

# 橡膠譯叢

第三輯

上海橡膠工業製品研究所主編  
上海市科學技術編譯館

4  
5

## 目 录

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1. 卡普隆織物-橡胶的配方工艺特性和它的性能 .....      | 1  |
| 2. 輪胎帘綫的疲劳性能研究 .....               | 5  |
| 3. 人造絲和尼龙以外的新型胎体材料 .....           | 16 |
| 4. 滌綸纖維在橡胶工业中的应用 .....             | 23 |
| 5. 玻璃織物-橡胶制品的特性与配方技术 .....         | 28 |
| 6. 在帘布浸漬过程中影响浸漬质量的一些工艺因素 .....     | 32 |
| 7. 浸漬用合成树脂的分子官能团对帘綫性能的影响 .....     | 37 |
| 8. 提高各种橡胶与各种纖維密着力的方法 .....         | 40 |
| 9. 胶粘剂性质对帘布-胶粘剂-橡胶体系密着力影响的研究 ..... | 44 |
| 10. 乳胶浸浆中間苯二酚-甲醛溶液制备的快速方法 .....    | 50 |
| 11. 合成乳胶与天然乳胶 .....                | 52 |
| 12. 丁苯乳胶海綿的性能 .....                | 58 |
| 13. 天然乳胶浸漬制品的工艺与制造 .....           | 62 |
| 14. 天然乳胶浸漬制品的加工工艺 .....            | 63 |
| 15. 合成橡胶用軟化剂 .....                 | 67 |

# 1. 卡普隆織物-橡胶的配方工艺特性和它的性能

М. Г. Майзельс, В. Г. Раевский 等

卡普隆正在使橡胶-織物材料的技术应用領域大大扩大。以卡普隆为基础可以制造在常压或剩压下工作的大型设备, 貯存和运输各种介质的容器和貯槽, 大长度的彈性管道, 各种工业部門用的特种工作服, 强度和气密性高的隔膜, 薄膜和垫片, 以及其他許多制品。

用卡普隆織物代替棉織物可以得到强度更高和重量更輕的橡胶-織物材料。此外, 依靠卡普隆的疏水性、对腐蝕的高度稳定性、动荷强度、耐磨性、化学稳定性和其他宝贵的性能, 在許多情况下可以显著地提高材料的使用质量和使用寿命。

本文列举了应用卡普隆(用粘附剂浸漬, 用胶浆涂胶, 压延, 硫化)的配方工艺特性和以它为基础的橡胶-織物材料的性能。

## 应用卡普隆織物的

### 配方工艺特性

#### 用粘附剂浸漬

由于卡普隆織物对橡胶涂层的粘附力弱, 因此

不管橡胶-織物材料的制造方法如何, 最好在涂橡胶涂层之前将卡普隆織物加以浸漬。

曾經檢驗用不同类型合成树脂浸漬卡普隆的效果(表 1)。

由表中可以观察到: 在所有情况下, 密着力最高的是用 89 号树脂浸漬的卡普隆; 而对于非极性橡胶(天然橡胶、聚异戊二烯、丁腈、丁基橡胶)來說, 則用 ПЭМ-2 树脂浸漬。

考虑到 ПЭМ-2 树脂对于密着力有选择必要并且要用到价格貴昂和有毒的物品作为溶剂(乙醇和丙酮 1:1 的混合液); 因此, 对于卡普隆織物來說, 最好采用 89 号环氧树脂的水溶液来浸漬。在最好的条件下, 浸漬几乎不影响卡普隆的强度。

在浸漬机上浸漬卡普隆时, 必須在約 30 米/分钟的速度下进行, 然后于 120°~130°C 下在轉鼓上干燥。过量树脂溶液的除去, 用挤水輥在 1~1.2 大气压的空气压力下进行。

用 89 号树脂浸漬, 可以显著提高織物部件的剥离强度(表 2)。

表 1 用各种合成树脂浸漬卡普隆織物对它与橡胶涂层密着力的影响

(压延过的織物, 1520 号卡普隆)

| 涂层中的橡胶类型         | 浸 漬 用 的 树 脂 类 型 |                      |                   |                   |                      |             |
|------------------|-----------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------|
|                  | 未 浸 漬           | 羧甲基-聚酰胺树脂<br>ПФЭ2/10 | 聚酰胺-环氧树脂<br>ПЭМ-2 | 89 号 环 氧<br>胺 树 脂 | 三聚氰胺-聚酰胺树脂<br>ПФМ-12 | 脲醛树脂<br>МФФ |
| 烟片.....          | 0.7             | 0.8                  | 2.0               | 3.0               | 0.7                  | 0.9         |
| 聚异戊二烯.....       | 0.6             | 0.7                  | 1.8               | 3.0               | 0.7                  | 0.8         |
| 丁腈-35.....       | 0.4             | 0.6                  | 0.9               | 3.0               | 0.6                  | 0.5         |
| 氯丁.....          | 0.9             | 0.9                  | 1.0               | 3.6               | 0.9                  | 0.9         |
| 丁腈-18.....       | 0.5             | 0.5                  | 0.6               | 2.3               | 0.5                  | 0.5         |
| 丁腈-26.....       | 0.6             | 0.6                  | 0.6               | 3.5               | 0.6                  | 0.6         |
| 丁苯-30A.....      | 0.5             | 0.5                  | 0.7               | 1.5               | 0.5                  | 0.5         |
| 丁苯-30-J.....     | 0.6             | 0.6                  | 0.6               | 1.4               | 0.6                  | 0.6         |
| 丁苯-30APM-15..... | 1.5             | 1.5                  | 1.6               | 3.0               | 1.5                  | 1.5         |
| 丁苯-30AM-33.....  | 0.3             | 0.4                  | 0.5               | 1.4               | 0.4                  | 0.3         |
| 甲基乙烯基吡啶-15.....  | 0.6             | 0.6                  | 1.2               | 3.0               | 0.7                  | 0.6         |
| 聚戊二烯-[1, 3]..... | 1.9             | 2.0                  | 2.0               | 3.0               | 2.3                  | 1.6         |
| 丁基橡胶.....        | 1.5             | 2.5                  | 2.6               | 2.0               | 1.5                  | 1.5         |

表2 用89号树脂浸渍对于涂胶浆的卡普隆材料剥离强度的影响

| 涂层中的橡胶类型        | 剥离强度 (公斤/厘米) |          |
|-----------------|--------------|----------|
|                 | 未浸渍          | 用89号树脂浸渍 |
| 烟片.....         | 0.6          | 1.5      |
| 聚异戊二烯.....      | 0.3          | 1.0      |
| 丁腈.....         | 0.4          | 1.6      |
| 丁苯-30A.....     | 0.5          | 1.0      |
| 丁苯-30AM-33..... | 0.2          | 0.8      |
| 丁苯-30-1.....    | 0.3          | 0.8      |

曾经将卡普隆浸渍之后经过不同时间(由2小时至6个月)所制成的橡胶-织物部件的密着力进行对比试验。橡胶涂层与卡普隆织物密着力的数值几乎没有区别。

#### 用胶浆涂胶

在实际制造用胶浆涂胶的材料中,用得最广的是1516号、1520号类型的轻薄卡普隆织物。涂胶过程的工艺参数取决于胶浆润湿卡普隆纤维的特性。

表3中列举了以各种橡胶为基础的无填料胶浆润湿卡普隆织物的速度值(与其他纺织材料对照)。润湿速度表示胶浆水滴在织物上充分地自动流散所需的时间\*。

表3 以各种橡胶为基础的胶浆润湿纺织材料的对照速度

| 织物类型           | 胶浆的基础   |      |            |       |        |
|----------------|---------|------|------------|-------|--------|
|                | 丁基橡胶    | 天然橡胶 | 戊二烯[1,3]橡胶 | 丁腈-35 | 丁苯-30A |
|                | 润湿速度, 秒 |      |            |       |        |
| Перкаль А..... | 40      | 50   | 120        | 160   | 180    |
| 1520号卡普隆...    | 100     | 130  | 160        | 220   | 260    |
| В-0, 1号玻璃布     | 180     | 180  | 240        | 270   | 280    |

与棉织物相比较,卡普隆更有润湿的抑制性,这就使得其涂胶速度略微慢一些。最好的涂胶速度为12~15米/分钟。卡普隆涂胶用的胶浆,其浓度与涂玻璃布所用的几乎一样。

与棉织物相比较,卡普隆与未硫化胶浆薄膜的粘着强度较低(表4)。

表4 天然胶的胶浆薄膜与各种织物的粘着性

| 织物类型           | Бер 附着力 (克/厘米) | 剥离功 A (尔格/厘米 <sup>2</sup> ) |
|----------------|----------------|-----------------------------|
| Перкаль Б..... | 250            | 42.9·10 <sup>4</sup>        |
| 1516号卡普隆.....  | 220            | 27.1·10 <sup>4</sup>        |
| 1520号卡普隆.....  | 200            | 27.0·10 <sup>4</sup>        |
| 玻璃布.....       | 175            | 24.6·10 <sup>4</sup>        |

胶浆薄膜与卡普隆的附着力比较低,这可能成为未硫化涂层剥离和在硫化时涂层向织物反面转移的原因。因此,在涂胶之后必须将材料仔细地涂粉,而且在许多情况下(特别是对于丁基橡胶、天然橡胶来说)在硫化之前还必须将材料直接进行再次涂粉。

#### 压延

由于卡普隆纤维表面系数低,尤其是因为橡胶与卡普隆织物的接触面积小,因此材料的压延必须在能保证涂层最大限度深度渗透到纺织品结构中的条件下进行。这对于大多数橡胶来说,可以用提高压延温度(与棉织物所采用的压延温度相比较)的方法来达到。

卡普隆织物的压延温度条件与玻璃布所采用的相似。

尽管卡普隆有疏水性,压延前仍必须将它干燥。当湿度高时,用擦胶法涂上去的胶量会显著降低;擦胶的均匀性也被破坏。

湿度高的卡普隆贴胶时,它与橡胶的密着力显著下降,因而导致在压延和硫化时发生剥离现象。

#### 硫化

卡普隆的低熔点(215°~220°C)限制了高温过程中的应用。这些材料,最好在硫化罐和硫化室中硫化;制造具有高度完整性和表面光滑的织物时,则在«Берсорт»型设备中硫化最为适宜。

硫化条件不仅影响橡胶涂层的性能,而且影响涂层与卡普隆的密着力。在大多数情况下,可以观察到:当硫化时间增加时密着力就逐渐下降,当硫化时间缩短时,就不能达到橡胶涂层所需的强度。因此,在工艺实践中硫化橡胶-织物材料通常所采用的时间条件为30~60分钟(在143°C)。

### 以卡普隆为基础的橡胶- 织物材料的性能

#### 机械性能

与相应的以玻璃布为基础的材料相比较,则可

\* 数据是将映射在银幕上的胶浆水滴( $\eta=14$ 泊)用放大摄影的方法获得的。

以看出以卡普隆为基础的橡胶-織物材料的强度特性受到橡胶涂层组成的影响很小。涂敷用水抽取物 pH 值小于 7 的橡胶(氯丁、丁苯-30-1)制成的涂层材料,其强度下降的程度最大。不管涂层中橡胶类型如何,橡胶-織物材料的抗撕裂强度都比原始的卡普隆織物低得多。这种下降现象是由于涂敷橡胶涂层之后,絲的灵活性受到了限制而引起的。

抗撕裂强度值的大小强烈地依赖于原始織物的組織类型。按照抗撕裂强度的绝对值,可将各种不同組織的卡普隆織物排列为:方平組織>斜紋組織>平紋組織。

以卡普隆为基础的材料,其机械性能的特点是在断裂时的相对伸长率高,达 25%~30%。

对于卡普隆来说,在很大程度上变形是可逆的(总伸长率的 30%~40%);但是在橡胶-織物材料中,由于橡胶渗透到織物間的組織中,并且織物的结构固定了,可逆变形的可能性就受到了限制。因此,对于用胶浆涂胶特别是压延过的材料来说,經綫和緯綫的伸长率关系是向降低經綫伸长率的方面变化(与原始織物相比较)。

#### 抗剥离强度

橡胶-織物材料重要的结构特性是抗剥离强度及其温度关系。以卡普隆为基础的橡胶-織物材料,其抗剥离强度随着温度的升高而下降。这是由于橡胶-織物分界层中分子間的相互作用减弱和涂层本身的强度降低而引起的。

然而,在使用温度范围内的(由-40°至+50°C)材料抗剥离强度仍很高。

#### 耐磨强度

以卡普隆为基础的橡胶-織物材料,其耐磨强度是取决于涂层的机械强度和涂层与卡普隆附着力的

大小。

应用浸过 89 号树脂的卡普隆織物,可使耐磨强

度提高 1~3 倍。由于这个緣故,即使采用耐磨强度比較低的橡胶,仍可获得具有高耐磨性能的以卡普隆为基础的橡胶-織物材料。

#### 对腐蚀性介质的稳定性

与以棉織物和玻璃布为基础的类似材料相比较,卡普隆橡胶-織物材料对腐蚀性介质的稳定性较高。

以涂敷各种橡胶(丁腈、氯丁、甲基乙烯基吡啶橡胶、丁基橡胶与聚氯乙烯并用)的卡普隆織物为基础,可以获得下列腐蚀性介质很稳定的材料:即耐汽油、石蜡油、煤油、苯、机油、汽車潤滑油、苯酚、丁醇、戊醇、丙酮、碱和稀酸类材料。在直接接触上述液体介质 24 小时的条件下,未发现材料的外观和状态有变化。

濃酸类对由卡普隆制成的材料有强烈的作用。例如:42%  $H_2SO_4$  的作用,会引起材料刚性急剧增大;在 85%  $H_2SO_4$  的作用下,经过 24 小时后橡胶-織物材料被破坏了。可是,以棉織物(粗平布)为基础的类似材料只经过 6 小时早就被破坏了。

液体汽油渗透性的快速对照試驗証明:在结构相似的条件,以卡普隆为基础的織物(涂层为丁苯-30 与氯丁并用)經 130 分钟后可以看到有汽油渗漏现象;而以粗平布为基础的織物其渗漏時間却要早得多(平均经过 56 分钟)。

#### 老化

以卡普隆为基础的橡胶-織物材料,其耐热老化性比以棉織物为基础的类似材料稍微高一些,但是远不如玻璃布和其他化学材料好。

实际上,卡普隆材料可在不高于 150°C 的温度下使用。

表 5 为 150°C 热老化过程中涂敷丁基橡胶涂层而以卡普隆和其他纖維为基础的橡胶-織物材料物理机械指标变化数据。

表 5 涂敷丁基橡胶涂层的橡胶-織物材料热老化情况(温度为 150°C)

| 織物类型              | 試样的物理机械指标  |            |            |            |             |            |            |             |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|
|                   | 原始的        |            | 經以下時間老化后   |            |             |            |            |             |
|                   |            |            | 100 小时     |            |             | 200 小时     |            |             |
|                   | 强度<br>(公斤) | 伸长率<br>(%) | 强度<br>(公斤) | 伸长率<br>(%) | 强度损失<br>(%) | 强度<br>(公斤) | 伸长率<br>(%) | 强度损失<br>(%) |
| Перкаль Б .....   | 28         | 7          | 10         | 4          | 65          | 6          | 5          | 71          |
| 1516 号卡普隆 .....   | 45         | 26         | 30         | 15         | 33          | 20         | 15         | 55          |
| 1520 号卡普隆 .....   | 135        | 28         | 85         | 21         | 37          | 57         | 15         | 58          |
| 0-0, 1 号玻璃布 ..... | 70         | 6          | 70         | 6          | —           | 70         | 6          | —           |

在 100°C 热老化的条件下,涂敷丁基、丁鈉、丁苯和丁腈橡胶涂层的卡普隆材料经过 200 小时老化后,其性能几乎没有变化。

卡普隆是所有化学纤维中光老化稳定性最低的一种,因此,在自然老化条件下光是破坏卡普隆材料的基本因素。因而,不容许在大气条件下使用表面不用橡胶涂层保护的以卡普隆为基础的橡胶-纤维材料。

用环氧树脂浸渍卡普隆纤维,在自然老化过程中不会使强度有所变化,并能够保持纤维结构部件更高的附着性。采用由耐光橡胶制成的防护涂层和遮光着色剂(炭黑类型),在大气作用的条件下可以保证材料长期使用。这种材料经过 250 昼夜的自然露光之后,其强度损失不超过原始强度的 12%~15%。将材料在受应力的状态下露光,则其老化作用的强度增加(在同样时间内,其强度损失为 8%~22%)。

#### 介电性能

卡普隆纤维具有比棉纤维更高的介电性能。以卡普隆为基础的涂胶纤维相应的抗电强度要比由 Перкаль\* 制成的纤维高 1~3 倍。如果单层涂胶的 Перкаль 的击穿电压为 9~10 千伏/毫米,而双层涂胶的为 12~14 千伏/毫米;对于相应的卡普隆材料来说,这些数值则相应地各为 15~20 和 30~45 千伏/毫米。

卡普隆橡胶-纤维材料的特征是在不用橡胶涂层保护面上的面电荷电场强度很高,在这种情况下产生的电荷,其数值在个别情况下可达到 2,000~3,000 伏。将周围介质的相对湿度由 32% 提高到 98% 时,则电荷强度将降至  $\frac{1}{50} \sim \frac{1}{40}$  [由 500~600 伏(当湿度为 32% 时)至 10~15 伏(当湿度为 65% 时)]。

当相对湿度为 65% 时,以 1516 号卡普隆为基础的双层涂胶纤维(内层是由非极性橡胶制成的无填料橡皮)具有如下的介电特性:

$$P_v = 1.3 \cdot 10^{13} \sim 1.5 \cdot 10^{14} \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米},$$

$$P_s = 2.9 \cdot 10^{12} \sim 2.8 \cdot 10^{13} \text{ 欧姆}, \text{表面电势}$$

$$I = 465 \sim 1543 \text{ 伏}.$$

降低卡普隆材料的介电性能,可通过向橡胶涂

层组成中加入导电组分(炭黑、石墨)来达到。涂敷导电涂层可使材料的  $P_s$  降低至  $10^2 \sim 10^3$  欧姆,而表面电势可降低至 10~15 伏。导电涂层深度渗透到纤维的结构中,促使体积电性质(体积电阻率、击穿电压)显著地降低。采用两面涂敷橡胶涂层的纤维,能获得最佳的效果。

将使用温度由 20°C 提高到 80°C,卡普隆橡胶-纤维材料的介电特性几乎没有变化。

#### 透气性

以卡普隆为基础的橡胶-纤维材料的特征是:其透气和透蒸汽性常数的数值比起原始的橡胶涂层要来得小。橡胶涂层的性质对于渗透性数值的大小有强烈的影响。例如:用 89 号树脂的水溶液来浸渍卡普隆,可使材料的透气性降低  $1/3 \sim 1/2$  (表 6)。

表 6 橡胶涂层和卡普隆橡胶-纤维材料的透气性(根据氫气)

(橡皮中的瓦斯槽法炭黑含量为 10 体积份)

| 涂层中的<br>橡胶类型 | 透气性常数 $P \cdot 10^8$<br>(厘米 <sup>3</sup> /厘米 <sup>2</sup> ·厘米·秒/大气压) |         |              |
|--------------|----------------------------------------------------------------------|---------|--------------|
|              | 橡胶涂层                                                                 | 橡胶-纤维材料 |              |
|              |                                                                      | 未浸渍的    | 用 89 号树脂浸渍过的 |
| 丁鈉.....      | 35.0                                                                 | 18.0    | 12.0         |
| 氯丁.....      | 6.8                                                                  | 5.3     | 3.9          |
| 丁基橡胶.....    | 4.7                                                                  | 4.2     | 3.2          |

改变橡胶涂层的性质和采用粘附剂浸渍卡普隆(这样会增加纤维部件的密着力和提高结构的完整性),能够得到具有所需渗透性数值的材料。这就有可能在制造贮气材料时采用普通橡胶来代替特种聚合物。

由于要制得各种完整度的材料,因此材料的成型方法对于渗透性常数有着本质上的影响。

根据渗透性常数的数值,用各种工艺方法制得的以卡普隆为基础的材料可排列如下:

压延的 > 用胶浆涂胶的 > 压制的  
洪洋生译 邵本延校

Каучук и резина, № 2, (1961) 11

\* Перкаль (别卡里布, Percale) 是一种类似巴基斯脱的轻薄纤维,常用来做女外衣和女用薄短衫(译者注)。

## 2. 輪胎帘綫的疲勞性能研究

### 一、卡普隆帘綫的疲勞性能

А. А. РОГОВИНА, В. А. КАРГИН.

輪胎帘綫的使用質量指標之一是它的耐多次重複動力變形的性能，這種變形是輪胎與路面接觸滾動時所產生。輪胎在工作時的變形次數以億萬計算。

由於現代汽車和飛機的速度及載重量不斷增高，對於汽車和飛機用帘綫質量的要求也相應提高，特別是對帘綫疲勞強度的增高。雖然如此，直到現在為止，對帘綫疲勞性能的研究還是不夠，象帘綫在多次重複的應力下損壞的原因以及帘綫爆破指標的倍數等還沒有闡明，根據為數不多的和在許多情況下相互矛盾的資料來看，主要是在於製造帘綫的纖維素纖維。評價疲勞對聚酰胺帘綫質量影響的資料也幾乎沒有。

本文中所研究的系卡普隆帘綫在動力疲勞過程中性能變化的特徵及原因。

#### 試驗方法

帘綫的疲勞是在圖 1, a 所示的儀器上進行的，儀器按規定的變形原理進行工作。帘綫嵌在夾具中，其中左面的一個夾具與曲拐擺機構相接，並往復運動，第二個夾具與一個齒條剛接合時，這個齒條在重量的作用下可以向右移動，以消除帘綫在試驗過程中所形成的鬆弛現象。齒條向左運動，阻礙制滑器，把它楔住，消除重量的擺動。當帘綫斷裂時，曲柄馬達自動關閉。儀器是在恆溫下操作的；利用接觸溫度計和溫度調節器保持恆溫，其平均溫度為  $100^{\circ}\text{C}$ ，波動範圍  $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 。

為避免可能產生的氧化過程，因而在氮氣中進行系統試驗。在儀器的夾具之間，安放著直徑為 10 毫米的玻璃管，使帘綫通過玻璃管進入夾具，壓力不太大的氮氣不斷的進入玻璃管中，並予熱到所需要的溫度。氮氣分為二步加熱，首先氮氣由鋼瓶進入用專門的恆溫器加熱的蛇管中，然後進入位於儀器的恆溫裝置中的

第二個（玻璃的）蛇管中，這以後通入玻璃管中（圖 1, б），氮氣的進入利用裝在恆溫器前面的特列克先略（Дрексель）玻璃瓶加以控制，而玻璃管中的溫度，利用與電位計相連的通入玻璃管中的熱電偶加熱。

永久變形的生成和帶夾具的齒條的移動，在使試驗過程中帘綫的長度不斷增大，由於試樣在固定的振幅中相對變形的結果，相應伸張逐漸減小，疲勞規則起了變化。為了保持試樣的相對變形大致恆定，在試驗過程中，大約在疲勞 5,000 次以後，將儀器停止，把帘綫重新安裝一下，再進行試驗。

大家知道，在剛開始的一段時間內，帘綫最容易

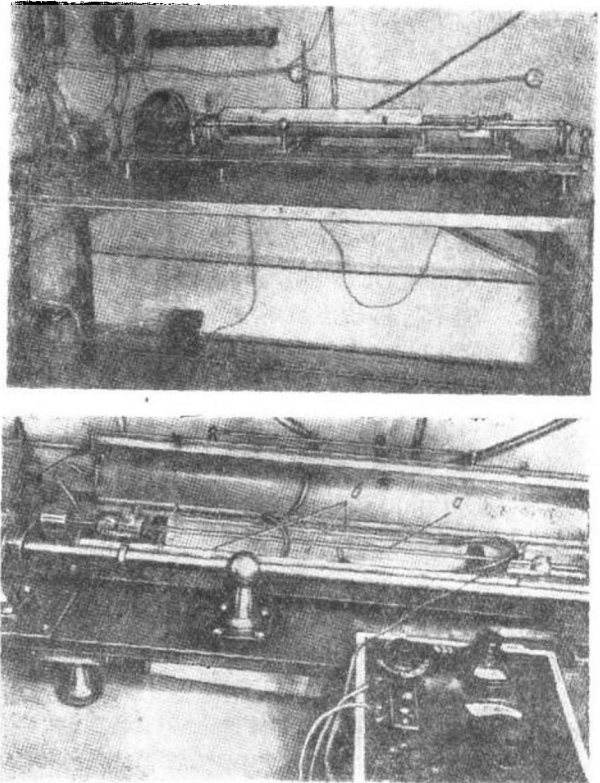


圖 1 用於帘綫疲勞試驗的儀器  
а—總圖 б—儀器的恆溫裝置（帶有夾具的）器  
玻璃管（а）和通入氮氣的玻璃蛇管（б）

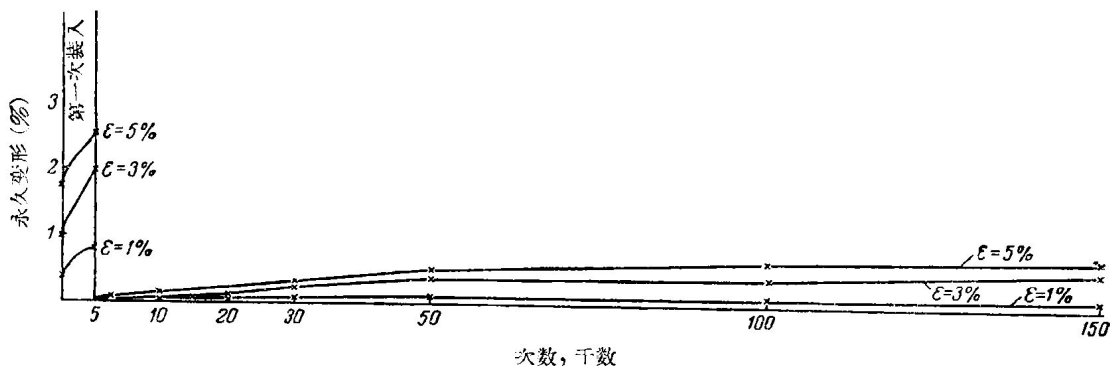


图2 卡普隆帘綫在动力疲劳过程中的伸长动力学

被拉长,然后永久变形的增长显著减弱。因此帘綫在第一次装入时有如經受机械調节作用,在調节时要选取永久变形的主要部分,然后帘綫严格地按照规定的条件工作。图2所示系帘綫在試驗过程中的伸长动力学,从图2看出,如果第一个5,000次的永久变形(取决于試驗条件)达到百分之几,則在重装以后的永久变形仅仅是这个百分率的一部分而已。

在上述的試驗中,动力伸張值 $\epsilon$ 的变化由1到5%,靜負荷值(周期中的預应力和最低負荷—— $P$ )——由150克到2公斤,变形頻率 $\omega$ 由625到1,100次/分,温度 $T$ ——由20到140°C,次数 $n$ ——由50,000到500,000。

在规定的次数以后,可測定帘綫的以及由其中分出的元素纖維的强度和伸长,并測定濃度为0.5和1%的帘綫甲酚溶液的粘度。在測定帘綫的断裂指标时的誤差不超过1%,而元素纖維——3.5%。

由于試驗要延續几个小时(在500,000次时約8小时),可能引起帘綫的热破坏,因此要补充測定在100~140°下以自由状态加热的試样的强度和粘度。

## 試驗結果

第一批試驗指出了动力疲劳会使卡普隆帘綫的性能发生非常特殊的变化。这些变化表现在以下几方面:

1. 卡普隆帘綫在多次重复的动力变形条件下逐漸变硬,以致在弯曲时出現永久变形,使帘綫产生一种象浸过浆的特殊状态。在正常条件下,經過放置后,这种硬度会减少些,但弯曲的部位仍旧残留着明显的标记(图3),并且在綫上保留着单个的完全僵直的部分。随着疲劳規則的加剧,这种硬度也更高,以致帘綫呈現僵硬的伸張状态(图4),这些帘綫在自由状态时帶有蜿蜒曲折的样子(图4)。为了

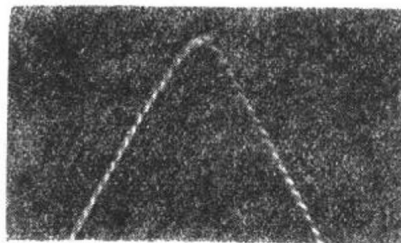


图3 疲劳弯曲过的卡普帘綫



图4 卡普隆帘綫

a—原始的 b—疲劳后

使它們伸直,必須加些外力。

在自由状态中經過长期加热的帘綫不会出現这种硬度,因此硬度应当看作是多次重复应力作用的结果。如果疲劳在正常的温度下进行的話,那末帘綫的硬度很少增加,因此,高温虽然不会引起帘綫硬度的提高,但是它在与应力的共同作用下能显著地加快这一过程。

2. 經過疲劳的卡普隆帘綫在扯断力試驗机上試驗时有很特殊的扯断特征:在离开断裂地点很长的一段距离中(图5),在試样的全部夹持长度中,照例出現个别元素纖維的断裂,断裂的数量随疲劳規則的加剧而显著增加,特別在动力伸張时增长得更多。

在扯断力試驗机上扯断以后,帘綫的硬度便下降。看来硬度的出現可能是由于帘綫表面的外圍纖維产生部分熔化的结果,而这种使帘綫具有硬度的熔化状外壳也随着外圍纖維的扯断而消失。

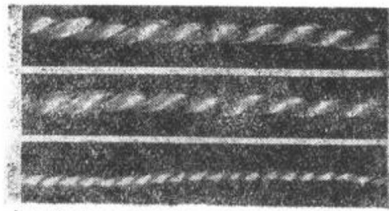


图5 在扯断力试验机上扯断以后的卡普隆帘綫  
a—原始的 b—在予加动力疲劳以后  
( $n=200,000$   $t=100^{\circ}\text{C}$   $\epsilon=1\%$ );  
B—同上( $\epsilon=3\%$ )

3. 帘綫和它的元素纖維的强度在动力疲劳过程中显著下降,而纖維强度的下降又大大地超过綫的强度。强度的下降,以及帘綫与元素纖維的强度在相对损失方面的差别均随着疲劳規則的加剧而增长。例如在 $\epsilon=5\%$ 經過 300,000 次疲劳以后,帘綫强度下降約 30% 左右,而元素纖維——大于 50% (图 6)。

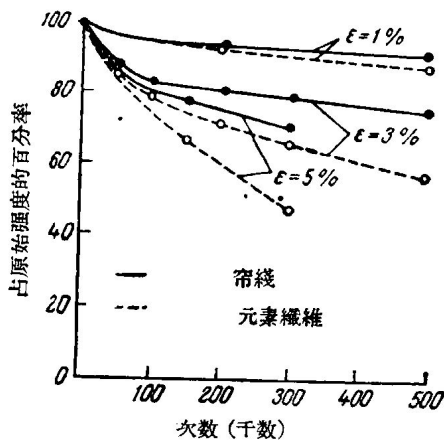


图6 卡普隆帘綫与元素纖維的强度在疲劳过程中的变化( $t=100^{\circ}\text{C}$ )

在强度下降的同时,帘綫的伸长也下降,而且更为显著(图 7, 8)。因此,从图 9 可以看出,帘綫的定伸在疲劳过程中有了提高\*。

上述帘綫性能的变化——硬度的出現、元素纖維不一致的断裂、强度的下降等——这些相互有关的或个别特征的出現,不可避免地引起其它情况的出現。因而按疲劳后帘綫的外观可以判定有关强度的变化:綫的硬度愈高,以后在扯断力试验机上試驗时,不同时均匀断裂的纖維数目愈大,綫的强度愈低。

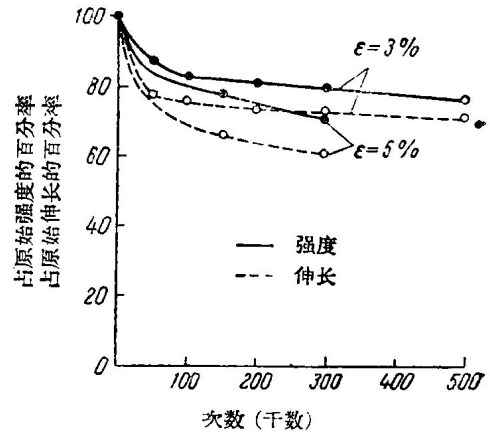


图7 卡普隆帘綫在动力疲劳过程中扯断指标的变化( $t=100^{\circ}\text{C}$ )

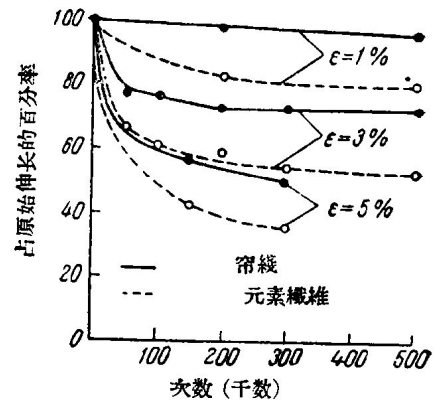


图8 卡普隆帘綫与元素纖維在动力疲劳过程中扯断伸长的变化( $t=100^{\circ}$ )

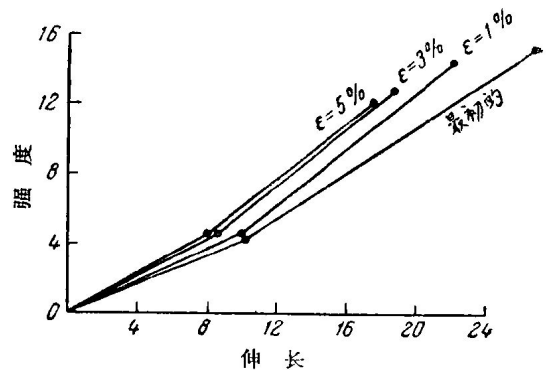


图9 卡普隆帘綫在动力疲劳过程中的伸張曲綫的变化 ( $\omega=625$  次/分  
 $t=100^{\circ}\text{C}$   $n=150,000$ )

\* 图9中的曲綫不是卡普隆帘綫的真正的抗强曲綫;它們由三点作成。0是在4.5公斤时的伸长及扯断时的指标。但是这些曲綫显然能表示出定伸变化的特征。

从图 2 可以看出,由于高弹性性能太小,在疲劳过程中把綫加以拉伸,卡普隆帘綫性能这样显著的变化更为惊人。

上述帘綫性能的变化并不是由于帘綫热破坏的结果,因为在自由状态中加热以后,正象前面指出的,并不发硬。从伸长值的比較(表 1)中可以看出,帘綫的定伸相反是上升的,而試样的扯断指标并未变坏(仅在 140°C 下加热 4 小时后帘綫的强度下降 5%)。

这些变化也不是由于分子破坏的结果,因为粘度的降低与相应强度的降低比較起来,粘度的降低要慢得多,而且并不显著。

由表 2 看出,当綫的强度降低約 30% 时,粘度仅减小 3~7%。很显然,这样小的粘度变化,不可能是綫的强度降低如此大的原因。

表 1 加热对卡普隆帘綫指标的影响

| 处 理 条 件        | 帘 綫        |               |      | 元素纖維      |           |
|----------------|------------|---------------|------|-----------|-----------|
|                | 强度<br>(公斤) | 伸 长 (%)       |      | 强度<br>(克) | 伸长<br>(%) |
|                |            | 負荷 4.5<br>公斤时 | 扯断时  |           |           |
| 原始帘綫.....      | 15.2       | 11.5          | 22.7 | 32.0      | 27.4      |
| 100°C 下加热 9 小时 | 15.3       | 11.6          | 26.7 | 30.3      | 28.4      |
| 原始帘綫.....      | 15.1       | 11.2          | 26.4 | 25.3      | 17.9      |
| 140°C 下加热 4 小时 | 14.3       | 11.7          | 26.1 | 24.4      | 21.0      |

表 2 卡普隆帘綫在动力疲劳过程中强度和粘度的变化

| 疲 劳 規 則        |        |          | 强 度  |     | 比 粘 度      |          |     |
|----------------|--------|----------|------|-----|------------|----------|-----|
| $\epsilon$ (%) | $n$ 千次 | $t$ (°C) | 公斤   | %   | 0.5%<br>溶液 | 1%<br>溶液 | %   |
| 原 始 的          | —      | —        | 15.2 | 100 | —          | 1.85     | 100 |
| 1              | 500    | 100      | 14.0 | 92  | —          | 1.83     | 99  |
| 2              | 200    | 100      | 12.5 | 82  | —          | 1.83     | 99  |
| 原 始 的          | —      | —        | 15.1 | 100 | 0.791      | —        | 100 |
| 3              | 150    | 100      | 12.5 | 82  | 0.786      | —        | 98  |
| 3              | 500    | 100      | 11.4 | 75  | 0.813      | —        | 103 |
| 3              | 200    | 140      | 11.1 | 73  | 0.767      | —        | 97  |
| 原 始 的          | —      | —        | 15.1 | 100 | 0.814      | —        | 100 |
| 5              | 300    | 100      | 10.8 | 71  | 0.761      | —        | 93  |

显微鏡下的研究\*指出:卡普隆帘綫在多次动力变形条件下,纖維的斑点在疲劳过程中进一步发展,引起物理机械性能的降低。

在疲劳过的帘綫中分离出的元素纖維上,曾发现特殊的和显著的斑点部分,纖維群局部地如同剝蝕一样。(图 10)。

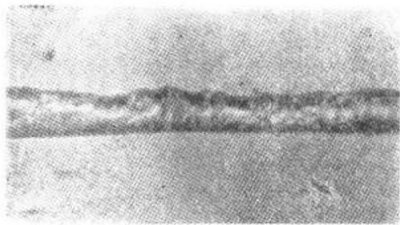


图 10 自疲劳过的卡普隆帘綫中分离出的元素纖維的斑点 放大 ×400

这些斑点的长度变化由 0.1 到 0.4 毫米,有时达到 0.6~0.7 毫米,但时常在 0.2~0.3 毫米之間。在纖維长度为 18~20 毫米的切片上,这样的部分計有 1~6 处。它們的总长度占檢查用纖維长度的百分之几。

这些斑点部分的损坏深度和总的数量随着綫的疲劳程度而变化,表 3 所載的資料說明疲劳程度与纖維斑点二者之間的关系。

这些斑点是由于横向裂痕发展的結果而形成的。

表 3 纖維的疲劳程度与纖維斑点二者之間的关系

| 疲 劳 規 則        |          |          | 强 度        |             | 斑点部分的总长度<br>占纖維长度的(%) |               |
|----------------|----------|----------|------------|-------------|-----------------------|---------------|
| $\epsilon$ (%) | $n$ (千次) | $t$ (°C) | 帘綫<br>(公斤) | 元素纖維<br>(克) | 总的                    | 其中有大的<br>斑点部分 |
| 原始的            | —        | —        | 15.1       | 25.3        | —                     | —             |
| 3              | 150      | 100      | 12.5       | 19          | 2.9                   | 1.9           |
| 3              | 200      | 100      | 12.1       | 17.1        | 2.1                   | 2.0           |
| 5              | 150      | 100      | 11.9       | 16.6        | 3.0                   | 2.4           |
| 3              | 200      | 140      | 11.1       | 15.8        | 4.0                   | 3.5           |
| 5              | 300      | 100      | 10.8       | 11.7        | 5.1                   | 3.3           |

有时在原始的纖維上已发现有裂痕存在(图 11),很显著,当它在塑型和进一步加工时就已經形成了。在动力疲劳进行的过程中,一方面生成更多数量的新裂痕,另一方面,裂痕扩大发展成为大量微斑点,进而使纖維断裂。图 12~20 所示系卡普隆帘綫在动力疲劳过程中裂痕和微斑点在纖維上形成和扩大的各个不同阶段。

\* 研究是在空气中进行的,未应用悬浮液体。每一变度观察标本 20 到 25 个。

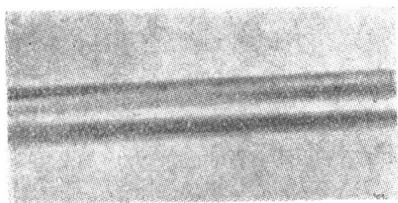


图 11 在卡普隆帘綫元素纖維上的裂痕  
放大 $\times 400$

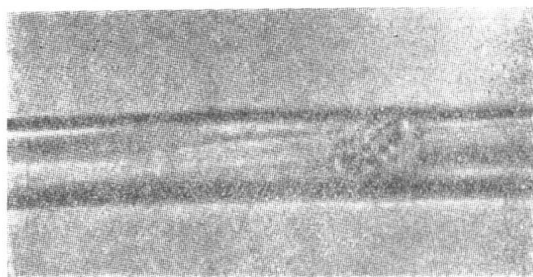


图 16 裂痕的密集 放大 $\times 600$

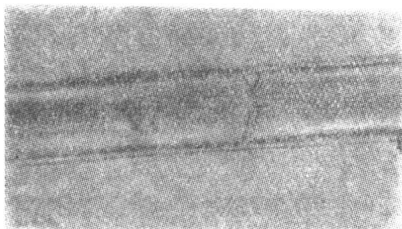


图 12 裂痕萌芽 放大 $\times 600$

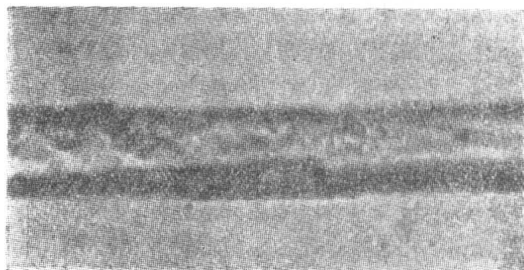


图 17 开始形成疵点部分 放大 $\times 600$

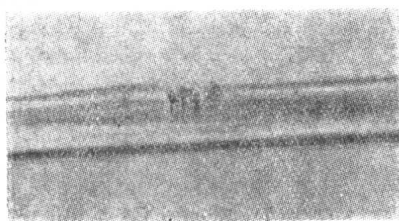


图 13 在动力疲劳过程中裂痕的形成  
放大 $\times 600$

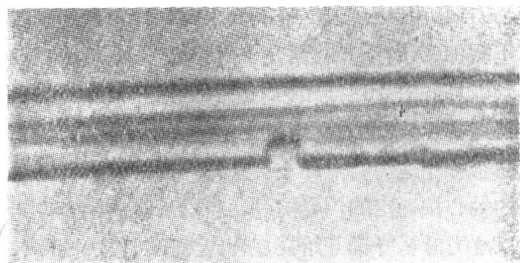


图 18 纖維断裂的开始 放大 $\times 600$

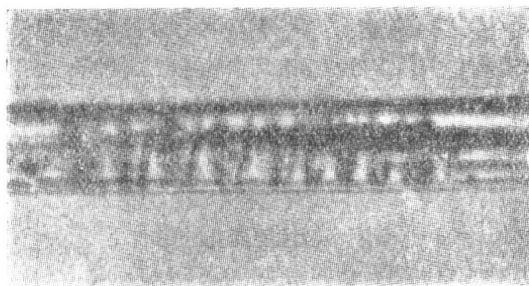


图 14 裂痕的“家族” 放大 $\times 600$

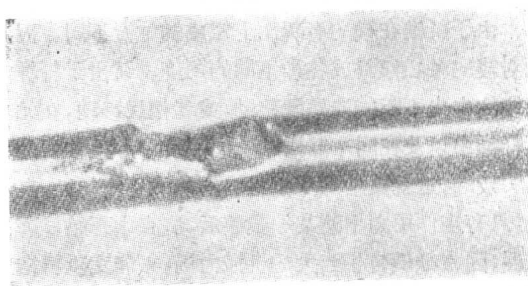


图 19 疵点部分的出現 放大 $\times 600$



图 15 裂痕的密集 放大 $\times 600$

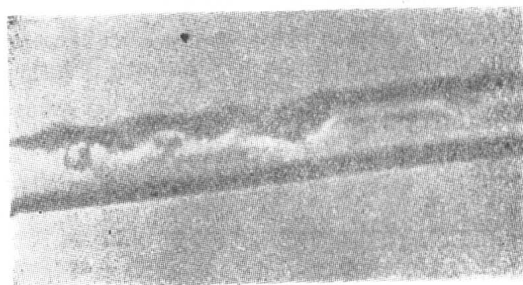


图 20 疵点部分的扩大 放大 $\times 600$

因此卡普隆帘綫的动力疲劳过程也就是微斑点的形成和扩大的过程。这样的疲劳历程说明了前面所提到的卡普隆帘綫在多次重复的动力变形作用下性能变化的特点。纖維斑点的增长,不可避免地在疲劳过程中引起强力的进一步下降。很自然,元素纖維强度的下降超过了帘綫。元素纖維断在最弱的地方,即斑点所在的地方\*,而使帘綫产生断裂的最弱的地方,是由斑点和纖維的正常部分所组成的。

当帘綫在动力試驗时元素纖維断裂的不一致性的原因愈来愈明白:断裂时及断裂前在扭曲帘綫中所产生应力超过了在元素纖維损坏处的临界应力。纖維在这些地方断裂,有时与綫的断裂产生在同一地方;这时个别的纖維可能在几个地方产生裂开。

卡普隆帘綫纖維斑点的較易形成及严重的发展,是由結晶聚合物的特性决定的,并且还能由于扭曲帘綫中的几何結構而增强。随着結晶聚合物的变形,它本身的結構发生再定向,这个过程是通过原有結晶的破坏,并按作用力的方向才形成新的定向。当动力疲劳时这个过程并没有止境:作用力在迅速和不断地变化,不允许建立平衡,形成的晶体連續地遭到破坏。由于这样結構的斑点是結晶聚合物的根本特点,所以在动力疲劳过程中势必显著地增长。在扭曲帘綫中这一特点必然会加剧。因为元素纖維对綫的軸心按一定的角度排列,当沿着綫的軸心方向加以拉力时,纖維开始在复合应力下工作:拉伸和切断在这二种相互垂直的力同时作用下,将使晶体的熔点下降及其破坏过程的加速。

由于纖維在綫的横断面上组成的位置不同,因而对綫的軸心傾斜成各种不同的角度,又由于纖維自綫的中央不断的向外圍移动,或者相反移动,在元素纖維中以及在同一纖維的不同部位中产生的力是不一致的,这就更增加了原材料内部的不均匀性。自然,只有当作用力增达某一数值后,斑点才开始显著扩展,因为必須有相当大的机械力場,方能发生再結晶。在相当严格的疲劳条件下,即在較大的力較高的温度和較长的時間下,加剧了結構的斑点,不可避免地导致大規模微斑点(纖維破坏的根源)的出現。

綜上所述,特別应当指出,当比較用各种不同的結晶聚合物制成帘綫的质量时,必須考虑到在疲劳过程中結構的耐微斑点扩大的稳定性。

負荷愈大,温度愈高,介质的活潑性愈高,裂口

增长愈快。

除了上述一般性原則以外,还应补充下列意見:

1. 在动力疲劳过程中裂口的增长,主要决定于所加动力的大小。靜負荷对纖維斑点的增长影响不大。从表4看出,增加綫的靜应力由150克到2公斤时,对于綫和纖維的强力实际上沒有影响。这似乎由于聚酰胺不断的再結晶加速了斑点的发展,这种不断的再結晶过程不是由于靜力作用引起的,而是由于交替的动应力作用于帘綫的結果。如果是这样,那末动力疲劳与靜力疲劳的区别在于:当动力疲劳时聚合物不断进行再結晶作用引起大量斑点的形成和同时的扩大,而在靜力疲劳时,斑点的发展决定于材料最不均匀地方的应力的集中程度。

表4 在动力疲劳过程中靜負荷对帘綫强力变化的影响( $t=100^{\circ}$ )

| 疲 勞 規 則        |           |             | 帘 綫        |           | 元 素 纖 維   |           |
|----------------|-----------|-------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| $\epsilon$ (%) | 負荷<br>(克) | $n$<br>(千次) | 强度<br>(公斤) | 伸長<br>(%) | 强度<br>(克) | 伸長<br>(%) |
| 原 始 的          | —         | —           | 15.2       | 22.7      | 32.0      | 27.4      |
| 1              | 150       | 500         | 14.0       | 21.6      | 29.7      | 22.8      |
| 1              | 2,000     | 500         | 14.6       | 21.8      | 28.1      | 21.9      |
| 原 始 的          | —         | —           | 15.1       | 26.4      | 25.3      | 17.9      |
| 2              | 150       | 200         | 12.2       | 19.4      | 17.0      | 11.6      |
| 2              | 2,000     | 200         | 12.0       | 16.4      | 17.5      | 8.5       |

2. 变形頻率在625~1,100次/分鐘的範圍內变化时,实际上并不影响到卡普隆帘綫性能的变化(表5),这說明卡普隆帘綫的高彈性性能。由于这样,它們扯断指标在变更試驗速度时变化不大。

表5 在动力疲劳过程中变形頻率对卡普隆帘綫性能变化的影响

( $\epsilon=3\%$   $P=150$  克  $t=100^{\circ}$   $n=150000$ )

| 变 形 頻 率<br>(次/分) | 帘 綫         |            | 元 素 纖 維    |            |
|------------------|-------------|------------|------------|------------|
|                  | 强 度<br>(公斤) | 伸 長<br>(%) | 强 度<br>(克) | 伸 長<br>(%) |
| 原 始 的            | 15.1        | 26.7       | 25.3       | 17.9       |
| 625              | 12.5        | 18.4       | 17.1       | 10.2       |
| 1100             | 12.5        | 19.2       | 18.3       | 11.0       |

\* 不应将元素纖維在斑点处的断裂与紡織纖維,尤其是聚酰胺纖維的断裂混淆起来,后者的特点在于断裂是不均匀的。

3. 提高疲劳温度时,帘綫强度的损失增大。但是应当指出,在  $60\sim 100^{\circ}\text{C}$  温度范围内强度的变化不大(图 21)。当继续提高温度至  $140^{\circ}\text{C}$  时,强度显著下降,部分原因是在这温度下,帘綫的热氧裂解作用已经开始(表 1)。在规定的动力拉伸范围内綫的伸长随温度的升高而下降(图 22)。

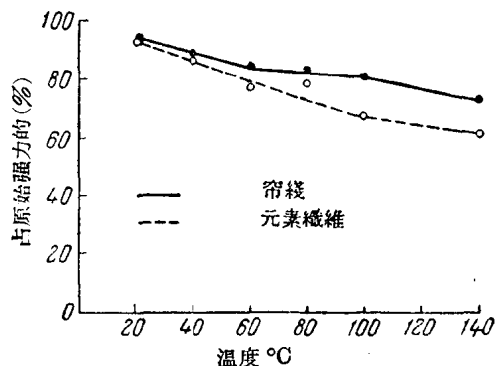


图 21 在动力疲劳过程中温度对卡普隆帘綫和元素纖維强度变化的影响 ( $\varepsilon=3\%$   $n=200,000$   $\omega=1080$  次/分)

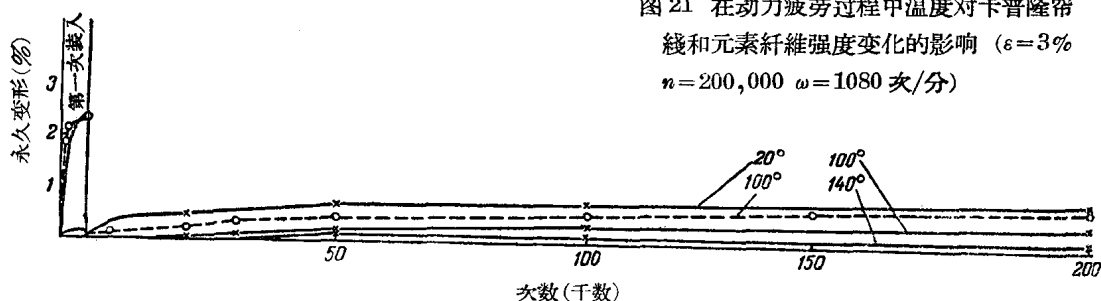


图 22 在动力疲劳过程中温度对卡普隆帘綫伸长的影响 ( $\varepsilon=3\%$   $\omega=1080$  次/分 —  $P=150$  克 — — —  $P=2$  公斤)

4. 表 6 指出了介质对于卡普隆帘綫疲劳性能的影响。果然,在惰性气体(氮气)中疲劳时,帘綫强度的降低比在空气中少,这种介质的影响对元素纖維的强度表现得特别显著。

因此,氧化过程加速了卡普隆帘綫疲劳。

表 6 介质对卡普隆帘綫疲劳的影响 ( $\varepsilon=3\%$   $t=100^{\circ}\text{C}$   $n=200000$   $P=150$  克)

| 試 样     | 帘 綫    |       | 元 素 纤 維 |       |
|---------|--------|-------|---------|-------|
|         | 强度(公斤) | 伸长(%) | 强度(公斤)  | 伸长(%) |
| 原 始 的   | 15.1   | 26.4  | 25.3    | 17.9  |
| 在氮气中疲劳的 | 13.1   | 19.2  | 21.2    | 13.0  |
| 在空气中疲劳的 | 12.5   | 18.8  | 18.1    | 12.0  |

卡普隆帘綫在疲劳过程中的逐渐减弱,可以利用帘綫强度损失的大小作为疲劳程度的指标。工厂試驗时在规定的疲劳条件下通过一定的疲劳次数以后测定帘綫强力的损失已经足够了。为了更詳細的研究,测定帘綫在各种不同疲劳时间下的强力是适宜的,把强力损失与疲劳次数的变化关系作成曲线,从而确定出在多少次疲劳以后,帘綫强度减小的百分率。

## 结 论

本文研究了卡普隆帘綫性能在各种不同的动力疲劳规则下的变化。查明了卡普隆帘綫的动力疲劳过程是一个横向裂痕形成和扩大的过程,而裂痕是由于损害纖維的大量微斑点发展而形成的。这一过程决定于結晶聚合物的特性——变形时的再結晶作用和結構斑点。并由于捻綫的几何結構而增强,当捻綫伸长时,元素纖維便处在复什的应力下工作,而元素纖維以及同一纖維不同部位的强度是不一致的。

研究表明,在动力疲劳时的静力伸长值对卡普隆帘綫性能的影响是不大的。关于卡普隆帘綫各种不同的静力和动力疲劳历程提出下列假设:当动力疲劳时,由于聚合物不断的再結晶,形成大量的斑点,并得到发展;而在静力疲劳时,斑点的扩大,决定于纖維最不均匀地方的应力的集中程度。

氧化过程促进并加剧了卡普隆帘綫的疲劳。試驗指出,在惰性气体(氮气)介质中,卡普隆帘綫的疲劳损失减小。

微斑点的发展引起卡普隆帘綫在疲劳过程中逐渐减弱。因此,帘綫强力损失的大小是帘綫疲劳程度的指标。

在评价用不同的結晶聚合物制成帘綫的质量时,必須考虑到它們的結構在疲劳过程中抗微斑点增长的稳定性。

## 二、粘胶帘綫的疲劳性能

上文曾經指出卡普隆帘綫的动力疲劳伴随着大量裂痕的形成与增大,这些裂痕发展成粗大的斑点,以致使纖維破坏。本文主要說明,所有紡織綫是否有共同类似的机理,及弄清引起粘胶帘綫疲劳的其他原因。

試驗工作是以成批生产的 14B 粘胶帘綫用上文所述的設備和方法进行的。在帘綫疲劳以后,测定了帘綫的断裂特点,及从中分出的元素纖維、試样溶液的粘度、双折射值,并进行了显微鏡研究。

象前述的試驗一样,为了在疲劳过程中使試样的相对变形接近固定,曾經使用了机械調节:在 5000 次以后停止仪器,重新装綫并重新試驗。在扯断試

驗机上試驗时接近干燥状态,水份在 1~2%。元素纖維——在正常的条件下放置 24 小时后进行(空气的相对湿度 65%,温度 20°C)。

在 0.5% 和 0.1% 四价碱溶液中进行粘度测定。显微鏡研究是在空气中进行的,未使用浸漬液体。光的双折射值是利用埃里加伍斯(Эрингауз)补偿器测定的。

研究表明,粘胶帘綫和卡普隆帘綫在疲劳过程中的行为存在着很大的区别:

1. 在规定的变形規則下工作时,粘胶帘綫的特征是形成很大的永久变形。它的值是卡普隆帘綫的永久变形值的数倍(图 1)。

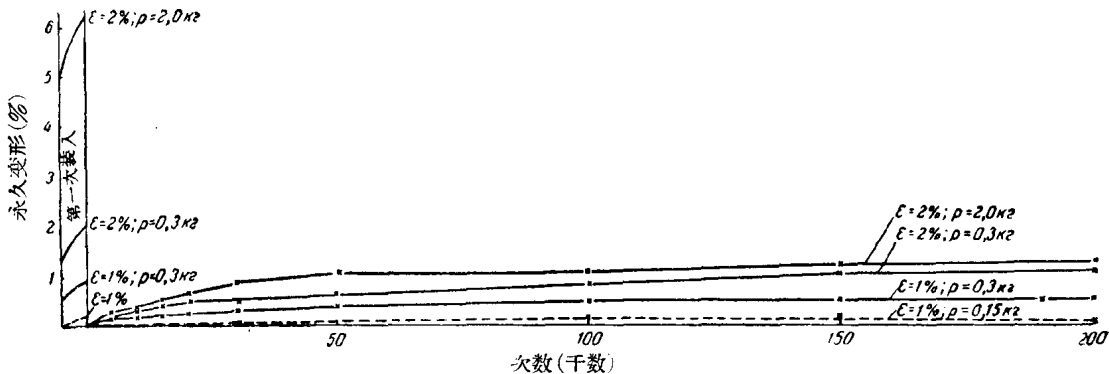


图 1 粘胶帘綫(——)与卡普隆帘綫(----)在动力疲劳过程中的伸长动力曲线  
( $t=100^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega=1080$  次/分)

2. 由于粘胶帘綫的低彈性(由于这样所以形成較大的永久变形)和較小的扯断伸长,粘胶帘綫比卡普隆帘綫在更狹的变形範圍內工作。这样,如果卡普隆帘綫在伸长 5% 下經受几十万次动力疲劳而不损坏,那末,扯断伸长 14% 的粘胶帘綫在 2.8% 多次伸长下很快地损坏。这时,仅有个别的綫經受得起近 100,000 次的疲劳。增大静負荷时,最大的容許伸长值降低更大。

3. 虽然粘胶帘綫的工作变形範圍較小,但是与卡普隆帘綫不同,疲劳时,在这样的範圍內假如强度降低則降低極小。从表 7 中看出,粘胶帘綫强度的降低不超过 4%,即接近于試驗的誤差范围。相反,粘胶帘綫元素纖維的强度特别是在疲劳的第一阶段,明显地表示出有提高的趋势。仅在很长的疲劳時間以后(1,000,000 次),元素纖維的强度才下降。粘胶帘綫在疲劳过程中扯断伸长的下降(見表 7)与卡普隆帘綫伸长下降的程度相同(图 2)。

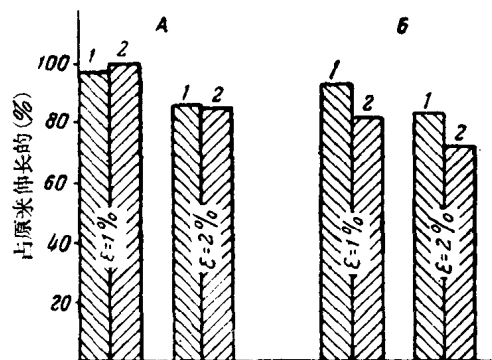


图 2 粘胶帘綫和卡普隆帘綫在疲劳过程中扯断伸长的变化( $n=200,000$ ,  $t=100^{\circ}\text{C}$ )

A—帘綫 B—元素纖維 1—粘胶 2—卡普隆

因此,如果按照强度的下降来评价疲劳性能,那末粘胶帘綫在較小的变形範圍內有更高的耐疲劳稳定性(图 3)。假如考虑到具有高定伸强力的粘胶帘綫具有与卡普隆帘綫相同的绝对强度,这种稳定性

表 7 粘胶帘綫与卡普隆帘綫在动力疲劳过程中性能的变化( $t=100^{\circ}\text{C}$ )

| 試样編号      | 疲 勞 規 程      |        |        | 帘 綫      |          | 元 素 纤 維 |          |            | 帘綫的比粘度*  |          |
|-----------|--------------|--------|--------|----------|----------|---------|----------|------------|----------|----------|
|           | $\epsilon$ % | P (公斤) | n (千次) | 强 度 (公斤) | 扯断伸长 (%) | 强 度 (克) | 扯断伸长 (%) | 光的 双 折 射 值 | 0.5% 溶 液 | 0.1% 溶 液 |
| 粘 胶 帘 綫   |              |        |        |          |          |         |          |            |          |          |
| —         | 原 始 的        |        |        | 15.2     | 12.6     | 6.9     | 11.7     | —          | 0.97     | —        |
| 2         | 加 热 9 小时 后   |        |        | 15.1     | 13.0     | 6.9     | 10.2     | —          | 1.02     | —        |
| 3         | 1            | 0.3    | 500    | 15.3     | 12.2     | 7.6     | 9.6      | —          | 0.94     | —        |
| —         | 原 始 的        |        |        | 15.0     | 13.7     | 5.3     | 10.0     | 0.0190     | —        | 0.150    |
| 15        | 加 热 18 小时 后  |        |        | 15.1     | 14.3     | 5.2     | 9.5      | —          | —        | —        |
| 10        | 2            | 0.5    | 100    | 14.9     | 12.3     | 5.4     | 8.8      | —          | —        | —        |
| 9         | 2            | 0.5    | 200    | 14.5     | 12.1     | 5.3     | 9.4      | —          | —        | —        |
| 8         | 2            | 0.5    | 500    | 14.5     | 12.0     | 5.2     | 8.2      | 0.0211     | —        | 0.141    |
| 12        | 2            | 0.5    | 1000   | 14.3     | 12.0     | 4.8     | 7.2      | 0.0222     | —        | 0.126    |
| 7         | 2            | 2.0    | 200**  | 14.4     | 11.1     | 5.7     | 8.6      | 0.0226     | —        | 0.138    |
| 14        | 2.8          | 0.5    | 100**  | 13.3     | 10.6     | 6.0     | 9.9      | 0.0231     | —        | 0.139    |
| 11        | 2.2          | 2.0    | 87***  | —        | —        | 5.6     | 8.7      | 0.0225     | —        | —        |
| 卡 普 隆 帘 綫 |              |        |        |          |          |         |          |            |          |          |
| —         | 原 始 的        |        |        | 15.1     | 26.4     | 25.3    | 17.9     | 0.0629     | 0.814    | —        |
| 8         | 3            | 0.3    | 300    | 11.9     | 19.4     | 16.6    | 9.9      | 0.0631     | —        | —        |
| 12        | 3            | 2.0    | 200    | 12.0     | 16.4     | 17.5    | 8.5      | 0.0600     | —        | —        |
| 23        | 5            | 0.3    | 300    | 10.8     | 16.3     | 11.7    | 7.7      | 0.0634     | 0.761    | —        |

\* 粘胶帘綫的粘度系在四价碱溶液中测定,卡普隆帘綫系在苯甲酚中测定。

\*\* 在該种疲勞規程下仅有几根綫經受得起上述疲勞次数。

\*\*\* 至断裂时的平均次数。

就更为突出。它可以在較大的負荷即較小的强度安全倍数下工作。

值,需加力 3 公斤。如果帘綫的扯断强度为 15 公斤,那末卡普隆帘綫的强度安全倍数为 15,而粘胶帘綫——总共只有 5 倍。自然,当提高温度和变形速度时,这些数值将是另一些数值。但是它們之間的相互比例关系看来,在本质上,无变化。

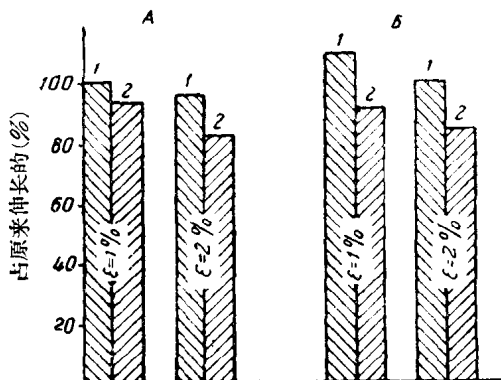


图 3 粘胶帘綫和卡普隆帘綫在疲勞过程中强度的变化( $n=200,000$ ,  $t=100^{\circ}\text{C}$ )

A—帘綫 B—元素纖維 1—粘胶 2—卡普隆

图 4 系粘胶帘綫和卡普隆帘綫在强力試驗机上試驗时的伸长曲綫,从图中看出使卡普隆帘綫伸长 2%,需加負荷 1 公斤;使粘胶帘綫达到同样的伸长

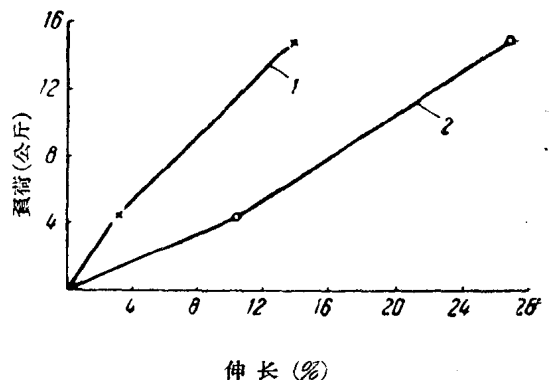


图 4 粘胶帘綫和卡普隆帘綫的伸长曲綫

( $\epsilon=1\sim 2\%$ ,  $t=20^{\circ}\text{C}$ )

1—粘胶 2—卡普隆

由此,近年来在文献中看到的关于用超强力粘胶帘线制成的轮胎与用尼龙帘线制成的轮胎相对比,前者具有更高的耐久性。诚然,在坏路面上变形较大的情况下工作时,粘胶帘线轮胎很快就易损坏,可是尼龙帘线在这方面的优越性,是无可争辩的。当轮胎在好的路面上使用,也就是在轮胎变形不大的路面上使用时,粘胶帘线抗张指标若有降低,那它的降低也极小,可是尼龙帘线则出现线的连续缓慢弱化现象。

随着单位强度的提高(即提高帘线纤维的强度)粘胶帘线的耐疲劳性能也可大大提高。当然,提高帘线纤维的强度,将使帘线的粗度减小并因此增加了帘布的密度。随着线粗度的减小,帘线弯曲所产生的应力也减小。增加帘线密度时,静力的以及线的总负荷也减小。由于这样,强度的安全倍数有了增加,也正由于这样的结果,在帘线工作变形范围的强度有了提高。

由于提高了粘胶纤维分子结构的定向程度,因而也提高了元素纤维在疲劳过程中的强度。从表中看出,粘胶帘线元素纤维在疲劳过程中光的双折射有了增加,而卡普隆帘线元素纤维光的双折射实际上没有变化,在疲劳过程中,这种在粘胶帘线和卡普隆帘线行为之间的区别,基本上可用它们分子结构之间的差别来说明。

在柔顺分子链的结晶聚合物中,纤维在负重时产生定向过程在纤维负重减轻时按周期性定向力消失过程代替。因此,分子结构定向的平均程度实际上并无变化。这种连续的互换调节过程和分子结构的破坏,是纤维疵点形成、发展的主要因素,并使纤维减弱。

带有刚性分子链聚合物的(例如纤维素)定向力难以消失,且试样在短时间移去荷重时也来不及进行,或只部分地消失定向力。因此带有刚性链聚合物的张开过程占优势,并提高了分子链的定向程度。

假如提高定向程度是唯一的过程,那末纤维在疲劳时的强度不断地提高。但是,与定向过程同时并列的还有一个在纤维中进行着分子量逐渐减小的过程(见表7),这一过程是因在机械应力作用下分子链的断裂所致。从表中看出,粘胶帘线溶液的粘度在疲劳过程中是下降的,指出了它的聚合度的下降,在较小的内力作用下、在个别的分子中较大应力的形成足够使分子断裂。这是因为在微区中的应力分布显著不均,和局部范围的应力局限化之故,这种

应力的不均匀性是由高聚物材料的本性所决定,因为这种材料是由柔性的,絮乱的各种长度和形状的链型分子所构成。在疲劳过程中,粘胶帘线强度的变化是两种对立过程相互作用的结果。一种是因纤维定向程度的提高而引起的增强过程,另一种是因分子量的减小而引起的减弱过程。从表中看出,两种过程进行愈强烈,动力拉伸和静负荷下的疲劳次数愈多。

在疲劳的第一阶段,纤维的分子量降低(其特征为粘度的降低)不大,对它的强度并无影响。只有在很长的工作时间以后(根据我们的试验——在100万次以后)才显著的降低。这时,纤维的粘度,大约降低16%,强度降低9%。就在这一阶段出现纤维疵点的标志——个别出现损坏,但这种损坏很少遇到,(从35个试验的纤维样品中,发现损坏的仅有二个)因此,不是纤维强度降低的主要原因。粘胶纤维疵点的特征与卡普隆不同:——如果在卡普隆帘布上是部分纤维剥蚀,那末粘胶纤维清晰地出现明显的原纤维裂开(图5)。

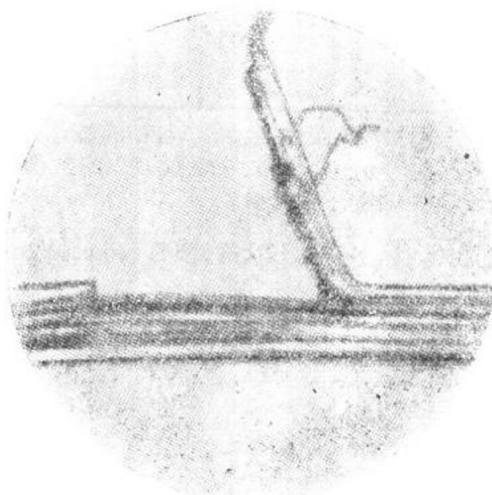


图5 粘胶帘线的元素纤维在动力疲劳过程中的损伤( $\epsilon = 2\%$ ,  $P = 0.5$  公斤,  $t = 100^\circ\text{C}$ ,  $n = 1,000,000$ ,  $\omega = 1080$  次/分)

如果帘线的损坏开始于疲劳的第一阶段,那末从损坏的帘线中选出来的纤维,其特征是强度上升。

从表7中看出,试样7和14的纤维强度(工作部分将近损坏)比试样的原始纤维强度超过8~14%,从损坏的线中选出的试样11的纤维强度比试样的原始纤维强度大6%。

如果卡普隆帘线元素纤维的弱化是由于物理过程(纤维疵点的发展)引起,那末粘胶帘线纤维的弱

化是由于化学过程(分子鏈的断裂)而引起的。

帘綫强度与纖維强度的变化不是經常相关的,从表7中看出帘綫試样12和7的强度实际上相同。虽然試样12的元素纖維强度降低,相反地当元素纖維的强度大大地提高的同时,試样14出現帘綫的强度显著降低。

在綫和組成綫的纖維强度之間的变化不存在相互关系,說明綫的强度不仅决定于組成綫的纖維强度,也决定于綫和纖維工作的同时性。帘綫的强力除了决定于元素纖維性能的特性和变化程度的分子过程以外,还决定于組成綫元素的位移有关的宏观过程。

由于在疲劳过程中拉伸的結果,帘綫的强度应当增加。这种增加是由于綫的捻度和紧密度的降低所引起的。但是苏联粘胶帘綫的缺点是捻股的性能不均匀、股在綫中的伸張不均匀。大家知道,粘胶帘綫在試驗时,照例是按股分开断裂(图6a):开始是其中的一股被拉断,然后是其余几股断裂,往往其中的一股在綫断裂以后部分地被保持着。(图6b)类似的断裂也表示着疲劳损坏的特征。在多次重复的較小变形和力的作用下,使帘綫平坦均匀。但是在大的負荷和变形下各股帘綫在伸張时其不均匀性加剧了,这种帘綫在試驗时其特征为强度下降。显然,这可以被試样14(見表7)綫的强度下降所說明,虽然,它的元素纖維的强度是显著地上升的。

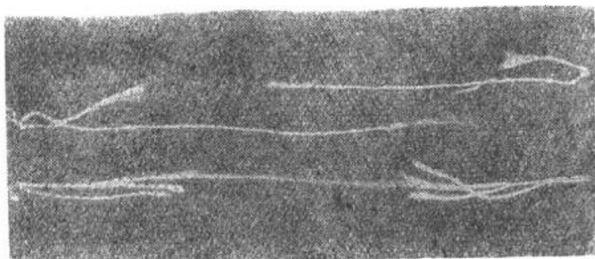


图 6

由上述得出結論,提高粘胶帘綫质量的条件之一,是在纖維的塑型过程中和由纖維加工为帘綫和帘布的过程中严格控制綫的拉伸。

但是在大变形的範圍內,粘胶帘綫不可能長時間的工作,这不是估計它的耐疲劳性的指标。就是在小变形的区域內,甚至在長時間疲劳时帘綫的强化,超过纖維弱化,由于这样,如表中所見,帘綫的强度降低較小。实际上,粘胶帘綫很少工作到那样的阶段,即綫的弱化引起它的疲劳损坏。大家知道,在那样的情况下,当粘胶帘綫的扯断指标超过某一必須的最小限度时,在輪胎的实际使用过程中,甚至在

保証的行駛里程以后,它的强度照例并不降低。

大多数情况下,粘胶帘綫在疲劳过程中的损坏是由于它的彈性性能和伸长率的連續降低而开始的。由于拉伸帘綫达到一定的数值所需的应力逐漸地增大到一定的疲劳程度,以至帘綫断裂。这就加剧了疲劳过程中分子鏈的拉直,带来了元素纖維中內应力的增大。促使它們逐漸地加剧工作規則时的断裂。

当按照指定的負荷条件工作时,可以观察到类似的但是发展得更緩慢的現象。虽然在这种情况下,外加应力值是一个常数,但由于逐漸拉伸的結果,綫的断面不断减小,因而有效应力逐步增大到使帘綫断裂。

空心輪胎在按照混合規程(如規定的負荷以及規定的变形)进行工作时,决定于路面的性质、結構和其它一些因素,特别是对于粘胶帘綫,由于比較低的伸长和較低彈性在規定变形条件下工作是最危險的。因此,由粘胶帘綫制的輪胎,行駛时遇到障礙物最易损坏。

在疲劳过程中伸长率的附加損失更增加了这一危險,因为粘胶帘綫失去变形到所需的变形值能力时将在变形时断裂。所以,如果卡普隆帘綫的疲劳指标是强力的降低,那末粘胶帘綫的疲劳指标是扯断伸长的降低。将来随着足够的統計資料的积累,可能在大量測定粘胶帘綫疲劳程度时,决定于在一定疲劳規則下一定疲劳次数后永久变形值的測定。

## 結 論

1. 由于粘胶帘綫的彈性低,扯断伸长小,它的变形範圍比卡普隆帘綫更狹窄。但是粘胶帘綫可在变形工作範圍內用比卡普隆小的安全系数工作。提高帘綫纖維强度,还可以增加粘胶帘綫这一範圍的强度。

2. 当粘胶帘綫动力疲劳时,产生两种相反的过程:即纖維分子結構的定向程度的提高,促使强度的增大与分子量的减小,引起纖維弱化疲劳次数、动力拉伸和靜負荷数值愈大时,則两种过程进行愈强烈。这两种过程的相互作用,决定着粘胶帘綫元素纖維强度的变化。在疲劳的第一阶段,这一过程占优势由于这样,元素纖維的强度出現明显提高的趋势。第二种过程只有在很長的疲劳時間以后才达到显著的数值。显然,这一机理,对所有具有剛性分子鏈的聚合物是共同的。