

短纤维-橡胶复合材料的发展前景及 DN 系列预处理短纤维的介绍

张立群 钦焕宇 耿海萍 周彦豪 罗志兴 朱春玲

(北京化工大学 100029)

摘要 本文对短纤维-橡胶复合材料(SFRC)的力学性能和加工性能的优缺点进行了分析,并探讨了其发展前景,同时介绍了已商品化的 DN 系列预处理短纤维。SFRC 能显著提高弹性体小变形下的定伸应力,并保持极低的动态和静态永久变形及高弹性,SFRC 可以在常规橡胶混炼设备上加工,不需要高温和非常苛刻的剪切参数。在同样材质和粘合条件下,短纤维的补强能力要小于长纤维。同炭黑相比,SFRC 加工比较困难。DN 系列预处理短纤维的补强性能明显优于国外同类产品,价格却较低。

关键词 短纤维-橡胶复合材料,力学性能,加工性能,预处理短纤维

短纤维-橡胶复合材料(SFRC)始于本世纪 70 年代,短短 20 年,它的使用范围已经覆盖了几乎所有的橡胶制品^[1]。在发达国家,同 80 年代中期的发展高潮期相比,目前的发展状况已趋于平缓,而在我国却方兴未艾。1995 年 12 月 23 日,国产商品化的预处理短纤维问世,它改变了我国依赖进口短纤维和使用补强性及加工性均较差的非预处理短纤维的局面,这对我国发展中的 SFRC 事业是一个积极的推动。SFRC 的发展前景如何,这是广大橡胶工作者关心的问题,本文对 SFRC 的力学性能及加工性能的优缺点作了分析,并据此对其发展前景作了评估。

1 SFRC 的特性和发展前景

1.1 SFRC 力学性能的优点

SFRC 最主要的力学性能优点是能显著提高弹性体在小变形下的定伸应力,同时还能保持极低的动态和静态永久变形以及高弹性。这是迄今为止包括炭黑和橡塑共混改性技术均不能做到的。事实上,对大多数橡胶制品而言,其使用变形均不超过 100%,使用变形内的定伸应力是制品承载能力的一个重要指标。很多制品正是需要这种小工作变形时的高承载能力(如 V 带、密封件、胶管等)。这

种力学特性还使得 SFRC 与内含长纤维骨架材料、钢丝骨架材料等有更好的力学匹配性^[2],这是由应力传递理论所决定的,SFRC 钢丝铠装吸引胶管的较好的回复性能证实了这一点。SFRC 的各向异性使得上面这个特性得到充分的发挥。其次,SFRC 的高撕裂强度、耐刺穿、耐切割也是其它弹性体力学改性技术不能比拟的,这使其在包括工程轮胎在内的诸多制品中获得了应用。SFRC 的高强度、高硬度、耐溶胀、耐冲击、耐老化和高温时的吸能减震等性能使其得到更广泛的应用。

1.2 SFRC 的加工性能优点

首先,短纤维可以像其它配合剂一样在常规橡胶混炼加工设备上加工,并且不需要高温和非常苛刻的剪切参数。其次,控制流场参数,短纤维便会在加工过程中产生较高的各向异性。以上两点均是长纤维增强所不及的。SFRC 能够大大简化原有长纤维增强制品的生产工艺,从而易于实现生产的连续化和自动化,并能生产长纤维骨架材料很难或无法增强的橡胶制品,也能满足某些制品在不同方向上刚性和柔性并重(如 V 带、胶管等)的要求。SFRC 半成品的优异抗蠕变性能使其可望应用在连续硫化、无芯编织等工艺上。

1.3 SFRC 力学性能的缺点

同样材质和粘合条件下,短纤维的补强能力要小于长纤维。如果 SFRC 要想得到高强度,就需要增加短纤维用量,但其强度并不随用量增加而线性增加,它要受到界面粘合性能和加工条件的制约。SFRC 的各向异性有时是要避免的,但要做到这一点并不容易。在某些取向条件下,耐磨性能试验结果是不理想的,尽管它并不能完全决定大多数耐磨制品的真正寿命。在一定变形条件下的疲劳性能是下降的。与长纤维和炭黑补强相比, SFRC 具有较高的表现硬度。取向方向上的屈挠性比纯胶或炭黑补强弹性体低。在取向杂乱时,短纤维的补强效率下降,尽管这时其它各项力学性能仍能较好地保持。SFRC 的非模型制品的表面较炭黑补强制品粗糙。要想获得短纤维与橡胶基质间优异的粘合性是不容易的,加入直接粘合剂会使硫化胶料发脆,也会导致加工困难,而预处理短纤维与橡胶间的粘合程度则取决于预处理技术,这两种方式均会提高成本。

1.4 SFRC 加工性能的缺点

同炭黑相比,用量相当时难于加工是最主要的问题,具体表现在,难以割刀,短纤维较难分散,胶料硬度较高,混炼功率较大,压延胶片表面不甚光滑。并且这种困难体现为补强与加工之间的矛盾,也即纤维越长(临界长径比以下),补强效率越高,加工越困难;用量越大,补强效果越好,加工也越困难。这种困难是由短纤维的长度所引起的,而这个长度却是短纤维承载的必要条件。短纤维预处理虽然能够使短纤维分散速度加快,并减少短纤维间的缠绕,但不能从根本上消除短纤维的这种阻流、阻刀、缠结效应。对于某些制品,取得所要求的较高的取向度是较困难的,在纤维品种和配合固定的情况下,它取决于先进的加工设备,但最终效果仍不如长纤维。

1.5 成本

在获得满意性能的同时,也要尽量降低

成本,有时后者更重要。提高自动化程度、减少工序、减轻制品重量、替代原有长纤维骨架材料是降低 SFRC 制品成本的主要基础。然而对于某些制品来讲,由于加入短纤维,使最终成本还是提高了,这就要求有优异的性能作为补偿(如 V 带、工程机械轮胎胎面等),否则, SFRC 的应用必将受到限制,一般性的 SFRC 输水胶管至今未能广泛推广便是一个证明。使用非预处理的废旧短纤维,虽然能够降低成本,但会造成加工上的困难和制品性能的下降或波动。

1.6 SFRC 的发展前景及拓展措施

综上所述,短纤维作为一种独特的补强剂,它的发展仍然有着很大的潜力。从力学性能和加工性能来讲, SFRC 的某些性能较非填充胶料是下降了,但多数性能却是提高了。它对生产自动化、连续化、高效化的提高并不完全依赖价格昂贵的机械。

应该看到, SFRC 的特性既是其它补强剂所不能替代的,但也不是万能的,它不能取代炭黑和完全取代长纤维骨架材料,且成本也是它面临的重要问题。但如果充分发挥其潜力,它可望成为一种与炭黑、长纤维骨架材料、塑性树脂相互补充、相互配合的功能性补强剂。如能采取一些有效措施, SFRC 的发展空间必将会得到更大的拓宽。

(1) 基于 SFRC 的诸多优异性能,大力开展 SFRC 制品的研制和开发工作,这样可使 SFRC 发挥更大的效能,同时还能通过增加短纤维使用量来降低短纤维的销售价格,从而最终降低 SFRC 制品的生产成本。这包括 SFRC 的制品结构设计、配方及相应的加工成型设备的制造。与国外相比,国内在前二者上稍有不足,而在加工技术上却落后许多。

(2) 扩大预处理短纤维的选材范围,一方面向更高性能的短纤维预处理方向发展,另一方面开展废旧纤维(包括橡胶再生废纤维、各种天然和人造的无机和有机的纤维废料等)的预处理工作,从而形成不同档次和性能

的预处理短纤维系列,以适应不同 SFRC 制品的需要,最终达到性能和成本的平衡。

(3)通过合成、反应加工、就地选材等手段发展橡胶专用短纤维,其特点是直径小、长度短、模量高及屈挠性好。这种短纤维可以在提高补强性能的同时,获得满意的加工性能。刚性分子链或链束增强橡胶的分子复合材料是这个领域的尖端。尽管成本提高使这一措施受到限制,但它作为一个发展方向,必将受到研究者的关注。

总之,从目前来看,短纤维补强可以与液体橡胶、热塑性弹性体一起成为未来橡胶发展的一个趋势。

2 DN 系列预处理短纤维的应用

DN 系列预处理短纤维是北京化工大学与黑龙江富锦市预处理短纤维厂共同开发的一种预处理短纤维,其牌号为“乌龙”。它具有在橡胶中分散快、与橡胶基质粘性好、对制品的补强性能优良等诸多优点。这种短纤维的补强性能明显优于国外同类产品,而价格却低很多。现已有近百家橡胶厂试用和正式使用了这种短纤维,涉及 V 带、胶管、工程机械轮胎胎面、防滑网、密封件、胶辊等诸多产品,用户反映良好。

2.1 短纤维的成分、规格和用量

(1)主要成分。尼龙短纤维、粘合剂、分散剂、润滑剂、填充剂等。短纤维含量一般在 75% 左右,但可根据用户要求在 60%—80% 范围内进行调整。

(2)规格。目前规格有 5 种,即 DN-1、DN-2、DN-3、DN-5 和 DN-10(D 表示 D 法预处理技术^[3],N 表示尼龙短纤维,数字表示短纤维的初切长度,单位为 mm)。其中 DN-5 的补强性最佳,ND-1 的分散性能和加工性能最好。

(3)用量。用量原则是纤维越短,用量越大;纤维越长,用量越小;含胶率越低,用量越大。使用原理见参考文献 1.3—8。考虑到物

埋性能、加工性能及成本 3 方面平衡,建议 DN-5 用量如下:工程轮胎胎面、防滑网、防滑链等中 3—6 份(每 100 重量份生胶);V 带、输送带、三角胶条、筛网、密封件、胶辊等 10—25 份;各种胶管 25—65 份。

2.2 短纤维胶料的混炼

(1)混炼加料顺序。生胶、短纤维、小料、填充剂、油、硫化剂,或生胶、小料、填充剂、短纤维、油、硫化剂。这两种顺序短纤维的分散会更好一些,但如果混炼时间允许,厂家也可采用自己的加料顺序。混炼胶填入短纤维时,割刀会困难一些,这是由纤维的本性所决定的,纤维越短,割刀和混炼越容易。

(2)混炼条件。加入短纤维时,混炼辊距要小一些,正在吃料时要少割刀(以避免将短纤维压成块状而不利于分散),辊温要在避免焦烧的前提下尽可能高一些,这更有利于粘合和短纤维分散(粘合组分在较高的温度下易塑化流动)。如果密炼机混炼分散性不佳,可以提高转速或补充进行开炼机小辊距均炼。延长混炼时间和减小辊距均有利于获得更高的分散度。

2.3 混炼胶性能

(1)混炼胶粘性。DN 系列短纤维混炼胶料虽然较非填充短纤维混炼胶粘性差,但由于其硫化初期的流动性较好,并且胶料中含有高活性的粘合助剂,因而不会妨碍多部件、多层次橡胶制品的成型和最终的粘合性能。

(2)混炼胶料的挺性。短纤维胶料具有较高的挺性,纤维用量越大,挺性越好,这有利于连续硫化、无芯编织等工艺。

(3)混炼胶料的硫化特性。DN 系列短纤维对胶料的硫化有一定的促进作用,但影响不显著,它还赋予胶料较好的硫化平坦性,无硫化返原现象,硫化初期的流动较好。

2.4 短纤维的补强性能

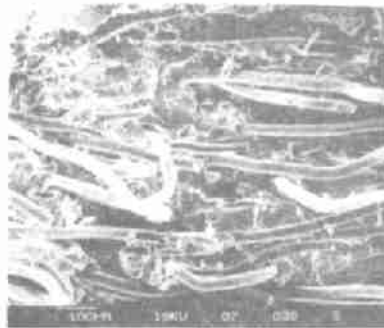
DN 短纤维的补强性能见附图和表 1.2。

2.5 预处理短纤维的适用范围

从兼顾粘合、分散、长度保持率、加工性



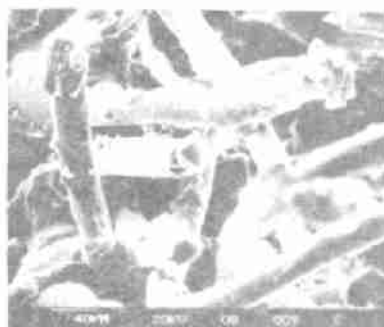
(a) 未处理尼龙/CR



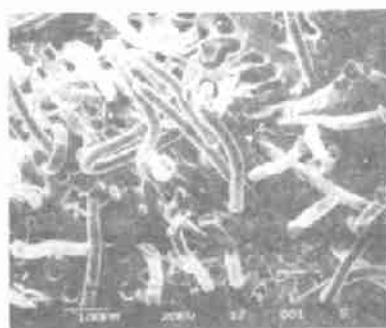
(b) DN-3/CR



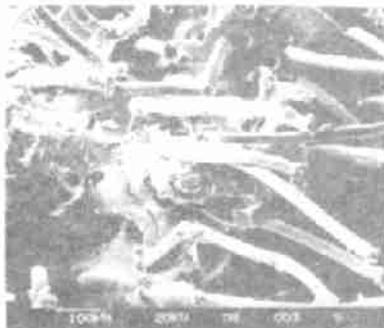
(c) 未处理尼龙/NR



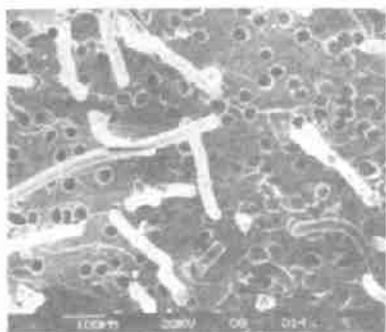
(d) DN-3/NR



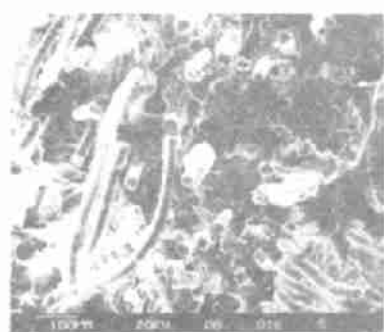
(e) 未处理尼龙/SBR



(f) DN-3/SBR



(g) 未处理尼龙/EPDM



(h) DN-3/EPDM

附图 SFRC 拉伸断面扫描电镜照片

表1 预处理与未处理短纤维在不同橡胶基质中的补强性能

项 目	CR		NR		SBR		EPDM	
	DN-3	未处理	DN-3	未处理	DN-3	未处理	DN-3	未处理
拉伸强度, MPa	27.2	15.3	30.0	7.8	24.4	10.1	40.2	14.4
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	—	—	84.9	38.0	74.0	42.6	101.8	52.4
扯断伸长率, %	37.5	27.8	36	72	36	50	50	200

注:短纤维用量为15%—17%(重量百分比)。

表2 不同长度的短纤维/CR 体系强伸性能

纤维类型	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	纤维类型	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %
1mm 短纤维			未处理	15.3	27.8
DN-1	9.8	74	5mm 短纤维		
未处理	9.5	600	DN-5	35.1	42.7
2mm 短纤维			未处理	18.6	30
DN-2	22.6	40	10mm 短纤维		
未处理	11.8	80	DN-10	33.6	48
3mm 短纤维			未处理	18.6	33.2
DN-3	27.2	37.5			

注:同表1。

从这个角度看,对任何 SFRC 制品使用预处理短纤维都是必要的。但当某些制品对粘合性能要求不高而对成本有严格要求时,可以使用非预处理废短纤维(包括帘布、纤维绳等),这时必须加强混炼、提高纤维用量和使用直接粘合剂,但制品质量较难保证。厂家也可采用预处理技术制造自己的专用短纤维,但仅限于高质量短纤维,这种做法一般不能降低短纤维的价格。

参考文献

- 1 张立群等. 短纤维补强技术在橡胶工业中的应用. 橡胶工业, 1995; 42(3): 169—174
- 2 张立群. 短纤维橡胶基复合材料结构性能及应用基础研究. 博士学位论文. 北京化工大学. 1995
- 3 张立群等. 尼龙和聚酯短纤维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—143
- 4 张立群等. 尼龙和聚酯短纤维长度对其与天然橡胶氯丁橡胶复合材料性能的影响. 橡胶工业, 1994; 41(4): 205—209
- 5 张立群等. 尼龙和聚酯短纤维用量对其与天然橡胶氯丁橡胶复合材料性能的影响. 橡胶工业, 1994; 41(5): 267—274
- 6 张立群等. 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. 橡胶工业, 1994; 41(7): 388—394
- 7 张立群等. 短纤维-橡胶复合材料动态力学性能研究. 橡胶工业, 1994; 41(9): 538—542
- 8 张立群等. 尼龙和聚酯短纤维填充胶料的流变性能. 橡胶工业, 1994; 41(12): 702—712

收稿日期 1996-01-04

300 元一副撕边“O”形圈模具出售

凡符合国标、部标规格的“O”形圈模具,其外形尺寸在 200mm×200mm 以下者,每副 300 元,其它尺寸者另行协商。所生产的“O”形圈外观质量达到进口产品水平。另承接非标产品的撕边、无边橡胶模具,欢迎联系。

同时出售:①耐 350℃ 高温硅橡胶混炼胶(详见《橡胶工业》1995 年第 9 期)300 元·kg⁻¹; ②通用型硅橡胶混炼胶 37000 元·t⁻¹。

宁波昌泰橡胶技贸有限公司

地址 浙江省宁波市四横街 17 号 邮政编码 315020 传真 0574-7309054

联系人 欧世渊 电话 0574-7675711 BP 0574-7366744-10400