

玻璃纤维帘线增强硬质橡胶的结构与性能研究

侯斌¹,李蕾¹,张立群^{1,2,3},王益庆^{1,2,3}

(1.北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029;2.北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室,北京 100029;3.北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029)

摘要:研究玻璃纤维帘线增强硬质天然橡胶和废胶粉硬质橡胶的结构和性能。试验结果表明:玻璃纤维帘线增强硬质天然橡胶复合材料的拉伸强度提高1倍多,冲击断裂由脆性断裂转变为韧性断裂,冲击强度大幅度提高;玻璃纤维帘线增强废胶粉硬质橡胶的拉伸强度和冲击强度也明显提高,且在硫黄用量为16份时玻璃纤维帘线的增强效果最佳。

关键词:玻璃纤维帘线;硬质橡胶;天然橡胶;废胶粉;拉伸强度;冲击强度

中图分类号:TQ332;TQ330.38⁺9;TQ340.4 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)10-0602-03

硬质橡胶是配合大量硫黄的不饱和橡胶经过较长时间硫化得到的玻璃态聚合物,杨氏模量大于500 MPa、邵尔D型硬度大于75度,具有优良的耐化学腐蚀性和电绝缘性,至今仍用作防腐衬里和绝缘材料等^[1-3],在工业中发挥一定的作用。近年来,硬质橡胶再度成为研究热点^[4-8],并已取得了新的突破。利用废胶粉制备硬质橡胶开辟了轮胎回收废胶粉利用的新途径,展现了很好的应用前景^[9-10]。

硬质橡胶强度较高,天然橡胶(NR)基硬质橡胶拉伸强度达到70 MPa,弯曲强度达到100 MPa以上,使用废胶粉制备的硬质橡胶材料强度也在40 MPa以上^[8],但是要应用在结构性材料上还存在一定的差距。

本工作使用玻璃纤维帘线作为增强骨架材料,以期制备高强度硬质橡胶复合材料,并引入相关的理论公式对纤维增强硬质橡胶的效果进行评价,最后利用回收轮胎废胶粉制备低成本的玻璃纤维帘线增强硬质橡胶材料。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50603002);北京市新星计划项目(2007B019);北京市教委重点学科项目(BHJG2008003);北京市自然科学基金资助项目(8092015)

作者简介:侯斌(1986—),男,黑龙江齐齐哈尔人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料性能研究。

1 实验

1.1 原材料

NR,SCR5,海南琼海天宝橡胶工贸有限公司提供;粒径不大于0.625 mm的胶粉,北京元合天地科技股份有限公司产品;玻璃纤维帘线,经硅烷偶联剂处理,南京玻璃纤维研究院产品;氧化镁、硬脂酸、硫黄、促进剂DM和促进剂D均为市售分析纯产品。

1.2 试样制备

试验配方:NR或废胶粉 100,氧化镁 5,硬脂酸 1,硫黄 40(废胶粉中为变量),促进剂DM 3,促进剂D 1.5。

将NR或废胶粉胶料置于广东湛江橡塑机械厂生产的Φ160×32开炼机中薄通,加入氧化镁和硬脂酸,然后加入促进剂DM和D,再加入硫黄混炼后出片,裁出样条轮廓。纤维帘线增强试样为混炼胶样条平铺玻璃纤维帘线。所有样条在上海橡胶机械制造厂生产的25 t电热平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/15 MPa×3 h。

1.3 性能测试

拉伸样条尺寸为150 mm×12.5 mm×3 mm,其中玻璃纤维帘线增强硬质橡胶拉伸样条平铺6根Φ0.8 mm的长玻璃纤维帘线,在深圳SAN公司生产的万能拉力试验机上进行拉伸强度测试;冲击试验样条尺寸为120 mm×15 mm×

10 mm,用日本 CEAST 公司生产的冲击实验机进行无缺口冲击强度测试。

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维帘线增强硬质 NR 的效果

2.1.1 拉伸强度

玻璃纤维帘线增强前后的硬质 NR 拉伸强度对比如图 1 所示。由图 1 可见,玻璃纤维帘线增强后的硬质 NR 拉伸强度提高了 1 倍多。纤维增强复合材料的拉伸强度理论计算公式如下:

$$E_c = \eta_0 \eta_i \varphi E_f + (1 - \varphi) E_m$$

式中 E_c ——复合材料的拉伸强度,MPa;

η_0 ——纤维取向的效率因子;

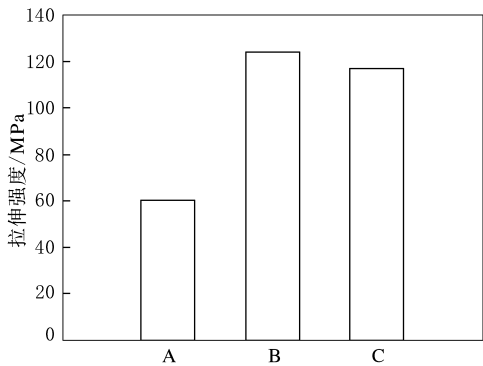
η_i ——纤维完整性因子;

φ ——纤维体积分数,0.080 4;

E_f ——纤维的拉伸强度,796.2 MPa;

E_m ——基体的拉伸强度,60.0 MPa。

由于玻璃纤维帘线高度取向,并且作为骨架材料完整地与硬质橡胶进行复合,因此 η_0 和 η_i 取 1。计算得到 E_c 的理论值为 119.2 MPa。实际测量得到的玻璃纤维帘线增强硬质 NR 复合材料的拉伸强度为 124.1 MPa,超过了理论计算值,表明作为骨架材料的玻璃纤维帘线的增强效果很好。

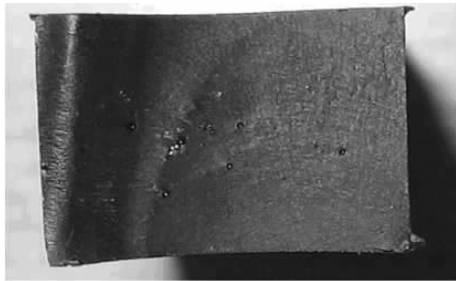


A—未增强;B—增强后;C—理论计算值。

图 1 玻璃纤维帘线增强前后的硬质 NR 拉伸强度对比

2.1.2 增韧效果

玻璃纤维帘线增强后硬质 NR 冲击强度由未增强时的 $121.2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 提高到 $607.2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。玻璃纤维帘线增强前后的硬质 NR 冲击断面对比如图 2 所示。由图 2 可见,未增强的硬质 NR 冲击断面光滑,属于脆性断裂;而经过玻璃纤维帘线增强的硬质 NR 冲击断面变得凹凸不平,材料由



(a) 未增强



(b) 增强后

图 2 玻璃纤维帘线增强前后硬质 NR 冲击断面对比
脆性断裂转变为韧性断裂,冲击强度大幅度提高,表明玻璃纤维帘线与硬质 NR 之间匹配很好。

2.2 废胶粉硬质橡胶的增强

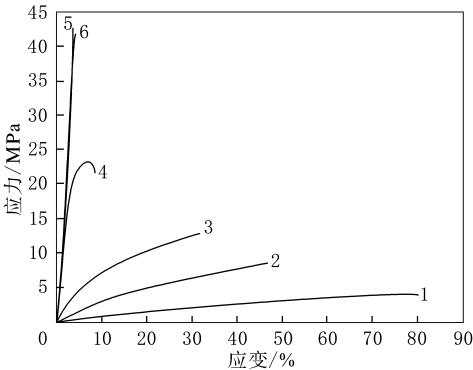
2.2.1 硫黄用量对废胶粉硬质橡胶基体模量的影响

纤维作为骨架材料增强时,当与基体材料形成较好的模量匹配时,纤维对基体材料的增强效果最佳。为了使玻璃纤维帘线与废胶粉硬质橡胶基体模量相匹配,首先考察不同硫黄用量废胶粉硬质橡胶基体的模量变化规律。

废胶粉硬质橡胶的应力-应变曲线如图 3 所示。由图 3 可见,随着硫黄用量的增大,基体模量增大,硫黄用量 10~20 份为模量变化的敏感区域。

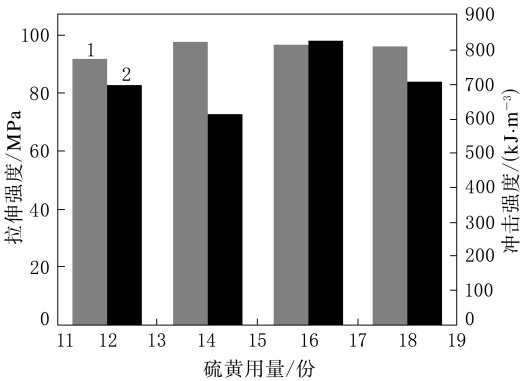
2.2.2 玻璃纤维帘线增强效果

不同硫黄用量废胶粉硬质橡胶的力学性能如表 1 所示。由表 1 可以看出:随着硫黄用量的增大,材料的拉伸强度增大;由于硫黄用量为 12 份时,材料处于半硬质状态,具有一定的韧性,表现出很高的拉断伸长率,并且 5 J 冲锤未冲断。当硫黄用量达到 14 份时材料开始进入硬质状态,随着硫黄用量的增大,拉断伸长率及冲击强度逐渐增大。



硫黄用量/份:1—5;2—10;3—12;4—14;5—20;6—40。

图3 废胶粉硬质橡胶应力-应变曲线



1—拉伸强度;2—冲击强度。

图4 不同硫黄用量玻璃纤维帘线增强废胶粉硬质橡胶的拉伸强度和冲击强度

表1 硫黄用量对废胶粉硬质橡胶力学性能的影响

项 目	硫黄用量/份			
	12	14	16	18
邵尔 D 型硬度/度	40	65	80	90
拉伸强度/MPa	5.19	9.81	23.5	37.4
拉伸伸长率/%	21.6	2.30	4.79	5.56
冲击强度/(kJ·m ⁻³)	5 J 未冲断	59.1	91.4	108.3

将废胶粉硬质橡胶与玻璃纤维帘线复合后进行拉伸强度和冲击强度测试,结果如图4所示。由图4可见,玻璃纤维帘线增强废胶粉硬质橡胶复合材料的性能存在着一个最佳点,当硫黄用量为16份时增强效果最好:复合材料拉伸强度达到96.8 MPa,冲击强度达到824.4 kJ·m⁻³。

3 结论

- (1)玻璃纤维帘线增强硬质 NR 时,模量匹配,增强效果优异;
- (2)玻璃纤维帘线增强废胶粉硬质橡胶,当硫黄用量为16份时增强效果最佳。

参考文献:

[1] 钱寒东. 硬质橡胶化油器发泡浮子的研制[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(2): 19-21.

[2] Yury N P, Oleg L F. Protective Ebonite Coatings on the Base

of Oligobutadienes[J]. Anti-corros. Method, 1999, 46(4): 261-267.

[3] Chang R J, William L Betts, Linas Mazeika. Quick Set Ebonite Composition[P]. USA: USP 6 482 894 B1, 2002-11-19.

[4] 王雅, 王益庆, 张惠峰, 等. 硬质橡胶的结构与性能[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(6): 1-7.

[5] Wang Y Q, Wang Y, Zhang H F, et al. A Novel Approach to Prepare a Gradient Polymer with a Wide Damping Temperature Range by In-situ Chemical Modification of Rubber During Vulcanization[J]. Macromolecular Rapid Communication, 2006, 27(14), 1162-1167.

[6] Wang Y, Wang Y Q, Tian M, et al. Influence of Prolonging Vulcanization on the Structure and Properties of Hard Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1): 444-454.

[7] 王雅, 王益庆, 张惠峰, 等. 硫化时间对硬质 SBR 结构与性能的影响[J]. 橡胶工业, 2006, 53(12): 715-718.

[8] 方亮, 王益庆, 梁桂花, 等. De-link 处理时间对废胶粉制备热固性塑料结构与性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(3): 1-5.

[9] 王益庆, 李蕾, 张立群. 硫化胶粉原位增韧硬质橡胶材料的制备方法[P]. 中国: CN 101696286A, 2010-04-21.

[10] 王益庆, 李蕾, 张立群. 橡胶再生废纤维增强废胶粉硬质橡胶复合材料的制备方法[P]. 中国: CN 101696288A, 2010-04-21.

收稿日期: 2012-05-23

欢迎订阅 2013 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志