[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08J 5/04
B32B 27/00
B60C 1/00 B60C 5/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91103652.0

[45]授权公告日 2000 年 1 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1048508C

[22]申请日 1991.6.1 [24]颁证日 1999.10.23
[21]申请号 91103652.0
[30]优先权
[32]1990.6.5 [33]US [31]533,318
[73]专利权人 固特异轮胎和橡胶公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 马克·博罗扎克
唐纳德·J·伯列特
理查德·G·鲍尔
小约瑟夫·W·米勒
审查员 李茂家

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 于燕生 黄家伟

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 11 页

[54]发明名称 增强的聚合物制备方法及聚合物并用胶

[57]摘要

提供了一种使微纤维和粗视纤维混入聚合物母体中的方法以及由该方法所制的产品。在被说明的方法中，使微纤增强聚合物与弹性体原料聚合物混合，然后向其中加入预成形的粗视纤维。在一个实施方案中，微纤增强的聚合物在所得的分散有粗视纤维的弹性体母体中形成微纤维。按照本发明制备的分散有微纤增强聚合物和粗视纤维的原料聚合物母体可用于增强的弹性体产品例如轮胎。

ISSN1008-4274

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种制备具有预先设计的物理性能的增强聚合物的方法，其中使选自聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶、乙烯－丙烯－二烯三元橡胶以及它们的混合物的原料聚合物与1-50%(重量)选自聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚氨酯及它们的混合物的微纤增强聚合物(基于原料聚合物和微纤增强聚合物的总重量)混合，并使按每100份(重量)原料聚合物加微纤增强聚合物计的1-40份(重量)选自纺丝的或取向的聚酰胺、聚酯、纤维素、聚烯烃和它们的混合物的粗视短纤维与其混合以得到一种增强聚合物并用胶。

2. 权利要求1的方法，其中包括另外的步骤：将所述并用胶压出或压延以使所述短纤维定向取向。

3. 权利要求1的方法，其中所述粗视短纤维选自尼龙-6、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳族酰胺和它们的混合物。

4. 权利要求1的方法，其中所述微纤增强聚合物选自尼龙-12、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯-聚1,4-丁二醇共聚物。

5. 一种聚合物并用胶，其中包含：

(a)50-99%(重量)选自聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、天然橡胶、乙烯－丙烯－二烯三元橡胶以及它们的混合物的原料聚合物；

(b)1-50%(重量)选自聚酰胺、聚芳酰胺、聚酯、聚烯烃和它们的混合物的微纤增强聚合物；以及

(c)按每100份(重量)原料聚合物加微纤增强聚合物计的1-40份

(重量) 选自纺丝的或取向的聚酰胺、聚酯、纤维素、聚烯烃和它们的混合物的粗视短纤维。

6. 权利要求5 的聚合物并用胶，其中所述微纤增强聚合物以微纤维形式存在于所述原料聚合物中。

7. 权利要求6 的聚合物并用胶，其中使所述粗视短纤维和所述微纤维定向取向。

8. 权利要求5 的聚合物并用胶，其中所述粗视短纤维选自尼龙-6、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳族酰胺和它们的混合物。

9. 权利要求5 的聚合物并用胶，其中所述微纤增强聚合物选自尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯 -聚1, 4-丁二醇共聚物
和聚氨酯。

说　　明　　书

增强聚合物制备方法及聚合物并用胶

本发明涉及一种加工增强的聚合物的方法、由所述方法制得的增强的聚合物以及用所述增强的聚合物制得的轮胎。

使用粗视短纤维（长度为0.05～10mm，长径比为50～100）增强的聚合物制造三角带、轮胎和其它复合材料聚合物制品在本技术领域是众所周知的。这种先有技术复合材料包含一种橡胶组合物（例如丁苯橡胶（SBR）、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚氯丁二烯、丁腈橡胶（NBR）、乙丙三元橡胶（EPDM）、天然橡胶以及它们的混合物），填充有由下列物质制得的切断和压碎纤维，例如，聚芳酰胺纤维（如Kevlar®，可由E.I.Dupont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Delaware买到）、聚酰胺纤维、尼龙6纤维（1,6聚己内酰胺，可由Allied Chemical, Morristown, N.J.买到）、聚苯并咪唑纤维、聚酯纤维（如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PBT），也可由Allied Chemical买到）。

在先有技术中还已知，很难将大多数粗视纤维混入胶料中，因为这些纤维有缠结的倾向，并且良好的分散需要进行许多步混合。而且粗视纤维的填充可能限制了复合材料橡胶用于某些方面的应用，因为填充有粗视纤维的橡胶不能挤压成例如填充胶条所需的小尺寸，（即由于粗视纤维，该橡胶不能均匀地排列而达到填充胶条尖端部分所需的小尺寸）。

例如，Kevlar® 通常以按每100重量份橡胶计为约6重量份的最大

有效填充量进行混合。已知在先有技术中，当用于三角带或胶管时，按每100重量份橡胶计应用大约15-40重量份Kevlar® 填充胶料，这些用途中不需要小尺寸的橡胶。

微纤维（长度为0.1～10μm，长径比为1～5）可在聚合物母体中就地形成或分散入聚合物母体中。（如果微纤维掺入生产制品中，它可进一步伸长，其伸长量取决于橡胶复合材料的加工方式。）例如，Isayev等人在美国专利4,728,698中描述了在聚合物母体中就地形成纤维，方法是将液晶聚合物加入原料聚合物然后进行混炼和挤压。

已表明，粗视纤维在聚合物母体中的取向可通过混炼和/或挤压含有这种纤维的原料聚合物来控制。纤维在聚合物母体中的取向提高了该聚合物在平行于取向的方向上的模量（劲度）。纤维的存在也提高了该聚合物的抗割口性、承载性能和生胶强度。另一方面，填充了粗视纤维的复合材料会有较高的滞后损失，这可能限制该复合材料的使用率，特别是当用于在使用过程中要经受大量屈挠的橡胶制品时。

微纤维的取向更难于得到，但既使如此，无各向异性的微纤维复合材料就能提高胶料的劲度，同时对胶料滞后损失的影响很小。填充微纤维的复合材料比填充碳纤维或粗视纤维的类似复合材料具有更小的滞后损失。

因此，本发明的一个目的是提供一种方法，采用该方法，对于具体的应用可通过调节橡胶复合材料中粗视纤维、微纤维及其它增强填料（例如炭黑、硅石等）的量使该复合材料的性能最佳。本发明的另一个目的是提供一种通过用微纤维代替一些粗视纤维而具有较低粗视纤维填充量的橡胶复合材料，其性能与具有较高粗视填充量的先有技术复合材料基本上相同。由于使用较低浓度的粗视纤维，该方法使将

粗视纤维混入复合材料的过程变得简单，因此该胶料易于混炼。

另一些目的是提供一种包含粗视纤维和微纤维的新型并用胶，以及混合了这种并用胶的弹性体产品。

本发明的其它目的从下列描述将可明显看到。

本发明所用的“轴向取向的”是指纤维的取向基本上平行于试样的对称轴。

“平面取向”是指纤维的取向基本上平行于与对称轴垂直的平面。

“Natsyn®”是指合成的顺式聚异戊二烯橡胶（分子组成类似于天然橡胶）。

“粘弹的”是指材料（应力或应变）的复合（弹性的及粘性的）响应，例如，可观察到的应力对应的延迟响应。

“各向异性指数”是指在加工方向上测定的某个物理性能除以在通过在垂直于加工的方向上测定所得的类似值的比。

“G′”是粘弹性材料的弹性模量。

“G″”是粘弹性材料的粘性模量。

“永久变形”是指当弹性体变形时所保留的永久变形的分量。

提供了一种加工增强聚合物的方法。该方法包括使1－50％（重量）（基于该组合物的总重量）微纤增强聚合物与原料聚合物混合，然后在一个单独的混炼步骤中将粗视短纤维混入所得的微纤增强聚合物／原料聚合物并用胶中。

在一个实施方案中，选择具有一定性能的微纤增强聚合物，使该微纤增强聚合物当与原料聚合物混合时保持其本性并在该聚合物并用胶中就地形成微纤维。粗视纤维在聚合物中的取向可通过挤压或压延该聚合物并用胶来控制。微纤维的取向可通过其它加工来控制。

还提供了一种聚合物并用胶，它包含原料聚合物、微纤增强聚合物和粗视短纤维。在一个实施方案中，微纤增强的聚合物以分散在原料聚合物中的微纤维形式存在于聚合物并用胶中。还比较理想的是，粗视纤维是定向取向的。

还提供了一种用本发明的聚合物并用胶制造的充气轮胎。

图1表示本发明并用胶的显微照片，显示了微纤维和粗视纤维。

图2表示用本发明的并用胶制造的充气轮胎及其可含有该并用胶的各部件。

图3表示用具有轴向取向的各种纤维填充的橡胶样品在 25℃得到的粘弹性数据。

图3a 表示一个圆的扁平的橡胶样品，它具有轴向取向的纤维。

图4表示用具有平面取向的纤维的样品在 25℃得到的粘弹性数据。

图4a 表示一个圆的扁平的橡胶样品，它具有平面取向的纤维。

图5表示对具有轴向取向的纤维的样品在 80℃得到的粘弹性数据。

图6表示对填充纤维的样品得到的永久变形数据。

图7表示对填充纤维的样品得到的弹性数据。

图8表示填充纤维的样品的极限性能（断裂强度）。

图9表示对填充纤维的样品得到的龟裂增长数据。

图10表示对填充纤维的样品得到的弹性能数据。

本发明涉及一种加工增强的聚合物的方法以及用所述方法生产的聚合物。本发明特别涉及用粗视短纤维和微短纤维增强的原料聚合物。

原料聚合物若与粗视短纤维混合可具有比单独的原料聚合物提高

的强度性能如抗割口增长性能、拉伸强度、生胶强度和劲度。所述的原料聚合物的实例是弹性体如聚异戊二烯橡胶、丁苯橡胶（SBR）、聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶（NBR）、氯丁橡胶、天然橡胶、EPDM（乙烯－丙烯－二烯三元橡胶）以及它们的混合物。所述粗视短纤维的实例是聚酰胺、聚酯、聚烯烃、纤维素纤维、聚酰亚胺、聚脲、聚氨酯和聚苯并咪唑以及它们的混合物，它们已纺成或加工成纤维并可任选地切断和破碎到长度为0.05～10mm而长径比为50～100。

当就地用化学方法制备增强聚合物时，在常规的混炼温度下，或当使用热塑性聚合物以熔融形成增强聚合物时，在高于聚合物熔点的温度下，可将微纤增强聚合物混入原料弹性聚合物中。根据本发明已经发现，微纤增强聚合物可以占所得原料聚合物弹性体／微增强聚合物并用胶的1～50%，较好为10～40%，最好是15～30%。

可用于提供本发明并用胶的微纤增强聚合物的实例包括液态或粉末热塑性聚合物。这些聚合物的实例是聚酰胺、聚酯、聚烯烃、聚氨酯以及它们的混合物。可以使用的其它聚合物的实例包括聚酰亚胺、聚咪唑、聚脲和液晶聚合物。这些聚合物具有当与原料聚合物混合时保持其自身本性的能力，因此它们可与原料聚合物混合而不混溶。

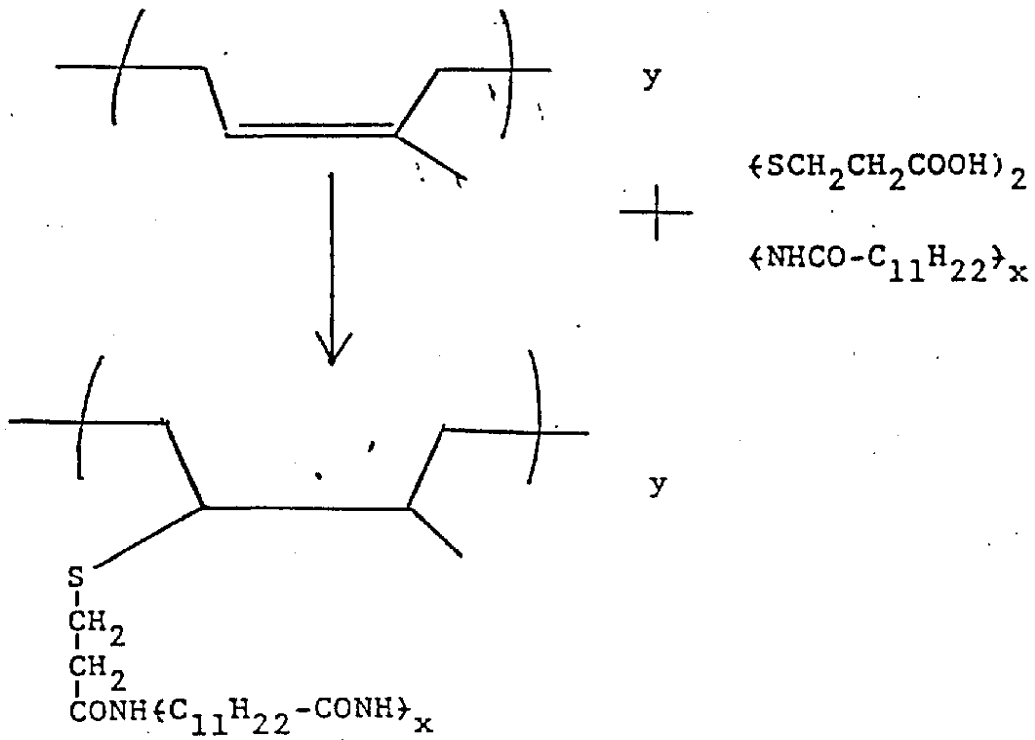
某些热塑性聚合物能在原料聚合物的母体中形成微纤维。

现在参考图1，它表示本发明的增强弹性体<10>的显微照片。粗视纤维<12>（在说明性实施方案中为Kevlar®，聚芳酰胺）被弹性体<14>包围并且四周环绕着许多取向的微纤增强聚合物纤维<16>。已经发现，在模具例如轮胎模具中进行硫化的期间，当弹性体被牵拉以适合模具的弧面并使该弹性体硫化以固化或形成包着微纤维的母体时，该微纤维可在弹性体中取向。在例如图1所示的硫化产

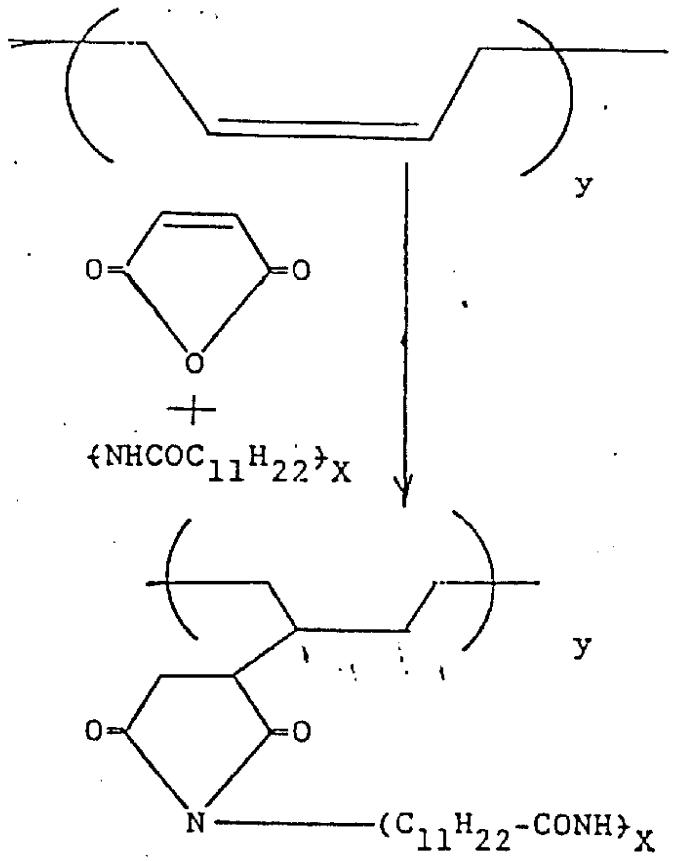
品中，微纤维的长径比可以为10～250或更高。

在本发明方法的一个说明性实施方案中，将50～99%（重量）原料聚合物和1～50%（重量）热塑性聚合物以及按每100重量份原料聚合物加热塑性聚合物计为1～8重量份的粗视短纤维与常规的混炼剂在挤压机或其它密炼机中混合，混合时间是1～10分钟。然后将该混合物制成轮胎构件。

可任选地向该并用胶中加入0～3%（重量）接枝剂以达到原料聚合物和微纤增强聚合物间的互容和潜在交联。当希望并作到微纤增强聚合物和原料聚合物间的交联时，据信达到交联的典型机理可以按照下式用聚异戊二烯作为典型的原料聚合物，尼龙-12作为微纤增强热塑性聚合物，二硫代二丙酸作为接枝剂进行说明：



另一种典型的接枝剂是马来酸酐，据信它很可能如下所示进行反应：



若在混炼期间将粗视纤维加入并用胶，则保持了用于常规橡胶混炼的参数。按照本发明，可以用按每100重量份橡胶(本发明中"橡胶"定义为原料聚合物加微纤增强聚合物,下同)计为1～40,优选1～15重量份的Kevlar®短纤维与各百分比的微纤增强聚合物一起填充原料聚合物以得到有用的增强产物。本发明的方法也可用于制备微纤/粗视增强的聚合物的母炼胶，它可含有约50%粗视纤维(例如Kevlar®)。

已经发现，在聚合物母体中存在微纤维可使该母体具有更高的模

量性能，即微纤维起填料的作用，并且可以用这种形成微纤维的化合物代替胶料中的碳黑以提高或保持该组合物的劲度，同时提供一种具有较低滞后损失的组合物。

通常，微纤维的优点在于，它们是增强纤维，具有低的滞后并且容易加工，而它们的缺点在于，甚至当它们取向时也不具有明显的各向异性，并且当用于聚合物母体中时有一些显示较差的割口增长性能。相反，粗视纤维是增强纤维、具有各向异性并且显示出优异的割口增长性能，不过它们具有较高的滞后并且难于加工。包含微纤维和粗视纤维的组合物显示出微纤维和粗视纤维的优点而使两者的缺点减至最低程度。

现在参考图2，它表示用本发明的增强的弹性体制造的充气轮胎<30>。据信，按照本发明制备的增强的并用胶可用于充气轮胎的各个构件。在所说明的实施方案中，轮胎<30>包含一对胎圈<32>、缠绕在胎圈<32>上的帘布层<34>、置于轮胎的胎冠区中的帘布层<34>上的带束层或缓冲层<36>、置于带束层或缓冲层<36>上的胎面<38>、以及置于胎面<38>和胎圈<32>之间的胎侧<40>。填充了纤维的并用胶可用于胎面基部<42>（置于带束层和胎面胶之间的胶料）以降低割口增长，降低滞后损失，提高抗外部物品穿透的性能，以及提高劲度和改善装卸性能。这种并用胶可用于胎面<38>以降低表皮碎屑和胎面崩花掉块以及提高滚动阻力；可用于带束组合件（包括所有带束层或缓冲层<36>和任何覆盖于其上的层）以增加劲度和改善割口增长和龟裂性能；可用于填充胶条<44>以使该填充胶条变硬和降低滞后损失；可用于胎侧<40>以提高抵抗擦伤和切割的韧性；并且可用于胎耳区<33>以提高劲度和改善割口增长性能。

据信，采用粗视纤维和微纤增强聚合物的弹性体组合物可用于降低轮胎中对覆盖层的要求，因为这种组合物可用于提高带束组合件的劲度。据信，可以减小带束组合件的厚度，可以减少覆盖层中的帘布，并且有可能省去该覆盖层。

通过下列实施例进一步说明本发明的方法和组合物。

实施例 1

在该实例中，比较各组合物的性能（表Ⅰ－Ⅲ）以展现出通过在各组合物中填充微纤维和填充粗视纤维所产生的作用。

用常规的橡胶促进剂、炭黑、硫黄、油、抗臭氧剂、抗氧剂、引发剂和填料制备每个样品。用天然橡胶（表 1 中样品 1）作为对比样。

用本领域中常规的方法得到流变仪数据。“min Torq”表示硫化曲线中的最小粘度点。“Delta Torq”表示由最小扭矩起始的扭矩最大增量。“t_{90}”表示达到90%“Delta Torq”所需的硫化时间（以分钟计）。

对于每个样品在混炼或压延方向，即机器方向（With）上和在垂直于机器方向的方向（Against）上由Instron数据得到50%模量（MOD）。所有数据均以兆帕（MPa）计。HETERO INDEX是MOD With/MOD Against的比值，U.T.是极限拉伸强度。E.B.表示断裂伸长百分率。

NYlon/NatsYn®是微纤增强热塑性聚合物，它包含20%尼龙12和80% natsyn 的并用胶。NatsYn® 是合成顺式聚异戊二烯橡胶。

NYt/NatsYn®是微纤增强热塑性聚合物，它包含 33%聚对

苯二甲酸丁二醇酯－聚1,4－丁二醇共聚物（杜邦公司，Wilmington, Delaware 的Hytrel®5555）和67% Natsyn®。

POY Nylon 是部分取向的纱线（尼龙6），可由Allied Chemical, Morristown, New Jersey 买到。

Chop PET 是切碎的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维，也可由Allied Chemical 买到。

表Ⅲ中的KEV PULP 由Wyrough & Loser, Trenton, New Jersey 以含50% KEVLAR®的母料提供。

除表中所列的各成分外，表中所述的每个配方还包含：

10 phr ZnO
28 phr 炭黑
17 phr 硅石
2 phr 油
2.75 phr 抗氧剂
2 phr 抗臭氧剂
2 phr 促进剂
3 phr 偶联剂
5 phr 硫黄

注：其中phr表示按每100重量份橡胶（原料聚合物加微纤增强聚合物）计所含的重量份数。

表 I

材料	1	2	3	4	5	6	7
天然橡胶 (phr)	100	40	60	60	60	60	80
Nylon/Natsyn® (phr)		75	50	50	50	50	
Hyt/Natsyn® (phr)							30
KEV PULP (phr)			1				1
Chop Nylon (phr)				1			
POY Nylon (phr)					1		
Chop PET (phr)						1	
流变仪							
Min. Torq	10.3	12.0	11.8	10.9	11.2	10.8	9.9
Delta Torq	31.8	42.8	39.0	38.3	38.3	39.0	36.4
t_{90} (分钟)	15.4	16.1	15.2	15.7	15.6	15.4	15.7
INSTRON *							
50% MOD							
With (MPa)	1.42	3.60	3.37	2.85	3.02	3.62	2.57
Against (MPa)	1.46	2.57	2.61	2.16	2.25	2.42	2.25
HETERO INDEX	.97	1.40	1.29	1.32	1.34	1.50	1.11
U.T. - With (MPa)	26.4	21.7	18.3	21.3	21.2	22.7	23.2
E.B. (%) - With	465	360	315	395	385	385	440

*拉伸材料试验机名称

注：其中phr表示按每100重量份橡胶（原料聚合物加微纤增强聚合物）计所含的重量份数。

表I（续）

		1	2	3	4	5	6	7
RHEOVIBRON								
tan delta (0°C)	A	.080	.084	.081	.083	.082	.084	.087
	W	.073	.086	.083	.084	.077	.082	.092
tan delta (60°C)	A	.041	.061	.051	.049	.051	.049	.036
	W	.036	.069	.055	.053	.056	.050	.041
MONSANTO 加工性能测试仪（MPT）数据								
压力（×6894.76千帕）								
在 2.54毫米／分线速度下		1.93	2.14	2.12	1.96	2.10	2.05	2.05
在8.382毫米／分线速度下		2.35	2.64	2.60	2.50	2.56	2.54	2.46
在27.94毫米／分线速度下		2.68	2.98	2.95	2.86	2.92	2.90	2.82
在91.44毫米／分线速度下		3.32	3.51	3.59	3.44	3.59	3.57	3.48
溶胀松弛%								
在 2.54毫米／分线速度下		21.7	8.2	9.9	10.8	10.2	10.4	13.8
在8.382毫米／分线速度下		19.7	7.8	10.7	12.3	11.7	9.5	13.9
在27.94毫米／分线速度下		21.1	10.2	7.8	11.9	9.5	10.3	15.8
在91.44毫米／分线速度下		26.8	9.2	11.7	15.0	12.8	14.4	18.8
粘度（千帕·秒）								
在 2.54毫米／分线速度下		13.6	15.0	14.9	13.8	14.8	14.4	14.4
在8.382毫米／分线速度下		5.0	5.6	5.5	5.3	5.5	5.4	5.2
在27.94毫米／分线速度下		1.7	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8
在91.44毫米／分线速度下		0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

表 II

材料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
天然橡胶 (phr)	100	60	60	60	60	60	80	80	80	80
Nylon/Natsyn® (phr)		50	50	50	50	50				
Hyt/Natsyn®							30	30	30	30
Chop Nylon (phr)					6				6	
POY Nylon (phr)			1			6				6
Chop PET (phr)				6				6		
流变仪										
Min. Torq	10.7	11.4	11.0	12.9	13.0	13.0	10.0	12.1	11.7	12.3
Delta Torq	31.6	38.8	38.5	39.1	33.5	38.0	36.5	37.5	37.1	35.9
t_{90} (分钟)	15.2	15.9	15.6	16.3	14.6	16.5	15.6	16.6	17.0	16.2
INSTRON										
50% MOD										
With (MPa)	1.34	2.68	3.02	7.42	5.03	5.48	2.22	6.48	5.14	3.93
Against (MPa)	1.32	2.05	2.04	2.05	1.92	2.15	1.77	2.44	2.12	2.33
HETERO INDEX	1.02	1.31	1.48	3.62	2.62	2.55	1.25	2.66	2.42	1.69
U.T.-With(MPa)	25.3	24.5	20.5	16.9	15.7	17.0	23.6	18.0	16.7	17.1
E.B.(%)-With	475	415	385	295	310	305	455	348	340	365

注：其中phr表示按每100重量份橡胶（原料聚合物加微纤增强聚合物）计所含的重量份数。

表 II（续）

RHEOVIBRON										
tan delta (0°C)	A	.082	.081	.087	.093	.092	.081	.086	.094	.095	.096
	W	.086	.081	.080	.071	.080	.077	.096	.086	.077	.085
tan delta (60°C)	A	.035	.045	.044	.049	.049	.044	.037	.036	.038	.037
	W	.030	.054	.052	.046	.051	.052	.042	.036	.048	.046

表 III

材料		1	2	3	4	5	6	7	8
天然橡胶 (phr)		100	60	60	80	80	60	60	100
Nylon/Natsyn® (phr)			50	50			50	50	
Hyt/Natsyn® (phr)					30	30			
Chop Nylon (phr)			6		6				
POY Nylon (phr)				6		6	3		6
Wyrough & Loser的 50% Kevlar®母料(phr)							6	12	
流变仪									
Min. Torq		7.3	11.3	10.8	9.9	10.0	11.2	11.2	10.1
Delta Torq		33.9	38.7	39.9	37.7	36.5	38.5	39.4	34.8
t_{90}		15.1	16.9	16.6	15.5	16.3	16.5	16.1	14.9
INSTRON									
模量									
50%	A	1.4	4.9	2.9	3.3	2.4	3.5	3.1	2.6
	W	1.5	6.3	5.3	4.3	4.5	4.4	4.3	4.6
300%	A	12.5	14.0	12.0	13.1	12.5	*	13.0	12.9
	W	13.5	*	*	13.2	14.3	14.0	13.5	15.6
极限	A	28.9	14.2	12.5	13.2	14.6	13.5	13.7	14.9
	W	20.5	14.1	14.0	14.3	14.4	14.1	13.8	16.8

* 在伸长率300%前出现破裂。

注：其中phr表示按每100重量份橡胶（原料聚合物加微纤增强聚合物）计所含的重量份数。

表 III（续）

断裂伸长率 (%)	A	510	300	305	305	350	295	325	330
	W	420	280	255	335	310	305	310	325
Hetero Index		1.07	1.29	1.83	1.30	1.88	1.26	1.39	1.77
RHEOVIBRON									
tan delta (0°C)	A	.080	.092	.090	.092	.094	.097	.100	.080
	W	.080	.083	.082	.087	.090	.094	.100	.074
tan delta (60°C)	A	.020	.054	.050	.041	.040	.056	.057	.031
	W	.020	.050	.055	.039	.041	.055	.065	.036

表中的数据说明，可以用微纤增强聚合物或粗视短纤维提高橡胶复合材料的模量（表Ⅰ）（比较样品3、4和5与样品1），并且可通过改变微纤增强聚合物与粗视材料的比来保持该模量。比较样品2与样品3和6。

也表明了下列事实，这些材料对硫化速率几乎没有影响，并且在整个系列中控制了滞后损失。各向异性通过复合材料中粗视纤维的用量来控制。

实施例2

该实施例说明表Ⅲ中所示的系列胶料的其它性能。观察了各向异性指数、粘弹性、极限性能、破坏性能和永久变形性能。

使用两种微纤维（Nylon/NatsYn®和PET/NatsYn®）（微纤维含量按每100重量份橡胶（原料聚合物加微纤增强聚合物）计为10重量份）和三种粗视纤维〔切碎的Nylon、POY/Nylon和Kevlar®（W & L母料）〕。为了提供微纤维－粗视纤维配方性能的比较标准，包括了含POY/Nylon的粗视纤维配方。

为了测试粘弹性、工程和断裂性能，制备了两种试样形状。平行板和纯剪切试样在150℃于胶料各自的t_{90}下进行硫化。对于每种外形，试验两种纤维取向。用优先在轴向和平面方向取向的纤维制备平行板。

在加工片材的机器方向（"with"）上和垂直于机器方向（"against"）上制备纯剪切试样。制备样品的方式影响试样中的纤维取向。

各向异性指数（由弹性剪切模量得到）依赖于粗视纤维的类型（对于Kevlar®为1.54，而对于尼龙为1.3），并且对于含POY的胶料来说略微高于常规的粗视纤维。

表V　　各向异性指数

动态应变幅度(%)		0.1	1.0	5.0	10.0	20.0
胶料	1	1.13	1.12	1.10	1.09	1.06
	2	1.30	1.29	1.27	-	-
	3	1.31	1.31	1.31	-	-
	4	1.31	1.29	1.28	1.27	-
	5	1.37	1.35	1.28	1.24	-
	6	1.42	1.39	1.35	-	-
	7	1.54	1.49	1.39	-	-
	8	1.17	1.17	1.17	1.17	-

在25℃用其中纤维具有轴向和平面取向的样品（图3、3a、4和4a）以及在80℃用具有轴向纤维取向的样品（图5）得到的粘弹性数据表明，若在胶料中加入粗视纤维或微纤维－粗视纤维的组合，则弹性和损耗模数同时增加。图3－10中的数字表示表Ⅱ中所示的配方。含HYt/NatsYn®的胶料的弹性和损耗模数均低于相应的NYlon/NatsYn®配方。对于所有的含微纤维和粗视纤维的胶料，在25℃观察到损耗模数峰的显著变宽。在80℃几乎不存在这种影响。对弹性和损耗模数的温度影响表明，所有微纤维／粗视纤维组合导致高于对比胶料的G′和G″衰减（25℃和80℃之间）。

测　　试

用上述的两种平行板试样在25℃下进行粘弹性表征。对这些试样由低的0.1%动态应变幅度直至传感器范围极限（对于对比样为29%动态应变，对于含PET－NatsYn®的胶料和单纤维配方为20%，对于微纤维－粗视纤维胶料为小于10%动态应变）进行试验。为了测定弹性和损耗模数的温度依赖性，还在80℃下表征了以纤维

轴向取向制备的试样。然后由用轴向试样与平面试样的弹性模量比测定各向异性指数。

工程数据表明，对于含微纤维－粗视纤维的胶料，其永久变形增加（图6）（按照100%应变形变）（对于Kevlar-Nylon-POY/Nylon-Natsyn®配方直至14%）。用Nylon-Nylon-Natsyn®材料得到了最高弹性（C_{10}）以及滞后损失（H_{10}）（图7）。所有微－粗视配方的弹性和滞后损失均比单纤维配方：Nylon/POY（粗视纤维）以及Nylon-Natsyn®（微纤维）要高。

对在晶粒方向和垂直于晶粒的方向上制备的试样在 25℃下表征了工程和极限性能。测定常规的工程性能（永久变形、Mooney Rivlin C_{10}弹性系数和滞后损失）。对该系列的胶料在100%／秒应变速率下还得到了极限性能（图8）（突变撕裂能Tc 和极限伸长）。

极限性能（伸长和破坏撕裂能Tc）显示出明显的改善（当与对比样相比时），Kevlar/Nylon-Natsyn®最好，其次是Nylon-POY/Nylon-Natsyn®。与Nylon-Natsyn®（微纤维）和Nylon-POY（粗视纤维）相比，所有微纤维－粗视纤维配方的极限伸长和Tc均得到了改善。

在25℃由垂直于纤维优先取向（垂直于晶粒）的方向上的龟裂增长（图9）测定了破裂性能。在应变对比下，Nylon 微纤维－粗视纤维配方列在单粗视纤维（Nylon-POY）（和对比样差不多）和微纤维（Nylon-Natsyn®）中间。含Kevlar®的配方的割口增长速率也等于Nylon-Natsyn®配方（是对比样的三倍）。在相等的弹性能（W_0）条件（图10）下比较，对于该系列的胶料在W_0 大于0.15MPa 时，Nylon-Natsyn®／Nylon POY胶料具有最慢的

割口增长速率。

在10Hz动态应变对比条件（0 −25%和0 −35%峰间）下在25℃于最有利的纤维取向（即垂直于晶粒）下测定了破裂性能。

由表中和图中的数据可以得出下列结论：

1．通过改变粗视纤维和微纤维的组合，可以达到同样或更高水平的增强（表V和图3 −10）。

2．通过复合材料中的纤维（ 粗 视 ）含量可以控制各向异性（表V ）。

3．通过增加微聚合物增强材料的量可以保持低的滞后损失同时达到增强的目的（图7 ）。

4．用粗视纤维／微纤维的组合可以降低割口增长（图9和10）。

5．使用较多的微聚合物和较少的粗视纤维能达到理想的增强水平同时使加工更加容易（见MPT数据）。

虽然已说明和描述了本发明的某些实施方案，但本专业的技术人员将认识到，可以对本发明进行各种改进和实施而又未偏离本发明的精神。本发明仅受下列权利要求书的范围限制。

说　明　书　附　图

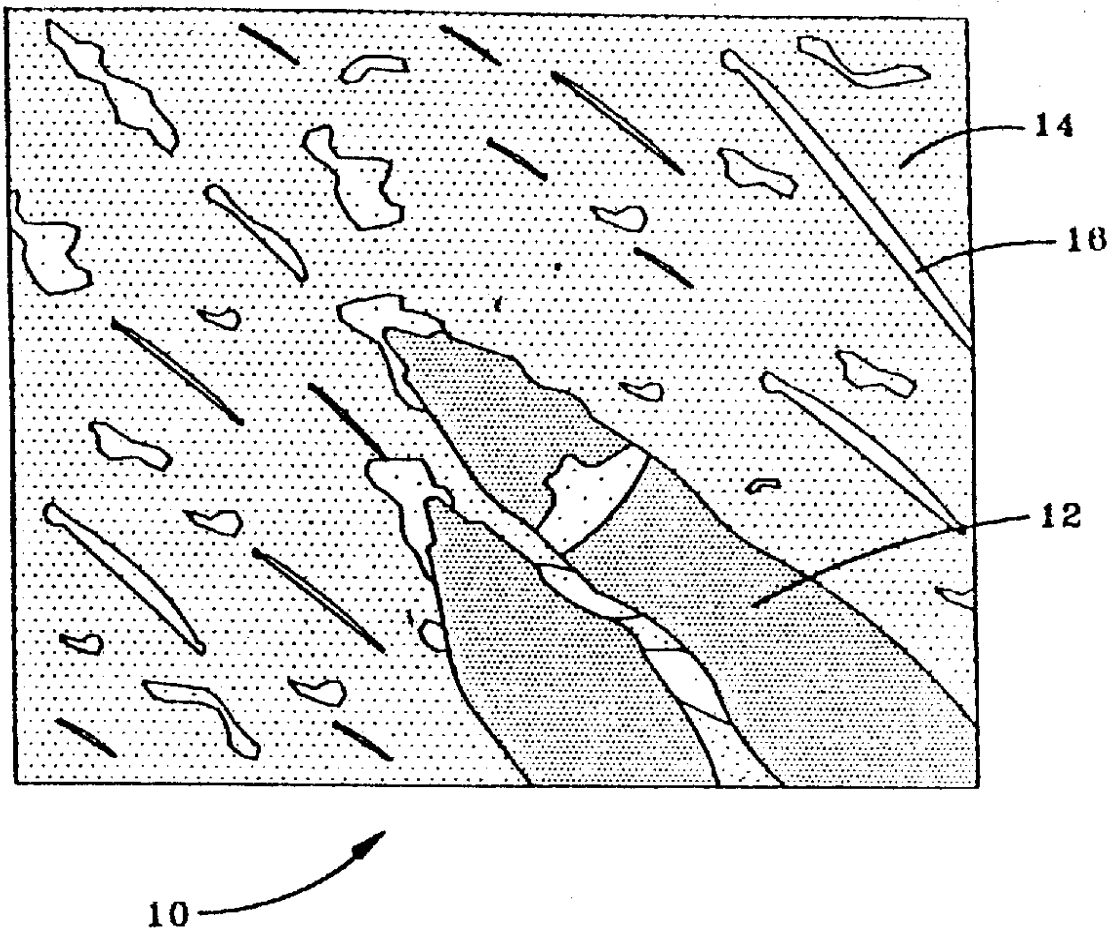


图　1

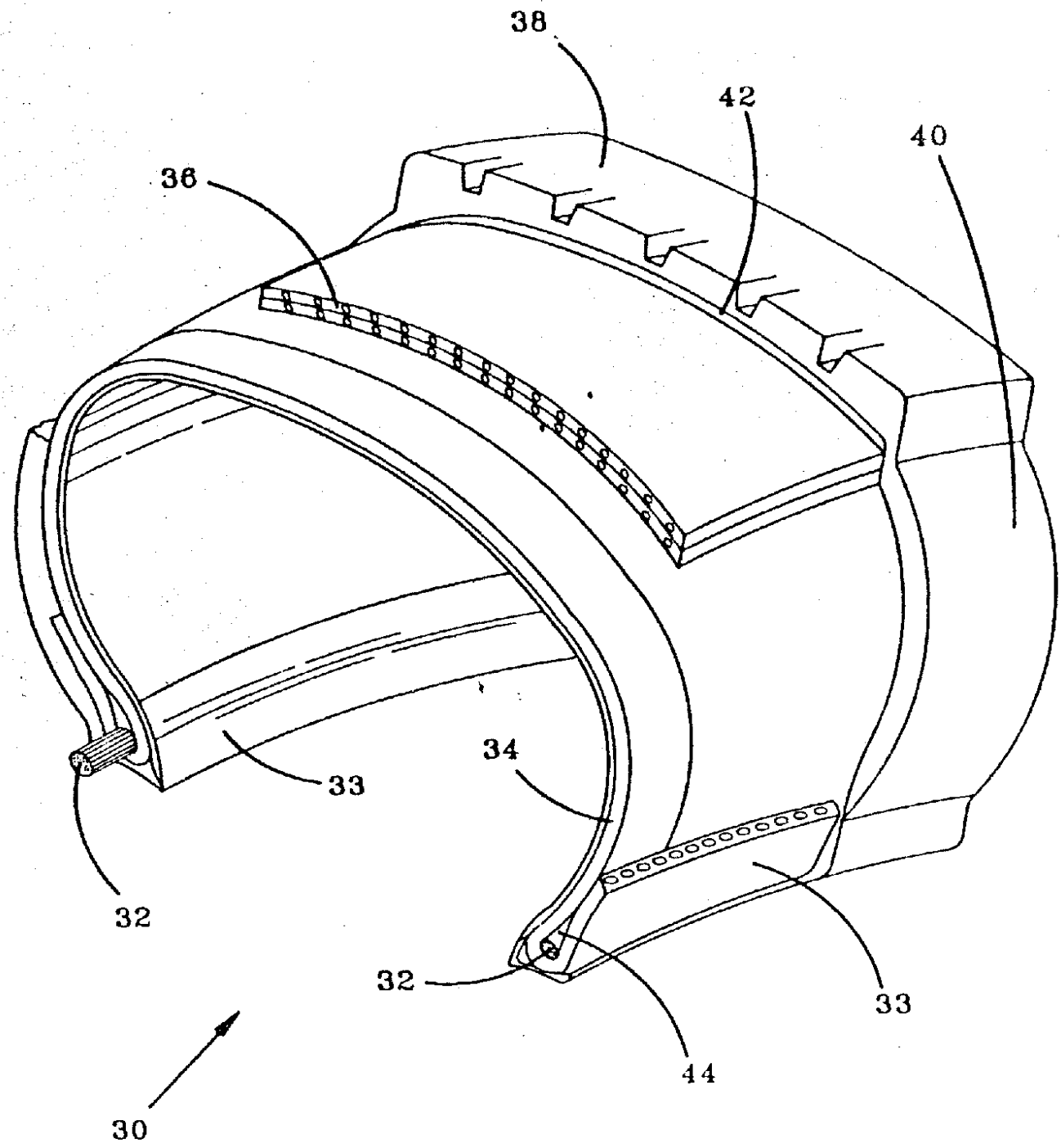


图 2

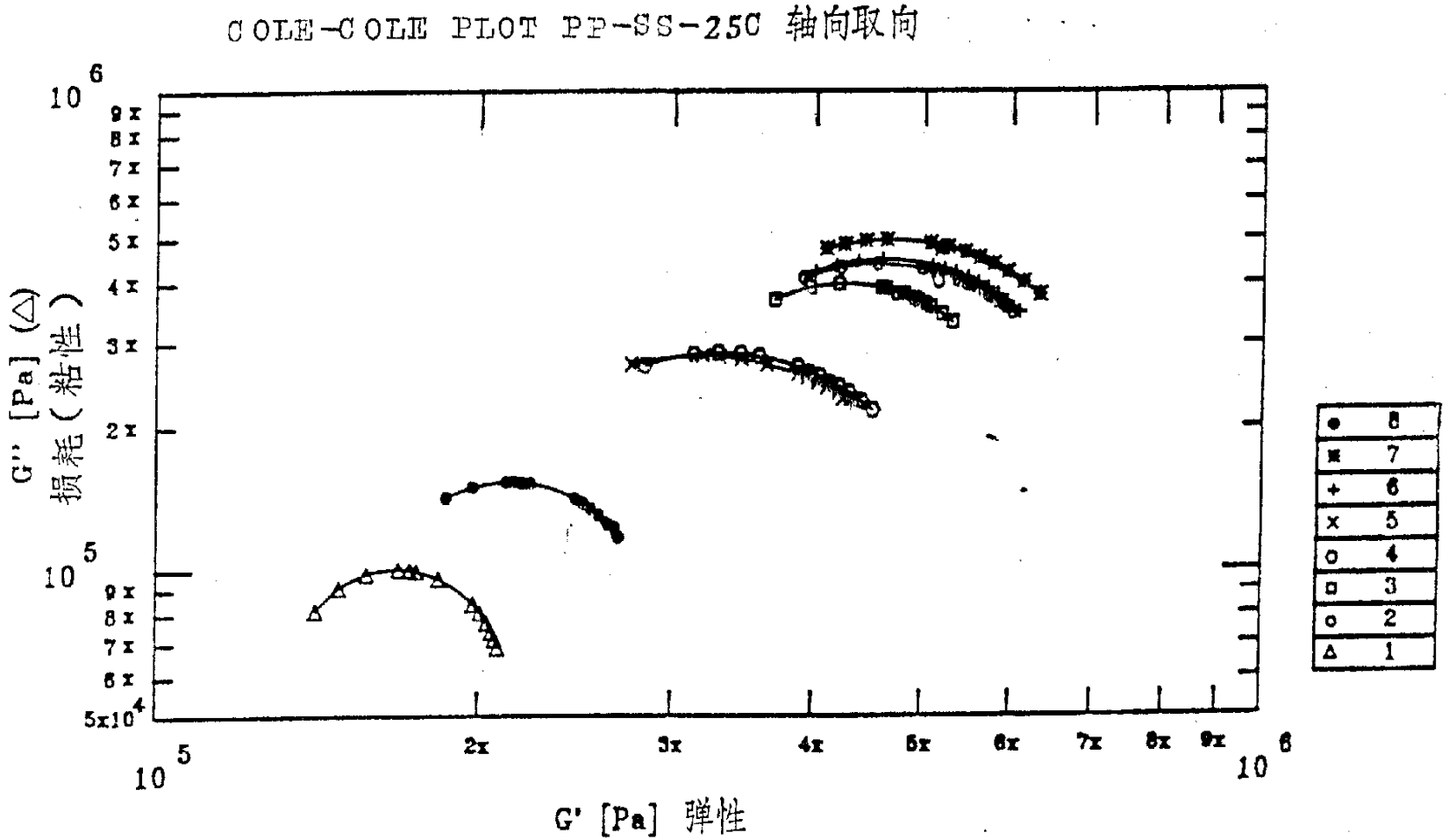


图 3

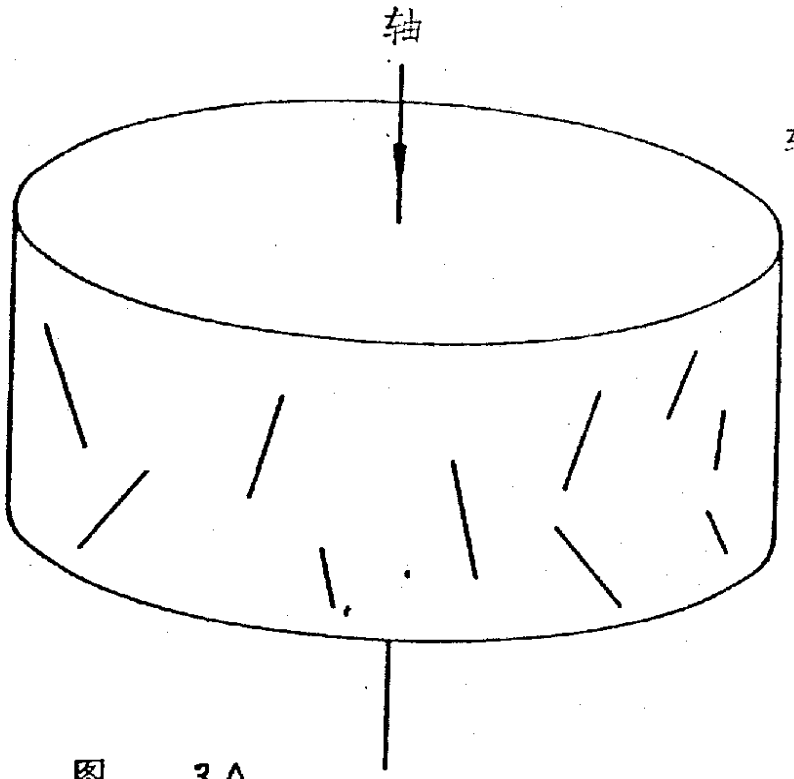


图 3A

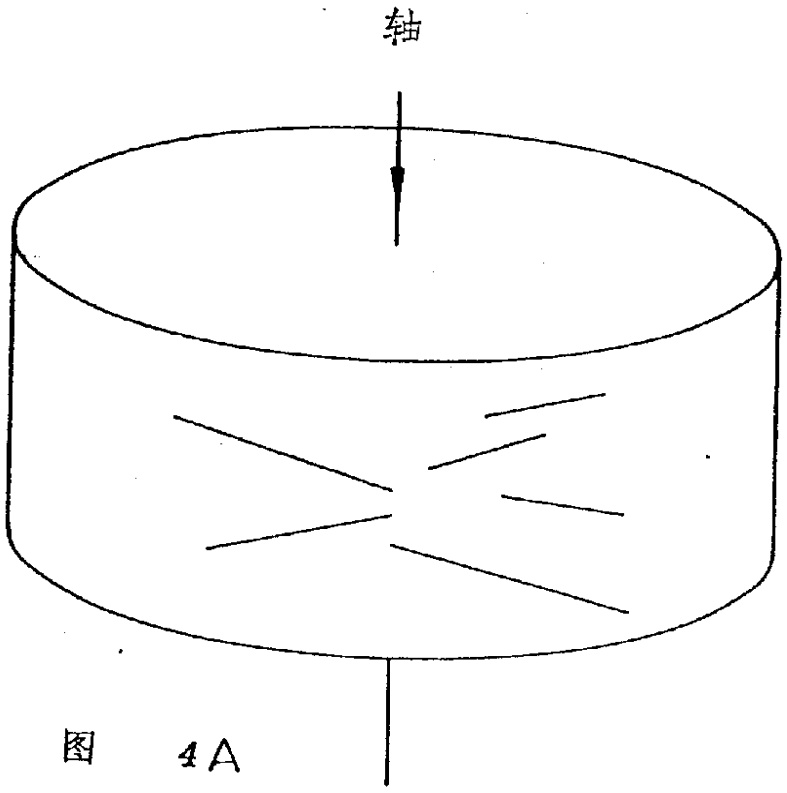


图 4A

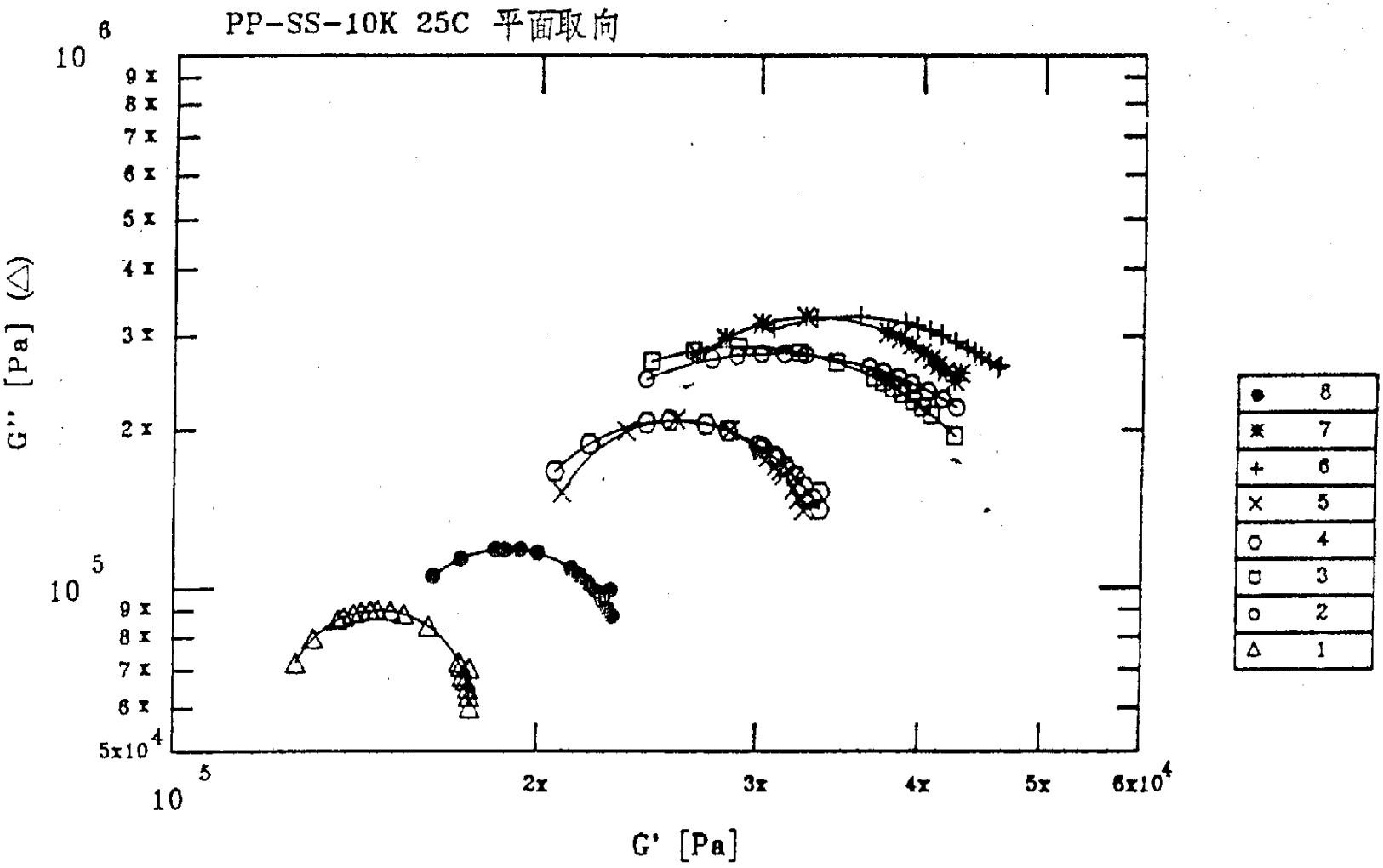

PP-SS-10K 25C 平面取向
G'' [Pa] (△)
G' [Pa]
10^6
9x
8x
7x
6x
5x
4x
3x
2x
10^5
9x
8x
7x
6x
5x10^4
10^5
2x
3x
4x
5x
6x10^4
8
7
6
5
4
3
2
1

图 4

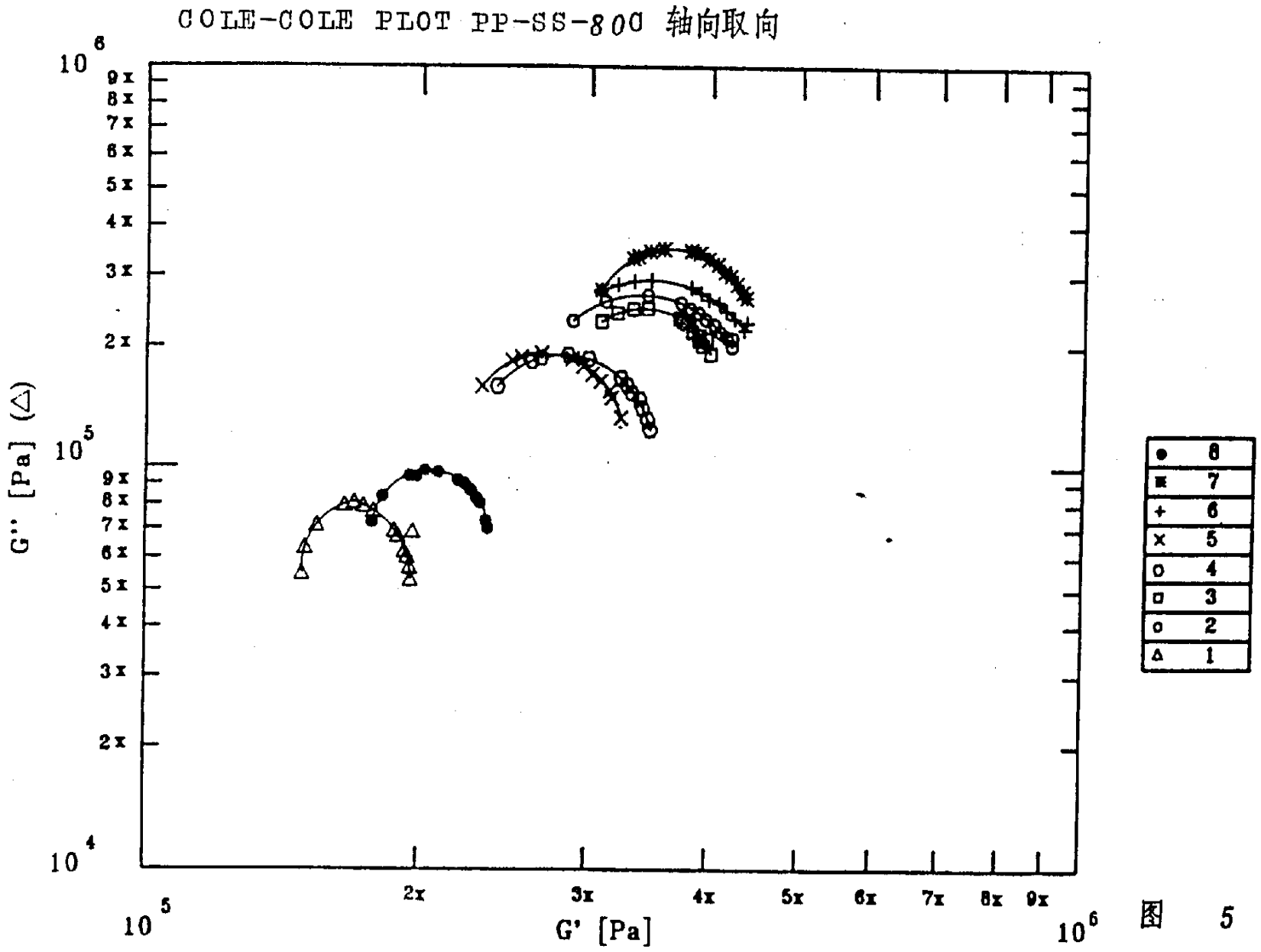

COLE-COLE PLOT PP-SS-800 轴向取向
G'' [Pa] (△)
G' [Pa]
10^6
10^5
10^4
9x
8x
7x
6x
5x
4x
3x
2x
8
7
6
5
4
3
2
1

图 5

微纤／粗视胶料增强材料永久变形

(%)

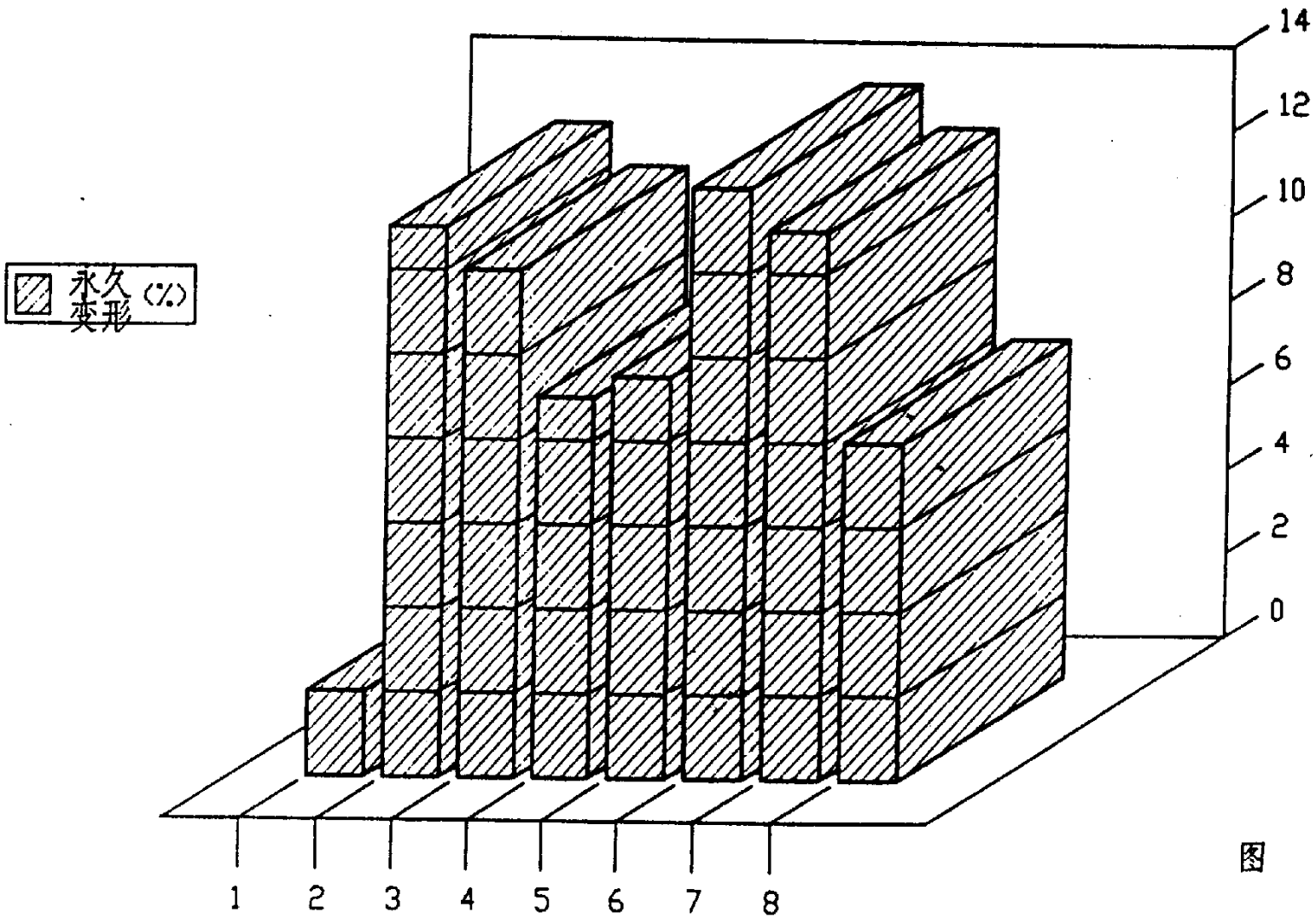


图 6

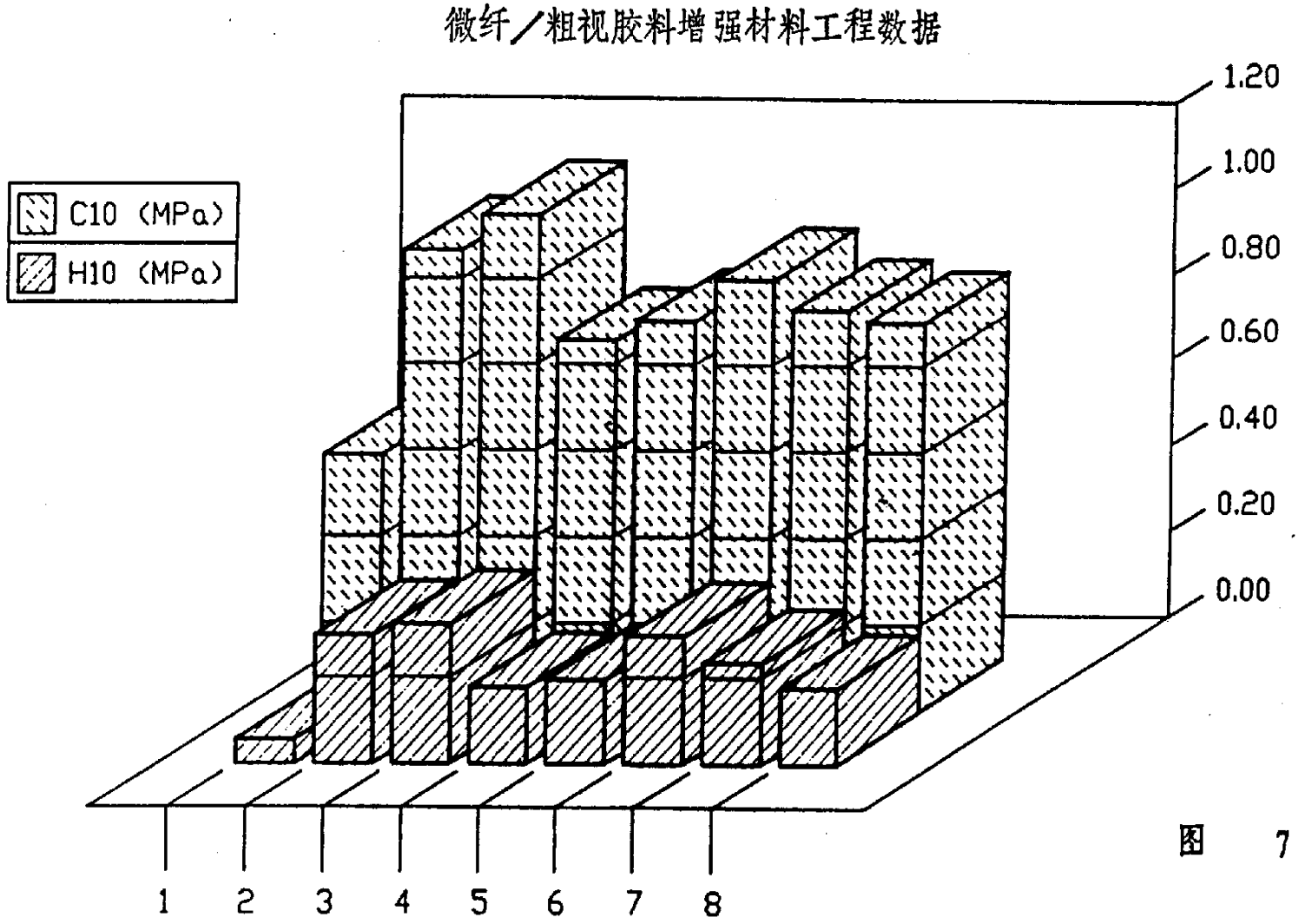

微纤／粗视胶料增强材料工程数据
C10 (MPa)
H10 (MPa)
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
1
2
3
4
5
6
7
8

图 7

微纤/粗视胶料增强材料极限性能

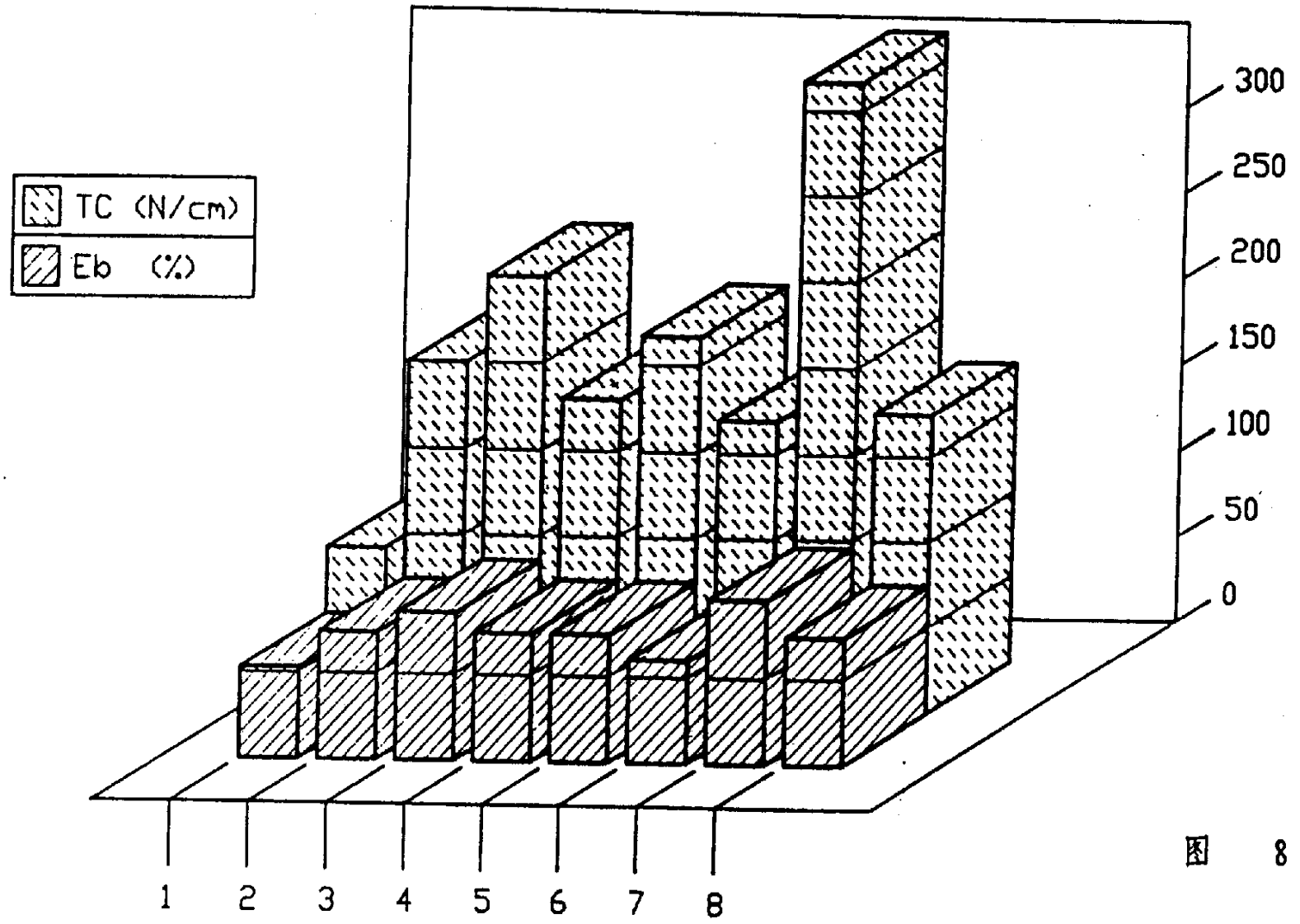


图 8

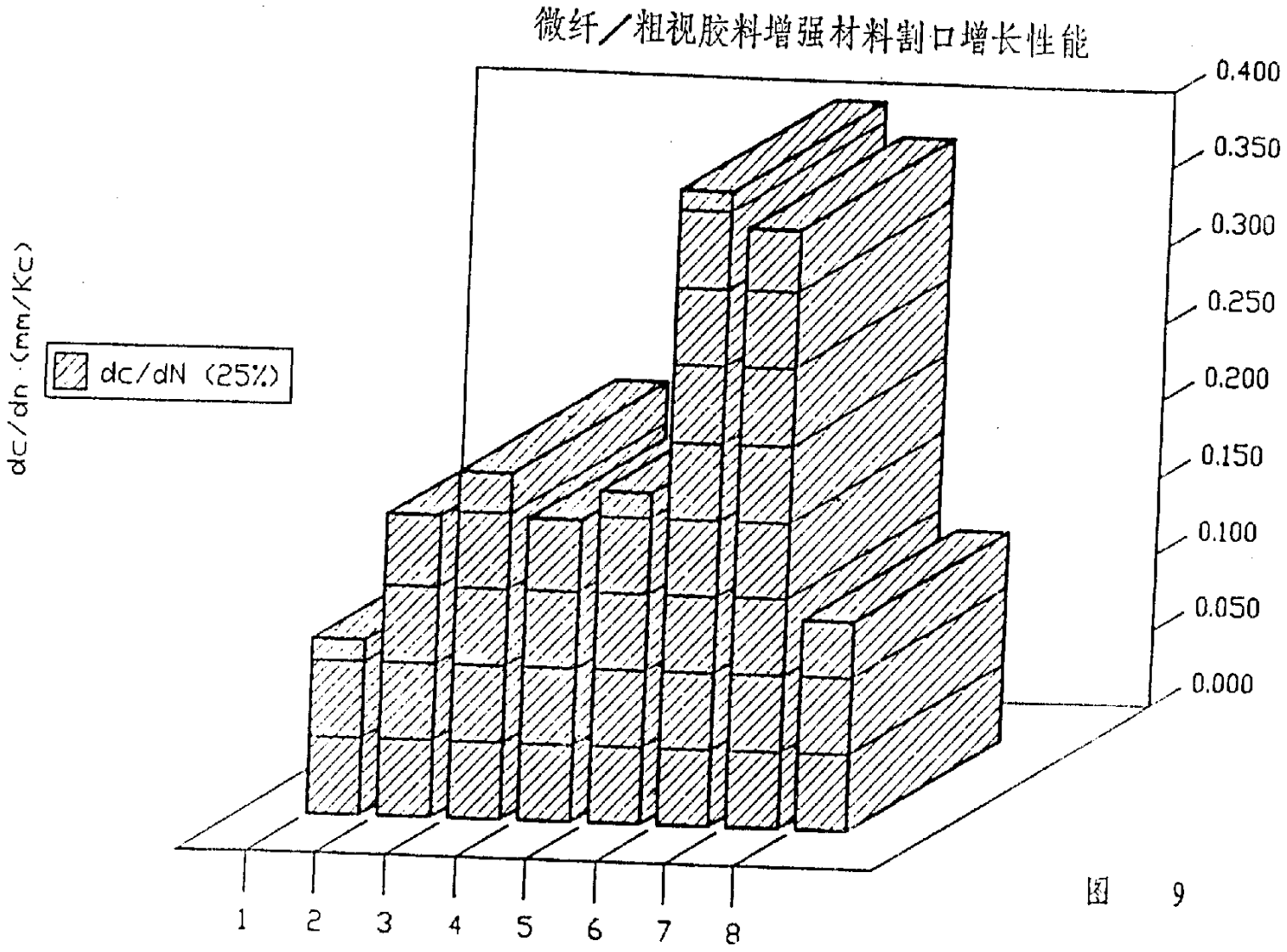

微纤／粗视胶料增强材料割口增长性能
dc/dn (mm/Kc)
dc/dN (25%)
0.400
0.350
0.300
0.250
0.200
0.150
0.100
0.050
0.000
1
2
3
4
5
6
7
8

图 9

微纤／粗视胶料增强材料破裂性能

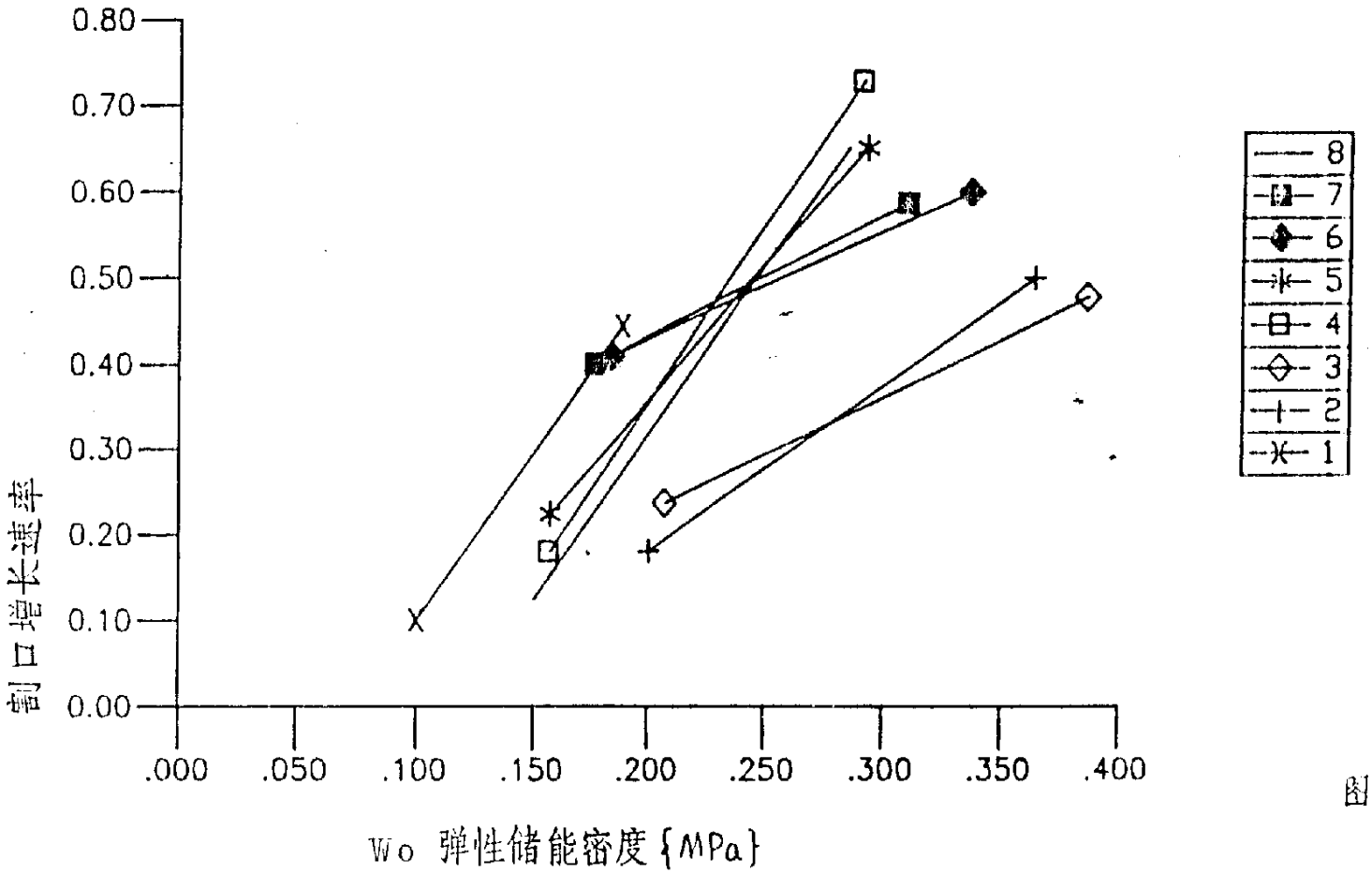


图 10