

木质纤维素短纤维在非轮胎橡胶制品中的应用

程永悦

(富莱克斯公司 北京联络处, 北京 100029)

摘要:木质纤维素短纤维作为补强材料添加于橡胶中可提高未硫化胶的强度和挺性,降低挤出膨胀率,提高硫化胶的弹性模量、强度和硬度。用亚甲基接受体改性的 Santoweb 短纤维在胶料中的分散性很好,用于 V 带底胶和中低压胶管中已取得很好的效果。介绍了分别针对 SBR、氯醚橡胶、EPDM、CPE、NBR 和氟橡胶的适用木质纤维素短纤维规格及应用配方。

关键词:木质纤维素;短纤维;取向;补强;橡胶制品

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ336

文献标识码:B

文章编号:1000-890X(2004)08-0472-07

非轮胎橡胶制品种类繁多,虽然生产加工原理大同小异,但每一种产品都有其独特的技术诀窍。这些诀窍有的取决于生产设备(如价格昂贵的注射成型机),有的来源于特殊的胶料(如采用某些特种合成橡胶),还有的是得益于独特的补强材料。

目前,胶管、V 带和橡胶杂品等橡胶制品都处于过度竞争、供大于求的状态,各厂家和品牌产品之间的差别越来越小。降低成本、提高质量并赋予产品某些独特的性能必将成为今后橡胶制品生产企业取得竞争优势的重要途径。除了加强经营管理、采用先进的生产技术和生产设备之外,还可以选择一些以前未充分利用的补强材料,木质纤维素短纤维就是其中的一种。

1 木质纤维素短纤维的性能特点

木质纤维素短纤维的代表产品是孟山都公司于 20 世纪 70 年代开发的 Santoweb 短纤维。其长度较小、韧性好、长径比适中、呈带状结构,形态如图 1 所示。它在橡胶的加工过程中可以发生弯曲,但不会断裂,始终保持其长径比不变,从而具有远胜于其它短纤维,如碎棉、玻璃纤维、锦纶和聚酯短纤维优异的补强性能和加工性能。

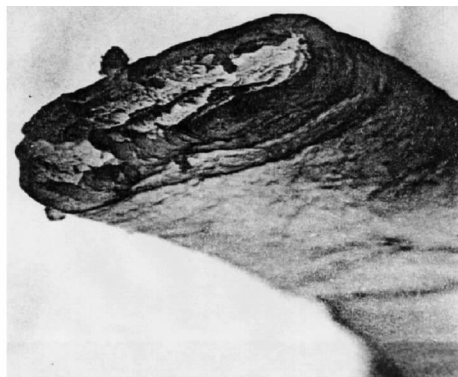


图 1 Santoweb 短纤维的显微照片(放大 3 500 倍)

在橡胶中添加木质纤维素短纤维后具有如下优点。

- 提高未硫化胶料的强度和挺性,而不影响粘度,易于加工。
- 降低挤出膨胀率。
- 提高硫化胶的杨氏弹性模量、抗压弹性模量、拉伸强度、硬度、弯曲刚性及耐割口增长性能。
- 减小硫化胶的蠕变和在溶剂中的溶胀。

2 短纤维在非轮胎橡胶制品中的应用

针对 Santoweb 短纤维的优点,富莱克斯公司已经开发出了一系列商业化的配方,其中也包括一些用于取代其它有机短纤维的配方。已开发的应用配方主要是利用了 Santoweb 短纤维的增硬效应。在某些需要低柔顺性的场合,甚至可利用高用量的 Santoweb 短纤维取代锦纶/聚酯类的帘布。

作者简介:程永悦(1969-),男,辽宁北镇人,富莱克斯北京联络处工程师,工商管理硕士,主要从事橡胶工业领域的咨询、项目合作、贸易、展览和会议组织工作。

2.1 在 V 带中的应用

V 带的底胶必须具有高横向弹性模量以紧固承受张力的各部分并耐受压缩应力,同时其纵向(运行方向)弹性模量要低,柔韧性要高。用短纤维补强的各向异性橡胶复合材料特别适合于制造切边 V 带的底胶,纤维在复合材料中的质量分数一般为 0.07~0.15。

CR 具有优异的耐疲劳与耐环境性能,是目前 V 带底胶中最常用的胶种。试验对比了 Santoweb 短纤维与普通碎棉短纤维在 V 带 CR 底胶中的应用效果。

试验配方如表 1 所示。

表 1 Santoweb 与碎棉短纤维在 V 带底胶中的对比试验配方								份
配方组分	配 方 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	
Santoweb D 短纤维 ¹⁾	20	29	40	15	10	0	0	
碎棉短纤维	0	0	0	5	10	20	30	

注:1)用亚甲基接受剂处理过的 Santoweb 短纤维。
配方中其它组分和用量为 CR(Neoprene GRT) 100,炭黑 N330 50,轻质氧化镁(Maglit D) 4,芳烃油(Sundex 790) 10,硬脂酸 2,防老剂 RD 2,促进剂 DM 0.5,氧化锌 5,亚甲基给予体(Resimene 3520) 2。

所有胶料均采用两段法在密炼机中混炼,转子转速为 35 r·min⁻¹。各配方的混炼周期均进行了适当调整以达到短纤维的最佳分散,碎棉短纤维的分散性较差,需要较长的混炼时间。具体混炼工艺安排如下。

Santoweb D 短纤维配方:Santoweb D+橡胶+固体添加剂 $\xrightarrow{0.75\text{ min}}$ 炭黑+油 $\xrightarrow{2.75\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 在 105℃下排料。

Santoweb D 短纤维与碎棉短纤维共混物配方:Santoweb D+碎棉短纤维+橡胶+固体添加剂 $\xrightarrow{0.75\text{ min}}$ 炭黑+油 $\xrightarrow{3.25\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 在 105℃下排料。

碎棉短纤维配方:1/2 碎棉短纤维+橡胶+固体添加剂 $\xrightarrow{0.5\text{ min}}$ 1/2 碎棉短纤维 $\xrightarrow{1.5\text{ min}}$ 炭黑+油 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 清扫 $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 在 105℃下排料。

混炼性能、混炼胶硫化特性和硫化胶物理性能如表 2 所示。

表 2 Santoweb 与碎棉短纤维在 V 带底胶中的对比试验结果

项 目	配 方 编 号						
	1	2	3	4	5	6	7
混炼性能							
混炼时间/min	5	5	5	5	6	8	8
混炼功耗/(kW·h)	750	750	900	800	950	1 200	1 300
相对功耗 ¹⁾ /%	100	100	120	107	127	160	173
分散性等级	0	0	1	1	2	3	5
硫化特性							
t _{s2} /min	2.5	2.5	3.0	3.0	2.7	2.7	2.5
t ₉₀ /min	30.0	31.4	30.5	30.0	31.5	32.5	30.5
t _{max} /min	60	60	60	60	60	60	60
最大拉伸力 ²⁾ /N	262	285	298	274	283	298	320
硫化胶性能							
IRHD 硬度/度	88	89	93	89	90	91	93
压缩模量 ³⁾ /MPa							
5%	0.93	0.95	1.25	1.0	1.05	1.2	2.0
10%	1.93	2.18	2.85	2.0	2.32	2.3	4.0
15%	3.10	3.79	4.36	3.12	3.35	3.90	6.3
屈挠性能 ⁴⁾							
破坏寿命/d	60	60	55	40	30	22	12
相对破坏寿命 ¹⁾ /%	100	100	92	67	50	47	20
老化后(121℃×24 h)疲劳							
寿命(10%伸长)/万次	380	200	140	160	70	16.5	11.5

注:1)以 1 号配方的值为 100%;2)标准形状未硫化试样所能承受的最大拉力;3)与短纤维取向垂直的方向;4)空气中,拉伸率为 25%,屈挠频率为 70 r·min⁻¹。

由表 2 可见,同样加入 20 份的 Santoweb D 和碎棉短纤维,欲达到同样的分散程度,后者要多消耗 60%的能量。而且由于 Santoweb D 短纤维的堆积密度远大于碎棉短纤维(分别为 500 和 131 kg·m⁻³),因此在用量相同的情况下,Santoweb D 投料体积更小。添加 Santoweb D 或碎棉短纤维胶料的硫化特性没有明显差别,添加碎棉短纤维未硫化胶料的最大拉伸力增大。增大短纤维用量可提高压缩模量,Santoweb D 与碎棉短纤维并用(并用比为 10/10)能获得与添加 20 份碎棉短纤维相当的压缩模量。尽管制备时延长了添加碎棉短纤维胶料的混炼时间,以获得更好的分散效果,但是由于碎棉短纤维的分散性能比 Santoweb D 差很多,因此其屈挠寿命(采用罗斯屈挠试验机测定)仍然较短。老化后疲劳测试结果显示,增大短纤维的用量会降低胶料的疲劳寿命,碎棉短纤维由于分散性不好,其疲劳寿命的下降更为显著。分别添加经过预处理的木质纤维素短纤维和普通的碎棉短纤维的 V 带底胶相比,两

者的未硫化胶性能相近,前者的硫化胶性能更好。

实验室与工厂的评估均证实,添加经亚甲基接受剂处理过的 Santoweb D 短纤维可使 V 带的底胶获得最佳的综合性能。预处理 Santoweb D 短纤维只需采用一段法混炼即可在胶料中分散均匀,而碎棉或聚酯短纤维则很难在胶料中分散开,容易集结,形成应力集中区,从而导致材料易被破坏,补强效果差。因此, Santoweb D 短纤维用于 V 带底胶明显优于碎棉和聚酯类短纤维,主要表现在:混炼时间短、易于处理与加工;在胶料中的分散性好;成品性能均匀;相同纤维用量时具有较高的弹性模量和各向异性。这些特点使 Santoweb D 短纤维在包边 V 带、多楔带和切边 V 带中得到广泛应用。

2.2 在胶管中的应用

孟山都公司在 20 世纪 70 年代曾专门开发了一种利用 Santoweb 木质纤维素短纤维作补强剂的增强胶管制造工艺,并获得了专利。采用该工艺制造的胶管,短纤维沿着胶管圆周方向取向,可以替代连续的编织或缠绕织物。纤维用量通常为 10~15 份。这样生产出的中低压胶管可用于汽车配件、民用与一般工业用途。

表 3 所示是一般织物增强与 Santoweb 短纤维增强的汽车散热器胶管(内径约为 16 mm)的性能比较。

表 3 织物增强与 Santoweb 短纤维增强的汽车散热器胶管性能比较

项 目	一般织物	Santoweb 短纤维 ¹⁾
爆破强度/MPa		
常温	1.76	1.62
100 ℃	1.16	1.22
膨胀度(常温/0.52 MPa)/%		
圆周方向	8.2	4.0
轴向	-3.1	0.8
行车试验(约 4 万 km)		通过 ²⁾
行车试验后爆破强度/MPa		1.96

注:1)100 份 EPDM 中添加 70 份的 Santoweb H 短纤维;2)共 6 辆车安装 Santoweb 短纤维增强胶管进行行车试验,均无破裂或冷却液漏失现象。

用短纤维替代一般织物制造增强胶管的主要优点在于简化制造过程。可直接进行挤出和硫化,而无需像采用一般织物时先挤出内胶层,然后

进行编织或缠绕,之后再共挤出外胶层,最后硫化的复杂工序。图 2 所示为这两种制造工艺的过程比较。

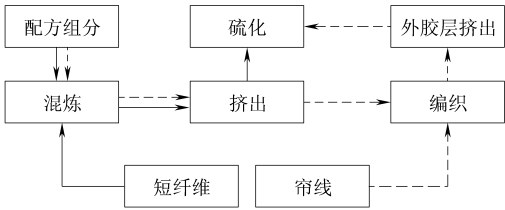


图 2 短纤维增强胶管工艺简化

实线—短纤维增强工艺;虚线—帘线编织增强工艺。

短纤维必须经过取向才能表现出其补强特性。在胶管生产中,必须采用类似图 3 所示的胶管挤出径向膨胀口型,才能获得如图 4 所示的短纤维沿周向取向的效果。

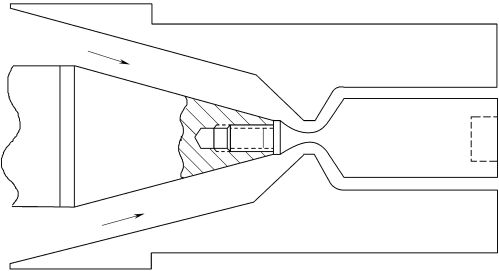
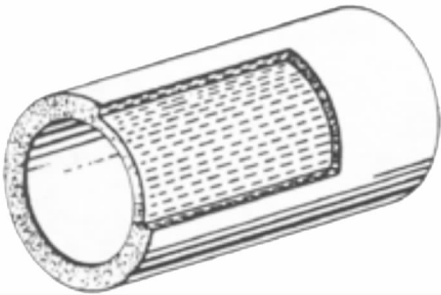
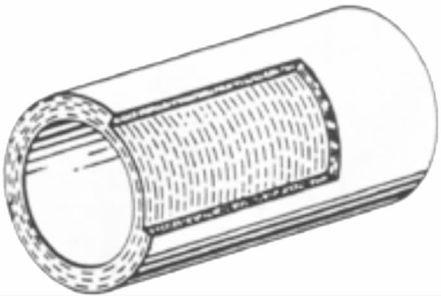


图 3 胶管挤出的径向膨胀口型示意



(a)采用传统口型



(b)采用膨胀口型

图 4 口型与挤出胶管中短纤维的取向

2.3 在模压制品中的应用

预处理木质纤维素短纤维还可用于多种橡胶制品,如垫圈、隔膜、活塞、皮碗及汽车外部零件、密封材料、防水材料等的补强。主要作用是改进成品的尺寸稳定性、降低成本或改进生产工艺。

3 Santoweb 短纤维规格及配方示例

富莱克斯公司继孟山都公司之后继续对 Santoweb 短纤维的应用进行了深入的开发并得到了多种规格的 Santoweb 短纤维,各规格的简要情况如表 4 所示。

表 4 Santoweb 短纤维规格

规 格	表面处理 ¹⁾	适用胶种	与橡胶结合性
Santoweb D	是	NR,CR,IR,BR,SBR	好
Santoweb H	是	EPDM,IIR	好
Santoweb K	是	NBR	好
Santoweb DX	否	NR,CR,IR,BR,SBR	一般
Santoweb W	否	PVC,其它浅色胶料	一般

注:1)亚甲基接受剂表面预处理。

3.1 Santoweb D 短纤维在 SBR 和氯醚橡胶中的应用

表 5 和 6 所示为 Santoweb D 短纤维在 SBR 和氯醚橡胶中的应用配方和性能。

表 5 蒸汽硫化挤出成型低压 SBR 胶管胶料性能

项 目	数值	
门尼焦烧时间 t_5 (121 ℃,预热 1 min)/min	20	
硫化仪数据(153 ℃,预热 1 min)		
t_{s2} /min	5	
t_{90} /min	12	
t_{100} /min	35	
$M_H/(N \cdot m)$	15.7	
硫化胶性能(160 ℃×35 min,已取向)		
与短纤维取向方向的夹角/(°)	0	90
拉伸强度/MPa	13.9	9.9
拉断伸长率/%	100	110
5%正割模量/MPa	218.7	29.8

注:胶管胶料配方组分和用量为 SBR(1500) 90,NR(SMR 5L) 10,炭黑 N550 55,炭黑 N660 55,环烷油 10,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 RD(Flectol TMQ) 2,增塑剂(Escorez 1102B) 10,硫黄 3,促进剂 NOBS(Santocure MBS) 2,促进剂 ZDC(Perkacit ZDEC) 0~0.5,防焦剂 CTP(Santogard PVI) 0.2,Resimene 3520 1.0,Santoweb D 短纤维 35。

表 6 短纤维 Santoweb D 在氯醚橡胶中应用配方

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
配方组分用量 ¹⁾ /份					
Santoweb D	0	20	30	40	30
Resimene 3520	0	2	2	2	0
六亚甲基四胺	0	0	0	0	1
门尼焦烧时间 t_5 (135 ℃)/min	6.2	4.5	4.0	4.2	2.8
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	64.0	70.0	73.0	78.0	80.0
硫化仪数据(160 ℃,方口型)					
$M_H/(N \cdot m)$	9.4	11.5	11.8	11.5	19.0
$M_L/(N \cdot m)$	0.6	1.0	1.2	1.4	1.6
t_{s2} /min	3.2	2.3	2.6	3.0	2.4
t_{90} /min	45.0	53.0	60.0	60.0	60.0
t_{100} /min	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
硫化胶性能(160 ℃×45 min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
拉伸强度/MPa	7.9	9.6	10.7	12.1	12.1
拉断伸长率/%	329	35	29	23	17
杨氏模量/MPa	9.6	63.5	76.0	102.3	112.9
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	7.1	6.1	5.7	5.2	7.4
拉断伸长率/%	319	158	118	110	69
杨氏模量/MPa	9.0	13.4	15.0	16.2	22.9
硫化胶性能(160 ℃×120 min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
邵尔 A 型硬度/度	83	87	87	88	93
拉伸强度/MPa	8.9	9.8	11.3	12.0	12.0
拉断伸长率/%	253	32	24	21	17
杨氏模量/MPa	11.2	72.0	90.0	106.4	116.3
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	8.1	6.3	5.9	5.2	7.7
拉断伸长率/%	227	134	108	90	58
杨氏模量/MPa	10.7	14.2	15.9	16.2	20.6
撕裂强度(C 型)/(kN·m ⁻¹)					
与短纤维取向方向夹角 0°	35.0	26.4	29.3	26.6	19.3
与短纤维取向方向夹角 90°	40.7	35.2	35.9	42.7	25.2

注:1)其它组分和用量为氯醚橡胶 Hydrin 100 60,氯醚橡胶 Hydrin 400 40,炭黑 N762 75,滑石粉 25,增塑剂 8.5,铅红 5,防老剂 2.5,预分散硅烷偶联剂 1,硫化剂 DTDM 0.2,ETU(质量分数为 0.85) 1.4。胶料采用 B 型密炼机二段法混炼。

3.2 Santoweb H 在 EPDM 和 CPE 中的应用

表 7 所示为 Santoweb H 短纤维在 EPDM 中的应用配方和性能。

Santoweb H 是专门为 EPDM 和丁基橡胶设计的一个木质纤维素短纤维品种。表 7 所示为其用于 EPDM 的硫化胶的性能,表 8 和 9 示出了其在 EPDM 和 CPE 中采用过氧化物硫化后的性能。

表 7 Santoweb H 对 EPDM 胶料性能的影响

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
配方组分用量 ¹⁾ /份					
Santoweb H	0	10	20	40	80
Resimene 3520	0	1	1	2	2
门尼焦烧时间 t_5 (135 ℃)/min	7.6	7.5	7.5	7.2	6.4
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	50.5	52.5	54.0	56.0	59.0
硫化仪数据(160 ℃,小口型)					
$M_H/(N \cdot m)$	35.5	38.1	38.6	41.7	45.0
$M_L/(N \cdot m)$	0.60	0.63	0.61	0.69	0.86
t_{s2}/min	3.2	3.4	3.0	2.8	2.6
t_{90}/min	15.3	18.0	18.0	20.0	21.5
t_{100}/min	45.0	50.0	45.0	45.0	50.0
硫化胶性能(160 ℃×45 min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
邵尔 A 型硬度/度	75	77	78	83	86
拉伸强度/MPa	12.9	11.5	10.5	9.5	13.2
拉断伸长率/%	293	215	147	68	23
杨氏模量/MPa	5.2	7.9	18.5	46.1	111.8
20%定伸应力/MPa	1.0	1.5	3.7	7.3	13.2
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	12.3	10.8	10.0	9.5	8.7
拉断伸长率/%	279	223	202	184	148
杨氏模量/MPa	4.9	6.1	6.4	8.3	11.2
20%定伸应力/MPa	0.9	1.1	1.1	1.4	2.1

注:1)其它组分和用量为 EPDM(Vistalon 5600) 100,炭黑 N774 100,炭黑 N660 100,链烷烃油(Sunpar 2280) 105,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 2,促进剂 BZ,DM 和 TMTM 适量。

在表 8 所示试验中采用了母炼胶,对于这类母炼胶,Santoweb H 在与六甲氧基甲基三聚氰酰胺并用时效果最好。本试验中采用的过氧化物硫化体系似乎比硫黄硫化速度慢,因此可以采用更有效的过氧化物。也可看出,硫化活性剂 HAV2 的效果要比 TAC 好,在试验中发现,六甲氧基甲基三聚氰酰胺似乎在起偶联剂作用的同时还能起到硫化活性剂的作用。

由表 9 可见,Santoweb H 对 CPE 胶料的补强效果非常明显。

3.3 Santoweb W 在 NBR、氟橡胶和硅橡胶中的应用

短纤维 Santoweb W 是一种白色木质纤维素短纤维,主要用于 PVC 和无炭黑胶料,当然,也可以用在有炭黑的胶料中。其最佳的用途是在 NBR、硅橡胶和氟橡胶中作补强材料。

由于 Santoweb W 中不含偶联剂,因此在需要偶联的情况下,需要添加亚甲基接受体和给予

表 8 短纤维 Santoweb H 在过氧化物硫化的 EPDM 胶料中的应用

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
配方组分用量 ¹⁾ /份					
Resimene 3520	1	0	1	0	1
硫黄	1.5	0	0	0	0
促进剂 BZ (Perkacit ZDBC)	2	0	0	0	0
促进剂 M(Perkacit MBT)	1	0	0	0	0
促进剂 TMID(Perkacit TMID)	0.8	0	0	0	0
过氧化物 Vulcap 40KE	0	10	10	10	10
硫化活性剂 HVA2	0	1	1	0	0
硫化活性剂 TAC	0	0	0	1	1
硫化仪数据(160 ℃)					
$M_H/(N \cdot m)$	57.7	40.4		35.7	
$M_L/(N \cdot m)$	13.8	12.7		12.7	
t_{s2}/min	1.0	0.5		2.7	
t_{90}/min	13.5	22.3		30.0	
t_{100}/min	35.0	45.0		50.0	
硫化胶性能(160 ℃×20 min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
拉伸强度/MPa	10.5	4.7	10.2	5.4	8.9
拉断伸长率/%	15.0	60.0	17.0	200.0	23.0
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	10.5	6.4	10.2	4.3	8.9
拉断伸长率/%	15.0	10.0	17.0	6.0	10.0

注:1)其它组分和用量为母炼胶 407[母炼胶配方为 EPDM(Vistalon 5600) 100,快压出炉黑 100,半补强炉黑 100,链烷烃油(Sunpar 2280) 100,氧化锌 5,硬脂酸 2.0],Santoweb H 70。采用 B 型转子密炼机混炼 3 min。

表 9 Santoweb H 在过氧化物硫化的 CPE 胶料中的应用

项 目	配方编号			
	1	2	3	4
Santoweb H 用量 ¹⁾ /份				
门尼焦烧时间 t_5 (121 ℃)/min	40	40	40	45
硫化胶性能(160 ℃×45 min,与短纤维取向方向夹角 0°)				
拉伸强度/MPa	15.8	11.7	13.7	15.8
拉断伸长率/%	250	235	40	20
杨氏模量/MPa	7.5	70.7	178.4	226.4
撕裂强度(C 型)/(kN · m ⁻¹)				
室温	225	285	320	310
100 ℃	120	175	200	210

注:1)其它组分和用量为 CPE(0136) 100,轻质氧化镁 15,炭黑 N774 70,增塑剂 DOA 20,硫化活性剂 TAC 2,交联剂 DCP(质量分数 0.40) 6,Resimene 3520 1。B 型转子密炼机一段混炼 4 min。

体。在表 10 所示的 NBR 应用中,使用了间苯二酚和六甲氧基甲基三聚氰酰胺,其与橡胶的结合

表 10 Santoweb W 在 NBR 中的应用

项 目	配方编号	
	1	2
Santoweb W 用量 ¹⁾ /份	25	45
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	64.0	74.0
硫化仪数据(160 ℃,MPC 口型)		
$M_H/(N \cdot m)$	55.2	60.3
$M_L/(N \cdot m)$	8.2	10.0
t_{s2}/min	2.3	2.3
t_{90}/min	8.2	7.2
硫化胶性能(160 ℃×20 min, 与短纤维取向方向夹角 0°)		
邵尔 A 型硬度/度	82	84
拉伸强度/MPa	13.1	17.2
拉断伸长率/%	66.0	33.0
杨氏模量/MPa	88.2	143.3
100 ℃×70 h 老化后(与短纤维 取向方向夹角 0°)		
邵尔 A 型硬度/度	85	87
拉伸强度/MPa	13.9	17.3
拉断伸长率/%	50.0	29.0
杨氏模量/MPa	105.9	145.4
ASTM1# 油浸泡(100 ℃×70 h, 与短纤维取向方向夹角 0°)		
邵尔 A 型硬度/度	80	84
拉伸强度/MPa	13.2	16.8
拉断伸长率/%	56.0	31.0
杨氏模量/MPa	83.8	132.1
压缩永久变形(方法 B,100 ℃×22 h)/%	45.2	52.9

注:1)其它组分和用量为 NBR(Hycar 1052) 100,快压出炉黑 40,白炭黑 10,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 RD 2,增塑剂 BBP 10,硫黄(含有质量分数 0.02 的碳酸镁) 1,促进剂 NS 1,促进剂 TMTM 0.3,Resimene 3250 2.5,间苯二酚 1.5。

效果很好。

表 11 所示为 Santoweb W 在氟橡胶中的应用配方和性能。

Santoweb W 用作氟橡胶补强填充物既可提高物理性能,又可降低成本。从表 11 可知,随着 Santoweb W 用量的增大,胶料的拉伸强度和刚性(杨氏模量)都增大,硬度在用量很小时就显著提高,可是继续增大短纤维的用量,硬度的增幅却很小。

添加短纤维可以改善硫化后的尺寸稳定性,但这种改善在与短纤维取向方向平行的方向上比较显著,而在垂直方向上则不太明显。

添加这种短纤维的胶料在 232 ℃热空气中老化 24 h 后性能变化不大。通过与空白组比较可

表 11 Santoweb W 在氟橡胶中的应用

项 目	配方编号				
	1	2	3	4	5
Santoweb W 用量 ¹⁾ /份	0	10	20	30	40
硫化仪数据(177 ℃)					
$M_H/(N \cdot m)$	53.5	76.1	84.4	84.9	87.2
$M_L/(N \cdot m)$	5.3	8.3	10.6	11.1	11.8
t_{s2}/min	2.2	1.8	1.5	1.5	1.9
t_{90}/min	3.8	3.5	3.2	4.3	5.5
硫化胶性能(177 ℃×8 min) 与短纤维取向方向夹角 0°					
拉伸强度/MPa	5.1	7.5	14.4	15.9	17.2
拉断伸长率/%	150.0	30.0	11.0	11.0	9.0
杨氏模量/MPa	11.1	42.1	205.8	183.8	286.7
与短纤维取向方向夹角 90°					
邵尔 A 型硬度/度	79.0	87.0	91.0	94.0	94.0
拉伸强度/MPa	5.1	5.8	7.0	7.1	4.9
拉断伸长率/%	150	2 820	4 535	8 825	5 946
杨氏模量/MPa	11.1	19.3	31.1	60.5	40.8
老化后性能(232 ℃×24 h, 与短纤维取向方向夹角 0°)					
拉伸强度/MPa	9.8	8.8	9.3	9.5	8.2
拉断伸长率/%	180.0	149.0	130.0	117.0	92.0
杨氏模量/MPa	7.9	11.4	19.6	48.7	74.4
5%定伸应力/MPa	0.4	0.5	1.0	2.4	3.7
在 25 ℃下的收缩率/%					
与取向方向夹角 0°	4.40	4.00	3.90	3.65	3.17
与取向方向夹角 90°	4.39	4.30	4.30	4.38	4.25

注:1)其它组分和用量为氟橡胶(Viton E60-C) 100,炭黑 N990 30,氧化铅 15,轻质氧化镁 5。

发现,添加 Santoweb W 短纤维可以提高胶料老化后的拉伸强度和定伸应力。

Santoweb W 用量为 10~15 份时,对胶料定伸应力和拉伸强度的提高不大,对老化后的性能改变也很少。较高的填充量对胶料的性能有劣化的影响,因此对耐老化而言,最佳的填充量应该在 10~15 份之间,这样可以获得很好的耐老化性能。

在硅橡胶中(见表 12),Santoweb W 用量很小(如 5 份)时,可以提高未硫化胶料的强度及贮存、加工和挤出性能,而用量较大(如 15 份以上)时,其硫化胶物理性能可保持不变或适当提高。可以通过加入丙烯酸酯类活性剂 Santomer 350 或 Saret 500 来实现短纤维与硅橡胶间的粘合,传统的间苯二酚/六甲氧基甲基三聚氰酰胺或间苯二酚/六次甲基四胺可以促进硫化活性剂的作用。

表 12 Santoweb W 在硅橡胶中的应用

项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
配方组分用量 ¹⁾ /份								
Santoweb W	0	15	10	20	15	15	15	15
活性剂 Sartomer 350	0	30	30	30	0	30	30	0
活性剂 Saret 500	0	0	0	0	3.0	0	0	3.0
间苯二酚	0	0	0	0	0	1.5	1.5	1.5
Resimene 3520	0	0	0	0	0	2	0	2
六亚甲基四胺	0	0	0	0	0	0	1	0
门尼焦烧时间 t_5 (100 ℃)/min	11.5	4.8	4.5	4.2	17.1	13.8	10.3	16.7
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	30.0	28.5	27.0	30.3	28.0	21.0	36.0	24.0
硫化仪数据(166 ℃,方口型)								
$M_H/(N \cdot m)$	88.0	115.3	117.6	113.0	117.6	92.3	99.2	70.3
$M_L/(N \cdot m)$	4.8	6.0	23.6	6.9	5.8	4.6	11.1	6.5
t_{s2}/min	2.2	1.5	1.5	1.5	1.5	2.8	2.5	3.8
t_{90}/min	7.5	15.0	12.0	15.0	12.0	16.0	12.0	13.0
t_{100}/min	30.0	40.0	30.0	40.0	30.0	40.0	30.0	30.0
硫化胶性能(166 ℃×35 min,与短纤维取向方向夹角 0°)								
邵尔 A 型硬度/度	76.0	87.0	88.0	90.0	90.0	88.0	90.0	85.0
拉伸强度/MPa	8.4	8.4	6.9	8.2	7.5	8.5	9.3	5.1
拉伸伸长率/%	376.0	26.0	31.0	22.0	24.0	23.0	19.0	339.0
杨氏模量/MPa	7.8	86.0	53.1	87.7	65.1	99.6	115.3	62.2

注:1)其它组分和用量为硅橡胶(Silastic HGS-70) 100,交联剂 DCP(质量分数 0.40) 2。

4 结 语

从结构、性能和实际应用的结果上看,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,更适合作为橡胶工业的补强材料。添加短纤维的复合材料的物理性能一般为纤维取向方向增强,垂直取向方向基本无变化。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 短纤维在 V 带,尤其是切边 V 带中应用,可以提高产品使用性能和寿命;在汽车胶管中的应用则可以简化加工工艺,同时获得很好的使用性能与耐久性;在模压制品中,尤其是在一些价格昂贵的胶料中应用,能在提高加工性能与最终产品性能的同时降低生产成本。

第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

益橡机产品大举挺进国际市场

中图分类号:TQ330.4 文献标识码:D

2004 年 5 月下旬,益阳橡胶塑料机械集团有限公司接到日本普利司通和泰国轮胎公司共 58 台硫化机近 1 000 万美元的合同。至此,公司 2004 年产品出口订单额已突破 2 000 万美元,同比增长 233%。

益阳橡胶塑料机械集团有限公司在巩固和发展中外合资、合作与技术引进的基础上,始终坚持把世界轮胎企业巨头对装备技术的要求作为产品创新的起点,瞄准世界最新轮胎技术发展动态,强化管理创新,推动机制创新,加快产品创新,促进

产品质量的提高,形成了国内市场稳定、国际市场空间扩大的强劲发展态势。目前,世界轮胎 75 强中已有近 30 家企业使用该公司的产品。GK 型密炼机、轮胎硫化机等核心产品不断销往法国米其林、日本普利司通、意大利莱茵、英国芬纳、法国德普及德国凤凰等 10 多家外国公司,并由出口单台设备发展到出口整套炼胶生产线。公司出口创汇连年大幅攀升,2000 年出口创汇仅为 100 万美元,到 2003 年增至 1 113 万美元。今年,公司产品出口比例已达到销售总额的 38.5%,成为国内橡胶机械行业中产品出口增速最快、创汇最多的企业。(益阳橡胶塑料机械集团有限公司 李四海供稿)