

产品应用

短纤维补强橡胶在轮胎中的应用(一)

李汉堂

(曙光橡胶工业研究设计院, 广西 桂林 541004)

摘要: 本文简单介绍了短纤维的种类、特点和优缺点, 重点论述了短纤维补强橡胶的性能及其在轮胎中的应用, 提出了有待解决的问题。

关键词: 短纤维; 胶料; 性能; 应用; 轮胎

短纤维—橡胶复合材料(简称 SFRC)的应用研究始于 20 世纪 70 年代。1972 年, 美国孟山都公司发表了第一个专利“纤维素短纤维补强弹性体”, 并成功地将其应用于中、低压胶管等制品中。此后, 不少国家相继投入大量的人力、物力从事这方面的研究和开发, 使得 SFRC 在较短的时间内快速发展。目前, 短纤维的应用范围已经覆盖了几乎所有的橡胶制品, 包括轮胎、胶管、胶带、胶鞋、密封件以及坦克履带挂胶等。最近几年, 短纤维在轮胎中的应用研究尤为活跃, 已经应用到各种不同类型的轮胎, 包括工程越野轮胎、载重轮胎、无销钉防滑轮胎以及高性能子午线轮胎等, 其增强部位也几乎包括了轮胎的所有部位。

短纤维之所以能够在众多的橡胶制品中得到很好的应用, 与本身的特点及其制品的一些特有性能是分不开的。短纤维一般长度为 2~5mm, 长径比为 100~200, 经过表面预处理后可以像无机粒状填料那样直接加入橡胶基体中, 共混后采用适当的工艺进行取向即可获得最终产品。短纤维的补强性能良好, 在一定范围内甚至可取代常用的长纤维纺织物骨架材料, 而无需复杂的加工工艺, 因而可简化生产工艺, 提高生产自动化和连续化的程度。短纤维特殊的表面形状系数——长径比使其复合材料具有许多优异的物理性能, 同时可使其复合材料有明显的各向异性, 给加工设计留下一个很大的空间等待开发。

1 短纤维的种类

短纤维应该有适宜的长径比(长径比为 120

时性能最好, 低于 100 时性能不好), 与橡胶基质应有很高的粘合力 and 足够的屈挠性, 且加工时不易断裂。作为橡胶补强材料的短纤维甚多, 可分为纤维素纤维、合成纤维、无机纤维等三大类。纤维素纤维表面含有羟基与细小的原纤维, 所以化学性质活泼, 易与橡胶基质粘合, 是一类很好的补强短纤维。合成纤维表面光滑, 缺乏反应活性, 粘合性差, 因此使用前最好进行浸渍处理。无机纤维呈脆性, 加工时易断裂, 会降低补强效果。另外, 各种纤维材料的废弃物都是橡胶的潜在补强材料, 如黄麻短纤维、废茧丝纤维、甘蔗渣等。据报道, 这些废弃纤维材料都已成功地应用于橡胶制品的生产中, 成为废物利用的一条新途径。

常用的合成短纤维有尼龙、聚酯、芳纶、玻璃纤维等, 常用的天然纤维有美国孟山都公司生产的纤维素纤维。各类纤维的优缺点如下:

1.1 尼龙

尼龙的优点是强力高、耐热、耐疲劳; 缺点是弹性模数低而促使纤维伸长, 不耐光氧化, 纤维表面光滑, 不利于与其它聚合物的粘合。

1.2 聚酯

近年来, 聚酯纤维在国内外获得了较广泛的应用, 这种纤维的动态模量、弹性模数和高温性能均比尼龙纤维好, 其缺点是呈化学惰性、表面光滑, 因此与其它聚合物难以粘合。

1.3 芳族聚酰胺(芳纶)纤维

这种纤维的拉伸强度约是聚酰胺和聚酯纤维的 3 倍, 弹性模数则比聚酰胺高约 10 倍以上, 其强度和模数远比其它补强纤维高, 但这种纤维价

格高,产量小。

据报道,在轮胎中添加1~3份芳纶短纤维可大大提高轮胎的性能,特别是延长了轮胎的磨损寿命。目前轮胎公司正在进行研发工作,成吨地试用这种短纤维。日本一家公司计划在2006年初将芳纶短纤维补强轮胎面市。

芳纶短纤维能使制品性能远远超过目前的水平。据介绍,在载重轮胎胎面胶中加入1~3份芳纶短纤维可以大大提高耐切割和抗崩花掉块性能,并对滞后和生热产生显著影响。轮胎试验结果表明,耐久性能提高18%~20%,生热降低1%,在不同速度下滚动阻力降低10%~25%,从而减少了油耗。

1.4 玻璃纤维

采用这种纤维可以得到很高的初始长径比,但这类纤维很脆,在加工过程中很容易断裂,因而长径比会急剧降低,补强效果也就很差,再者其表面缺乏反应性,因此很难达到与基质的良好粘合。

1.5 纤维素纤维

这种纤维是美国孟山都公司为补强橡胶而专门研制的一种高长径比的短纤维,其纤维长度短(平均长度1.5mm),且呈带状结构,故屈挠性能好,在加工过程中不断裂,具有较高的粘合强度。这种纤维经过预处理,在橡胶中分散良好,并提高了纤维和橡胶间的粘合性能。

国内外对各种短纤维补强做了大量的研究比较,认为美国孟山都公司的纤维素纤维在加工、成本及使用性能诸方面有明显的优点,是至今以短纤维形式补强的最好材料,其理由如下:

1. 材料来源。目前生产的玻璃纤维和有机纤维均为连续长丝,在加入橡胶之前,必须切短到所要求的长度,既费工又费时,导致加工成本增加。而纤维素纤维的平均长度为1.5mm,平均形状系数为120,完全符合加工要求。

2. 补强效果。当纤维形状系数(长度与有效直径之比)为100~200时,对橡胶基质的补强效果最佳。尼龙和聚酯之类长丝的直径一般为20~30 μ m,欲达到上述形状系数,长度必须为3~5mm,而实际上,这类纤维还是太长,加工时它们会相互缠结,难以使它们分离和其后的取向,所得试样表面粗糙,在工厂生产时,压延比较困难,难免会出现撕裂现象。玻璃纤维的直径一般为

8 μ m,纤维长度很容易达到2~4mm,所产生的形状系数很理想,但由于这类纤维很脆,在加工过程中很容易断裂而成为0.2~0.4mm长的纤维,形状系数仅为25~50,因而补强效果很差。纤维素纤维能满足对短纤维的所有要求。这些纤维混入橡胶胶料中其形状系数基本保持不变,因此补强效果最好。

3. 粘合效果。尼龙、聚酯和玻璃纤维呈化学惰性,与橡胶的粘合强度均很差,必须对其进行表面处理,以提高纤维和橡胶的粘合强度,纤维素纤维则是事先经过预处理的一种纤维,它与橡胶之间的粘合性能最好。

总之,纤维素纤维组成分单一,具有足够高的机械性能,材料易得,价格不高,故被公认为短纤维补强材料中的佼佼者。

1.6 芳纶短纤维浆粕

杜邦公司研究出了把对位芳纶短纤维浆粕分散到胶料中去的方法,这种尝试最终开发出了把浆粕分散到弹性体基材中的新的独特技术平台。对位芳纶浆粕补强弹性体最初用在动力传动胶带中,后来选择重型载重轮胎胎面胶料配方作为研究对象,以确定浆粕添加量和炭黑用量对胶料性能的影响。

研究表明,在工程轮胎胎面胶料中添加对位芳纶短纤维浆粕可延长轮胎的工作寿命。通过调节胶料配方中炭黑用量和芳纶短纤维浆粕添加量,能在胶料硬度不发生显著提高的前提下,改善其耐撕裂性,获得较高的模量。其具体优点如下:

1. 在需要对胶料进行补强的情况下,可以用对位芳纶浆粕来补强胶料,其效果是非常好的;

2. 对位芳纶短纤维浆粕对胶料的补强效能大大优于其它诸如炭黑和白炭黑之类的普通补强材料;

3. 采用传统的加工工艺能使胶料获得高度的各向异性;

4. 胶料的滞后性能几乎不受对位芳纶短纤维浆粕添加量的影响;

5. 胶料的应力—应变性能和声辐射试验数据表明,在应变达到40%时,短纤维与橡胶之间存在缔合作用;

6. 把对位短纤维浆粕添加到轮胎胎面胶料中

可以改善胎面的抗撕裂性能;

7. 对位芳纶短纤维浆粕可以对低应变—恒应力的轮胎胶料提供补强作用。

2 短纤维补强橡胶的性能

短纤维补强橡胶具有许多特性,它主要取决于胶种、纤维的品种、用量,取向程度、长径比以及纤维与胶料的粘着性等。

2.1 胶料的各向异性

短纤维在胶料中的排列是有方向的,在胶料加工过程中(混炼挤出时),纤维有沿着胶料流动方向取向的倾向,从而导致在这个方向上的机械性能不同于在其它方向上的机械性能。在沿纤维方向上的胶料刚度、模量、抗蠕变及强力均较高,柔软度较差,而在与纤维排列垂直的方向则相反,手感柔软。纤维取向程度愈高,胶料的纵向与横向性能差异越大,显示了各向异性。纤维的取向程度由纤维品种、用量、胶种、纤维形态(长径比)和混炼加工方法等所决定。一般情况下,刚性纤维容易取向,而柔性纤维扭转性高,有结团倾向,其中尤以聚酯纤维最为突出。据报道,玻璃纤维在胶料中的取向度比聚酰胺和芳纶高,纤维素纤维因表面经预处理,故分散均匀,取向良好。

另外,混炼胶的制造和加工方法会明显影响纤维的取向程度,用密炼机制备的混炼胶各向异性不太显著,但如果胶料接着在开炼机上加工,则有利于增大纤维的取向程度。辊缝中的供胶方向会进一步增大纤维的取向。反之,如经常割胶并垂直于辊筒向辊隙供胶会破坏纤维的取向。因此,为了制得高度各向异性的胶料,必须尽可能保持纤维在胶料中的稳定取向,适当提高混炼温度和增加开炼机的加工时间,用挤出和压延方法代替开炼都能提高取向效果。

2.2 抗张强度

当纤维用量较少时,胶料的抗张强度低于普通胶料本身的抗张强度,随着短纤维用量的增加,复合材料的抗张强度不断提高,当用量达 10%~15%时,强度超过橡胶基质本身的强度,之后还会继续增大,直至达到上限,其后强度又开始下降。

2.3 耐久性能(蠕变、疲劳、应力松弛)

胶料中加入短纤维后,材料的耐久性能,即蠕变、疲劳和应力松弛等都有显著改进。以纤维素

纤维为例,在 70℃×6.86MPa 伸长负荷作用下,经 24h 后纤维素纤维胶料的蠕变仅为原始尺寸的 0.4%,而在上述负荷的 1/4 量(1.72MPa)的作用下,单纯的基质材料经同样时间后的蠕变却是此值的 3 倍(1.2%)。据报道,纤维素纤维的抗蠕变效果较佳,因为其伸长性比尼龙和聚酯都低。疲劳试验的情况也是如此,纤维素纤维胶料的疲劳性能和应力松弛性能较无纤维胶料的都高。

2.4 撕裂强度

低填充(<6%)短纤维可提高胶料的撕裂强度。据报道,几乎所有纤维填料都能提高硫化胶的抗撕裂性能,其中芳纶和聚酰胺能大大提高天然橡胶的抗撕裂性能,这类纤维的补强效果超过木质素纤维,特别是超过玻璃纤维。

2.5 抗溶剂溶胀

纤维对胶料在溶剂如苯等中的溶胀具有约束作用,因此应用短纤维补强橡胶可以显著降低橡胶在溶剂和其它介质中的溶胀。

3 短纤维在轮胎各部件中的应用

在轮胎各部件中加入短纤维有降低成本和改善橡胶使用性能作用。如果短纤维使用和取向得当,则可开发出重量轻、滚动阻力低、安全、舒适、驾驶灵活稳定的轮胎。

3.1 胎面胶

短纤维补强胎面胶的短纤维取向(排列)有 3 种可能:径向取向,即短纤维沿轮胎半径方向取向,垂直于路面;周向取向,即短纤维沿轮胎圆周方向取向;轴向取向,即短纤维沿轮胎轴向取向,也就是沿垂直于周向取向。3 种取向均可降低滚动阻力 10%~17%。其中,径向取向既可提高耐磨性能,大大降低胎面生热量,又可使轮胎有较高的横向刚度,改善驾驶的灵活性。但是,应当指出,由于用短纤维取代了部分炭黑,使炭黑用量有所减少,有可能会影响胎面对地面,特别是湿路面的抓着力。通过采用两层结构胎面(冠部/基部胶)可解决这个问题,其中胎冠胶由普通胎面胶制成,而基部胶则由短纤维沿径向取向的短纤维补强橡胶制成,可使轮胎的滚动阻力和转向响应性都得到改善,同时也提高了轮胎的抓着性能。

Walker 等人将 2.5 份短纤维加入到工程轮胎胎面胶料中,提高了抗崩花掉块性能,降低了裂

口扩展速度,预计寿命可达3600h,而未加短纤维的寿命只有2000h。J. R. Beatty 和 P. Hamed 在天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)以及充油 SBR/顺丁橡胶(BR)3种工程轮胎胎面胶料中加入短纤维进行评价试验,结果表明,短纤维加入后(用量不大于2%),这3种胎面胶的抗裂口扩展能力都大大提高了,抗崩花掉块性能也有所改善。有些轮胎翻修公司将切短的玻璃纤维掺入到胎面修补胶料中(用量2%~3%),明显改善了翻新轮胎的耐刺穿能力,提高了轮胎使用寿命。当短纤维在胎面胶中沿轮胎径向取向时,会获得最佳的耐磨性能。据报道,在工程轮胎胎面或工程轮胎翻胎胎面胶中加入1~2份纤维素纤维,则在矿山中使用时其耐崩块及龟裂性能很好。在炭黑用量为50~60份天然橡胶胶料中加入短纤维后,所制得的轮胎寿命可以增加至普通轮胎的3倍以上。

短纤维应用于胎面时的另一个优点体现在加工上,即可使挤出物的尺寸稳定性提高,因而汽车、拖拉机、航空轮胎等都已经或正在尝试使用短纤维橡胶复合材料做胎面胶。

Bemhard Rijpkema 通过机床试验得出如下结论:

1. 在载重轮胎胎面胶中加入少量短纤维可减少滚动阻力高达17%,这与轮胎负荷有关;
2. 短纤维可使胎面胶生热减少80%以上,且对其耐磨耗性能无不利影响;
3. 纤维垂直于路面的取向是降低胎面生热一个先决条件,而且纤维类型的选择起重要作用,用粘着剂处理纤维只能稍稍改进其性能。
4. 生热与复合压缩模量相一致,而与纤维模量无关。

3.2 带束层边部胶

短纤维补强的胶条可用于子午线轮胎的带束层边部以减少生热,并有助于防止带束层边缘脱开,减少磨损。短纤维补强还可改善胎面胎肩处的耐磨性能,提高屈挠疲劳性能和降低成本。

3.3 胎侧胶

用沿轮胎周向和径向取向的短纤维替代胎侧胶料中的一部分炭黑,可减小胎侧厚度,进而提高乘坐舒适性并减轻轮胎重量(胎侧胶的重量减轻了40%)。据专利报道,将碳纤维和芳纶短纤维

用于胎侧中,可改善轮胎的行驶性能和乘坐舒适性;普利司通公司也曾将短纤维应用到轮胎胎侧中以提高轮胎的抗冲击、耐切割性能。

3.4 气密层胶

短纤维补强胶料用于子午线轮胎气密层可提高胶料的强度和模数,防止气密层被刺伤,从而起到保护气密层的作用。气密层胶料的短纤维用量一般为3.5份。

据报道,在气密层胶料中添加纤维素纤维可提高胶料的流动阻力和生胶强度,进而提高厚度均匀性,减小胶料渗透帘布的倾向。另外,纤维素纤维和操作油(可减小门尼粘度)的加入不会影响气密层胶料的空气或蒸汽的透气性能。

3.5 子口包布

短纤维胶料用于代替子口包布的效果相当于尼龙子口包布,甚至更好,因为尼龙子口包布耐磨性能不好,而短纤维胶料可进一步提高耐磨性能和生胶强度,降低成本,短纤维用量一般为5~10份。

3.6 三角胶条

在三角胶条胶料中使用短纤维可进一步提高胎圈胶料的硬度,减少子午线轮胎的滚动阻力,提高模量。当胶料中添加10份纤维素纤维时,能够将三角胶条的厚度减半而不损失其刚性,可降低成本和减少重量。普通填充胶条胶料常常具有高门尼粘度和高硬度并在加工过程有焦烧倾向,如果添加5%~10%纤维素纤维,即可获得等同或高于现用的较低门尼粘度胶料所赋予的刚性,而且焦烧安全性能更好。

3.7 胎圈包布

用5~15份的纤维素纤维取代轮胎胎圈包布所用的传统织物,可使成本显著下降。加入5%~10%的短纤维,可在保证加工粘度和焦烧安全性能的前提下获得满意的刚性,并可解决因添加高硬度树脂(如高苯乙烯树脂)所造成的加工困难及温度升高,硬度迅速下降的问题。

3.8 浇铸轮胎

在液体橡胶中加入短纤维(浇铸法)制造浇铸轮胎可使橡胶加工工艺发生根本性的变化。据称,日本用尼龙短纤维与液体橡胶复合已能获得强力相当于两层帘线轮胎胎体的水平。

(未完待续)