

芳纶短纤维补强天然橡胶复合材料性能研究

边慧光,李海涛*,刘 洁,汪传生

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:研究添加不同用量的芳纶短纤维/天然橡胶复合材料的性能。结果表明,天然橡胶复合材料的性能随着芳纶短纤维用量的增大先提高再下降;添加2份芳纶短纤维时复合材料的物理性能较好,磨损性能也较优;添加芳纶短纤维能够使复合材料的抗湿滑性能变好,滚动阻力增大,导热性降低。

关键词:芳纶短纤维;天然橡胶;物理性能;磨损性能;抗湿滑性能

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺⁹ **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

将短纤维加入到橡胶中能够很好地改善橡胶的某些性能,同时加工性能也较好^[1-3]。从20世纪70年代以来,人们对不同的短纤维,如纤维素纤维、玻璃纤维、锦纶纤维、聚酯纤维、碳纤维以及芳纶纤维等补强骨架材料进行了大量研究。不同短纤维对橡胶性能的提高也是各有不同。

芳纶纤维具有高强度、高模量、耐高温、优异的抗切割和耐化学腐蚀性能^[4-5]。将芳纶纤维切成一定规格长度的短纤维,加入到天然橡胶(NR)中制备NR/纤维复合材料,能够提高复合材料的撕裂性能、耐磨性能,降低滚动阻力^[6]。在现有技术的支持下,已经有公司采用芳纶纤维制备性能更优异的轮胎^[7]。

本工作探究芳纶短纤维补强NR复合材料的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号RSS3, 泰国进口产品; 顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化上海高桥石化公司产品; 高分散性RFL预浸渍芳纶短纤维, 1.5 D, 纤度为1.67 dtex, 长度为3 mm, 青岛三雄纤维科技有限公司产品; 炭黑N330, 卡博特(中国)有限公司产品。

基金项目:山东省成果转化项目(2014CGZH0405)

作者简介:边慧光(1982—), 男, 山东菏泽人, 青岛科技大学副教授, 博士, 主要从事高分子材料加工技术与装备研究。

*通信联系人(837988452@qq.com)

1.2 试验配方

NR 80, BR 20, 炭黑N330 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 环保芳烃油 5.5, 防老剂4010NA 2, 微晶蜡 2.5, 增粘树脂SL-3020 0.5, 粘合剂RA65 1, 硫黄 2.3, 促进剂CZ 0.7, 其他填充剂 19, RFL预浸渍芳纶短纤维 变量(其中1[#]—5[#]配方用量分别为0, 1, 2, 3, 4份)。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; X(S)M-1.7 L型密炼机, 青岛科技大学自行研制; SU8010型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品; MT-2207弹性试验机, 青岛默托森特精密检测有限公司产品; UT-2060型拉力试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; LFA447型导热分析仪, 德国耐驰仪器制造公司产品; EPLEXOR-150 N型动态力学分析仪(DMA), 德国GABO公司产品; RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-7012-D型阿克隆磨耗机, 高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

将生胶与炭黑、环保芳烃油和各种填充剂在密炼机中混炼, 芳纶短纤维、硫黄、促进剂和粘合剂在开炼机上加入。

(1) 混炼。加料顺序: NR/BR→50%炭黑、各种填充剂→环保芳烃油/剩余炭黑→提压砗清扫→混炼→排胶, 得到母炼胶。

(2) 纤维取向、加硫黄。将母炼胶在开炼机上以最小辊距包辊后加芳纶短纤维, 待橡胶表面看

不到短纤维后添加硫黄、促进剂和粘合剂,待小料分散均匀后薄通8次并以最小辊距下片,沿下片方向进行折叠,得到终炼胶。

(3)在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times (t_{90} + 5\text{ min})$,得到硫化胶。

1.5 测试分析

(1)邵尔A型硬度按照GB/T 6031—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定》在橡胶硬度仪上测试;拉伸试样垂直于胶片下片方向,按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试拉伸性能;撕裂试样沿着胶片下片方向,按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》测试撕裂强度;回弹值按照GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测试;阿克隆磨耗量按照GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试,制备试样时使工作面垂直于下片面。

(2)在RPA2000型橡胶加工分析仪上进行硫化胶的应变扫描,应变范围为0.28%~50%,频率为1 Hz;在DMA上测试硫化胶的抗湿滑性能和滚动阻力;在LFA447型导热分析仪上测试硫化胶的导热性;通过SEM观察纤维在橡胶中的分散状态。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶性能

混炼胶的门尼粘度和硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	43	45	47	45	43
F_L /(dN·m)	1.42	1.57	1.75	1.82	1.91
$F_{\max}$ /(dN·m)	14.70	16.14	16.64	16.97	17.48
$F_{\max} - F_L$ /(dN·m)	13.28	14.57	14.89	15.15	15.57
t_{10} /min	4.12	4.20	4.50	4.01	4.60
t_{50} /min	6.23	6.48	6.90	6.60	7.12
t_{90} /min	11.87	12.17	12.73	12.83	13.15

从表1可以看出,随着芳纶短纤维用量的增大,胶料的门尼粘度变化并不明显,可见芳纶短纤维的适量加入对胶料的加工性能影响不大。但 $F_{\max} - F_L$ 随着其用量增大而增大,这可能是由于芳纶短纤维吸附了橡胶分子,形成了大量的交联点

进而形成交联网络结构,交联密度增大,胶料的流动性降低。

2.2 硫化胶性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.102	1.112	1.114	1.116	1.117
邵尔A型硬度/度	59	62	64	68	70
100%定伸应力/MPa	2.48	3.17	3.42	3.73	4.23
300%定伸应力/MPa	10.54	11.61	12.30	12.02	13.40
拉伸强度/MPa	21.84	22.36	21.88	20.94	19.73
拉伸伸长率/%	559.8	494.8	484.2	478.1	434.3
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	63	65	67	70	71
回弹值/%	73	71	71	73	73
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.110	0.112	0.111	0.117	0.119

从表2可以看出:随着芳纶短纤维用量的增大,硫化胶的硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度增大,拉伸伸长率则减小,这主要是因为芳纶短纤维分散在橡胶中起到骨架增强作用,提高了橡胶的刚性,硬度提升;随着芳纶短纤维用量的增大,芳纶短纤维之间的搭接点增多,在橡胶基体中形成交织的网状结构,并阻碍周围橡胶高分子链的滑动,同时纤维与橡胶之间存在结合力,这些因素都会使定伸应力和撕裂强度增大、拉伸伸长率下降。

拉伸强度呈先增大后减小的趋势,这主要是因为短纤维用量小时,受外力时短纤维能够一定程度上限制橡胶基体的变形,首先作用在短纤维与橡胶之间的界面相,再作用在橡胶基体中,因此拉伸强度先增大;但随着短纤维用量的增大,试样受力时,芳纶短纤维两端在橡胶中产生两个应力集中点,应力集中点增多且破坏的可能性也变大,又降低了拉伸强度。

橡胶回弹值呈先减小后增大的趋势,阿克隆磨耗量呈现先基本不变再变大的趋势,这可能是因为芳纶短纤维用量小时,在取向状态下摩擦,短纤维能限制橡胶基体的变形能力,在一定程度上限制裂纹的发展,同时当橡胶磨掉时,短纤维则裸露在表面,对短纤维进行磨损,一定程度上降低了磨耗量,但随着芳纶短纤维用量的增大,应力集中点变多,受力遭到破坏的可能性变大,反而增大了

磨损量。

2.3 动态性能分析

2.3.1 RPA分析

通过橡胶加工分析仪RPA2000对硫化胶进行应变扫描,通过储能模量(G')和应变(ϵ)来看芳纶短纤维在橡胶中的分散情况,结果如图1所示。

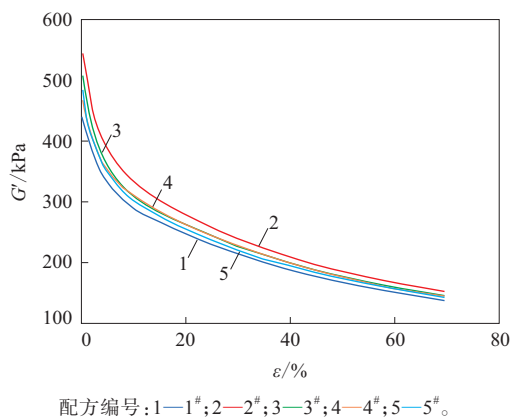
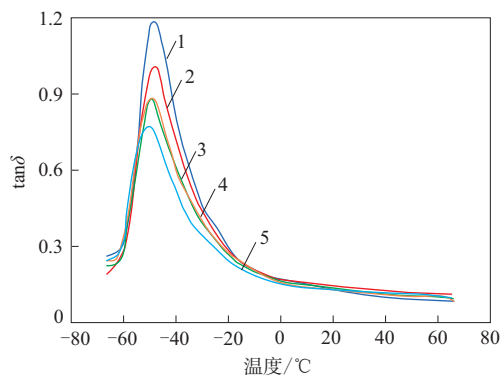


图1 硫化胶的 G' - ϵ 曲线

从图1可以看出,随着短纤维用量的增大,复合材料的 G' 先增大后减小,间接地反映了硫化胶弹性变化,吸收能量变大,弹性减小。

2.3.2 DMA分析

硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图2所示,局部放大曲线如图3所示。

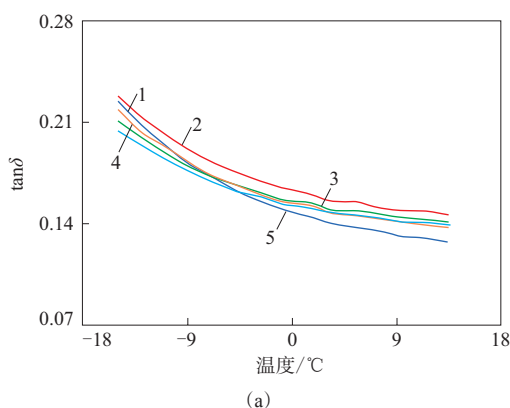


注同图1。

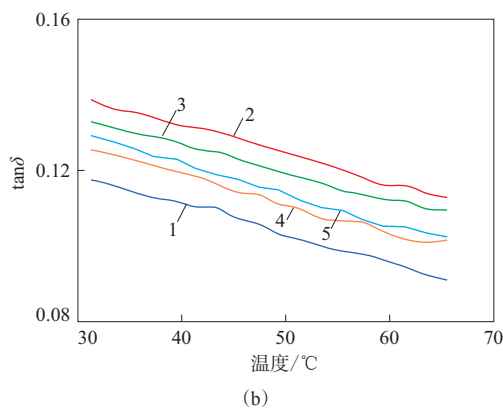
图2 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线

对于芳纶短纤维橡胶复合材料,在受外力作用时,橡胶基体通过界面相传递到纤维处,因此 $\tan\delta$ 间接地反映了橡胶基体与芳纶短纤维之间的界面作用。从图2可以看出:添加芳纶短纤维会降低橡胶的 $\tan\delta$ 峰值,且用量越大, $\tan\delta$ 峰值越小,表

明芳纶短纤维与橡胶的界面作用越差; $\tan\delta$ 峰值值对应的温度即玻璃化转变温度也降低,这可能是由于芳纶纤维的玻璃化转变温度低,在达到了橡胶的玻璃化转变温度时,芳纶短纤维在橡胶基体中还能够起到补强作用,不致使橡胶发生脆性破坏;芳纶短纤维的加入减小了在复合材料中橡胶的比例,通常 $\tan\delta$ 最大值会随着填料用量的增大而减小。另外,芳纶短纤维与橡胶间的相互作用越强,橡胶分子链段的活动越受限制, G' 增大,从而导致硫化胶的损耗更低, $\tan\delta$ 峰值降低。



(a)



(b)

注同图1。

图3 硫化胶的 $\tan\delta$ -温度局部放大曲线

图3显示了试样的抗湿滑性能和滚动阻力。可以看到,添加芳纶短纤维能够改善抗湿滑性能,但滚动阻力也变大了。

2.3.3 导热性

硫化胶的热导率如表3所示。

从表3可以看出,添加芳纶短纤维的硫化胶导热性反而变差,可能是因为芳纶纤维耐高温但导热性差,在橡胶中并未能起到传递热量的作用,

表3 硫化胶的热导率 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

温度/℃	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
80	0.264	0.192	0.135	0.135	0.136
100	0.270	0.183	0.133	0.127	0.129

反而阻碍橡胶的传热。随着芳纶短纤维用量的增大,热导率逐渐降低。

2.3.4 SEM分析

芳纶短纤维与橡胶结合的SEM照片如图4

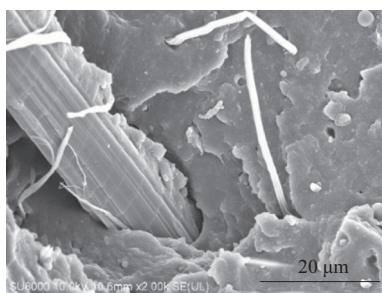
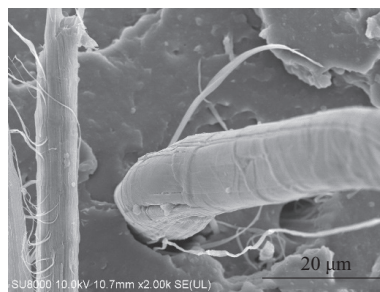
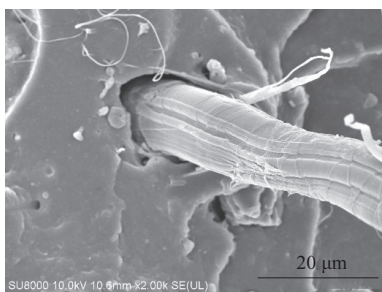
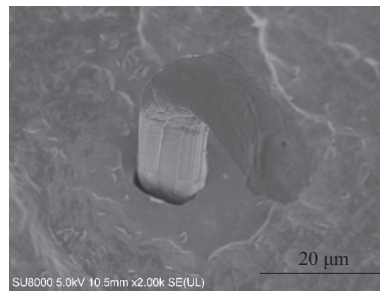
(a) 2[#]配方(b) 3[#]配方(c) 4[#]配方(d) 5[#]配方

图4 芳纶短纤维与橡胶结合的SEM照片

(2): 1355-1363.

3 结论

(1) 随着芳纶短纤维用量的增大,复合材料的拉伸强度先增大后减小,撕裂强度增大,拉断伸长率减小,弹性先减小后增大,磨损量慢慢增大。其中添加2份芳纶纤维拉伸强度和撕裂强度性能较好,同时磨损性能最优。

(2) 由于芳纶纤维本身耐高温,添加芳纶短纤维反而降低了胶料的导热性能。

(3) 添加芳纶短纤维能够提高复合材料的抗湿滑性能,但滚动阻力也相应增大。

参考文献:

[1] Kashani M R. Aramid-Short-Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113

所示。

从图4可以看出,芳纶短纤维与橡胶的结合比较好,短纤维根部与橡胶的结合较好,同时芳纶短纤维表面上有挂胶,表明橡胶试样在受力作用时,短纤维与橡胶之间的粘合作用力较强,短纤维从橡胶中拔出抵消部分外力作用,使试样性能提升,即随着短纤维加入量的增大,定伸应力也逐渐增大。

[2] Cataldo F, Ursini O, Lilla E, et al. A Comparative Study on the Reinforcing Effect of Aramid and PET Short Fibers in a Natural Rubber-based Composite[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2009, 48 (6): 1241-1251.

[3] Shirazi M, Talma A G, Noordermeer J W M. Viscoelastic Properties of Short Aramid Fibers-reinforced Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128 (4): 2255-2261.

[4] 李明专,王君,鲁圣军,等. 芳纶纤维的研究现状及功能化应用进展[J]. 高分子通报, 2018 (1): 58-69.

[5] 周宗淘,罗筑,洪波,等. 马来酸酐化液体聚丁二烯对天然橡胶/芳纶短纤维复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (3): 304-308.

[6] 翟文举,李小光,张倩茜. 芳纶短纤维在轿车子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2017, 15 (3): 22-27.

[7] 佚名. 诺基亚采用芳纶纤维胎侧技术增强其货车和商用车轮胎[J]. 许亚双,译. 橡胶工业, 2018, 65 (4): 435.

收稿日期: 2018-05-02

Study on Properties of Short Aramid Fiber Reinforced Natural Rubber Composite

BIAN Huiguang, LI Haitao, LIU Jie, WANG Chuansheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The properties of natural rubber composite were investigated by adding different dosages of short aramid fiber. The results showed that, the performance of the natural rubber composite was increased first and then decreased with the increase of the amount of short aramid fiber. The physical properties and wearability of natural rubber composite was better when adding 2 phr of short aramid fiber. With the addition of short aramid fiber, the wet skid resistance of the composite was improved, the rolling resistance was increased, and the thermal conductivity was reduced.

Key words: short aramid fiber; natural rubber; physical property; wearability; wet skid resistance