

芳纶短纤维的劈裂对复合材料性能的影响

郑元锁 宋月贤 王有道 金志浩

(西安交通大学 710049)

摘要 对芳纶短纤维在复合材料中的劈裂形态及劈裂对复合材料性能的影响进行了研究。结果表明,芳纶短纤维增强复合材料在开炼机上混炼时,芳纶短纤维易劈裂和原纤化,其作用与芳纶浆粕相同,但短纤维更易于混炼。劈裂使芳纶短纤维与橡胶的机械嵌合力增大,从而提高复合材料的拉伸强度和撕裂强度,改善溶胀性能,但降低了垂直于摩擦面的耐磨性能。

关键词 芳纶短纤维, 复合材料, 劈裂

芳纶纤维是高强度、高模量、耐高温和耐化学介质的新一代工业纤维,用作橡胶增强材料可显著提高复合材料的模量和高温强度^[1,2]。但是由于芳纶纤维中大分子高度取向,分子间横向作用力较小,使纤维轴向压缩性能差,易劈裂^[3]。这一现象也表现在芳纶短纤维增强橡胶的混炼加工过程中,对复合材料的性能有极大的影响。我们研究了芳纶短纤维的劈裂和原纤化对其复合材料界面特性、力学性能、溶胀和耐磨性能的影响,现将具体情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]标准烟胶片,海南省产品;NBR,牌号为NBR-26,兰州石油化学公司合成橡胶厂产品;BR,北京燕山石化公司产品;芳纶II,中国纺织大学试制品;Twaron-1001和Twaron浆粕,荷兰阿克苏公司产品;其它配合剂均为常用工业品。

1.2 基本配方

NBR基本配方为:NBR-26 100;活性剂 2;增塑剂 2;防老剂 10;补强填充剂 30;硫化剂和硫化助剂 6.9。轮胎胎面胶

基本配方为:NR 70;BR 30;活性剂 3;增塑剂 6;防老剂 3.6;补强填充剂 50;硫化剂和硫化助剂 4.5。硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

1.3 试样制备

将芳纶纤维复丝在专用的剪切机上切成长度为5mm的短纤维。胶料的混炼按传统的混炼工艺进行,在母炼胶中加入芳纶短纤维,混炼5min,最后薄通6遍。

1.4 试验方法

拉伸强度、撕裂强度和阿克隆磨耗试验均按相应的国家标准进行测试。溶胀性能以试样(图1所示)在溶胀前后的尺寸变化来衡量。

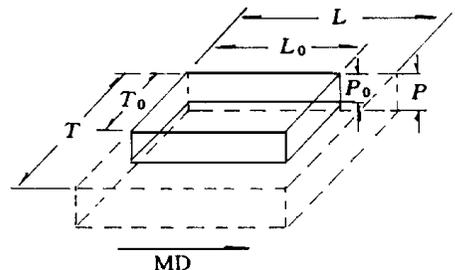


图1 溶胀试样

图1中 L_0 、 T_0 和 P_0 分别为原始试样的长、宽和高; L 、 T 和 P 分别为溶胀后试样的长、宽和高。体积溶胀比为 $(V - V_0) / V_0$;辊筒加工方向(MD)的溶胀比为 $(L - L_0) / L_0$;垂直辊筒加工方向(CMD)的溶胀比为 $(T -$

作者简介 郑元锁,男,39岁。副教授。主要从事芳纶纤维增强高压软管、耐磨和耐热垫片材料方面的研究。已发表论文16篇。

$T_0)/T_0$; 厚度方向(PMD)的溶胀比为 $(P - P_0)/P_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 芳纶短纤维在复合材料中的劈裂形态

在复合材料的加工过程中, 芳纶短纤维的轴向劈裂和原纤化非常明显, 其原因是短纤维短切的形式为劈裂提供了更多的裂纹引发点(短纤维的端点), 同时短纤维与橡胶一起在开炼机辊筒间混炼, 又为纤维的原纤化提供了高的剪切力。因此, 与尼龙等其它纤维不同, 芳纶短纤维在橡胶中总是以劈裂和原纤化的形式存在的。芳纶短纤维的劈裂和原纤化的程度与纤维的长度和影响剪切力的橡胶粘度、硬度、混炼时间、辊温和辊距等因素有关。芳纶短纤维混炼后的形态见图 2。

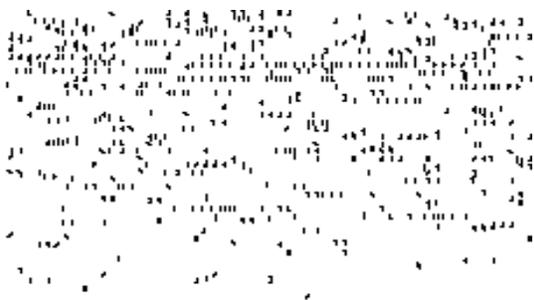


图 2 芳纶短纤维混炼后的形态

从图 2 可以看出, 短纤维的端部已经劈裂, 纤维的表皮被撕开, 形成很细的原纤维。芳纶-NR 复合材料平行于纤维方向的拉伸断面形态见图 3。从图 3 可以看出, 与尼龙短纤维不同的是, 芳纶原纤维分布在主纤维周围的橡胶基质中。芳纶短纤维在复合材料拉伸断面中的脱皮形态见图 4。从图 4 可以看出, 在复合材料拉伸断面中, 芳纶纤维表皮撕裂, 主纤维的表面非常粗糙。

2.2 芳纶短纤维的劈裂对复合材料界面性能的影响

芳纶短纤维的劈裂和原纤化使其表面积



图 3 芳纶短纤维在复合材料拉伸断面中的形态
短纤维用量为 30 份

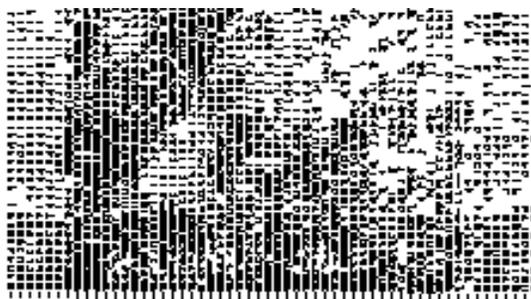


图 4 芳纶短纤维在复合材料拉伸断面中的脱皮形态

增大, 与橡胶的机械嵌合界面增大, 有利于提高复合材料的性能。杜邦和阿克苏公司都开发了表面已经磨毛的芳纶浆粕, 以提高纤维的比表面积^[2]。表 1 列出了芳纶短纤维和芳纶浆粕增强 NBR 的物理性能。

表 1 芳纶短纤维与芳纶浆粕增强 NBR 的物理性能

性能	浆粕	短纤维
拉伸强度/ $M Pa$		
MD	14. 12	15. 52
CM D	7. 92	9. 23
撕裂强度/ $(k N \cdot m^{-1})$		
MD	53. 19	70. 43
CM D	44. 07	57. 10
邵尔 A 型硬度/度	85	85
体积溶胀比	1. 78	1. 71

注: 短纤维用量为 20 份。

从表1可以看出,在复合材料中,芳纶短纤维起到了与芳纶浆粕相似的作用。同时,由于芳纶短纤维在混炼前不像浆粕那样结团,故更易在开炼机上分散。

2.3 芳纶短纤维的劈裂对复合材料力学性能的影响

短纤维用量对短纤维-NBR复合材料力学性能的影响见表2。从表2可以看出,当短纤维用量超过10份时,芳纶短纤维增强NBR复合材料的拉伸强度和撕裂强度比相同用量的尼龙和腈纶短纤维增强复合材料高得多。这可以说明,芳纶短纤维的劈裂不仅增大了纤维与橡胶间的抽出力,而且,主纤维周围的原纤维使复合材料中纤维分布更加均匀,减小了材料受拉伸时应力集中的程度,因此提高了复合材料的拉伸强度。而撕裂强度的提高,也与原纤维相互缠结并阻碍裂纹的发展分不开。

表2 短纤维用量对短纤维-NBR复合材料力学性能的影响

性能	短纤维用量/份				
	0	10	20	30	40
拉伸强度/MPa					
芳纶	13.8	9.0	15.3	20.3	21.4
尼龙	13.8	10.7	8.8	7.1	10.5
腈纶	13.8	9.4	8.5	8.0	6.6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)					
芳纶	26.2	39.4	53.0	58.0	64.5
尼龙	26.2	34.9	39.1	46.0	53.8
腈纶	26.2	33.3	35.0	31.5	31.9

注:MD性能。

2.4 芳纶短纤维的劈裂对复合材料溶胀性能的影响

橡胶的溶胀是溶剂分子浸入橡胶大分子的交联网后,交联网体积膨胀与弹性收缩力平衡的结果。对于短纤维-橡胶复合材料,若纤维与橡胶间有良好的粘合性能,则会约束橡胶的体积膨胀;反之,则由于复合材料中界面作用力较小,使溶胀性能变差。

短纤维用量对短纤维-NR复合材料和短

纤维-NBR复合材料溶胀性能的影响分别见图5和6。

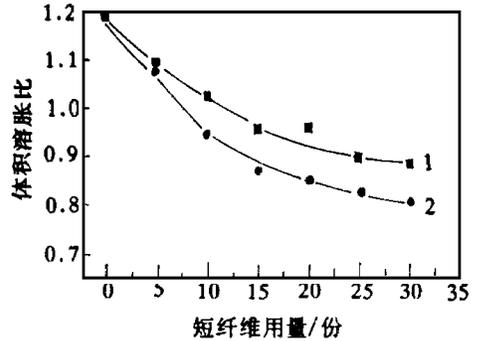


图5 短纤维用量对短纤维-NR复合材料溶胀性能的影响
1-尼龙-NR; 2-芳纶-NR

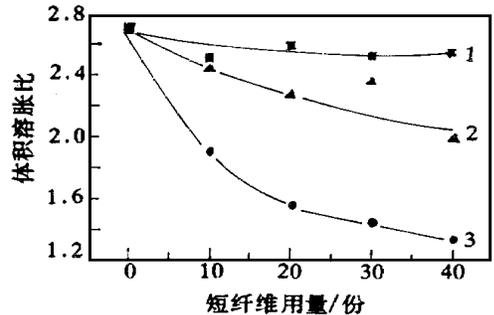


图6 短纤维用量对短纤维-NBR复合材料溶胀性能的影响
1-尼龙-NBR; 2-腈纶-NBR; 3-芳纶-NBR

从图5和6可以看出,芳纶短纤维可有效改善短纤维-NR和短纤维-NBR复合材料的溶胀性能。从分子结构看,腈纶纤维有与NBR相同的强极性氰基,芳纶纤维和尼龙纤维的表面基团均有酰胺键,而芳纶中聚对苯二甲酰对苯二胺分子的共轭大 π 键使其表面具有化学惰性^[4],故芳纶纤维与橡胶的作用力最小。由此看来,纤维形态是引起复合材料溶胀性能差别的主要原因。芳纶纤维的劈裂和原纤化,使纤维在橡胶中易于通过原纤维的相互缠结限制橡胶的体积膨胀,有利于提高其复合材料的溶胀性能。

芳纶短纤维增强橡胶复合材料的溶胀变

化与尼龙和腈纶短纤维有所不同, 其 PMD 的溶胀比大于 MD 和 CMD(见图 7)。在开炼机上出片时, 主纤维沿 MD 取向, 可以限制溶胀时的尺寸变化; 在 CMD 也有原纤维的缠结和主纤维未完全取向的部分对尺寸变化的约束作用。而在 PMD, 炼胶时的剪切力使细小原纤维的缠结在该方向分离, 溶胀时无纤维的约束, 而且再加上在其它两个方向的溶胀受到限制, 导致橡胶在厚度方向的溶胀增大。

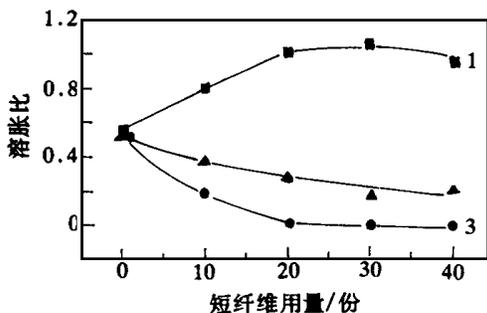


图 7 芳纶短纤维用量对 NBR 复合材料不同方向溶胀性能的影响
1—PMD; 2—CMD; 3—MD

2.5 芳纶短纤维的劈裂对复合材料耐磨性能的影响

芳纶短纤维的劈裂对复合材料耐磨性能的影响主要体现在: 纤维垂直于摩擦面时, 由于纤维端部受到摩擦砂轮的轴向正压力和横向剪切力的作用, 使纤维端部严重劈裂和压碎(见图 8), 这一过程加快了复合材料的磨损。分别对芳纶和不劈裂的尼龙短纤维增强 NR 进行阿克隆磨损试验, 结果见图 9。从图 9 可以看出, 在常温下, 尼龙短纤维增强橡胶的耐磨性能优于芳纶短纤维。

3 结论

(1)芳纶短纤维复合材料在开炼机上混炼时, 芳纶短纤维易劈裂和原纤化, 其作用与芳纶浆粕相同, 但短纤维更易于混炼。



图 8 芳纶短纤维增强 NR 磨损试样表面的劈裂形态

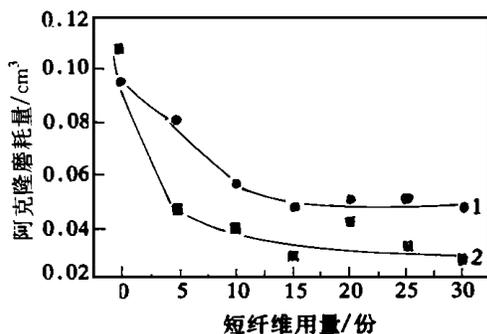


图 9 芳纶和尼龙短纤维用量对 NR 复合材料耐磨性能的影响
1—芳纶-NR; 2—尼龙-NR

(2)劈裂使芳纶短纤维与橡胶的机械嵌合力增大, 可提高复合材料的拉伸强度和撕裂强度, 改善溶胀性能。

(3)芳纶短纤维的劈裂降低了其增强复合材料垂直于摩擦面的耐磨性能。

参考文献

- 1 Keith R. Watson, Arnold F. Elastomer reinforcement with short Kevlar aramid fiber for wear applications. Rubber World, 1988, 208(8): 20
- 2 Vander P J F, Short para aramid fiber reinforcement. Rubber World, 1994, 214(6): 32
- 3 吴碧荷, 王有道, 郑元锁. 国产芳纶帘线的断裂特征分析. 西安交通大学学报, 1989, 23(5): 1
- 4 王有道, 袁 静. 橡胶-芳纶粘着技术综述. 特种橡胶制品, 1990, 11(6): 1

Influence of Splitting and Fibrillating of Aramid Short Fibre on Composite Properties

Zheng Yuansuo, Song Yuexian, Wang Youdao and Jin Zhihao

(Xian Jiaotong University 710049)

Abstract The splitting pattern of aramid short fibre in composite and the influence of splitting on the properties of composite were investigated. The results showed that like aramid pulp, the aramid short fibre tended to split and fibrillate when the aramid short fibre reinforced composite was mixed on a mill. The splitting increased the physical bonding between aramid short fibre and rubber resulting in improved tensile strength, tear strength and swelling properties but poor abrasion property of the composite.

Keywords aramid, short fibre, composite, splitting

台商在祖国内地橡胶业投资扩大

投资祖国大陆的一些台湾省橡胶业者,目前正纷纷扩大投资计划。

台湾南港轮胎公司在投资祖国内地的计划中,原定分三期投资2 500万美元左右,主要生产摩托车轮胎,后来扩大到生产汽车轮胎,投资上限调高至5 000万美元。

台湾正新工业公司在祖国内地设有两个厂,投资规模也在不断扩大。其中,正新厦门厂为了提高摩托车和自行车轮胎的生产规模,已将投资金额增加3 000万美元,并表示未来仍将继续增加投资;正新上海厂第二期工程由于日本公司参与投资,投资规模将由3 000万美元增加到5 000万美元。

据悉,台湾建大工业公司在深圳并购的建泰橡胶厂,由于生产的自行车轮胎和摩托车轮胎供不应求,促使工厂进行扩建,投资金额增加到3 000万美元,较原来提高了1倍;建大上海厂因生产项目增加,目前正与美国厂商洽谈合作事宜,预计投资金额将由原定3 000万美元提高到8 000万美元。

据报道,南港轮胎公司、正新工业公司、建大工业公司和华丰轮胎公司在祖国内地增

加投资的总额已达4亿美元。

(摘自《中国化工报》,1998-05-18)

NR 价格将下降

英国《欧洲橡胶杂志》1998年180卷3期28页报道:

据英国经济情报局(EIU)预测,由于亚洲金融危机引起需求下降,商品价格,包括生胶价格将随之下降。1999年商品价格前景不容乐观,但生胶价格下调将很和缓,而纤维价格将保持坚挺。

东南亚和日本经济前景暗淡将使NR需求下降,供应过剩,从而使库存积压增多,价格进一步下调。EIU指出,日本和亚洲(不包括中国和印度)占全球耗胶量1/3以上,他们需求降低的幅度将超过中国和欧美需求的预期增长幅度。当然,从长远观点看,中国、东欧和印度需求将保持持续增长势头。

除了马来西亚、泰国和印度尼西亚等NR生产国货币疲软的影响外,生产过剩,特别是泰国NR的生产过剩也驱动了NR价格下滑。

(涂学忠摘译)