大而下降。这种下降是由纤维-基体界面附近力学衰减生热引起的,于是界面产生脱胶,基体与纤维轴成45°角龟裂。

表 4 混炼胶老化后应力-应变性能保持率

%

性 能	配方编号						
	R	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂
70℃×7d 老化后							
100%定伸应力	160	140	130	123	120	142	131
	175	170	160	161	160	165	160
拉伸强度	94.3	94.3	96.0	97.0	97.4	95.0	96.3
	94.0	94.6	96.2	97.8	98.0	96.0	97.0
扯断伸长率	80.0	79.0	81.0	79.0	78.0	79.5	81.0
	80.0	81.0	81.0	83.0	84.0	79.0	82.0
70℃×14d 老化后							
100%定伸应力	200.0	177.0	156.0	142.0	133.0	174.0	150.0
	210.0	190.0	175.0	168.0	160.0	186.0	170.0
拉伸强度	83.0	91.0	94.0	95.0	96.2	92.0	94.5
	83.0	91.5	94.6	95.6	96.5	93.0	95.0
扯断伸长率	62.0	70.5	71.0	72.0	74.0	67.0	69.0
	60.0	71.0	71.0	74.0	75.0	68.0	70.0

性 能	配方编号					
	B ₃	B ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
70℃×7d 老化后						
100%定伸应力	123	123	140	133	125	130
	156	150	172	165	160	158
拉伸强度	97.6	97.5	93.6	95.0	96.0	96.6
	97.8	98.2	95.5	96.8	97.0	97.2
扯断伸长率	82.0	81.0	81.0	80.0	78.0	78.0
	82.0	85.0	80.0	81.0	79.0	78.0
70℃×14d 老化后						
100%定伸应力	138.0	130.0	160.0	140.0	132.0	128.0
	160.0	155.0	180.0	170.0	165.0	157.0
拉伸强度	96.0	96.8	89.0	93.0	93.6	94.2
	96.2	97.0	90.0	94.0	94.6	96.0
扯断伸长率	73.0	75.0	68.0	70.0	72.0	74.0
	73.0	75.0	69.0	71.0	74.0	74.0

注:上行数据为纵向的,下行行横向的。

2.6 磨耗量

胶料磨耗量随着纤维用量增大而下降,见图 9。磨耗量是力学损失和滞后损失的综合结果。纤维用量增大时,滞后性在一定程度上变劣。但由于基体通过短纤维的良好增强

以及纤维本身良好的力学强度使胶料的力学损失下降,因此当纤维用量增大时,磨耗量减小。

2.7 纤维类型及其取向的影响

使用同等量的纤维,碾碎的浸胶纤维胶

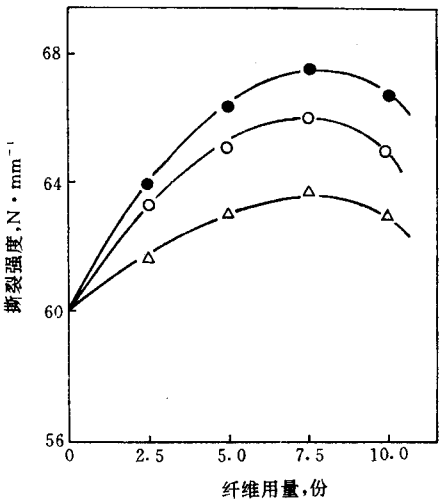


图 8 撕裂强度与纤维用量的关系

料的力学和疲劳性能优于切碎浸胶纤维或压延纤维胶料。这是由于碾碎纤维可利用的表面积较大和这种纤维的表面特征造成的,见图 10(a)和 10(b)(原图不清,略)。

胶料纵向的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、疲劳性能等比横向的高。这是由于从图 7(a)和 7(b)显微照片上的拉伸断裂面可以看到混炼时纤维是在纵向定向的。在横向上,大多数纤维与断裂扩展方向平行,因此不可能有效阻止断裂向前扩展。

2.8 本伯里密炼试验

由于纤维填充至 5.0 份的胶料,其大多数物理机械性能与对比胶料相比,不是可媲美就是未受到严重的影响,因此用 5.0 份纤维(使用切碎的压延帘布,原因是在各种废帘布中废压延帘布是最多的)替代 5.0 份炭黑进行本伯里密炼机密炼试验,以获得接近对

表 5 各种混炼胶的 $\text{tg}\delta$ 和疲劳性能

性 能	配方编号						
	R	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂
动态粘弹性 $\text{tg}\delta$							
纵向	0.37	0.36	0.38	0.37	0.39	0.36	0.38
横向	0.35	0.37	0.36	0.37	0.38	0.35	0.35
德墨西亚抗裂口增长性(裂口增长至 12.5mm),kc							
纵向	14	16	15	11	8	16	17
横向	14	12	12	9	8	14	14
至破坏疲劳次数,kc							
纵向	98	58	40	26	15	65	52
横向	92	50	30	15	8	58	41

性 能	配方编号					
	B ₃	B ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
动态粘弹性 $\text{tg}\delta$						
纵向	0.39	0.40	0.35	0.36	0.36	0.37
横向	0.37	0.38	0.35	0.36	0.35	0.34
德墨西亚抗裂口增长性(裂口增长至 12.5mm),kc						
纵向	12	8	16	15	10	9
横向	11	7	12	10	7	6
至破坏疲劳次数,kc						
纵向	40	25	61	44	21	14
横向	22	14	55	35	16	7

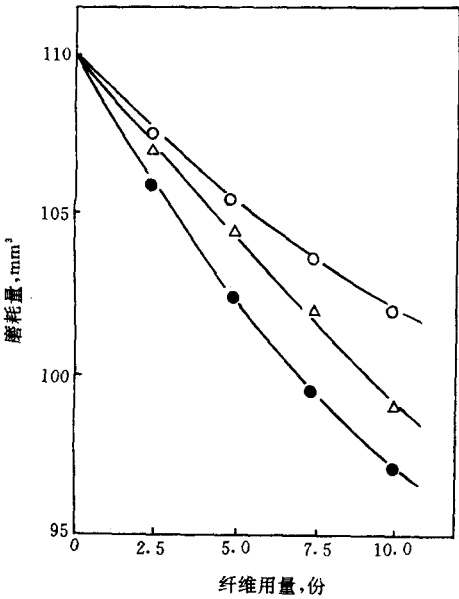


图 9 磨损量与纤维用量的关系

比胶料的性能。

实验室的本伯里密炼机试验结果列于表 6。门尼粘度、硫化特性和膨胀指数遵循的趋势与开炼机混炼胶料的相同。即使减少 5.0 份炭黑,用短纤维增强胶料的硬度和定伸应力也稍有增高,拉伸强度和扯断伸长率相类似。 $\text{tg}\delta$ 值稍有下降,表明补强胶料的动态粘弹性较好。在取得可媲美的结果后,在容量为 210kg 的本伯里密炼机中用同样的配方进行了试验,混炼过程没有问题,获得胶料的物理性能也相类似。

3 结论

- 本研究得出下列结论：
- (1)碾碎的浸胶帘布由于其表面积高于切碎的浸胶帘布或压延帘布,所以对弹性体基体的补强效果最好。
- (2)在农业和拖拉机轮胎胎面配方中,废压延帘布用量为 5 份时,能成功地改善撕裂强度、耐磨性和抗裂口增长性能,而对拉伸强

表 6 本伯里密炼机混炼胶料的性能

性 能	配方编号	
	S ₁	S ₂
门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}\text{C}$	38	37
硫化特性		
$M_L, \text{dN} \cdot \text{m}$	2.03	1.96
$M_H, \text{dN} \cdot \text{m}$	11.85	13.09
t_2, min	11.90	11.00
t_{90}, min	30.40	28.00
口型膨胀		
膨胀指数, %	114	111
导电性		
电导率, $\times 10^8$ 西门子 $\cdot \text{m}^{-1}$		
纵向	1.20	1.76
横向	1.16	1.70
应力-应变性能		
邵尔 A 型硬度, 度	60	62
100%定伸应力, MPa		
纵向	1.66	3.00
横向	1.54	1.90
300%定伸应力, MPa		
纵向	7.4	8.4
横向	7.2	7.4
拉伸强度, MPa		
纵向	15.0	13.9
横向	14.8	13.0
扯断伸长率, %		
纵向	500	410
横向	500	425
动态粘弹性 $\text{tg}\delta$		
纵向	0.35	0.32
横向	0.34	0.33

度和疲劳性能(高伸张下)有一定程度的不利影响。

- (3)实验室本伯里密炼机和以后本伯里密炼机试验中,用 5 份废切碎压延帘布等量替代炭黑的胶料表明,这种废纤维填充量至 5 份不会发生任何加工问题,只是对拉伸强度有轻微的不利影响。
- (4)考虑到经济效益以及农业和拖拉机轮胎使用条件不太苛刻,使用这种废压延帘布,通过减少基本配方里相应存在于压延挂胶料中各种配合剂的所需用量和等量炭

黑,获得了显著的节约效果。

参考文献(略)

译自美国“Journal of Elastomers and Plastics”,

27[1],56—78(1995)