

短纤维新预处理方法对短纤维-橡胶复合材料界面结构的影响及粘合机理*

张立群 周彦豪^{**} 李东红 陆熙瑜

黄 毅 者东梅 张宇东

(北京化工大学 100029)

摘要 通过扫描电镜、透射电镜、红外光谱、应力-应变曲线等进一步研究了新法预处理尼龙、聚酯短纤维-橡胶复合材料的界面形态。认为新预处理方法能使尼龙、聚酯短纤维与基质间形成牢固的界面层,使应力良好地向短纤维传递,从而充分发挥短纤维的补强作用。最佳粘合剂用量与纤维长度之间存在一个平衡值。

关键词 预处理方法,短纤维,补强,短纤维-橡胶复合材料,粘合,微观结构

我们曾做过多方面研究^[1],论证了 D 预处理方法可以大大提高尼龙、聚酯短纤维与基质之间的粘合效果,改善尼龙短纤维在基质中的分散程度和加工性能。本文将通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、红外光谱、应力-应变特性曲线进一步研究 D 法预处理尼龙、聚酯短纤维-橡胶复合材料(SFRC)的界面形态并探讨其粘合机理。

1 实验

1.1 原材料

所用原材料同文献 1。

1.2 配方

(1)氯丁橡胶(CR) 100;氧化锌 5;硬脂酸 0.5;氧化镁 4;纯短纤维 20。另加高耐磨炉黑 20;邻苯二甲酸二丁酯 6;做成炭黑胶。

(2)天然橡胶(NR) 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;促进剂 NOBS 0.7;促进剂 DM 0.9;防老剂 RD 1.5;石蜡 1.5;纯短纤维 20。另加高耐磨炉黑 25;操作油 5;做成

炭黑胶。

1.3 短纤维预处理方法及加工工艺

见参考文献 1。

1.4 测试方法

1.4.1 SFRC 物理性能及溶胀性能测试

同参考文献 1。

1.4.2 SEM 观察测试

用 S-250-Ⅲ 型扫描电镜观察硫化胶(L 向)拉伸断面及短纤维表面形态。

1.4.3 TEM 观察测试

用日本 H-800 日立型透射电镜观察硫化胶(L 向)超薄切片的短纤维界面情况。

1.4.4 红外光谱测定短纤维表面反应状况

将 5g 短纤维混炼胶置于 100mL 甲苯溶液中溶解 24h 以上,滤出胶液后,得到短纤维。用甲苯多次冲洗短纤维,以洗净残存胶液,烘干除去甲苯,然后用美国尼高公司 FTIR-5DXC 型傅里叶红外光谱仪分析短纤维表面官能团。

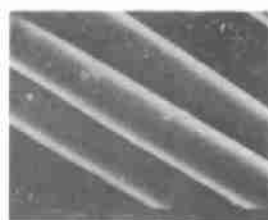
2 结果与讨论

2.1 D 预处理法对短纤维表面的作用

尼龙和聚酯短纤维在预处理前后,其表面的 SEM 观测结果见图 1。从图 1 可以看

* 化工部项目。

** 现在广东工学院材料科学与工程系,510090。



(a) 未处理尼龙



(b) 未处理聚酯



(c) D 法处理尼龙



(d) D 法处理聚酯

图1 预处理前后短纤维表面 SEM 照片

出,未处理尼龙、聚酯短纤维的表面非常光滑,而经D法处理的尼龙、聚酯短纤维表面都均匀致密地覆盖上了一层处理剂薄膜。这

层薄膜有效地降低了纤维之间的亲合性,使短纤维“预隔离”和“预分散”,在混炼时显著减少极性尼龙短纤维的缠绕结团,降低混炼功率并提高短纤维长度保持率^[1]。更重要的是,处理剂中的粘合组分将会“活化”短纤维表面,并在硫化时形成界面层,下面将进一步详细叙述。

从混炼胶中取出的短纤维,其表面 SEM 观测结果见图2。从图2中可以看出,从未处理尼龙、聚酯短纤维混炼胶中取出的短纤维,其表面仍然较光滑,而从处理后的尼龙、聚酯短纤维混炼胶中取出的短纤维,其表面则附有一薄层物质,使表面看起来较粗糙,这说明D法预处理后,短纤维与处理剂发生了化学作用。

比较图1和图2可以看出,在混炼过程中,预处理短纤维外层遭到破坏,表面的大部分物质均匀地分散在混炼胶中。因此认为,短纤维表面的柔性层破坏,保护了短纤维,使其不会严重断裂。当混炼胶硫化时,这部分物质中的粘合剂组分会同短纤维表面剩余的粘合剂层及橡胶高分子一起在短纤维表面发生粘合作用和共硫化反应,形成牢固的界面层,我们称这种现象为“自我协同效应”。下面再通过傅里叶转换红外微量分析(FT-IR)验证上述结论,试验结果见图3、4。

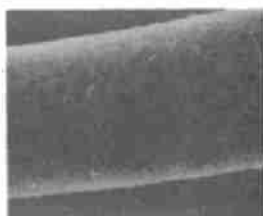
从图3、4可以看出,混炼胶中取出的D法处理短纤维的光谱图与纯短纤维的光谱图是基本一致的,但经差示放大后,则显示出D法处理短纤维有另外的基团,这与SEM观测结果相符,说明混炼后,短纤维的表面层变得非常薄,不经差示放大是看不出的。我们认为,这些基团是粘合剂成分与短纤维表面官能团发生反应的产物。从差示放大结果还可以看出,短纤维表面层是复杂的混合物。对聚酯短纤维来说,可能是氯苯酚、苯酚甲醛树脂与丁苯胶乳、乙烯基吡啶的掺合物,其中的某些成分可能与聚酯短纤维有化学键作用,同时彼此间也有一定的反应,详见参考文献2。



(a) 未处理尼龙



(b) 未处理聚酯



(c) D 法处理尼龙



(d) D 法处理聚酯

图2 混炼胶中取出短纤维的表面 SEM 照片
混炼胶硫化后, D 法处理短纤维的表面会形成一层牢固界面层以保证应力从基质向短纤维有效传递。用 TEM 分别观察未处理尼龙、

聚酯短纤维和 D 法处理尼龙、聚酯短纤维的硫化胶中短纤维与基质的界面情况, 发现 D 法处理短纤维与基质间的界面区域比未处理短纤维与基质间的界面区域要明显得多, 详见参考文献 2。

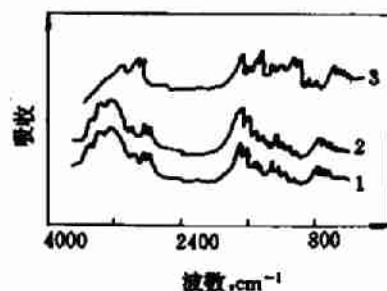


图3 尼龙短纤维 FT-IR 图

1—纯尼龙短纤维; 2—混炼胶中取出的 D 法尼龙短纤维; 3—差示放大图

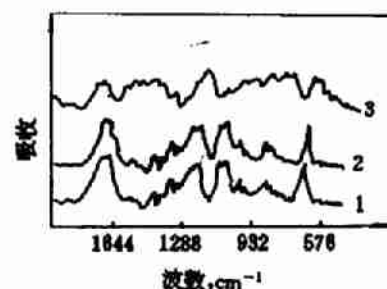


图4 聚酯短纤维 FT-IR 图

1—纯聚酯短纤维; 2—混炼胶中取出的 D 法聚酯短纤维; 3—差示放大图

用 TEM 观察 D 法处理聚酯短纤维与共混型热塑性弹性体(EPDM/PP)复合时短纤维与橡胶的界面情况见图 5。从图 5 可以看出, 照片右下角白色部分为短纤维断面的一部分, 照片黑色区域为 EPDM 橡胶分散相, 上部白色区域为 PP 塑料连续相。短纤维与橡胶间形成的界面层非常明显, 这层物质主要是紧密堆积的橡胶相, 因四氧化钬染色而呈现黑色。因此, 我们认为, D 法预处理尼龙、聚酯短纤维后, 在短纤维与橡胶间确实能形

成牢固的界面层。



图5 D法处理聚酯与EPDM/PP复合材料的界面
TEM照片(1×6000)

2.2 SFRC(L向)拉伸断面的SEM分析

通过SEM观察硫化胶的拉伸断面,可以进一步验证界面层的存在及其重要性。预处理前后,尼龙、聚酯短纤维SFRC的拉伸断面SEM观测结果见图6。

从图6中a,b可以看出,未处理尼龙、聚酯由于与基质间的粘合效果不理想,因此拔出的短纤维表面非常光滑,留下的孔洞圆滑而规则,短纤维根部没有明显的受力痕迹。未处理尼龙短纤维拔出后,其基质孔洞大多是连在一起的,说明未处理尼龙短纤维的分散性较差。而对于未处理聚酯短纤维,其基质孔洞分布非常均匀,说明其分散性是较好的。从图6中c,d可以看出,拔出的D法处理短纤维的表面都较粗糙,而且其根部有非常明显的受力痕迹,基质孔洞形状也不规则。这表明尼龙、聚酯短纤维经D法处理后,其与基质间的作用明显加强,并形成了牢固的界面层,从而充分发挥短纤维的补强作用。



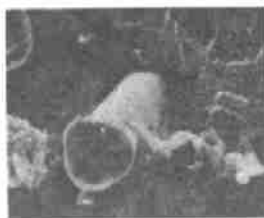
(a)未处理尼龙



(b)未处理聚酯



(c)D法处理尼龙-NR



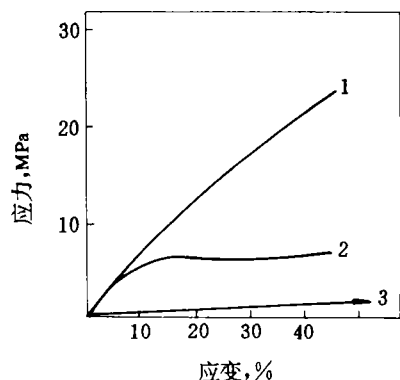
(d)D法处理聚酯-CR

图6 尼龙、聚酯短纤维的SFRC拉伸断面
SEM照片

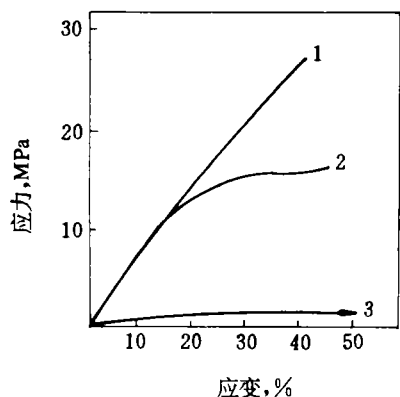
2.3 SFRC的应力-应变曲线

对应上面的界面层直观分析,下面通过应力-应变曲线对界面层作间接分析。预处理

前后, 尼龙、聚酯短纤维的 SFRC 应力-应变曲线见图 7。从图 7 可以看出, 未处理与 D 法处理尼龙、聚酯短纤维的 SFRC 在形变很小时, 其应力-应变曲线是重合的, 随着形变的增大, D 法处理的尼龙、聚酯短纤维 SFRC 的应力-应变曲线几乎呈直线上升趋势, 而未处理短纤维 SFRC 的应力-应变曲线则出现屈服现象。



(a) 尼龙-NR



(b) 聚酯-CR

图 7 SFRC(非炭黑胶)应力-应变曲线(取向为 L 向, 纤维长度 5mm)

1—D 法处理短纤维; 2—未处理短纤维; 3—纯胶

在小变形下, SFRC 所受应力较小, 即使短纤维不经处理, 其与基质的界面层也足以

承受这一应力。当应力增大时, 未处理短纤维与基质的界面层无法承受更大的应力而被破坏, 短纤维无法再限制基质变形, 因此其 SFRC 在应力-应变曲线上产生屈服段, 随后 SFRC 被破坏。短纤维经 D 法处理后, 其与基质间的界面层强度较高, 在较大应力作用下, 界面层不会破坏, 因此应力可继续传递给短纤维, 使 SFRC 强度迅速提高, 最后, 当界面或基质遭到破坏时(短纤维也可能断裂), 这种破坏是瞬间的, 故在应力-应变曲线上没有屈服段。

2.4 D 法预处理粘合剂的用量

粘合剂的用量不仅影响粘合效果, 同时影响预处理短纤维的成本, 因此人们进行了大量的研究^[3~6]。我们研究了 D 法处理不同长度聚酯短纤维的粘合剂用量与 SFRC 拉伸强度的关系(见图 8), 以期从理论上认识界面粘合强度及其作用机理。

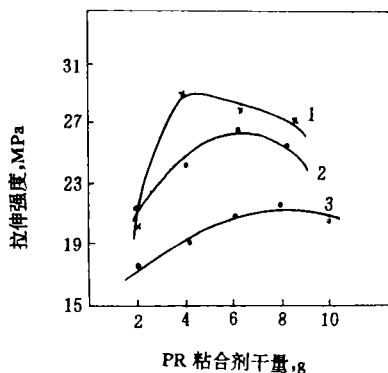


图 8 粘合剂用量对 D 法处理聚酯-CR 非炭黑胶拉伸强度的影响(取向为 L 向)

1—5mm; 2—7mm; 3—3mm

从图 8 可以看出, 对于不同长度的聚酯短纤维来说, 其 D 法处理的粘合剂用量都有一个最佳值。长度为 3mm 的短纤维, 其载荷传递长度^[3]较短, 如果要在较小的长度内传递较大的应力, 则界面应力就很大, 故要求提高界面模量和强度, 因此它需要较多的 D 法处理粘合剂(8g, 干量); 长度为 5mm 的聚酯

短纤维,载荷传递长度较大,界面应力就较小,4g 粘合剂提供的界面强度就可传递很大的应力,因为载荷传递长度会随界面模量提高而有所下降^[3],所以再增加粘合剂用量,界面模量提高反而会使所能传递的应力下降,导致 SFRC 物理性能降低;对于长度为 7mm 的短纤维,由于其断裂率大,且其易弯曲折叠,因此它的有效长度很可能不如 5mm 长的聚酯短纤维,所需的 D 法处理粘合剂要多些。总之,最佳界面的粘合应该是应力传递最大时所匹配的界面层强度,而不单纯是界面

模量越高越好。

上述结论对于实际生产有着非常重要的意义,因为我们可以不影响短纤维分散的情况下,选取较长的短纤维,这样不仅可以提高切丝效率,而且可减少粘合剂用量,从而降低短纤维预处理成本,而 SFRC 性能反而提高。

2.5 D 法预处理尼龙、聚酯短纤维 SFRC 的性能

D 法预处理尼龙、聚酯短纤维 SFRC 炭黑胶的性能见附表。

附表 D 法处理尼龙、聚酯短纤维 SFRC 的性能

性 能	尼龙-NR			聚酯-CR		
	纯炭黑胶	未处理	D 法处理	纯炭黑胶	未处理	D 法处理
20℃定伸应力,MPa	0.3	5.6	8.8	0.5	16.4	21.0
拉伸强度,MPa	16.6	7.6	23.0	24.4	17.0	25.4
补强因子,MPa	—	—	1.35	—	—	0.67
扯断伸长率,%	608	180	53	672	60	50
撕裂强度,kN·m ⁻¹	34.7	43	73	55.5	97	101
线性溶胀率,%	61.0	7.7	1.5	52.8	10.2	0.0
周长溶胀率,%	61.0	30.0	13.7	52.8	24.5	12.0

注:尼龙、聚酯短纤维的长度均为 5mm。

从上表可以看出,D 法预处理对短纤维与基质间界面粘合有积极作用。

3 结论

- (1)尼龙、聚酯短纤维经 D 法预处理可以使其与橡胶间形成牢固的界面层,以保证应力向短纤维传递,从而充分发挥短纤维的补强作用。
- (2)短纤维 D 法处理粘合剂的用量存在着一个最佳值,这个最佳值依赖于短纤维的长度。

参考文献

- 1 张立群等,橡胶工业,41[3],132(1994)。
- 2 张立群,尼龙、聚酯短纤维的预处理和粘合及其天然橡胶、氯丁橡胶复合材料研究,北京化工学院,硕士研究生学位论文,1993。
- 3 顾震隆,短纤维复合材料力学,国防工业出版社,北京,1987。
- 4 USP 4263184(1981)。
- 5 吴卫东,短纤维预处理和短纤维-丁苯橡胶复合材料性能研究,北京化工学院,硕士研究生学位论文,1991。
- 6 陈涛,短纤维预处理和短纤维-丁腈橡胶复合材料性能研究,北京化工学院,硕士研究生学位论文,1990。

收稿日期 1993-08-09

Study on Effect of New Pretreatment Method of Nylon or PET Short Fibre on Boundary Morphology of Short Fibre-Rubber Composite and Their Adhesion Mechanism

Zhang Liquan, Zhou Yanhao, Li Donghong, Lu Xiyu, Huang Yi,

Zhe Dongmei and Zhang Yudong

(Beijing Institute of Chemical Technology, 100029)

Abstract The boundary morphology of the composite of nylon or PET short fibre is further studied by SEM, TEM, IRS and stress-strain curve, said nylon or PET Short fibre is pretreated with a new method. It is considered that a strong boundary layer is formed between the rubber matrix and nylon or PET short fibre pretreated with the new method and the stress is effectively transfered to the short fibre resulting in a high reinforcement of the short fibre. There is a preferable compromise between the optimum adhesive level and the short fibre length.

Keywords pretreatment; reinforcement; short fibre; short fibre-rubber composite; adhesion; microstructure

橡胶工业制品产需前景预测

1993 年国内主要橡胶工业制品的产量有升有降, 共计完成轮胎 4447 万条, 比上年增长 60%; 自行车轮胎、输送带、胶管大体与上年持平; 胶鞋仅生产 6 亿双, 下降幅度较大。据此预测, 今年轮胎产量可达 5000 万条, 自行车轮胎产量可达到 1.3 亿~1.4 亿条, 手推车轮胎产量可达到 1500 万条, 输送带产量可达到 6000 万 m², 胶管产量可达到 1.3 亿~1.4 亿标米, 胶鞋产量可达到 6 亿~7 亿双。

主要橡胶工业制品市场状况分别是:

(1) 轮胎。1993 年汽车产量持续增长, 拖拉机减产, 但农用汽车发展迅速。去年汽车产量为 126 万辆, 到 1995 年汽车产量达 150 万辆, 届时需配套轮胎 1000 万条以上; 汽车保有量为 1100 万辆, 至少需要维修替换轮胎 1500 万条; 如出口保持现有势头, 出口轮胎可达到 550 万条以上。三项合计, 仅汽车一类就需要轮胎 3050 万条以上。轮胎总需量可能超过 5000 万条, 其中子午线轮胎产量为 700

万条, 占轮胎总产量的 14%。变化大的是轿车轮胎增长快, 拖拉机轮胎可能有所下降, 农用汽车轮胎亦将会有较大的增长。

(2) 胶鞋。近年来, 胶鞋生产连年下降。其原因有二: 一是高中档鞋, 三资企业上马快, 变化快, 占了一部分市场; 二是中低档鞋市场又被乡镇企业所挤占, 国有大中型企业高不成, 低不就, 加之机制不灵活, 没能及时走向市场, 原材料也跟不上, 因而难以施展作为。胶鞋系劳动密集型产品, 劳动成本直接影响生产及市场变化。近几年来, 国内一些大的胶鞋基地, 如上海、广州、天津等都在萎缩, 针对这一状况, 大中型企业应上新产品、高档产品。

(3) 输送带。1995 年输送带总需求量预计超过 6800 万 m², 其中尼龙、聚酯、钢丝绳带的比例可达到 70% 以上, 棉帆布输送带将进一步下降。值得注意的是, 煤矿自办难燃输送带小厂数量剧增, 对大厂生产将造成严重冲击。

(摘自《中国化工报》, 1994, 4, 22)