

Santoweb® 木质纤维素短纤维的性能 及其在轮胎中的应用

程永悦

(富莱克斯公司,北京 100029)

摘要:介绍了 Santoweb® 木质纤维素短纤维的独特结构和性能,讨论了其在胶料中的分散与加工中的取向对未硫化胶加工性能和硫化胶性能的影响等,列举了其在轮胎胎圈包布胶、三角胶、内衬层和胎面中的应用。Santoweb® 木质纤维素短纤维在降低生产成本的同时可以提高胶料的物理性能,从而改善轮胎性能,特别是胎面耐崩花掉块的性能。

关键词:木质纤维素;短纤维;复合材料;轮胎

中图分类号:TQ342⁺.7;TQ336.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2004)01-0018-12

在今后相当长的一段时间内,我国轮胎工业仍将处于过度竞争、产品供大于求的状态。在轮胎生产中,如何降低成本、提高质量并获得某些独特的优异性能将成为未来我国轮胎生产企业获取竞争优势的重要途径。

多年来,短纤维被大量应用于多种聚合物为母体的橡胶产品中,其主要目的是增进或改善聚合物母体材料的性能,满足一些特殊应用的要求及降低原材料成本。玻璃短纤维作为增强材料应用于塑料和橡胶工业由来已久,但由于其在橡胶中分散很困难,难以实现胶料的性能均匀,且由于玻璃的脆性,混炼中容易断裂,因此其在橡胶工业中的应用十分有限。

为了更好地发挥短纤维的优势,人们先后开发了多种材料应用于橡胶工业中,如棉、锦纶、聚酯以及后来出现的木质纤维素短纤维。木质纤维素短纤维的最大优点在于突出的尺寸稳定性及与橡胶补强相适应的物理性能,从而在橡胶领域中得到了广泛应用。如孟山都公司 20 世纪 70 年代开发的 Santoweb® 木质纤维素短纤维经过适当处理后改善了其在橡胶复合材料中的分散性能,并在某些规格中添加了结合剂,从而提高了其与

橡胶的结合性能。

相对于连续的网络状的帘布材料,应用木质纤维素短纤维的好处在于可以沿用一般弹性体的加工方法进行混炼加工。尤其像 Santoweb® 木质纤维素短纤维,无需事先的整理及浸渍处理,更不需要压延工艺前必需的编织、卷取等繁琐步骤,从而大大简化了加工工艺,在改善材料性能的同时提高了生产效率。

添加木质纤维素短纤维的橡胶复合材料的刚性因短纤维的取向程度而异。在压延或挤出加工期间,在胶料中分散均匀的短纤维会顺着剪切应力的方向重新排列,从而获得在某一方向上很硬而在另一方向上很软的产品。另外,使用短纤维会显著改善橡胶复合材料的物理性能,如强度、尺寸稳定性、压缩弹性模量、蠕变性能及耐割口增长性能等。

由于在加工工艺、成本控制和使用性能上的优势,木质纤维素短纤维被广泛应用于轮胎部件、胶管、V 带及模压制品等,并且在动态性能要求不高的产品中可以替代编织材料。

1 木质纤维素短纤维与其它短纤维的比较

短纤维的尺寸十分重要,特别是其长径比(短纤维长度除以有效直径)在 100~200 范围内的短

作者简介:程永悦(1969-),男,辽宁北镇人,富莱克斯公司工程师,工商管理硕士,主要从事橡胶领域的咨询、项目合作、贸易、展览和会议组织工作。

纤维最适合用作弹性体的补强材料。目前市场上常见的锦纶和聚酯丝的直径都在 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 范围内,要具有上述要求的长径比,则需要截成 $3\sim 5\ \text{mm}$ 的短纤维。这种长度的短纤维实际上会因太长而发生彼此间的纠缠,很难或根本不可能分离和取向。采用此短纤维的复合材料试片表面粗糙,在实际生产中若不事先撕裂,很难进行压延加工。

市场上虽然可以购买到直径小到 $8\ \mu\text{m}$ 、长度为 $2\sim 4\ \text{mm}$ 、长径比理想的玻璃短纤维,但玻璃短纤维很脆,在加工中很容易折断成 $0.2\sim 0.4\ \text{mm}$,其长径比也就只有 $20\sim 50$,补强性能大大降低。而木质纤维素短纤维则不同,以 Santoweb® 木质纤维素短纤维为例(下文如无特别声明,短纤维均指 Santoweb® 木质纤维素短纤维),其呈带状结构(见图 1),长度较小、韧性较好、长径比适宜。这些特点使其在橡胶的加工期间可以发生弯曲而不会断裂,保持较高的长径比,从而获得优异的补强性能。

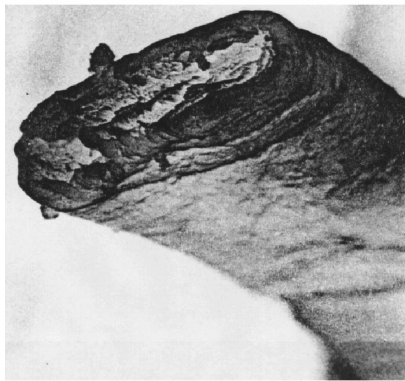


图 1 Santoweb® 短纤维的显微镜照片(放大 2 500 倍)

短纤维是采用不能再生的木质纤维素制成的,经过适当表面处理后提高了其在橡胶中的分散性能,改善了其与橡胶的粘合性能。该短纤维具有 $412\sim 617\ \text{MPa}$ 的拉伸强度, $137\sim 343\ \text{MPa}$ 的弹性模量,其带状扁丝断面的长轴长度为 $16\ \mu\text{m}$,短轴长度为 $8\ \mu\text{m}$,平均长度为 $1.5\ \text{mm}$,平均长径比为 120。一般的玻璃短纤维或有机短纤维的长度是把连续的纤维丝截断后获得的,而木质纤维素短纤维的长度和表面都是自然形成的,由于其具有活性表面,因此可与弹性体分子相结合

的点更多。

2 短纤维在胶料中的补强机理

短纤维在混炼期间加入胶料中,混炼完成时其在混炼胶中各个方向的分布应该均匀,故复合材料的物理性能基本上呈各向同性;在成型期间,短纤维会倾向于顺着物料的流动方向排列,如在压延机上短纤维会呈现顺着胶料运动的方向排列(见图 2)。这种取向性的效应好比是埋置于胶料中的连续编织的纤维帘布,即相当于轮胎中的帘布层。而短纤维的排列程度决定其对复合材料物理性能影响的大小和改变的方向。其对胶料性能的影响在短纤维排列的方向上最大。

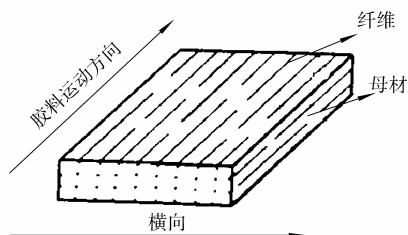


图 2 单向性不连续短纤维复合材料

短纤维方向性对复合材料弹性模量和拉伸强度的影响见图 3 和 4。从图 3 和 4 可以看出,应力的方向与短纤维取向的方向一致时,其弹性模量和拉伸强度可达极大值。

3 短纤维与弹性体的结合

为获得最高的强化效果,短纤维必须与橡胶大分子相结合,尤其是在需要高定伸应力的配方

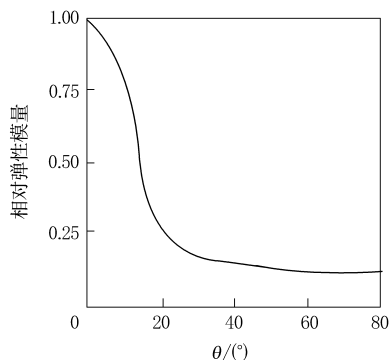


图 3 短纤维取向性对橡胶复合材料弹性模量的影响

θ—纤维排列方向与测定方向的夹角。

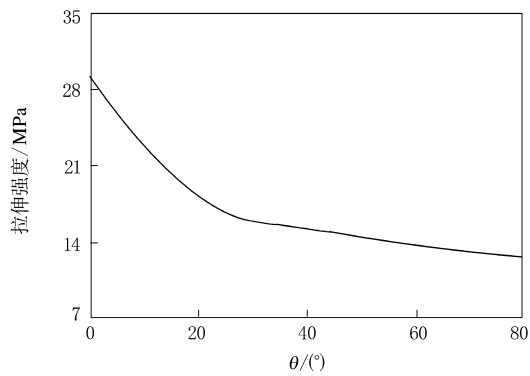


图4 短纤维取向性对橡胶复合材料拉伸强度的影响
注同图3。

中。最简单的方法就是采用表面处理来增大短纤维表面与橡胶分子的结合能力。为此,如 D, H 和 K 等规格的 Santoweb® 产品均经过亚甲基接受剂(间苯二酚衍生物)的处理,即在胶料配方中添加亚甲基给予体,如六亚甲基四胺(0.5~1.0 份)或六甲氧基三聚氰胺(1~2 份)等。前者可能会使胶料的焦烧安全性下降。

由于六亚甲基四胺有一定毒性,为了避免使用,也可考虑 Santoweb® DX 这类纯木质纤维素为材料的短纤维,其经过充分混炼后,也能达到与橡胶分子结合良好的效果。

4 短纤维对胶料加工性能的影响

4.1 强度和张力

在胶料中加入木质纤维素短纤维后,可增大未硫化胶的强度,明显改善其张力性能,增大威氏塑性(或抗压性能),且只需相当低的用量就会产生相当明显的效果。Santoweb® DX 短纤维用量对 NR/SBR(并用比 50/50)应力-应变曲线的影响见图 5。从图 5 可以看出,随着短纤维用量的增大,应力-应变曲线向应力数值低的方向移动。

提高未硫化胶料的强度和张力对轮胎制造的益处为:

- ①在内衬层/气密层中使用,可以减少钢丝帘线在胶料硫化期间的刺穿。
- ②在胎圈包布和胎面胶中使用,可以提高半成品的强度和挺性,有助于轮胎的成型制造,减小硫化前的变形。

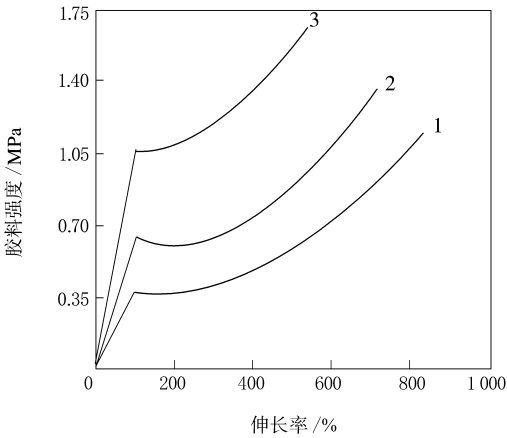


图5 Santoweb® DX 短纤维用量对 NR/SBR (并用比 50/50)复合材料强度的影响
1—短纤维质量分数为 0.054;2—短纤维质量分数为 0.028;3—不含短纤维。

4.2 威氏塑性/抗压性能

威氏塑性是指未硫化胶料在一定载荷下的流动阻力,该数值可以反映胶料的抗压性能。添加木质纤维素短纤维后对 NR/SBR(并用比 50/50)流动阻力的影响见表 1。从表 1 可以看出,添加短纤维可以明显提高胶料的流动阻力。在胎圈包布中使用短纤维可以提高未硫化胶的硬度,方便加工。

表 1 短纤维用量对 NR/SBR(并用比 50/50) 复合材料流动阻力的影响

Santoweb® DX 的质量分数	威氏塑性值(70 ℃)
0	50
0.05	56
0.1	67

4.3 胶料挤出膨胀率

在胶料中添加木质纤维素短纤维后,胶料的挤出、压延膨胀率会下降,因此必须对设备进行相应的调整,以获得原来设计的半成品形状。

4.4 门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]

由于木质纤维素短纤维在胶料加工过程中可以自由活动,不会对弹性体产生牵制作用,因此对胶料的门尼粘度影响不大(见表2)。只有在 EPDM 胶料中短纤维用量较大时门尼粘度才会明显增大(见表 3)。

表 2 短纤维用量对 NR/SBR(并用比 50/50)
胶料粘度的影响

Santoweb® D 用量/份	门尼粘度
0	42
10	44
20	44
30	46

表 3 短纤维用量对全 EPDM 胶料粘度的影响

Santoweb® D 用量/份	门尼粘度
0	55
25	58
50	62
75	66
100	71

5 木质纤维素短纤维对硫化胶性能的影响

添加木质纤维素短纤维可使硫化胶的一些物理性能发生相应改变。经过大量试验得出的结论见表 4。

表 4 短纤维对硫化胶性能的影响趋势

项 目	增大	减小
杨氏弹性模量	×	
拉伸强度	有极小值	
扯断伸长率		×
硬度	×	
弯曲刚性	×	
抗压弹性模量	×	
耐溶剂溶胀性		×
蠕变性能		×
抗割口增长性		×
生热性	×	
耐疲劳性		×

注:×表示影响显著。

5.1 杨氏弹性模量

应力-应变曲线在起始点直线段的斜率(杨氏弹性模量)适合表征复合材料的刚性,尤其适合延伸性高的材料,因此可用来反映橡胶复合材料的刚性和添加短纤维后的强化程度。添加 Santoweb® H 木质纤维素短纤维后复合材料的杨氏弹性模量与短纤维用量的关系见图 6。从图 6 可以看出,添加短纤维后复合材料的杨氏弹性模量与短纤维的用量成正比。

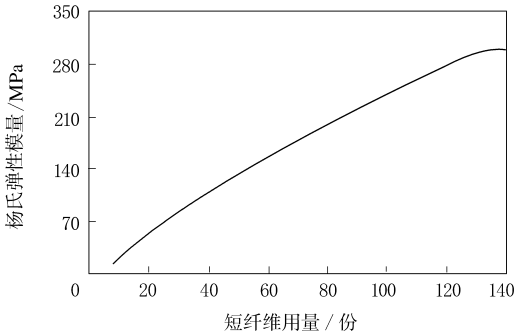


图 6 Santoweb® H 短纤维用量对 EPDM 硫化胶
杨氏弹性模量的影响

5.2 拉伸强度与扯断伸长率

短纤维用量对复合材料拉伸强度和扯断伸长率的影响见图 7。从图 7 可以看出,加入短纤维后复合材料的拉伸强度随着短纤维用量的增大先降低到一个极小值,然后再增大。这可能是短纤维用量较小时,复合材料承受较高应力作用,由于可承担这些应力的短纤维太少而造成短纤维的断裂或与弹性体的结合被破坏。不同复合材料的极小值所对应的短纤维用量因弹性体而异。复合材料的扯断伸长率则与短纤维用量成反比。除了短纤维用量极高的情形下复合材料垂直于短纤维排列方向(横向)的扯断伸长率会减小外,短纤维用量对复合材料横向的扯断伸长率影响一般很小。

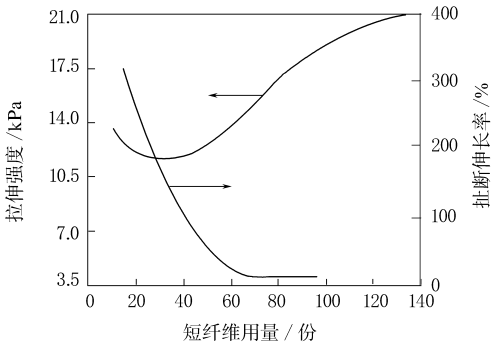


图 7 Santoweb® H 短纤维用量对 EPDM 硫化胶的
拉伸强度和扯断伸长率的影响

5.3 邵尔 A 型硬度

复合材料的硬度随着短纤维用量的增大而增大,但并非直线关系。在短纤维用量较低时,邵尔 A 型硬度随短纤维用量的增大而急剧增大;而在短纤维用量较高时,邵尔 A 型硬度的增大趋势减缓,具体为 Santoweb® D 用量分别为 0,10,20 和

30 份时,NR/SBR(并用比 50/50)硫化胶邵尔 A 型硬度分别为 70,81,84 和 87 度。

5.4 弯曲刚性与抗压弹性模量

短纤维对复合材料弯曲刚性的影响与其对杨氏弹性模量的影响相似,弯曲刚性随着短纤维用量的增大而增大,尤其是弯曲方向与短纤维排列方向平行时最为明显;弯曲方向垂直于短纤维排列方向时,随着短纤维用量的增大,复合材料刚性增大的效果不那么显著(见图 8)。

短纤维对复合材料抗压弹性模量的影响与其对弯曲刚性影响相似(见图 9)。

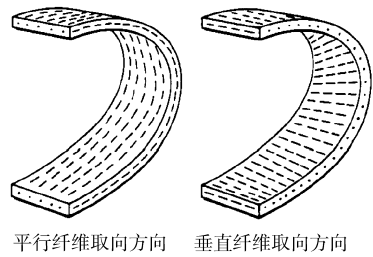


图 8 复合材料的弯曲刚性

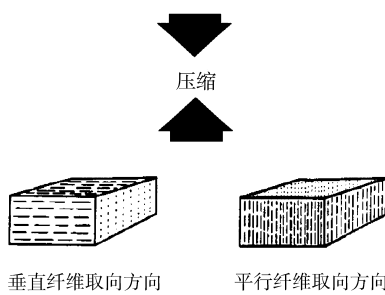


图 9 复合材料的抗压弹性模量

5.5 耐溶剂膨胀性

短纤维橡胶复合材料的耐溶剂膨胀性能也会因为使用短纤维而得到改善,尤其是在平行于短纤维排列的方向上。原因是胶料中的短纤维可以起到束缚作用,防止弹性体膨胀。但在垂直于短纤维排列的方向上则不明显。当短纤维在两个方

向上排列时,短纤维橡胶复合材料在该平面上溶胀会受到抑制,而在垂直于该平面的方向依然发生平常的膨胀,见表 5。

表 5 在室温下用苯作溶剂浸泡 24 h 后短纤维橡胶复合材料的膨胀

材料类型	各方向的变化率/%		
	长度	宽度	厚度
NR 母材	+56	+43	+59
含 50 份 Santoweb® D 短纤维的 NR 配料(主要在长度方向上取向)	+1	+15	+70
含 50 份 Santoweb® D 短纤维的 NR 配料(在两个方向上排列)	+1	+3	+77

5.6 蠕变性能

短纤维对橡胶复合材料蠕变性能的影响与对扯断伸长率的影响相类似,短纤维用量的增大会减小橡胶复合材料沿纤维取向方向的蠕变。

5.7 抗割口增长性

抗割口增长性对胎面胶料具有非常重要的意义。采用与轮胎花纹沟裂口相关性较高的固特里奇旋转环屈挠试验机测量短纤维橡胶复合材料硫化后的割口增长性,结果见表 6。从表 6 可以看出,在动态条件下,短纤维橡胶复合材料的割口增长速率受到抑制。

5.8 生热性能和疲劳性能

在一定变形下,短纤维对复合材料的生热性能产生不利影响;但在固定应力下测定,复合材料的生热性能不一定会受到短纤维的影响。短纤维通常也不利于复合材料的耐弯曲疲劳性能,尤其在短纤维用量高、变形度大的情况下。但对低于屈服点伸长率的变形,短纤维橡胶复合材料的疲劳性能不会受到短纤维的影响。

对于短纤维用量很低(1%~2%)的情形,短纤维橡胶复合材料的发热或耐疲劳性能几乎不受影响。

表 6 Santoweb® 短纤维对橡胶复合材料抗割口增长性的影响

项 目	母体橡胶种类					
	SBR/BR(并用比 50/50)		SBR		NR	
Santoweb® DX 短纤维用量/份	0	2.5	0	2.5	0	2
固特里奇旋转环屈挠试验(70 ℃)						
增长至原裂口长 2 倍所需时间/h	40	191	15	15	82	100
增长至原裂口长 5 倍所需时间/h	88	239	25	41	207	248

6 短纤维补强胶料的混炼

短纤维的性能再突出,若不经充分混炼获得分散均匀的胶料,一切都无从谈起。

6.1 密炼

在橡胶中添加短纤维必须在密炼机中混炼,以使填充剂与短纤维获得最佳的分散效果。在一般的混炼时间内,短纤维不会发生断裂或降解。

短纤维的存在会增大混炼时的剪切力,使胶料发热速率提高,为避免混炼期间温度过高或焦烧,进料量必须减至正常量的 90%,且需改用低速混炼。而在短纤维用量较低(1%~2%)时,则无需进行上述调整。

对于添加短纤维的 EPDM 胶料的混炼,可以采用反序混炼方式,即先投入所有填充料、油、氧化锌与硬脂酸等,然后投一半的 EPDM,再加短纤维,最后投入剩余的 EPDM,这样可确保短纤维夹在橡胶之间进料。混炼时密炼机转速控制在 $20\sim 25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,混炼时间不超过 4 min,排胶温度为 $110\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。若采用一次法混炼,则需在排胶前约 1.5 min 将硫化剂和六甲氧基甲基三聚氰胺(甲基给予体)等加入进行混炼,控制排胶温度不大于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

对于 NR, SBR, BR 和 CR 等大多数橡胶来说,都可以采用顺序混炼方式,即先依次加入一半的橡胶、短纤维和另一半橡胶,经过 1 min 混炼后,再将其它原材料加入。硫化剂等可在排胶前约 1.5 min 时加入或留到第 2 次混炼时再加。在混炼期间,密炼机应保持低速。根据所选定的一次或二次混炼,排胶温度可选择 $105\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.2 开炼

脱辊与粘辊是短纤维补强胶料在开炼中最常见的两种问题。粘辊是指胶料粘附在快速辊筒上(后辊)。比较简单的解决办法是把开炼机前辊筒设为快速辊筒或者改从开炼机后辊筒下胶切条;也可以用脱模剂处理后辊筒以促使胶料留在前辊筒上,如在后辊筒上施加滑石粉,使其在切条过程中保持敷粉状。脱辊是指胶料脱离辊筒的现象。开始时,脱辊发生于辊筒上端,胶料抗拒流进辊筒间隙,在填胶口起皱、下坠,最后落离辊筒。当含有短纤维的胶料通过辊筒间隙时,短纤维会顺着辊筒滚动的方向重新排列,使胶料的硬度提高,以

至于达到脱离辊筒的程度。

辊筒温度和辊距是影响脱辊的两个因素,前辊筒温度低于后辊筒及辊筒间隙较窄都有助于防止脱辊。若这些方法无效,可以用牛奶处理辊筒表面,尤其是割刀在辊筒上切割胶料的部位;若脱辊依旧发生,则需更改胶料配方,如增大操作油用量、减小短纤维用量及使用补强性能较高的炭黑等。对于 NR/SBR 胶料来说,需要额外添加增粘剂。

圆形割刀较适合在辊筒上切割、剥离胶料。固定平刀可能会撕裂胶料而导致脱辊。配方中短纤维含量较低,对开炼的影响较小,反之则较大。因为短纤维在通过开炼机辊筒间隙时取向,导致胶料性能改变,故应该向操作工说明可能的变化,防止因抗切割力突然增大而导致伤害事故的发生。

7 短纤维在胶料加工过程中的取向

短纤维只有在胶料中取向才能使成品获得预想的优异性能。对于橡胶加工来说,获得取向的最简单办法就是压延与挤出。

在开炼(或压延)与挤出加工时,短纤维受剪切与拉伸的作用,发生转动,从而顺着胶料运动的方向重新排列,完成取向过程(见图 10)。

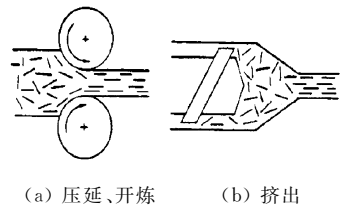


图 10 典型的加工操作

Santoweb® D 短纤维对 NR/SBR(并用比 50/50)复合材料的拉伸强度、杨氏弹性模量和扯断伸长率的影响见表 7。从表 7 可以看出,与胶料运动方向平行(平行于短纤维取向方向)和与胶料运动方向重直(垂直于短纤维取向方向)的性能比为:杨氏弹性模量 7:1,拉伸强度 1.5:1。因此,短纤维强化橡胶产品的性能决定于加工过程所造成的短纤维取向。对于需要在某个方向上有足够多的短纤维取向时,就要用帘布来替代全部短纤维。

表 7 含 45 份 Santoweb® D 短纤维的 NR/SBR
(并用比 50/50) 复合材料的强伸性能

项 目	制样方式		
	压延	挤出	开炼*
与胶料运动方向平行			
拉伸强度/MPa	13.09	10.34	14.47
杨氏弹性模量/MPa	89.57	89.57	151.58
扯断伸长率/%	15	35	14
与胶料运动方向垂直			
拉伸强度/MPa	8.96	8.27	9.65
杨氏弹性模量/MPa	12.40	17.91	13.78
扯断伸长率/%	250	240	260

注：* 取向程度最大。

8 硫化

用短纤维补强的橡胶复合材料可以在压缩成型、转移成型、注射模压等成型系统中硫化。通过适当调整促进体系可以调整硫化时间。由于添加短纤维后复合材料的收缩率减小,因此设计模具时要加以注意。即使 SBR 胶料中只含有很少量的短纤维,其硫化收缩率也会显著降低(见图 11)。

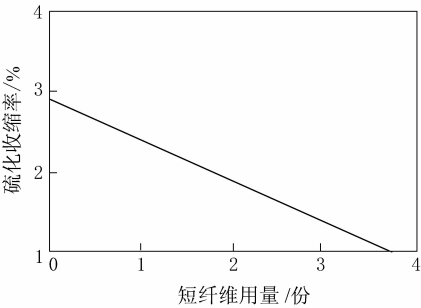


图 11 Santoweb® 短纤维用量对 SBR 复合材料
沿短纤维取向方向上的硫化收缩率的影响

短纤维复合材料可以用蒸汽直接硫化,由于添加短纤维后胶料的尺寸稳定性很好,通过挤出或其它方法加工的部件及成型后的半成品可在无需支撑的情况下直接在硫化罐中硫化。

9 短纤维在轮胎中的应用

人们利用 Santoweb® 木质纤维素短纤维的优点已经开发出了一系列商业化的配方,其中也包括取代其它短纤维,这些应用利用了短纤维的增硬效应。在需要低柔顺性的场合,可利用高用量的 Santoweb® 木质纤维素短纤维取代锦纶/聚

酯类的帘布。

具体到轮胎的各个部件,可以应用 Santoweb® 木质纤维素短纤维来获得成本/性能比优势的是胎圈包布胶、三角胶、内衬层和胎面。

9.1 胎圈包布胶

胎圈包布胶必须具有高硬度和高耐磨性,同时其在硫化前需具有一定的硬度和挺性以便于轮胎成型。但此类配方会导致很高的门尼粘度和焦烧倾向,使工艺性能变差,难以加工。若添加 10% 或以下的 Santoweb® 木质纤维素短纤维,则可减小炭黑用量,保持或者提高胶料硬度和耐磨性的同时改善其工艺性能,延长其焦烧时间,还可提高未硫化胶的硬度和挺性,在某些情况下甚至可以替代锦纶帘布。

9.2 三角胶

三角胶作为胎圈填充胶需具有较高的刚性,因此通常其配方胶料是高硬度、高门尼粘度和易焦烧的。如果添加 5%~10% 的 Santoweb® 木质纤维素短纤维,则可在保持甚至提高其硬度的同时获得其它增硬配方所无法获得的高焦烧安全性和低门尼粘度。而且通过在结构设计中适当减小胎圈面积,还可降低轮胎的滚动阻力。

9.3 内衬层

在轮胎内衬层胶配方中添加少量(3%~4%) Santoweb® 木质纤维素短纤维,可以提高未硫化胶的弹性模量和强度,从而有效防止钢丝帘线的刺穿。为获得性能更均匀的内衬层,可按每 1 份短纤维增加 0.5~0.7 份操作油的比例添加,这种作法不会影响轮胎的气密性。

9.4 胎面

在胎面胶中添加少量(1%~2%) Santoweb® 木质纤维素短纤维被认为是其在轮胎中最有前途的应用。短纤维可以显著改善胎面花纹的抗撕裂和抗割口增长性,从而提高胎面抗崩花掉块能力,延长轮胎的使用寿命。Flexsys 公司曾对此做过深入研究,在轮胎公司的配合下,取得了很多实际应用经验,并已开始进行商业化生产应用。

为了验证 Santoweb® 短纤维可提高载重轮胎胎面耐崩花掉块性能,进行了下面的试验,该配方技术现已在很多轮胎公司中推广应用。

9.4.1 试验配方

试验是在载重子午线轮胎上进行的,所设计的配方包括胎面胶(普通硫化体系)、胎面基部胶(有效硫化体系)以及全天候胎面胶(半有效硫化体系)。具体配方见表 8。

9.4.2 胶料的特性

这些配方胶料的加工、硫化及应力-应变特性见表 9。

从表 9 可以看出,添加 Santoweb® DX 短纤维后,胶料的门尼粘度基本不变,粘性除全天候轮

胎胎面降低外都显著增大,未硫化胶强度显著提高,胶料门尼焦烧和硫化仪数据基本不变。因此,添加 Santoweb® DX 短纤维不会影响胶料的加工性能。同时,胶料的应力-应变性能在老化前后均没有明显变化。

9.4.3 硫化胶的物理性能

添加 Santoweb® DX 短纤维对硫化胶物理性能的影响见表 10。从表 10 可以看出,硫化胶的撕裂性能略有改善,磨损和疲劳的综合性能基本保持不变。

9.4.4 胶料的滞后性能和耐臭氧性能

添加 Santoweb® DX 短纤维对胶料的滞后性能和耐臭氧性能影响见表 11。从表 11 可以看出,添加 Santoweb® DX 短纤维会导致胶料的生热增高,但回弹值基本不变,静态、动态和间歇耐臭氧性能略有下降。

9.4.5 成品轮胎的测试

进行过上述物理性能试验后,按照配方分别试制了如下轮胎:

载重轮胎:(A)胎面和胎面基部都是对照组配方;(B)胎面添加 0.75% 的 Santoweb® DX 短纤维,胎面基部是对照组配方;(C)胎面和胎面基部都添加 0.75% 的 Santoweb® DX 短纤维;

全天候轮胎:(D)胎面和胎面基部都是对照组配方;(E)胎面添加 1.5 份 Santoweb® DX 短纤维,胎面基部是对照组配方。

(1) 耐久性试验

成品轮胎耐久性试验的测试结果见表 12。从表 12 可以看出,添加 Santoweb® DX 短纤维后轮胎的耐久性有一定提高。

(2) 耐崩花掉块性能

对轮胎胎面耐崩花掉块性能进行的是人字型障碍道路试验,试验结果见表 13 和 14。从表 13 和 14 可以看出,在胎面配方中添加少量 Santoweb® DX 短纤维可提高胎面的耐割口增长性,显著改善胎面的耐崩花掉块性能。

10 结论

从结构、性能和实际应用结果看,以木质纤维素为原料的 Santoweb® 短纤维相对于其它类型的短纤维有很大优势,更适合作为橡胶的补强材

表 8 试验配方			份
胶料用途	对照组	试验组	
载重轮胎胎面			
NR	60	60	
BR	40	40	
高结构-高耐磨炉黑	60	60	
油	18.5	18.5	
硫化活性剂、防老剂 Flectol TMQ、 抗臭氧剂、Santoflex 6PPD、 塑解剂和防护蜡	13.55	13.55	
Santoweb® DX 短纤维	0	1.5	
硫化促进剂 Santocure MBS	1.15	1.15	
硫黄	1.8	1.8	
载重轮胎胎面基部			
NR	85	85	
SBR	5	5	
BR	10	10	
高结构通用炉黑	45	45	
操作油	11.9	11.9	
硫化活性剂、塑解剂、防老剂 Flectol TMQ、抗臭氧剂 Santoflex 6PPD	11.5	11.5	
Santoweb® DX 短纤维	0	1.3	
硫化促进剂 Santocure MBS	2.1	2.1	
硫黄	1.5	1.5	
全天候轮胎胎面			
NR	25	25	
SBR	30	30	
BR	45	45	
炭黑 N234	60	60	
操作油	15	15	
氧化锌	3.5	3.5	
硬脂酸	2	2	
抗臭氧剂 Santoflex 6PPD	2	2	
Santoweb® DX 短纤维	0	2.9	
促进剂 Santocure NS	1.5	1.5	
硫黄	1.5	1.5	

表 9 胶料的加工、硫化及应力-应变特性

项 目	载重轮胎胎面		全天候轮胎胎面		胎面基部	
	对照	试验	对照	试验	对照	试验
Santoweb® DX 用量/份	0	1.5	0	2.9	0	1.3
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	47	49	60	63	31.5	35
拉开粘性/N						
自粘性	7.22	9.44	7.49	5.86	19.39	21.66
粘着性	4.99	5.18	5.63	5.49	8.13	7.08
有效自粘性	2.22	4.27	1.86	0.36	11.26	14.57
未硫化胶强度						
100%定伸应力/MPa	0.287	0.342	0.353	0.358	0.199	0.282
300%定伸应力/MPa	0.282	0.351			0.240	0.378
拉伸强度/MPa	0.474	0.633	0.245	0.299	0.506	0.698
扯断伸长率/%	745	715	190	160	715	595
门尼焦烧						
121℃						
t_5 /min	46.0	45.6	34.6	35.6	56.5	52.0
t_{35} /min	52.1	51.6	40.7	42.1	64.1	59.1
最小粘度	32.9	34.5	43.3	44.0	20.0	21.1
135℃						
t_5 /min	18.8	18.4	14.3	14.6	22.9	21.9
t_{35} /min	22.2	21.6	17.6	18.1	27.0	25.4
最小粘度	34.0	35.2	44.0	43.9	18.0	19.5
硫化仪数据(143℃)						
t_2 /min	14.3	14.0	11.3	11.8	17.0	15.8
t_{90} /min	25.8	26.2	22.3	38.4	30.8	31.3
M_H /(dN·m)	38.7	38.9	43.7	44.2	35.4	36.0
M_L /(dN·m)	6.9	7.0	8.0	9.1	4.0	4.2
$t_{90}-t_2$ /min	11.5	12.2	11.0	10.2	9.2	8.4
硫化胶性能(143℃×43 min)						
邵尔 A 型硬度/度	64	64	66	67	57	60
100%定伸应力/MPa	2.35	2.32	2.10	2.33	2.39	2.56
300%定伸应力/MPa	10.69	10.07	14.91	15.64	10.46	10.38
拉伸强度/MPa	21.88	20.54	19.36	19.35	21.57	19.39
扯断伸长率/%	539	518	542	541	573	500
100℃×48 h 老化后性能保持率/%						
100%定伸应力	173	172	175	155	163	155
拉伸强度	62	61	77	79	76	71
扯断伸长率	49	48	55	61	69	57
100℃×96 h 老化后性能保持率/%						
100%定伸应力	205	200	205	195	186	160
拉伸强度	47	43	64	71	63	65

表 10 硫化胶的撕裂、磨损和疲劳性能

项 目	载重轮胎胎面		全天候轮胎胎面		胎面基部	
	对照	试验	对照	试验	对照	试验
Santoweb® DX 用量/份	0	1.5	0	2.9	0	1.3
C 型撕裂强度 ¹⁾						
室温	1 517	1 842	1 246	1 081	970	965
100℃	1 072	1 130	903	957	752	694
121℃	992	934	850	894	832	645
F1 裤型撕裂强度 ¹⁾						

续表 10

项 目	载重轮胎胎面		全天候轮胎胎面		胎面基部	
	对照	试验	对照	试验	对照	试验
室温	16.9	20.9	42.3	40.0	3.6	3.6
100℃	9.8	8.9	14.7	8.9	3.1	4.9
皮克磨损试验						
相对指数/%	439	387	416	382		
疲劳至破坏(破坏时)/kc						
未老化						
90%伸长	208	174	328	137	51	41
100%伸长	135	107	122	63	47	30
130%伸长	63	40	25	16	21	13
100℃×48 h 老化后						
90%伸长	31	38	48	29	43	23
100%伸长	19	16	18	9	30	17
130%伸长	4	6	2	3	6	6
100℃×96 h 老化后						
90%伸长	12	7	13	6	32	15
100%伸长	2	2	7	3	14	10
130%伸长	<1	<1	1	<1	6	3
70℃环状屈挠试验/h						
2倍初始裂口长度	28	24	19	19	15	16
5倍初始裂口长度	71	69	67	43	26	30
德墨西亚屈挠试验(穿破,直角)/h						
5倍初始龟裂长度	7	7	4	6	52	27

注:1)为便于计算比较,试验时 C 型撕裂强度和 F1 裤型撕裂强度的记录单位为 N。

表 11 胶料的滞后和耐臭氧性能

项 目	载重轮胎胎面		全天候轮胎胎面		胎面基部	
	对照	试验	对照	试验	对照	试验
Santoweb® DX 用量/份	0	1.5	0	2.9	0	1.3
固特里奇屈挠试验(0.175 s,100℃,1.2 MPa)						
30 min 时温升/℃	29	41	61	69	10	11
变形/%	11.8	15.6	24.2	27.6	3.7	3.6
卢氏回弹试验						
回弹值/%	67	65	61	61	77	76
回弹衰减	0.174	0.181	0.209	0.197	0.082	0.088
分数排列	100	104	100	94	100	107
耐臭氧试验(100%定伸应力保持率对应的时间)/h						
静态						
保持率 90%	34	28	23	17	14	18
保持率 80%	116	96	65	44	56	45
保持率 70%	160	115	115	95	109	90
动态						
保持率 90%	84	62	80	54	68	48
保持率 80%	110	104	98	98	145	122
保持率 70%	143	136	123	119	断裂	断裂
间歇						
保持率 90%	27	20	21	21	18	16
保持率 80%	64	60	54	51	44	44
保持率 70%	102	101	91	87	84	86

表 12 成品轮胎的耐久性试验

单 元	至破坏的 里程/km	胎肩温度/℃	破坏种类	单 元	至破坏的 里程/km	胎肩温度/℃	破坏种类
A				轮胎编号 2	4 015	157	胎面在胎肩处脱层
轮胎编号 1	4 126	156	胎面在胎肩处脱层	D			
轮胎编号 2	3 965	170	内胎破坏	轮胎编号 1	4 014	153	内胎破坏
B				轮胎编号 2	3 814	164	胎面在胎肩处脱层
轮胎编号 1	4 151	151	缓冲层脱层	E			
轮胎编号 2	4 015	171	内胎破坏	轮胎编号 1	4 255	138	缓冲层脱层
C				轮胎编号 2	3 840	142	胎面在胎肩处脱层
轮胎编号 1	4 285	162	胎面在胎肩处脱层				

注:DOT d 此表要求里程最小值为 3 025 km。

表 13 人字型障碍道路试验(1 609 km)

项 目	A	B	C	D	E
花纹沟撕裂长度/mm	1 447.8	965.2	1 244.6	711.2	431.8
细花纹撕裂长度/mm	1 092.2	889.0	939.8	939.8	533.4
总撕裂长度/mm	2 540	1 854.2	2 184.4	1 651.0	965.2
相对分数	100	73	86	100	58

注:数据为胎面各项目累加之和。

表 14 人字型障碍道路试验(3 218 km)

cm

项 目	A	B	C	D	E
崩花位置					
花纹沟加强胶	261.62	218.44	187.96	210.82	167.64
细花纹	208.28	185.42	182.88	190.50	160.02
花纹沟底	147.32	116.84	116.84	116.84	91.44
总崩花	467.36	391.16	347.98	383.54	294.64
总掉块	175.26	154.94	121.92	137.16	127
总崩花掉块	642.62	546.1	469.9	520.7	421.64
相对分数	100	85	73	100	81

注:同表 13。

料。短纤维橡胶复合材料的物理性能一般具有沿短纤维取向方向增强而在垂直于短纤维取向的方向上基本无变化的特点。添加短纤维不影响胶料的加工性能。在加工中短纤维的分散均匀和取向是至关重要的。Santoweb® 木质纤维素短纤维可

以用于轮胎工业中,应用的部件包括胎面、胎圈包布胶、三角胶和内衬层,其中在胎面胶中的应用最具有前景,能显著提高胎面的耐割口增长性,改善胎面耐崩花掉块性能。

第 12 届全国轮胎技术研讨会论文

Properties of Santoweb® lignin short fiber and its application in tire

CHENG Yong-yue

(Flexsys Company, Beijing 100029, China)

Abstract: The unique structure and properties of Santoweb® lignin short fiber are described, and the effect of its dispersion in rubber matrix and orientation during processing on the processibility of rubber compound and the properties of vulcanizate is discussed. The examples for the applications of

Santoweb® in flipper, bead filler, inner liner and tread compounds are given. Santoweb® can not only decrease the production cost, but also increase the physical properties of rubber compound resulting in the improved performance of finished tire, especially the chunking and chipping resistance of tire tread.

Keywords: lignin; short fiber; composite; tire

以 CAD 技术促进产品创新

中图分类号: U463.341; TP391.72 文献标识码: D

鹤壁环燕轮胎有限责任公司从 2000 年开始委托青岛科技大学 CAD 开发中心结合公司实际需求, 设计开发了适用于计算机辅助轮胎设计的 RCAD2000 系统, 并开始逐步在轮胎结构设计、橡胶配方优化设计、轮胎消耗定额计算、斜交轮胎常规计算、橡胶工艺技术管理和轮胎三包服务管理等方面利用计算机信息技术实现产品创新。

(1) 应用 RCAD2000 系统优化轮胎结构设计
在轮胎开发中, 利用 CAD 系统进行轮胎辅助设计, 无论是图形精度、设计水平还是工作效率, 都有很大提高。

RCAD2000 系统可支持轮胎结构优化设计, 进行轮胎的各种计算、总图设计、花纹设计、成型机头设计、材料分布图设计及施工表设计等。

该系统的应用可使结构设计的效率提高 30 倍以上, 大大缩短了设计周期, 是轮胎企业结构设计必不可少的现代工具和手段。

(2) 利用橡胶配方优化设计系统优化配方

橡胶配方优化设计系统是专用于橡胶工程技术领域的计算机辅助橡胶配方设计系统。系统可支持轮胎、胶管、胶带、密封制品及胶鞋等橡胶配方的试验设计与性能优化。该系统选用正交试验设计和回归试验设计等多种试验设计方法, 可满足各种情况的试验安排与设计。系统操作简单, 易学易用, 并配有多媒体辅助教学软件。

该系统的使用使日常的配方试验及研制费用降低 20% 以上, 大大提高了工作效率及配方设计的技术含量。

(3) 利用轮胎消耗定额计算系统进行轮胎消耗定额管理

轮胎消耗定额计算系统涵盖企业内部原材料管理、配方管理、施工表设计、消耗定额报表及原材料成本核算等。

该系统含有丰富的技术信息, 包括生胶体系、

硫化体系、补强体系、防老化体系和软化增塑体系等, 同时包括生产工艺、配方及常用设备的查询。

该系统是开放性的管理系统, 公司根据自身的需要增加了退赔轮胎管理数据库。该系统的使用大大提高了工作效率。

鹤壁环燕公司通过利用 CAD 软件和计算机技术进行技术创新, 相继开发了多种新产品, 在环燕牌轮胎基础上, 新推出川云牌和神农牌轮胎, 这些轮胎不但结构设计合理, 而且外形美观, 质量可靠, 投入市场后赢得广大用户好评。

(鹤壁环燕轮胎有限责任公司 张领军供稿)

国产全钢载重子午线轮胎

液压硫化机研制成功

中图分类号: TQ330.4+7; U463.341+.3/.6 文献标识码: D

近日, 桂林橡胶机械厂最新研制的 1700 液压硫化机在法国米其林专家的注视下, 按规定的程序安全、稳定、平稳、全自动完成系列动作, 主要精度达到米其林的要求, 一次性通过了验收。该产品为国产第一台用于全钢载重子午线轮胎硫化的液压硫化机, 标志着我国在大规格的液压硫化机领域取得了突破。

液压硫化机是硫化子午线轮胎, 尤其是高等级子午线轮胎的关键设备。原国家经贸委曾把它列入“子午线轮胎关键设备一条龙”项目。通过近年的努力, 我国液压硫化机已从起步阶段过渡到加速发展阶段。但是产品多为小规格的液压硫化机, 大规格的全钢载重子午线轮胎液压硫化机在我国还是空白。随着我国高速公路的快速发展, 子午线轮胎的需求加大, 尤其是全钢载重子午线轮胎目前在我国供不应求, 研制大规格液压硫化机将大大提高我国轮胎的质量和档次, 对我国轮胎的子午化有积极的推动作用。同时, 该产品在国外有一定的市场, 目前该厂已与法国米其林公司签订 4 台 1700 液压硫化机的供货协议。

(摘自《中国汽车报》, 2003-11-25)