

计算机控制的短纤维补强弯管生产工艺

梁天纬

(北京化学工业集团橡胶塑料制品厂 101111)

摘要 介绍了计算机控制短纤维补强弯管生产工艺的基本组成和优点;短纤维补强的基本原理;美国孟山都公司挤出口型的特征;纤维定向排列的影响因素;孟山都公司 Santoweb(木质纤维)的性能及其用于胶管的配合技术和制造工艺;配有高强度混炼螺杆的英国倪登公司挤出机的特点。指出短纤维是补强橡胶的很有发展前途的新型材料;倪登公司利用孟山都公司挤出口型开发的 Computa hose(计算机控制弯管挤出系统)具有显著优点;短纤维补强弯管在我国现有汽车维修上具有广阔的市场,并将逐渐为国产新车配套。

关键词 短纤维补强,弯管,纤维定向排列,挤出口型,挤出螺杆,计算机控制

短纤维作为橡胶和热塑性弹性体的新型补强材料,10年来得到了广泛的开发研究。美国孟山都(Monsanto)公司在10年前就推出了商品牌号为“Santoweb D”,“Santoweb DX”,“Santoweb H”,“Santoweb W”等短纤维补强剂。英国倪登兄弟(Iddon brothers)公司利用孟山都公司的挤出口型,开发了 Computa hose 的设备。其特点是用计算机控制挤出机的口型与芯型之间的相对位置,将短纤维补强的混炼胶直接挤出成弯形胶管,从而大大简化了工艺,减少了设备,降低了成本,并先后获得了“NETLON”金奖和1986年阿基米德工程设计优秀奖。日本也有类似的专利。我国近年来也研制了此类设备,研究工作方兴未艾。为了跟上国际橡胶工业的发展潮流,本文以倪登公司和孟山都公司情况为主,整理了计算机控制的短纤维补强弯管生产技术的基本情况,供同行参考。

1 计算机控制短纤维补强弯管挤出系统的基本组成和优点^[1,2]

倪登公司的这套设备名为 Computa hose,由三部分组成:(a)挤出机;(b)Computa hose 可变几何形状的机头;(c)微机控制中心。

这套系统的特点是取消了单独的骨架补强层,而以短纤维混入混炼胶,沿胶管周向取向,作为其补强材料。因此,该系统不仅不需要编织机,而且挤出机也只用一台即可,关键是有一个由计算机控制的挤出机头和口型。根据预先输入的弯管的各项数据,计算机通过气动和液压控制口型和芯型之间的相对位置,使胶管挤出时即弯成所需要的形状和长度,并自动裁断。管坯冷却后经硫化即为成品,不需套芯、脱芯,大大减少了设备,简化了工序,减轻了劳动强度,降低了成本。它与传统方法对比见表1。

2 短纤维补强挤出弯管的基本原理^[3]

短纤维补强挤出弯管工艺是基于以下两方面的考虑:

- (a)短纤维混入聚合物时产生补强作用;
- (b)当聚合物/短纤维复合体通过特殊设计的口型挤出时,短纤维能产生定向排列,从而提高胶管的强度。

2.1 短纤维对聚合物的补强作用

当聚合物/短纤维复合体沿给定方向流动时,其纤维排列方向与流动方向平行,产生了有向性,表现为应力-应变性能上的不同。这取决于纤维定向排列与外加应力方向之间

表 1 Computa hose 法与传统方法对比

因素	传统方法	Computa hose 法	Computa hose 优点
加工工艺	3 步(指非连续法)	1 步	减少人力和设备,避免混料
设备	2 台挤出机,2 台编织机	1 台挤出机	减少设备,省维修,少人员
配方	分内外层胶料	只需 1 种配方	减少配方数及库存
补强材料	要有连续不断的骨架层	短纤维混入胶料中	补强均匀
外胶层	必须要,否则暴露的帘线易破损	并非必需,有则可提供鲜艳外观	降低成本
硫化	套芯硫化	不需套芯即可直接硫化	加工便宜,减少投资
胶料再利用	不可能(织物和胶粘在一起)	能利用	避免胶料报废,降低成本
尺寸	壁厚	壁薄	产品轻,耐屈挠
最大直径	受编织机限制	无限制	可做多种规格

的角度。

压延和开炼机炼胶时,纤维的排列方向与辊筒运转方向平行。当二者之间的夹角在 0—90°之间时,混炼胶的拉伸强度变化见图 1。从图 1 可以看出,当纤维排列方向与应力方向夹角小于 20°时,胶料的强度大大提高。复合体的低应力模量(如杨氏模量)则随纤维浓度的增加而成比例地提高,见图 2。

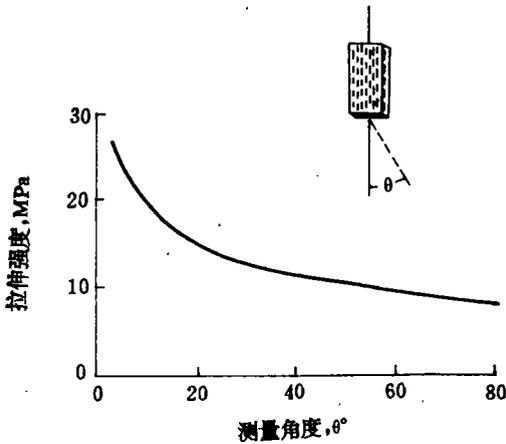


图 1 拉伸强度随测量角的变化

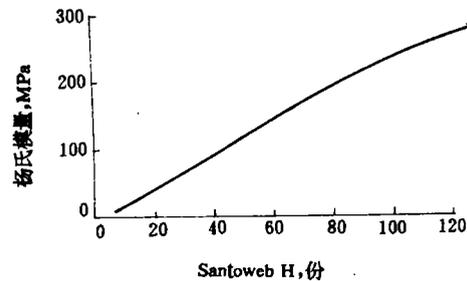


图 2 杨氏模量随纤维浓度的变化

短纤维补强的聚合物所达到的强度,还取决于纤维与基材之间形成的粘合力。在纤维排列方向与应力方向平行的情况下,纤维与橡胶间有无粘合力,其强度差别很大,见图 3。

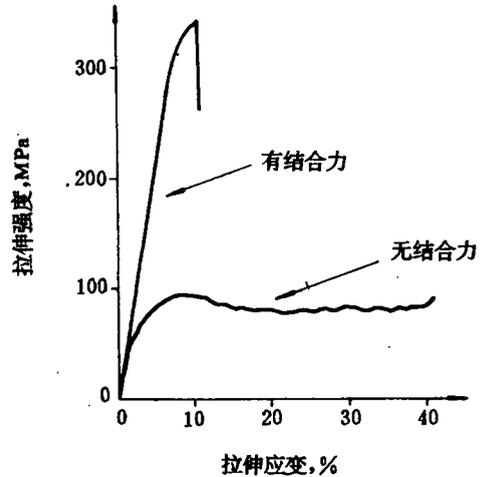


图 3 复合体拉伸应力-应变曲线

在硫化橡胶中,这种粘合是使用双组分的粘体系通过硫化达到的。在热塑性弹性体中,是使用一种无需热处理的粘体系。

2.2 短纤维在挤出过程中的定向排列

如果短纤维复合胶采用传统的挤出机头挤出,其流动形式与压延效应相似,即纤维的方向与胶的流动方向平行(见图 4)。

由于其排列方向与图 1 所示的片材压延方向相似,其拉伸强度在平行于流动方向上大,而在垂直于流动方向上小,即在轴向上大而在圆周方向上小,因此胶管的耐压性能就

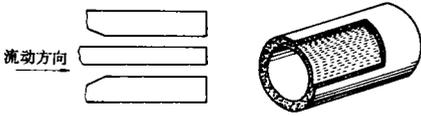


图4 传统胶管口型和挤出胶管截面

低。要想提高耐压性能,就要使纤维沿周向排列,这就需要改变胶料在口型中的流动方向。这可以通过一个圆锥形口型,使其在流动过程中扩大体积来实现,见图5。

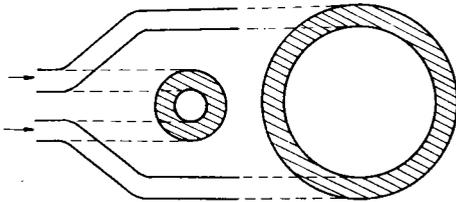


图5 扩张型圆锥口型

这种口型的工作原理是:短纤维复合胶在扩张型流道内流动时,基材向垂直于流动方向延伸。这种延伸作用使纤维逐步改变方向。纤维定向排列的角度与扩张的程度有关,其排列方向的转变见图6。

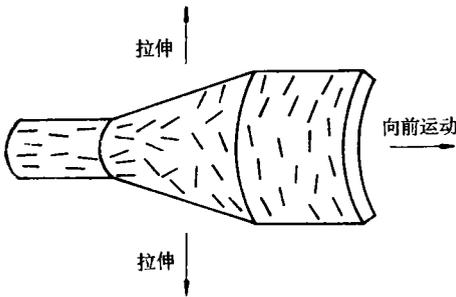


图6 纤维排列方向的转变

3 孟山都挤出口型^[3]

孟山都口型有两种结构,即圆锥形扩张口型和阻流口型,但其原理是相同的。

3.1 流道宽度恒定不变的圆锥形扩张口型

其基本原理是增加口型的环形直径,同时保持流道的宽度与胶管所要求的厚度相等,见图7。

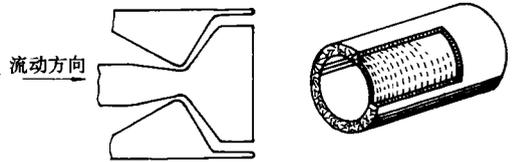


图7 圆锥形扩张口型及制成的软管

短纤维从轴向排列转变为周向排列的程度与扩张角度有关。这可用口型前后横截面的面积比来表示,称为扩张比,即扩张区的开始部分(内面 A_i)和结束部分(外面 A_o)之比(当流道宽度不变,而且口型两部分的锥角相同时),见图8。

当 A_o/A_i 的比值增大时,纤维沿周向排列的数量增加而轴向排列的数量减少。这种口型生产的软管,其周向强度(E_H)高而轴向强度(E_A)低,可使软管尺寸保持良好,不但爆破压力较高,而且在长度方向上有良好的屈挠性。典型的流道宽度不变的圆锥形扩张口型见图9。

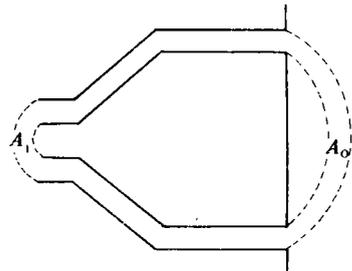


图8 圆锥形扩张口型的扩张比

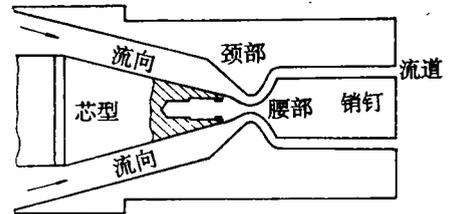


图9 孟山都口型示意

3.2 扩散形流道的圆锥形扩张口型

从图9可以看出,如果胶管内径降至一定限度($<10\text{mm}$)时,要达到理想的扩张比,

则芯型的腰部将太细,不会有足够的机械强度。如将腰部的直径增大,使颈部的流道宽度下降,而在圆锥部分通过使流道壁呈散射线状,

就可重新得到合适的流道宽度,从而生产出理想壁厚的软管。其示意图见图 10。

这种复合型的口型,除可形成使纤维沿

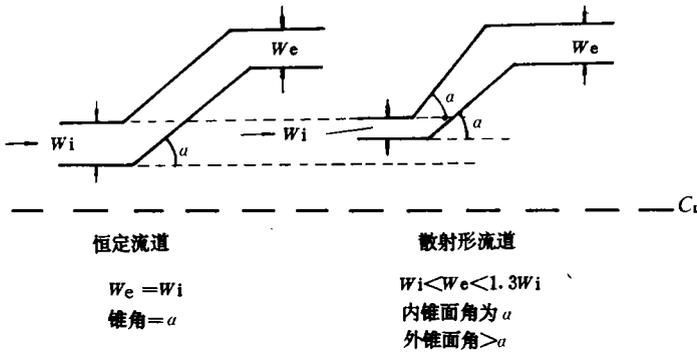


图 10 扩散形流道的扩张口型

周向排列的扩张挤出区外,还有将复合料在流道内拉伸的作用,使一些纤维沿径向排列。这种口型,适合于小口径($\Phi 10\text{mm}$ 以下)的软管,见图 11。

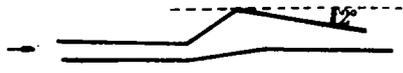


图 13 扩张流道口型的出口处设计

3.4 孟山都口型的基本尺寸

以最普通的圆锥形口型为例(见图 14a, 14b, 14c)。为了简化设计,口型的主要尺寸都

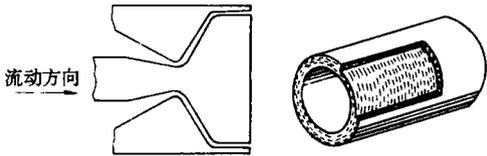


图 11 复合口型及挤出的软管

3.3 阻流口型

扩张的原理用在复合口型中,使流道呈散射形。但在没有锥形扩张的地方,可生产出纤维呈径向排列的挤出软管,这就是阻流口型,见图 12。

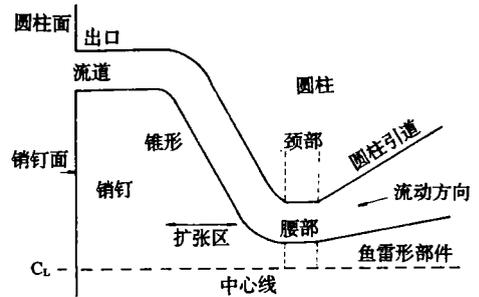


图 14a 孟山都圆锥形口型的主要部分(一半)

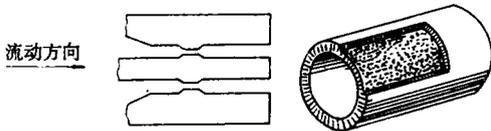


图 12 阻流口型及挤出的软管

带有散射流道的扩散形圆锥口型或阻流口型,在出口处有约 2° 的微小收缩,以提高背压,改善胶料在口型流道内的填充性和致密性,见图 13。

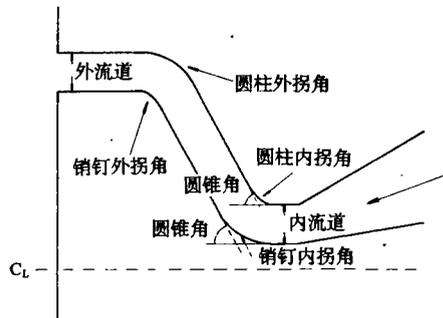


图 14b 孟山都口型的流道设计(一半)

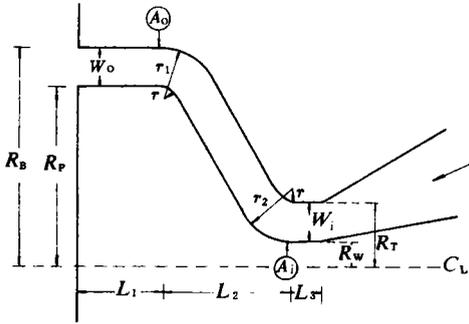


图 14c 用于圆锥形口型设计中的关键部位符号

R_b —圆柱半径($R_p + W_0$); R_p —销钉半径; R_w —腰部半径; R_r —颈部半径($R_w + W_i$); r_1 —圆柱外弧半径=0.5mm(见表2); r_2 —销钉内弧半径($W_i + 0.5$ mm); W_0 —外流道宽度; W_i —内流道宽度; L_1 —出口长度; L_2 —扩张区长度; L_3 —腰部长度; A_1 —在扩张区头部流道的横截面积; A_0 —在扩张区尾部流道的横截面积

已设定(表2)。

表 2 圆锥形口型已固定的基本尺寸

参 数	软管内径	建议尺寸
圆锥角	<20mm	60°或45°
	>20mm	30°
圆柱角度		与圆锥角相同
直流道		圆锥角 60°时为 70°
散射形流道		圆锥角 45°时为 55°
出口长度	<10mm	12×流道宽 W_0
	10—20mm	8×流道宽 W_0
	>20mm	6×流道宽 W_0
腰部长度	所有胶管	1.5—2.0mm
腰部半径	所有胶管	≥1.25mm
曲线半径	所有胶管	
外弧、销钉		0.5mm
内弧、圆柱		0.5mm
扩张比	>20mm	3.5±0.2
	<20mm	2.5±0.2
收缩率	所有胶管	10%左右
腰部横截面最小		
面积	所有胶管	≥40mm ²
外流道宽度 W_0 与内流道宽度 W_i 之比		<1.3

决定孟山都口型的 R_w (腰部半径), L_2 (扩张区长度) 和 r_1 (圆柱外弧曲线半径) 3 个数时, 直流道的 R_w 是通过计算, L_2 是通过计算或作图, r_1 则不需计算; 散射形流道的 R_w 是通过计算, L_2 和 r_1 则是通过计算或作图。

4 纤维定向排列的影响因素^[3]

短纤维补强胶管的性能主要是由纤维在挤出过程中的定向排列程度来决定的。它取决于口型设计、胶料粘度、纤维浓度等 3 个因素。

4.1 口型设计对纤维定向排列的影响

纤维的定向排列, 首先取决于口型流道的扩张比。通过测量一系列尺寸相同而挤出口型扩张比不同的胶管的轴向(E_A)和周向(E_H)的杨氏模量, 发现 E_H/E_A (有向性) 与扩张比 A_0/A_1 成正比关系。有向性 $E_H/E_A=2-3$ 时, 相当于扩张比 $A_0/A_1=2.5-3.5$ 。在这个区间的胶管具有最好的屈挠性、耐扭结性、爆破强度和耐压力增长性等, 见图 15。

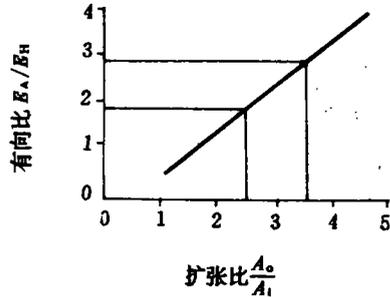


图 15 纤维定向排列的有向性(E_H/E_A)与扩张比的关系

4.2 胶料粘度对纤维定向排列的影响

通过测量 5 种门尼粘度的短纤维复合胶的杨氏模量, 得出图 16。

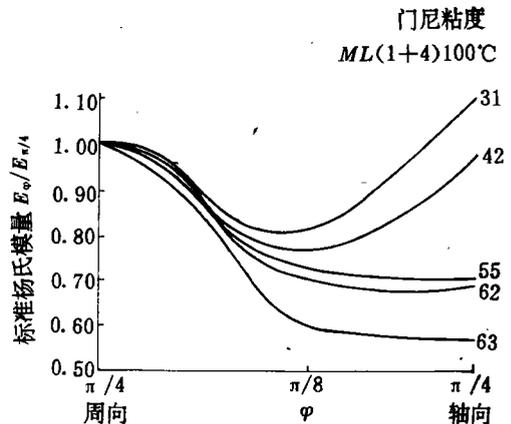


图 16 胶料粘度对纤维定向排列的影响

图 16 表明,当粘度低时,接近管壁的剪切范围加大,有大量的纤维呈轴向排列。随着粘度的提高,轴向排列量降低。门尼粘度增加到 50 个门尼单位以上时,轴向排列实际上已不存在。

4.3 纤维浓度对排列方向的影响

参数 C_c 表示包括聚合物、油、配合剂、炭黑和矿物填料的总和。纤维浓度是每 100 份 C_c 中的纤维份数,记为 Φ_c 。

由图 17 可看出,当胶料门尼粘度固定而纤维浓度变化时,如果浓度太低,即使是高粘度的胶料和高扩张比的口型,排列在圆周方向上的纤维量也会很少。

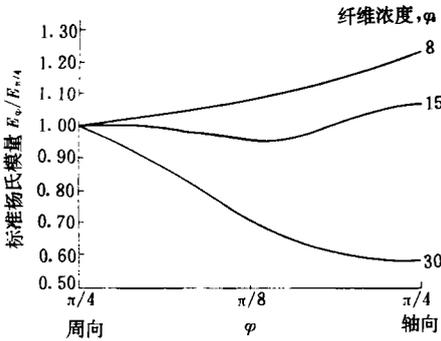


图 17 不同浓度的 Santoweb 补强胶管通过 4:1 锥形口型的有向性 ($ML(1+4)100C=66$)

对于不同扩张比 A_o/A_i 的口型,增加纤维浓度时,胶料的有向性见图 18。

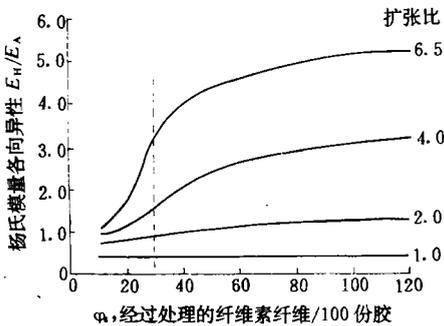


图 18 不同扩张比口型的纤维浓度与胶料有向性的关系

由图 18 可以看出,对于门尼值 62 的胶料,其纤维浓度在 Φ_c 值为 30 以上时,基本没

有出现各向异性的损失。

5 孟山都 Santoweb 纤维^[3,5]

5.1 基本指标

Santoweb 纤维的品种见表 3。

表 3 Santoweb 纤维品种

品 种	适用胶种	粘合剂*	颜色
D	NR, SBR, CR 等	含	黑
H	EPDM	含	黑
K	NBR	含	黑
DX	NR, SBR, CR 等	不含	黑
W	所有胶种	不含	白

* 这种粘合剂可与胶料中的亚甲基反应。

对于表 3 所未涉及到的聚合物,应选择最接近表 3 聚合物所用的 Santoweb 纤维品种,例如 Santoweb K 适用于 VAMAC(乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物)。

Santoweb 纤维是团状纤维聚集体,灰分低于 0.6%,挥发分低于 5%(100℃),不吸水,无粉尘。其弹性模量为 $1.5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^4$ MPa,拉伸强度为 $4.5 \times 10^2 - 6.5 \times 10^2$ MPa,平均宽度为 8—12 μ m,长度为 1—2mm。Santoweb 纤维的密度大于其它常用的纤维,即在重量相同时,其体积远小于其它纤维,见表 4。

表 4 各种纤维密度的对比

纤维品种	密度, $g \cdot cm^{-3}$	比容, $cm^3 \cdot g^{-1}$
Santoweb D	0.50	2.0
聚酯	0.17	5.6
蓝棉	0.13	7.7

5.2 粘合效果对性能的影响

Santoweb 纤维补强胶料硫化后的强度,基本取决于纤维与基材的粘合效果。对含有粘合不良的 Santoweb 纤维/橡胶施力时,会出现弯曲,即使只有 2%—5% 的扩张也会如此。这是因为纤维在胶中滑动所致。若纤维是经过粘合处理的,就不会出现弯曲。在试片破裂之前均衡地施力,则纤维/基材是粘着的,而纤维本身首先断裂。

通过对纤维表面进行处理,并在胶料中加入 Resimene 3520 这种甲基携带体,可使纤维/橡胶发生化学反应而产生粘接。图 19 表示的是 Resimene 3520 在纤维/橡胶中的应力-应变曲线。

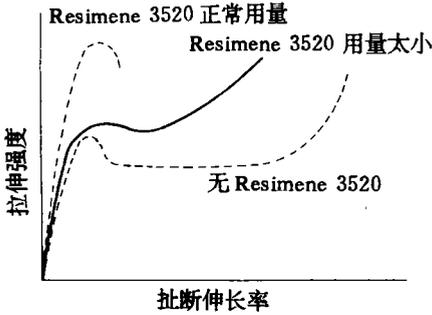


图 19 Resimene 3520 对 CR 胶料应力-应变性能的影响

与一般橡胶硫化到 t_{90} 不同,短纤维橡胶应硫化到 t_{100} ,即直到流变仪测出的硫化曲线的最高力矩处,因为这时也是粘接的最高水平。

5.3 Santoweb 纤维对橡胶物理性能的影响

短纤维胶料的显著特点是物理性能的有方向性,即与纤维排列方向平行时性能达到最大值,而与其排列方向垂直时达到最小值。Santoweb 纤维的有向性大于棉、聚酯等纤维。从图 20 可以看出,0°时的模量远大于 90°时的模量。这就能在保持胶管长度方向上的屈挠性的同时,达到较高的爆破强度。

5.3.1 对未硫化胶性能的影响

短纤维能使未硫化胶的强度大为提高,见图 21。

含有短纤维的胶料在通常的橡胶加工温度下,其门尼粘度只是稍有增高,故加工不会有问題。例如, NR/SBR = 50/50 的胶料的 Santoweb D 浓度为 0, 10, 20 和 30 重量份时,其门尼粘度 $ML(1+4)100^{\circ}C$ 分别为 42, 44, 44 和 46。

这些特点有利于下列用途:

(a) 在胶管内层胶中,利用 Santoweb 来增加未硫化胶强度,不需再冷却或充气后编

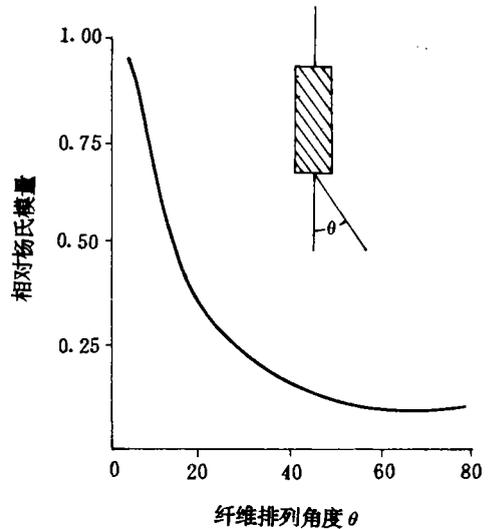


图 20 纤维定向排列对杨氏模量的影响

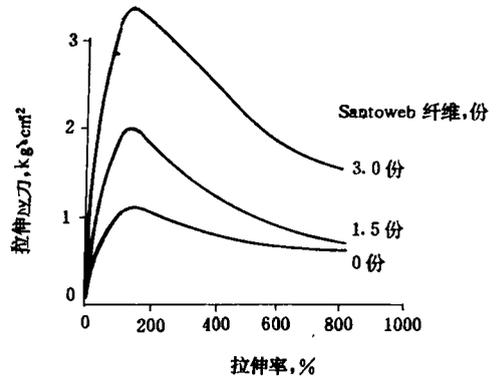


图 21 室温下 Santoweb 对未硫化胶强度的影响

织,可提高生产效率;
(b) 未硫化胶料具有优异的尺寸稳定性。因此,挤出成型的胶管可不用支架而直接在硫化罐中硫化;

(c) 当胶料的水分和挥发分都低时,未硫化胶可用直接热空气连续硫化。

Santoweb 纤维可降低胶料挤出口型膨胀,因此在设计挤出胶管时,可以只考虑将会出现的收缩率而不必考虑口型膨胀。图 22 是一种加有 Santoweb 的 EPDM 胶管通过壁厚为 2.5mm 的口型挤出的结果。

5.3.2 对硫化胶性能的影响

Santoweb 能使硫化胶的硬度、定伸应

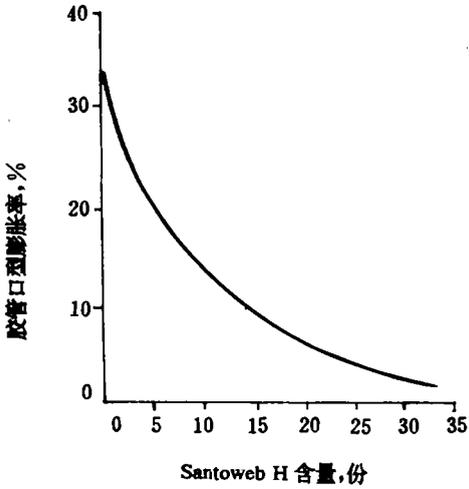


图 22 Santoweb 对口型膨胀的影响

力、拉伸强度增大;扯断伸长率、压缩变形、蠕变、溶剂膨胀降低;撕裂强度则是交叉于纤维排列方向时大,平行于纤维排列方向时小。

(1) 应力-应变性能

对常用的短纤维/EPDM 胶料而言,其刚性模量(剪切应力与剪切应变之比)与纤维浓度成正比,并与纤维排列方向有关,见图 23。

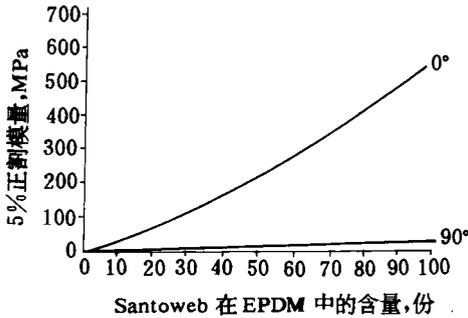


图 23 0°和 90°排列方向上 Santoweb H 浓度对模量的影响

在 0°和 90°的纤维排列方向上, Santoweb 纤维浓度对扯断伸长率和拉伸强度的影响见图 24 和 25。

从图 24 可以看出,在 0°排列方向上,当纤维含量增加到 40 重量份时,扯断伸长率急剧下降。从图 25 可以看出,在 0°排列方向上,在最低点以上时,胶料强度与纤维含量成正

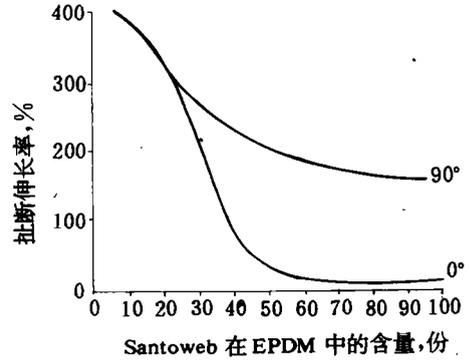


图 24 0°和 90°排列方向上 Santoweb H 浓度对扯断伸长率的影响

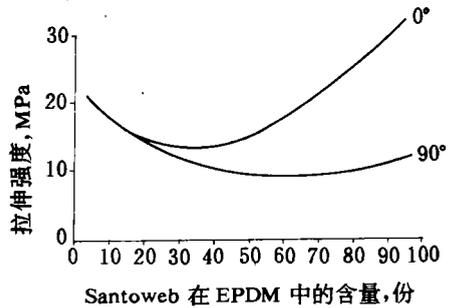


图 25 0°和 90°排列方向上 Santoweb H 浓度对拉伸强度的影响

比。

在低纤维含量的胶料中,出现最低值对很多胶种来说是很典型的。这些低纤维含量的纤维胶,其内表面集中有很高的基材应变。这使得在整体破裂之前,纤维先断裂并与胶脱开,使胶料产生裂纹或孔隙,导致强力下降。

(2) 蠕变性

加入短纤维后,硫化胶的蠕变大大降低。如在 70℃, 1.7MPa 应力下,拉伸 24h, NR/SBR 硫化胶蠕变为 1.2%。而同样条件,采用 Santoweb 补强,应力增大到 7MPa,蠕变只有 0.8%,见图 26。

(3) 硬度

加入 Santoweb 后,硫化胶硬度有一个最初的急剧增加。但硬度并不随着纤维浓度的增加而成比例地增加,这意味着即使大量

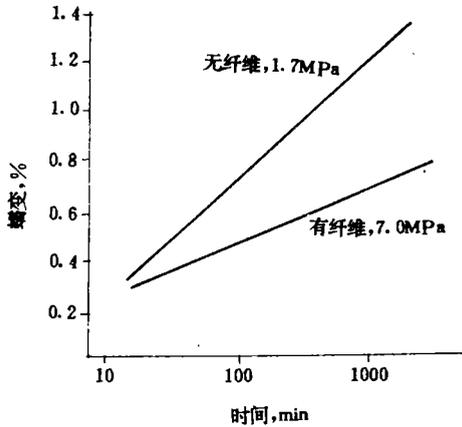


图 26 NR/SBR 与纤维复合体的蠕变

加入 Santoweb, 也不会像加入其它纤维或树脂那样导致加工上的困难。例如: NR/NBR = 50 : 50 的硫化胶, 当 Santoweb D 浓度为 0, 10, 20 和 30 重量份时, 其邵尔 A 型硬度分别为 70, 81, 84 和 87 度。

(4) 耐溶剂膨胀性

当定向排列的纤维/橡胶复合体浸在溶剂中时, 其膨胀率与任一方向上纤维的排列程度成反比。这是因为与橡胶粘合的纤维能抑制膨胀。表 5 是纤维沿长度方向排列的胶料膨胀情况。

表 5 NR/SBR 硫化胶在甲苯中的膨胀率

Santoweb D, 重量份	尺寸增长, %		
	长度	宽度	厚度
0	44	44	59
60	2	25	93
110	0	21	64
150	0	12	50

NBR 中加入 Santoweb K 并且粘合良好, 其耐溶剂性进一步增强, 见表 6。

表 6 Santoweb K 对 NBR 胶料膨胀率的影响

母炼胶, 份	189.25	189.25	189.25	189.25
Santoweb K, 份	—	10.0	20.0	30.0
Resimene 3520, 份	—	1.0	1.0	1.0
体积膨胀率(ASTM 100°C×72h), %	24	10	12	3

注: 母炼胶配方: 美国 NBR Hycar 1052 100; 高耐磨

炉黑 40; 乙酰蓖麻醇甲酯 Flexricin P-4 10; 硬脂酸 1.0; 氧化锌 5.0; 硫黄 1.5; 促进剂 DM 1.5; 促进剂 TMTD 0.25。

在汽车用胶管中, 由于膨胀率的降低, 使接触水-醇的橡胶抽提物减少, 从而顺利通过“放淤试验”。

6 Santoweb 纤维用于胶管的配合技术^[3]

6.1 低压工业胶管

基本要求是: (a) 爆破强度为使用压力的 2.5—3 倍; (b) 压力下的增长率低; (c) 良好的屈挠性; (d) 胶管弯曲和扭结时具有耐撕裂性; (e) 耐收缩性; (f) 其它参数达到标准; (g) 生产中顺利加工。

6.1.1 EPDM 胶管

(1) EPDM

推荐采用荷兰 DSM 公司的 Keltan 778 和美国 EXXON 公司的 Vistalon 5600。它们可使用传统的设备加工, 广泛用于与 Santoweb 纤维配合制作水管, 产品具有良好的物理性能和光亮的表面。

(2) Santoweb 纤维浓度

采用较高份数 Santoweb H 纤维填充的 EPDM 胶, 可使低压工业胶管具有优异的性能。

当 Santoweb H 的浓度为 60, 65, 70 和 75 重量份时, 胶料门尼粘度 $ML(1+4)$ 125°C 分别为 48, 56, 58 和 61; 0° 拉伸强度分别为 101, 123, 113 和 108MPa; 90° 拉伸强度分别为 69, 73, 65 和 67MPa; 胶管($\Phi 19\text{mm} \times 4.1\text{mm}$) 爆破压力分别为 2.2, 2.4, 2.4 和 2.4MPa。这表明, 在 Santoweb H 浓度为 65 和 70 重量份时, 爆破压力非常理想, 而门尼粘度 56—58 也不会使操作产生困难。Santoweb H 在 60 重量份以下时, 胶料成本低, 但爆破压力也低。如果要求较高的爆破压力, 就要增加纤维量。为了不使刚性模量增高, 要多加一些油。

(3) 炭黑和油

为了降低胶料成本,一般加 250 份炭黑。加 GPF(通用炉黑, N600) 炭黑是较理想的。也可以 GPF/FEF(快压出炉黑)=50/50, 或与 SRF-HS(高结构半补强炉黑)并用, 但撕裂强度不如 GPF。MT(中粒子热裂炭黑)则不宜使用, 因其使胶料爆破强度低, 刚性模量大, 加工不方便。

若要连续硫化, 以 50% 的 SRF(N762) 和 50% FEF 并用为佳。

芳烃油与 EPDM 相容性不好, 不宜使用。烷烃油可多用。也可使用有少量芳烃成分的环烷油, 如美国 Sun Oil 公司的 Circosol 4240 和美国 EXXON 公司的 Flexon 876。

连续硫化要使用低挥发性的油, 例如美国 Carroll 公司的 Sunpar 2280。

Santoweb、炭黑和油的适宜用量见图 27。

油(保持其加工性)和 3—5 份 Santoweb H (保持其爆破强度)。

图 28 所示为炭黑和油的用量高低对胶料的影响。为了降低成本, 可以增加油量而到 B 区, 但性能略低。A 和 B 区的配方举例见表 7。

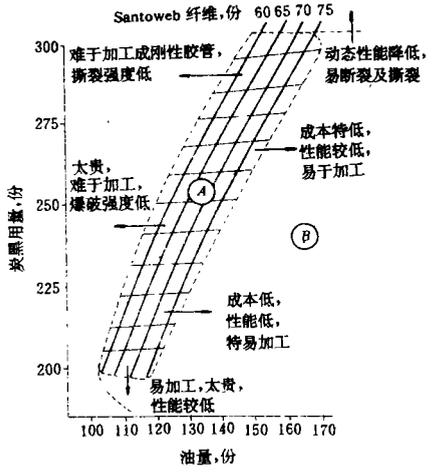


图 28 炭黑和油用量超出 A 区的影响

表 7 调节油/炭黑的混炼胶性能

配 方	A 区	B 区
短纤维 Santoweb H, 份	·60	60
炭黑 GPF, 份	250	—
炭黑 SRF-HS/FEF, 份	—	250
加工油 Circosol 4240, 份	125	140
爆破压力, MPa	2.4	1.9
0.7MPa 下的周向增长, %	7	7
撕裂性	无破裂	无破裂
屈挠性	良好	优异

(4) 低成本浅色填料的应用

为了降低成本, 可以往胶料中加入非补强性白色填料, 使其处在 A 区内。但如过量, 其爆破强度、耐压性和屈挠性都会下降。

超细碳酸钙(50%重量 < 3μm, 99%重量 < 25μm) 使用 15—20 份时效果理想(见表 8)。其它的填料均有问题: 陶土(硬, 迟延硫化)、滑石粉(硬, 贵)、白炭黑(贵, 迟延硫化)、碳酸氢镁(贵)。

连续硫化时常用活性氧化钙(如美国

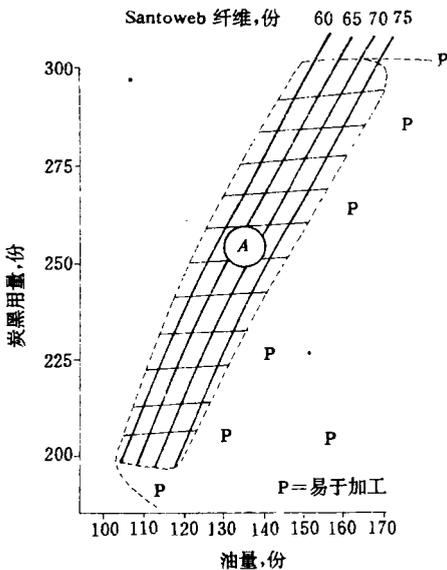


图 27 易于加工的 EPDM 胶料

图 27 右侧的 P 区是含有 Santoweb H 的胶料易于加工时的炭黑和油的用量范围。封闭的 A 区为成本/操作性的良好平衡区。当炭黑用量一定时, 每增加一份 Santoweb, 就要增加一份油。本例全用 GPF。如为 GPF/FEF 或 GPF/SRF-HS 并用, 就要多加 5 份

表8 炭黑、油、浅色填料的配方变量 份

配方	1	2	3	4	5
炭黑 GPF(N660)	200	200	100	125	—
炭黑 SRF-HS (N765)	—	—	100	125	125
炭黑 FEF(N550)	—	—	—	—	125
加工油 Circosol 4240	125	105	105	145	125
超细碳酸钙 PR4	—	<15	<15	<15	<15

注:1)这5个配方的爆破强度相同;

2)PR4是法国 Blancs Minéraux 公司的超细碳酸钙。

Heuley公司的 Caloxal W3)作吸湿剂,以防止出现气孔。但在 Santoweb 胶料中,氧化钙最大用量为4份。如用量太高,会与 Santoweb 的酸性粘合剂反应,导致爆破压力下降。为了减少干燥剂用量,可以:(a)混炼时采取特殊的干燥措施;(b)提高 Santoweb 纤维胶料的强度,以阻止气孔的形成。

(5)硫化体系

Santoweb 纤维复合胶管加工的特性是在混炼和挤出中要求温度高。温度低则不能达到充分的混合。特殊口型应是背压逐步增加,使胶料在挤出机中生热。为了保证焦烧安全性,也可加入美国 Harwick 公司的 Santogard PVI(即我国防焦剂 CTP)。

配方如下:EPDM(Vistalon 5600) 100,GPF(N660) 250,加工油 Circosol 4240 125,PR4 15,Santoweb H 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,Resimene 3520 2。

优选的硫化体系为:硫黄 1.5,促进剂 NOBS 2.0,促进剂 ZDC 2.0,防焦剂 E 1.5。

焦烧时间较长的硫化体系为:硫黄 1.5,促进剂 CZ 2.0,促进剂 TMTD 1.0,促进剂 Vocol S(化学名称:二丁基二硫代磷酸锌) 2.5,防焦剂 CTP 0—0.5。

价廉但焦烧时间短的硫化体系为:硫黄 1.5,促进剂 DM 0.5,促进剂 TMTD 0.5,促进剂 ZDC 2.0,防焦剂 E 1.0。

上述配方适用于欧洲的 EPDM,因为欧

洲 EPDM 硫化速度慢,需要多加一些活性剂才能得到理想的性能。

连续硫化可采用的硫化体系为:硫黄 2.5,促进剂 DM 2.0,促进剂 TMTD 2.0,Rhenocure CUT(二异丙基二硫代磷酸铜) 2.0,Resimene 3520 1.0。

6.1.2 SBR 胶管

SBR 胶管虽然不如 EPDM 胶管性能好,但也有较高的爆破强度,而且壁厚能减薄从而降低成本。

SBR 胶管配方:SBR1500 或 1502 90,SMR5 10,Santoweb D 30—40,Resimene 3520 1,抗降解剂(如防老剂 RD) 2,炭黑 110(全为 GPF,或 GPF 与 FEF 各半,或 GPF 与 HAF-LS 各半),环烷油 10 以下,矿质橡胶或古马隆树脂 10 以下。

硫化体系为:硫黄 3,促进剂 Santocure MOR(NOBS) 2,促进剂 ZDC 0.5;或硫黄 1,促进剂 CZ 1;或硫黄 3,促进剂 M 1.5。

6.2 汽车用水箱弯管

在 6.1 节中所介绍的胶管,实际上也基本适用于水箱弯管和加热器弯管。基本的配料原则已在图 27 中介绍。配方要达到的要求是:(a)成本较低(降低壁厚,而不是降低含胶率);(b)胶料易于加工;(c)易于芯子成型;(d)达到爆破压力要求;(e)达到规定的压力增长;(f)经受住脉冲试验;(g)耐老化;(h)耐醇/水浸泡;(i)屈挠性好。为了便于芯子装卸以及防止振动传到水箱而导致喷溅,水箱弯管要比加热器管柔软得多。

短纤维补强的水箱弯管配方为:EPDM(Vistalon 5600) 100,SRF-HS(N765) 150,加工油 Circosol 4240 90,Santoweb H 20;短纤维补强的加热器弯管配方为:EPDM(Vistalon 5600) 100,FEF(N550) 90,加工油 Circosol 4240 45,Santoweb H 20。这两个配方的硫化体系为:

(a)通用硫化体系:硫黄 1.5,促进剂

NOBS 2.0, 促进剂 ZDC 2.0, 防焦剂 E 1.5, Resimene 1.0。

(b) 高性能硫化体系(压缩变形及热老化性能优良, 爆破压力略低): 促进剂 ZDBC 5.0, 促进剂 NOBS 2.0, 促进剂 TMTD 2.0, 促进剂 Tetrone A[六硫化双(1,5-亚戊基)秋兰姆] 1.5, 防焦剂 E 1.5, 硫黄 0.5, Resimene 3520 1.0。

(c) 低抽出性与耐放淤性硫化体系: Perkadox 14-40(1,4-双叔丁基过氧化异丙苯) 8.0, HVA-2(N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺) 2.0—5.0, 硫黄 0.3, Resimene 3520

4.0。某些汽车胶管的标准规定, 与醇/水混合物接触后, 胶管可抽出的促进剂残留物不能堵住水箱的通道, 残余物必须在规定的限定之内。传统的办法是采用过氧化物硫化, 但在 Santoweb 复合胶中, 采用硫黄硫化体系就能通过抽提和放淤试验。当然, 如果允许提高费用的话, 可采用过氧化物硫化, 但需增加辅助硫化剂 HVA-2 来克服过氧化物与 Santoweb/Resimene 3520 结合体系相抵触的现象。但是 HVA-2 价格昂贵, 要选取适宜用量, 以兼顾成本和爆破压力的平衡。如标准的加热器管(19.5mm×27.9mm) 其他材料不变, 3份 HVA-2 时的爆破压力为 0.9 MPa, 而用 5份 HVA-2 则达 1.2MPa。

载重汽车、推土机及其它柴油发动机要求弯管耐油、耐燃。因此, 在标准的 EPDM 胶管外表要覆盖一层 CR 或 NBR 胶料。

6.3 燃油胶管

燃油胶管的一般要求是:(a)对烃类燃料耐膨胀;(b)对特殊燃料耐抽提;(c)无渗透性;(d)在 40℃ 下弯曲耐龟裂;(e)耐火;(f)耐臭氧。

配方: NBR 100, Santoweb K 35—40, Resimene 3520 2, 50%FEF(N550) + 50%GPF(N660) 75—90, PR4 < 50, 增塑剂 Santicizer 409A/Santicizer 97A = 20/10, 操作助剂 Collophane 2 或 AFLUXS

4。

硫化体系: 不溶性硫黄 2.0, 促进剂 NOBS 1.25, 防焦剂 CTP 2.0。

6.4 硅橡胶管

硅橡胶管由于其优异的耐高温性, 可取代 CR 胶管、EPDM 胶管, 但因其粘度低和柔软而难于加工。加入短纤维后, 加工性大为改善, 还可防止塌陷, 但要采用耐高温的玻璃纤维 Santoweb W。

配方: 硅橡胶 HGS70 100, 氧化镁 1, 间苯二酚 2, Santoweb W 15, Perkadox 14/40 6, Resimene 3520 2。

7 短纤维胶管的制造^[3,4]

Santoweb/橡胶复合体可用工厂的常用设备制造。胶管一步挤出, 硫化时可不用芯子支撑, 基本上是用硫化罐硫化, 也可连续硫化。

7.1 混炼

Santoweb/橡胶在各种密炼机中都可混炼。其混炼参数如下。

(a) 填料系数 纤维使剪切力增加, 混炼生热快, 故填料应为无纤维胶的 90%。其计算公式为: 填量(kg) = 填充系数 F × 混炼室容积 × 混炼胶相对密度。各种橡胶在一段混炼时的填料系数 F 是: EPDM 为 0.65, NR, SBR, NBR 或并用胶为 0.60, CR 为 0.55。

(b) 压砵压力 为 0.35MPa, 以使配合剂分散均匀。

(c) 转子速度 以低速(如 20r·min⁻¹) 密炼机为宜。如用高速密炼机, 要充分冷却。

(d) 卸料温度 不超过 125℃(一段混炼或多段混炼的最后一段), 否则会焦烧或使粘合剂早期反应。

一段混炼的周期如表 9。

另一种办法是以传统法加工炭黑母炼胶后, 在二段混炼时加入纤维和硫化体系, 见表 10。

有效混炼时间不包括升降压砵和加料的

表 9 一段混炼周期

有效混炼时间, min	EPDM 配方	其它聚合物配方
0	炭黑、其它固体、油、EPDM	聚合物、Santoweb, 1/2 炭黑、其它固体
1	Santoweb H	油、操作助剂、1/2 炭黑
4	硫黄、促进剂、Resimene 3520	硫黄、促进剂、Resimene 3520

注: 如果促进剂在二段混炼时加入, 4min 就可排料。

表 10 两步混炼周期

有效混炼时间, min	所有聚合物
0	Santoweb 纤维、母炼胶
2	硫黄、促进剂、Resimene 3520
3	排料

时间。

图 29 是各种 Santoweb 纤维在实验室本伯里密炼机($17r \cdot \text{min}^{-1}$)中 90s 的功率消耗示意图。

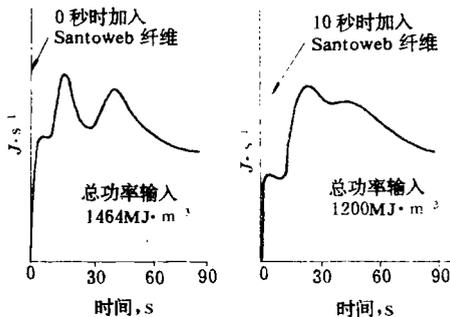


图 29 实验室用密炼机功率消耗曲线

实验室如没有小密炼机, 可在开炼机上进行试验。首先用常规方法制备炭黑母炼胶, 然后加纤维。分散后再加入硫化剂和粘合剂。

7.2 下片

使用开炼机时, 由于纤维的排列方向是辊筒的转动方向, 所以会出现脱辊现象。但按表 11 的辊温加工, 就易于包辊。

辊距要小于 10mm。包辊后立即开刀出片, 不再翻炼打包。

如果在上述辊温和辊距下仍然脱辊, 可采取下列措施。

表 11 开炼机下片时的辊温要求 $^{\circ}\text{C}$

开炼机	前辊	后辊
无速比的开炼机	25--30	70
有速比的开炼机		
前辊快	<30	30--50
后辊快	25--35	70--90

(a) 把密炼机卸料温度提高到 125°C , 并降低辊距到 8mm。

(b) 如胶料易脱前辊而易包后辊, 就可在后辊操作或把速比颠倒过来。

(c) 如仍脱辊, 就要改进配方。

下片机如采用自动卷胶系统, 则要用圆刀, 因为平刀可能造成脱胶。胶条可以水冷却或空气冷却。但如连续硫化, 则必须是空气冷却。

7.3 挤出

胶管挤出可用各种挤出机——热喂料、冷喂料、抽真空、非真空。螺杆直径在 1—6 英寸之间, 长径比为 12—16 (如 Berstoff, Iddon, Troester 等) 都可以。

温度范围为: 外筒 $70-90^{\circ}\text{C}$, 喂料区 $80-100^{\circ}\text{C}$, 螺杆区 $60-80^{\circ}\text{C}$, 口型 $115-130^{\circ}\text{C}$ 。

改变挤出温度、压力、速度时, 有向性 E_H/E_A 会受影响。见表 12。

表 12 挤出条件对有向性比的影响

螺杆温度 $^{\circ}\text{C}$	螺杆转速 $r \cdot \text{min}^{-1}$	挤出温度 $^{\circ}\text{C}$	有向性 E_H/E_A
65--67	30	75	2.6
	45	79	2.6
	60	87	2.7
123--125	30	83	2.9
	45	88	3.0
	60	94	3.2

生产弯管可用传统的芯子成型法, 以生产扩口的胶管。更多的是不用芯子, 采用计算机控制, 直接挤出所需形状的弯管。为了保持胶管横截面的圆度和弯曲角度, 硫化时使用

半阴模加以支撑,见图 30。EPDM 的最长硫化时间(160℃)为 45min。

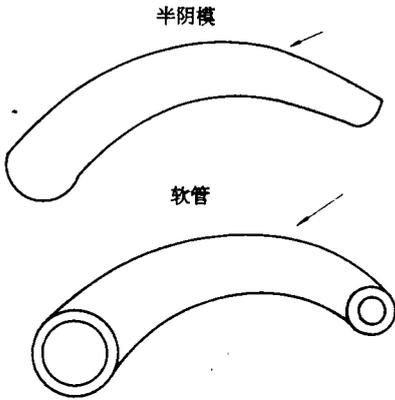


图 30 弯管硫化用的半阴模

8 配有高强度混炼螺杆的 Iddon 挤出机^[6]

虽然孟山都公司说短纤维可适用于任何一种挤出机,但 Iddon 公司还是推荐配有高强度混炼螺杆(HIM)的 Iddon 挤出机。这项技术在西方主要国家均已取得专利,而且常常作为螺杆设计的典范被引证。其示意图见图 31。

其优点是:

- (a) 能源消耗比其它型号的高产量螺杆低 10%。
- (b) 能高效地加工最难加工的胶料。
- (c) 产量大(抽真空时产量只降低 12%,而其他螺杆降低 25%—30%)。

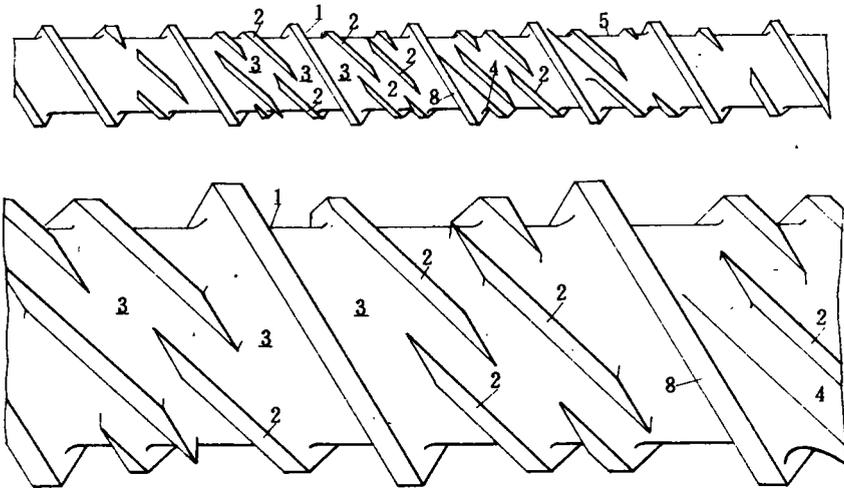


图 31 高强度混炼螺杆(HIM)

- (d) 挤出胶料尺寸稳定($\pm 2\%$),外观光滑。
- (e) 杜绝波动,无效挤出几乎为零。
- (f) 明显降低胶料中的气孔,适于连续硫化。

- (g) 高效分散配合剂,免除二段混炼。
- (h) 产量正比于螺杆转速,便于控制。
- (i) 对任何一种聚合物都有适宜的温度范围。见表 13 和 14。

表 13 HIM 螺杆的生产能力

螺杆直径,mm	50	65	75	90	110	150
生产能力,kg·h ⁻¹	50—60	125—150	150—200	350—400	800—1000	1300—1600

表 14 无孔 HIM 螺杆的操作温度

℃

胶种	1区(进料)	2区	3区	4区(机头)	螺杆
NR	50—60	40—50	40—50	80—90	80—90
SBR	45—55	35—50	35—50	75—90	75—90
EPDM	45—55	35—50	35—50	75—90	75—90
IIR, NBR, CR	45—55	35—50	35—50	65—75	65—75
FR	65—70	50—55	50—55	90—110	85—95

9 微机控制中心^[7]

这个系统采用的是 Olivetti/Acorn 集团制造的标准的 BBC 系统,具有工业环境中的耐久性和稳定性。其装置包括:

(1) 14 英寸(355mm)中分辨力的 5 种颜色 RGB 监视器;

(2) 标准键盘;

(3) 40 轨磁盘贮存能力;

(4) 计算机程序(简单到只要有基本的程序知识即可操作);

(5) 易于改进软管程序任何部分的详细的目录;

(6) 可贮存 20 个程序的 32K 单位的微机;

(7) 标准磁盘记录装置,可记录符合软管技术条件的每个程序,每 40 轨单面磁盘可贮存 10 万信息组,即 600 根软管的外形信息,可供随时调用。

操作时,输入软管的各项参数,如内径、壁厚、长度、弯曲角度、弯曲幅度、矢量角等。微机将输入的信息转换成一系列的电子信号和需要的脉冲操作口型。正常的步骤如下:

(1) 微机指令输入所要操作的数据块数字;

(2) 输入适当的代码号 1—20;

(3) 微机自动驱动空气和液压系统,达到操作压力;

(4) 微机指令操作到零点;

(5) 微机操纵软管,在挤出完成时自动截断;

(6) 检验样品软管,确定设计规格的准确度;

(7) 如果需要,可对软管数据进行修改;

(8) 修改完毕并检验合格后,系统开始按设定的速度生产要求数量的软管。

据介绍,这套系统可在 30min 内输入新的操作程序,2—3min 就可进行典型的程序操作。因此,任何一种新规格弯管的生产都是非常快捷的。

10 初步看法

(1) 短纤维补强橡胶具有高模量、高硬度、各向异性、尺寸稳定、耐切割等特点,是一种很有发展前途的新型材料。

(2) 英国 Iddon 公司利用孟山都公司的挤出口型开发的 Computa hose 系统,具有显著优点:设备少、投资低、占地面积小、一步成型、不必套芯和脱芯,大大简化了工艺、降低了成本,因而应用日见广阔。

(3) 由于短纤维补强弯管在断面上无可见的骨架层,国内汽车制造厂囿于传统,不可能马上大批配套使用。但对国内现有的汽车而言,特别是对多种牌号的进口汽车而言,由于其输入相应参数就可迅速生产出合乎要求的弯管,因而在维修配件上具有广阔的市场。随着实践的证明和国际市场的潮流,国内厂家也会用其配套。

参考文献

- 1 梁天纬. 对瑞士、西班牙、英国几家公司的考察报告. 橡胶制品工业, 1993; (8)
- 2 Iddon, World Leaders in extrusion technology
- 3 Basic Concepts of the Monsanto. Composite Hose Process
- 4 Monsanto Hose Process Manual
- 5 孟山都橡胶配合剂产品指南

6 UK 1591730

extruders. 1880

7 Iddon MI. The Study of the evolution of rubber

收稿日期 1993-08-15

Extrusion of Short-fibre Reinforced Flexible Hose Controlled by Computer

Liang Tianwei

(Rubber and Plastics Factory of Beijing Chemical Industry Group 101111)

Abstract A set-up of an extruder line of short-fibre reinforced flexible hose controlled by computer and its advantages were introduced. The reinforcing principle of short-fibre and its application were described, including the features of Monsanto extruder die, the factors affecting the orientation of fibre, the properties of Santoweb, the compounding and processing technology of rubber hose reinforced with Santoweb, and the features of Nieden extruder with intense mixing screw. It was pointed that the short-fibre was a prospective kind of reinforcing material for rubber; Computa Hose (Extruder Line of Flexible Hose Controlled by Computer) was in good performance; the flexible hose reinforced with short-fibre would find application in the automotive service and become O. E. in domestic new vehicle.

Keywords short-fibre reinforcement, flexible hose, fibre orientation, extruder die, extruder screw, computer-controlled

天然橡胶价格缓慢回落

1994年初以来,天然橡胶价格以每月10%—15%的幅度暴涨。至8月中旬,进口3"胶已涨至1.6万元(吨价,下同)。但从8月中下旬开始,天然橡胶价格开始缓慢回落,至9月上旬,进口胶价格跌至1.45万元,国产胶也回落到1.32万元左右。

天然橡胶价格回落的原因是多方面的。主要有:国家紧急进口的数万吨橡胶已陆续到货,缓和了生胶紧缺之势;部分轮胎、橡胶制品企业因不能承受生胶价格上涨的影响,只能停产或半停产,使生胶需求量骤然减少;6—10月是天然橡胶生产的“黄金季节”,国产生胶量增加,外商报价也随之回落。

但是,对橡胶价格回落的幅度不能抱太乐观的态度。这是因为:世界主要产胶国泰国因受雨季延长的影响,产量不容乐观;印度尼西亚受早期延长的影响,下半年橡胶将减产

7%左右,且1994年初引发的劳资关系仍未缓和。据印尼橡胶联合会副主席阿斯里在前不久发表的统计数字看,印尼1994年上半年橡胶仅增长2%,和下半年减产抵消后,印尼1994年橡胶减产4%左右。

目前,有相当部分的轮胎、橡胶企业持观望态度,希望胶价进一步下落,再去采购生胶等原材料。但是8—11月乃是橡胶生产的“黄金季节”,机不可失,时不我待。目前外商报价仍维持在1100—1200美元左右,由于我国汇率并发且附加增值税等,据测算,橡胶到岸价为1.28万—1.30万元。据上海化工交易市场公布的橡胶行情,9—12月天然橡胶的期货价为1.35万—1.39万元。因此,天然橡胶目前的价格仍会较长时间维持在1.35万—1.45万元的价位上,回落到1993年的7000—8000元的价位希望渺茫。

(摘自《中国汽车报》,1994,11,7)