

短纤维-橡胶复合材料动态力学性能研究*

张立群 周彦豪** 张宇东 钦焕宇

(北京化工大学 100029)

摘要 研究了短纤维与基质的粘合水平及短纤维的取向、用量等因素对尼龙-天然橡胶和聚酯-氯丁橡胶复合材料的动态力学性能的影响。结果表明:橡胶中加入短纤维可使低温下损耗角正切减小,高温下损耗角正切增大;短纤维与基质粘合程度越高,短纤维取向度越高,填充量越大,则对复合材料的动态力学性能的贡献越大;用等效界面厚度来评价粘合水平有一定意义。

关键词 短纤维,橡胶,复合材料,动态力学性能

许多橡胶制品都是在动态情况下使用的。材料本身的动态损耗性能与其制品的疲劳寿命、疲劳温升以及磨损性能有着密切关系,所以在较宽的温度和频率范围内考察短纤维-橡胶复合材料(SFRC)的动态力学性能也是很重要的。一些学者曾对SFRC动态力学性能作过研究^[1,2],但还不够深入和系统。为此,我们研究了短纤维与基质的粘合水平及短纤维取向、用量等因素对尼龙-天然橡胶(NR)和聚酯-氯丁橡胶(CR)体系的储能模量(E')、损耗模量(E'')、损耗角正切($\tan\delta$)等动态力学性能的影响,并阐述其内在规律,同时,进一步明确了界面层的存在和重要性。

1 实验

1.1 原材料

生胶:国产天然橡胶烟片-1#,氯丁橡胶-120;短纤维:尼龙废长丝(直径 $20\mu\text{m}$)和聚酯长纤维(直径 $23\mu\text{m}$)切割成长度为5mm的短纤维,采用D法处理,所用处理剂及具体操作方法参见参考文献3。

1.2 配方及试片制备

炭黑胶料配方及试片制备参见参考文献3。

1.3 动态力学性能测试

用法国 Metravir 公司生产的 MAK04 型粘弹谱仪进行拉压交变应力下的 SFRC 的动态力学性能测试,得出动态力学性能的温度谱。试验条件:温度 $-80\sim 180^\circ\text{C}$, 频率 55Hz。测试方向:与短纤维取向平行方向,以 L 向表示,垂直方向以 T 向表示,如图1所示。

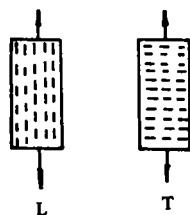


图1 试样动态力学性能测试方向示意图

(虚线为纤维取向方向)

2 结果与讨论

2.1 粘合水平对 SFRC 动态力学性能的影响

聚酯短纤维-CR 体系和尼龙短纤维-NR 体系的 L 向动态模量的温度谱图见图2,3。

从图2,3中可以看出,纯胶的 E' 和 E'' 随温度的升高在玻璃化转变区出现大幅度下降,在 0°C 以后才逐渐趋于平缓。加入短纤维后,虽然变化趋势仍与纯胶一样,但下降的幅度小得多,并且出现平缓区的温度有所提前。

* 化工部项目;

** 现在广东工学院材料科学与工程系,510090。

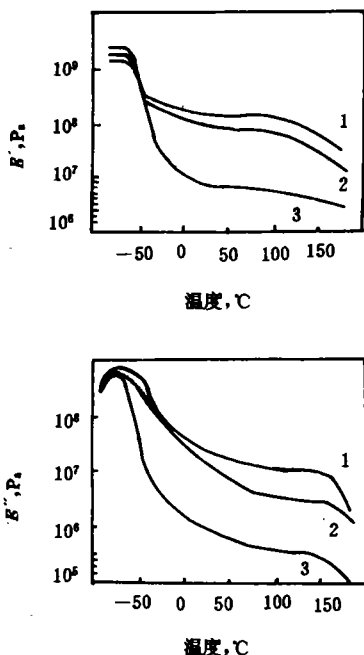


图 2 聚酯短纤维-CR 体系动态模量

1—短纤维经 D 法处理; 2—短纤维未经处理;
3—纯胶。短纤维用量为 20 份。图 3 同

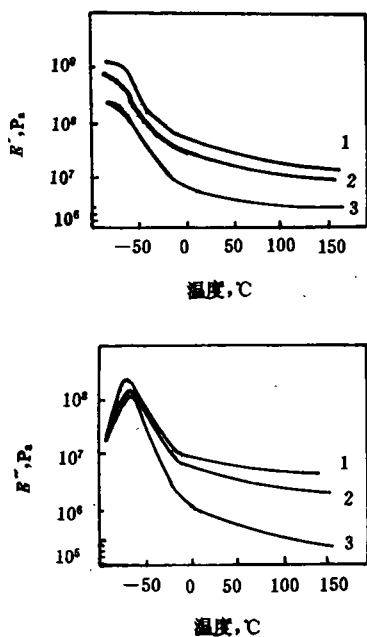


图 3 尼龙短纤维-NR 体系动态模量

显然, 由于短纤维能够有效限制分子链段的运动并且其本身的动态模量较高, 因此基质胶中填加短纤维可以大大提高其动态模量。

短纤维经预处理后, 与基质间产生了良好的粘合, 可以更有效地束缚分子链的运动, 因而预处理短纤维的 SFRC 的动态模量要比未处理短纤维的高。

聚酯短纤维-CR 体系和尼龙短纤维-NR 体系的 L 向的损耗角正切曲线分别见图 4 和 5。

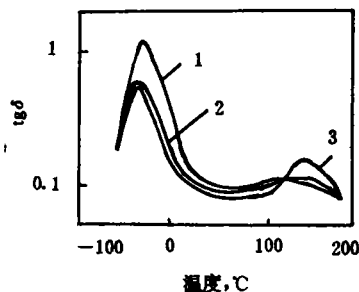


图 4 聚酯短纤维-CR 体系 L 向损耗角正切曲线

1—纯胶; 2—短纤维未经处理; 3—短纤维
经 D 法处理。短纤维用量为 20 份。图 5 同

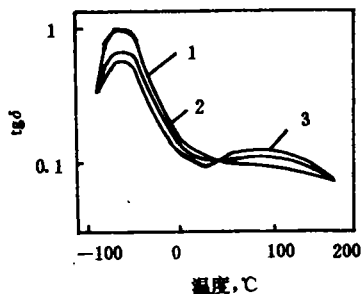


图 5 尼龙短纤维-NR 体系 L 向损耗角正切曲线

从图 3, 4 中可以看出, 纯 CR 在 -30°C 时, 其损耗角正切曲线上出现一个峰值, 其后没有出现较大的波动。而 SFRC 的损耗角正切峰值则大大下降了, 一直到 120°C 时, SFRC 的损耗角正切值才高于纯胶, 并且在 140°C 左右时出现一个新的损耗峰。预处理短纤维的 SFRC 的损耗角正切值在 120°C 以前要比未处理短纤维 SFRC 的小, 在 120°C 以后反而最大。从图 5 可以发现同样的规律, 所不同的只是高温峰值的温度提前了。

在一定温度范围内, SFRC 的 L 向损耗角正切值比纯胶小, 这对于它在某些传动制

品上的应用是有积极意义的。例如在V带压缩层中,短纤维横向排列(即垂直于带侧)时,不但保证了横向的刚度,减小了变形,还降低了传动生热,从而延长了带的寿命,提高了传动效率。目前国外已经成功地应用SFRC制造传动带,提高了传动带的质量。

各种材料的损耗角正切曲线如图6所示。从图中可以看出,聚酯纤维分别在-20℃和130℃左右出现两个损耗角正切峰值,而尼龙纤维分别在-20℃和100℃出现两个损耗角正切峰值。这些峰分别与纤维无定形区分子链段的 α -转变(高温下的)和 β -转变(低温下的)有关。SFRC的损耗角正切反映了纯胶基质以及短纤维两方面的综合作用, SFRC的损耗角正切在低温区域要小于基质,而在高温区域要大于基质。短纤维与基质粘合越好,纤维的损耗角正切对SFRC损耗角正切的贡献就越大,则低温区SFRC的损耗角正切更小,高温区SFRC的损耗角正切更大。因此,从SFRC的损耗角正切峰值的大小也可以粗略地判断粘合的好坏。

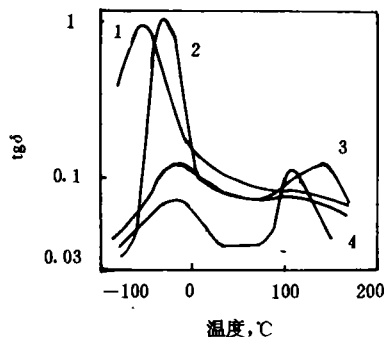


图6 各种材料的损耗曲线

1—NR; 2—CR; 3—聚酯短纤维; 4—尼龙短纤维

2.2 短纤维取向方向对SFRC动态力学性能的影响

短纤维取向方向对聚酯短纤维-CR体系和尼龙短纤维-NR体系的动态模量及损耗角正切的影响分别见图7和8。

从图7可以看出,基质中填加短纤维(L向和T向)可以显著提高其动态模量,而T

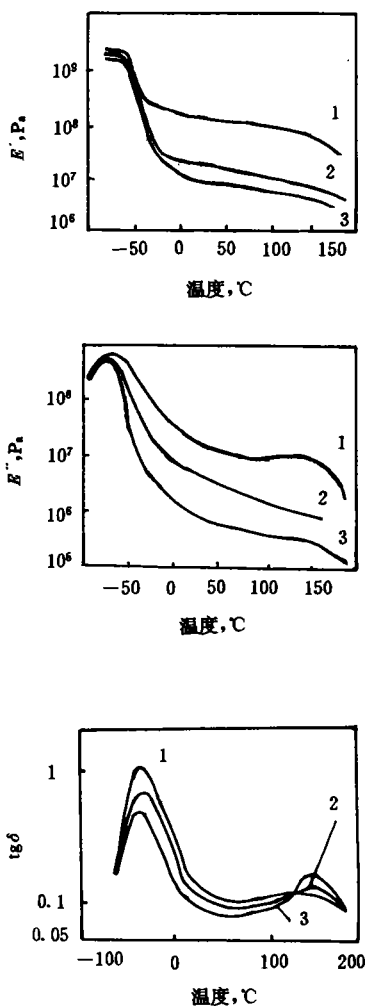


图7 预处理短纤维的取向方向对聚酯-CR体系的 E' , E'' 和 $\lg \delta$ 的影响

1—L向; 2—T向; 3—纯CR。短纤维用量为20份

向动态模量要比L向的小得多,其曲线更靠近纯胶的曲线。这说明,随受力方向与纤维取向方向之间的角度增大,纤维对动态模量的贡献将大大减小,其原因在于纤维束缚分子链段的能力和程度与其取向方向有密切的关系,而纤维束缚分子链段运动的程度越大,对SFRC的动态性能的影响和贡献也越大。聚酯短纤维-CR体系的L向和T向损耗角正切曲线的变化规律是一致的,即在低温时均低于基质,而在高温时高于基质。随短纤维取向方向与受力方向夹角的增大,短纤维损耗

角正切对 SFRC 损耗角正切的影响减小。

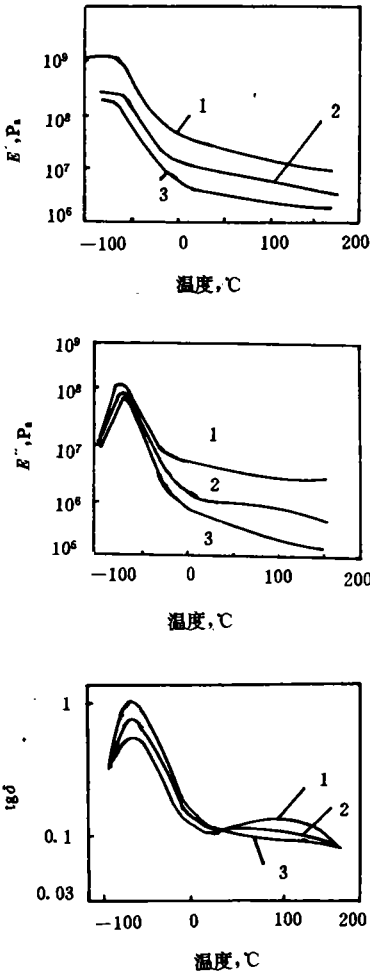


图 8 预处理短纤维的取向方向对尼龙-NR 体系的 E' , E'' 和 $\text{tg}\delta$ 的影响

1—L 向; 2—T 向; 3—纯 NR。短纤维用量为 20 份

从图 8 可以看出, 尼龙-NR 体系中, 短纤维取向方向对 SFRC 动态性能的影响规律与聚酯-CR 体系相似。总之, 因短纤维取向方向不同, SFRC 的动态性能呈各向异性, 这是 SFRC 用在传动制品中性能良好的保证。在 V 带压缩层中采用 SFRC 可以保证 V 带良好的横向刚性和纵向柔软性及屈挠性。

2.3 短纤维用量对 SFRC 动态力学性能的影响

预处理聚酯短纤维-CR 体系的 T 向动

态模量随短纤维用量(体积分数 V_f)的变化情况见图 9。

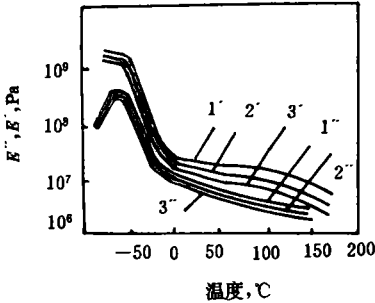


图 9 预处理聚酯短纤维-CR(T 向)动态模量随短纤维用量变化的温度谱图

1', 1''— V_f 为 20.6% 的 E' 和 E'' ; 2', 2''— V_f 为 14.7% 的 E' 和 E'' ; 3', 3''— V_f 为 8.0% 的 E' 和 E''

从图 9 可以看出, 随着短纤维用量的增加, SFRC 的 T 向 E' 和 E'' 都增大了。这主要是由于短纤维自身模量随着其用量增加, 对 SFRC 的影响增大, 且短纤维与基质间界面面积增大, 从而更强烈地束缚了分子链段运动的结果。上述结果可由公式 $E_{\text{SFRC}} = E_{\text{纤维}} \cdot V_{f\text{纤维}} + E_{\text{基质}} \cdot V_{f\text{基质}}$ 来简单地定性说明。

周彦豪等曾提出^[4], 根据不同纤维含量, 不同温度下 SFRC 的动态模量, 利用 Halpin-Tsai 方程来计算等效界面厚度和等效界面厚度因子, 以此来评价粘合。将聚酯-CR 体系的实验结果用上述方法计算, 结果见附表。

附表 预处理聚酯-CR 的等效界面厚度及其因子

项目	温度, °C			
	0	30	60	90
等效界面厚度, μm	11.50	10.80	9.84	8.41
等效界面厚度因子	0.96	0.90	0.82	0.70

从附表中可以看出, 随着温度的增加, 等效界面厚度及等效界面厚度因子都在下降, 这说明短纤维限制基质运动的能力随温度的升高而下降。这同实际情况中的随温度升高, 界面层发生“软化”和“活化”, 且可能遭到破坏的情况是一样的, 也同前人的研究结果^[4]相一致。因此, 采用这两个参数来评价粘合状

况有一定的参考价值。

预处理聚酯短纤维-CR 体系的 T 向损耗角正切值随短纤维用量的变化见图 10。

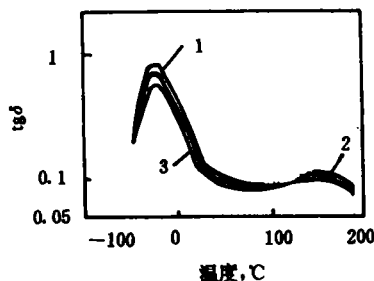


图 10 预处理聚酯短纤维-CR 损耗角正切值
随纤维用量变化的温度谱图

1— V_f 为 8.0%; 2— V_f 为 14.7%;
3— V_f 为 20.6%

从图 10 可以看出,随短纤维用量的增加,SFRC 的低温损耗角正切值逐渐下降,而高温损耗角正切值逐渐升高,这显然是由于短纤维损耗角正切对 SFRC 损耗角正切的贡

献随其用量增加而增大的缘故。

3 结论

(1)SFRC 在低温区的损耗角正切减小,高温区出现新的损耗角正切值。

(2)短纤维与基质的粘合性越好,取向度越高,填充量越大,短纤维对 SFRC 动态力学性能的贡献也越大。

(3)用等效界面厚度和等效界面厚度因子来评价粘合状况具有一定的意义。

参考文献

- 1 Molean D *et al.* J. Mater. Sci. Technol., 1979;12:377
- 2 Murty V M. J. Appl. Polym. Sci., 1983;28:3485
- 3 张立群. 尼龙和聚酯新预处理方法及其对复合材料性能的影响. 橡胶工业, 1994;41(3):132—137
- 4 周彦豪等. 短纤维-橡胶界面粘合的研究. 合成橡胶工业, 1992;15(6):329—332

收稿日期 1994-04-01

Study on Dynamics of Short Fibre-Rubber Composite

Zhang Liqun, Zhou Yanhao, Zhang Yudong and Qin Huanyu

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the adhesion between short fibre and matrix, the orientation and the loading level of short fibre was studied on the dynamics of nylon-NR composite and polyester-CR composite. The result showed that the addition of short fibre decreased $\tan \delta$ of rubber at low temperature and increased that at high temperature; the higher adhesion between short fibre and rubber, orientation and loading level of short fibre, the greater contribution to the dynamics of the composite; it seemed valuable to evaluate the adhesion in term of the equivalent boundary thickness.

Keywords short fibre, rubber, composite, dynamics