

挤出参数对短纤维补强天然橡胶复合材料性能的影响

张德伟¹, 汪传生^{1*}, 曾宪奎¹, 卫 光²

(1. 青岛科技大学 山东省高分子材料先进制造技术重点实验室, 山东 青岛 266061; 2. 青岛科技大学 自动化与电子工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 试验研究挤出参数(螺杆转速、机头温度和机头压力)对短纤维补强天然橡胶(NR)复合材料性能的影响。结果表明: 当螺杆转速为 $15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、机头温度为 80°C 、机头压力为 5 MPa 时, 短纤维补强 NR 复合材料的综合物理性能较好, 短纤维在 NR 基体中分布均匀, 分散好, 且取向均匀, 取向程度好。

关键词: 挤出参数; 短纤维; 天然橡胶; 复合材料; 补强

中图分类号: TQ330.38+3; TQ332.5 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)11-0687-04

短纤维补强橡胶复合材料既保持了橡胶独特的高弹性, 又显著提高了橡胶的模量, 可赋予橡胶制品抗撕裂、耐磨、耐疲劳、低生热、低压缩变形等优良性能^[1], 因此其应用日益广泛。例如, 轮胎行业中采用短纤维补强橡胶复合材料的胎面胶可使轮胎滚动阻力性能和抗湿滑性能明显改善^[2], 若短纤维适当取向, 更能提高轮胎的耐磨性能^[3], 降低生热^[4], 提高胎面抗撕裂和抗崩花掉块能力^[5], 并使轮胎轻量化^[6]。

在制备短纤维补强橡胶复合材料的过程中, 挤出成型是短纤维取向的关键工序, 直接影响着复合材料的性能。本工作通过试验研究挤出参数变化对短纤维补强天然橡胶(NR)复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

聚酯短纤维, 长度为 $3 \sim 5 \text{ mm}$, 长径比为 $100 \sim 200$, 美国孟山都公司产品; NR, SCR5, 海南天然胶联合产业集团股份有限公司产品。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50775116)

作者简介: 张德伟(1983—), 男, 山东烟台人, 青岛科技大学在读博士研究生, 主要从事材料加工成套设备及机电一体化的研究。

* 通信联系人

1.2 基本配方

NR 100, 炭黑 N330 38.5, 白炭黑 15, 聚酯短纤维 3, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 增塑剂 A 2, 偶联剂 TESPT 3, 防老剂 4010NA 2, 防老剂 RD 1.5, 促进剂 NOBS 1.5, 促进剂 PP-3 1, 硫黄 1。

1.3 主要设备和仪器

XJD-65 型销钉式冷喂料挤出机(挤出机头采用短纤维取向专用机头, 如图 1 所示, 通过溢流阀调节机头压力), 内蒙古富特橡塑机械有限公司产品; QLB-D $400 \times 400 \times 2$ 型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MM4130C 型无转子硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; TS2005b 型万能试验机, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; GT-7012-D 型阿克隆磨耗试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; YS-25 型压缩生热试

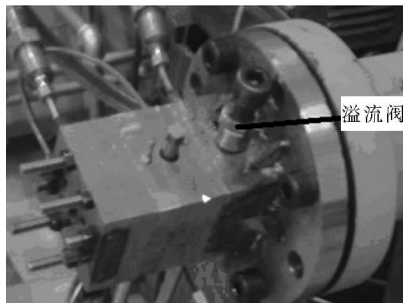


图 1 挤出机头示意

验机和 CJ-6 型冲击弹性试验机,上海化工机械四厂产品;JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产品。

1.4 试样制备

(1)混炼参数:压砣压力 0.6 MPa,填充因数 0.6,转子转速 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,冷却水温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。各配方组分经混炼得到混炼质量较好的混炼胶^[7]。

(2)挤出参数:螺杆转速 10,15,20,25 和 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;机头温度 75,80,85 和 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$;机头压力 3,4 和 5 MPa。

(3)硫化:硫化时需要注意短纤维补强 NR 复合材料中短纤维的取向方向,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times 25\text{ min}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

硫化胶各项物理性能按相应国家标准进行测试。其中压缩疲劳试验条件为:冲程 $(4.45\pm 0.03)\text{ mm}$,负荷 $(1.00\pm 0.06)\text{ MPa}$,压缩频率 $(1\,800\pm 20)\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。性能测试试样须按照短纤维的取向方向沿着试样受力方向的原则进行制取。每项性能测试均进行 5 次,试验结果取平均值。

1.5.2 SEM 分析

将硫化胶用液氮冷冻后掰断,对其断面形貌进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 螺杆转速对复合材料物理性能的影响

不含短纤维的 NR 硫化胶(螺杆转速 $10\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,机头温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,机头压力 5 MPa)的物理性能试验结果为:300%定伸应力 10.7 MPa,拉伸强度 19.9 MPa,拉断伸长率 960%,撕裂强度 $84\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,回弹值 41%,压缩疲劳温升 $16.14\text{ }^{\circ}\text{C}$,阿克隆磨耗量 0.202 cm^3 。

表 1 示出了螺杆转速对短纤维补强 NR 复合材料物理性能的影响(机头温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,机头压力 5 MPa)。

在相同试验条件下,即螺杆转速为 10

表 1 螺杆转速对短纤维补强 NR 复合材料的物理性能的影响

项 目	螺杆转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)				
	10	15	20	25	30
300%定伸应力/MPa	17.1	17.9	17.0	16.6	15.9
拉伸强度/MPa	29.2	29.6	28.5	27.7	26.2
拉断伸长率/%	891	895	884	876	873
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	97	99	95	93	90
回弹值/%	39	38	39	40	41
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	14.60	13.85	14.14	15.56	15.74
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.193	0.177	0.185	0.187	0.195

$\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、机头温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、机头压力为 5 MPa 的条件下,短纤维补强 NR 复合材料的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度明显高于不含短纤维的 NR 硫化胶,而拉断伸长率、压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值明显低于不含短纤维的 NR 硫化胶,这表明短纤维起到了补强作用,提高了 NR 硫化胶的综合物理性能。

从表 1 可以看出,随着螺杆转速的增大,短纤维补强 NR 复合材料的 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均呈现先升高后降低的趋势,在螺杆转速为 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时达到较高值。这是由于螺杆转速增大时,虽然提高了生产能力,但缩短了胶料在机头定型段内的停留时间,胶料挤出后挤出胀大效应较大,使短纤维取向不均匀,导致短纤维补强 NR 复合材料的物理性能下降。

从表 1 还可以看出:随着螺杆转速的增大,短纤维补强 NR 复合材料的压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值呈现先降低后升高的趋势,在螺杆转速为 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值相对较低,这说明此时短纤维的取向程度较好,增加了短纤维补强 NR 复合材料的抗疲劳负荷能力,降低了生热,而且耐磨性能提高,压缩变形较小。当螺杆转速大于 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,短纤维取向不均匀,导致短纤维补强 NR 复合材料的压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值升高。

2.2 机头温度对复合材料物理性能的影响

表 2 示出了机头温度对短纤维补强 NR 复合材料物理性能的影响(螺杆转速 $15\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,挤出压力 5 MPa)。

表 2 机头温度对短纤维补强 NR 复合材料物理性能的影响

项 目	机头温度/℃			
	75	80	85	90
300%定伸应力/MPa	15.8	16.2	15.5	14.4
拉伸强度/MPa	27.7	28.6	27.7	26.2
拉伸伸长率/%	884	876	839	864
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	98	98	97	95
回弹值/%	38	38	39	40
压缩疲劳温升/℃	14.50	13.65	13.84	15.45
阿克隆磨耗量/cm ³	0.181	0.175	0.178	0.187

从表2可以看出,随着机头温度的升高,短纤维补强 NR 复合材料的 300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度基本呈先升高后降低的趋势,在机头温度为 80 ℃时,上述各项性能指标较高,说明此时短纤维的取向程度较好。这是由于当机头温度为 80 ℃时,胶料在挤出成型过程中的粘度适宜,流动性较好,有利于短纤维的流动取向;机头温度较低时,胶料在挤出成型过程中粘度较高,阻碍短纤维的流动,降低了取向程度;机头温度过高时,胶料在挤出成型过程中的粘度相对较低,导致挤出后胶料的致密性降低,使短纤维补强 NR 复合材料的物理性能降低。

从表 2 还可以看出:随着机头温度的升高,短纤维补强 NR 复合材料的压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值总体呈先降低后升高的趋势,在机头温度为 80 ℃时,压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值相对较低。这是由于机头温度为 80 ℃时挤出成型过程中胶料的粘度适宜,短纤维取向程度较好,提高了硫化胶的抗疲劳负荷能力,降低了生热,而且耐磨性能较好,抗压变形能力提高。

2.3 机头压力对复合材料物理性能的影响

表 3 示出了机头压力对短纤维补强 NR 复合材料物理性能的影响(螺杆转速 15 r·min⁻¹,机头温度 80 ℃)。

从表 3 可以看出:随着机头压力的升高,短纤维补强 NR 复合材料的 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度基本呈升高趋势,当机头压力为 5 MPa 时,综合物理性能较好,说明此时短纤维径向取向程度较好,短纤维补强 NR 复合材料的致密性较高,但是机头压力也不能过高,否则易造成挤出不稳定和挤出机损坏;此外,机头

表 3 机头压力对短纤维补强 NR 复合材料物理性能的影响

项 目	机头压力/MPa		
	3	4	5
300%定伸应力/MPa	15.9	16.6	16.8
拉伸强度/MPa	25.5	26.7	28.0
拉断伸长率/%	850	865	883
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	95	95	97
回弹值/%	39	38	38
压缩疲劳温升/℃	14.71	13.66	13.22
阿克隆磨耗量/cm ³	0.201	0.192	0.178

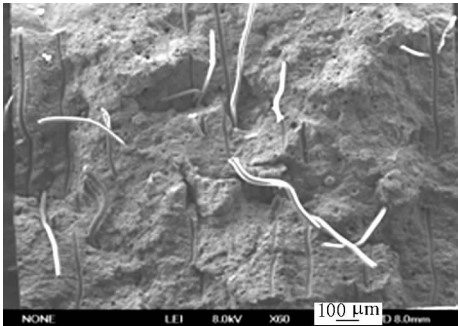
压力较低时,不利于短纤维取向,且挤出胶料的致密性会降低,致使短纤维补强 NR 复合材料的物理性能下降。

从表 3 还可以看出:随着机头压力的升高,短纤维补强 NR 复合材料的压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值呈下降趋势,当机头压力为 5 MPa 时,由于短纤维在胶料挤出成型过程中的取向程度较好,因而硫化胶的压缩疲劳温升、阿克隆磨耗量和回弹值相对较低。

综上所述,当螺杆转速为 15 r·min⁻¹、机头温度为 80 ℃、机头压力为 5 MPa 时,短纤维补强 NR 复合材料的综合物理性能较好。

2.4 SEM 分析

对综合物理性能较好的短纤维补强 NR 复合材料(螺杆转速为 15 r·min⁻¹、机头温度为 80 ℃、机头压力为 5 MPa)进行 SEM 分析,并与综合物理性能较差的短纤维补强 NR 复合材料(螺杆转速 30 r·min⁻¹,机头温度 80 ℃,机头压力 5 MPa)进行对比。图 2 和 3 分别示出了综合物理性能较好和较差的短纤维补强 NR 复合材料断面的 SEM 照片。图 4 示出了综合物理性能



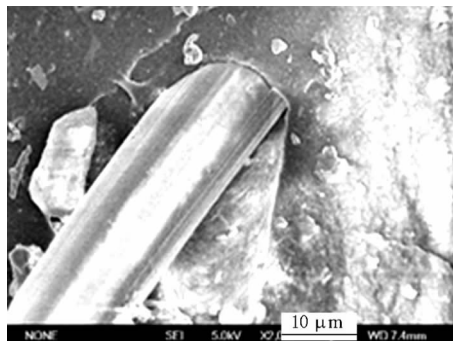
放大 100 倍。

图 2 综合物理性能较好的短纤维补强 NR 复合材料断面的 SEM 照片

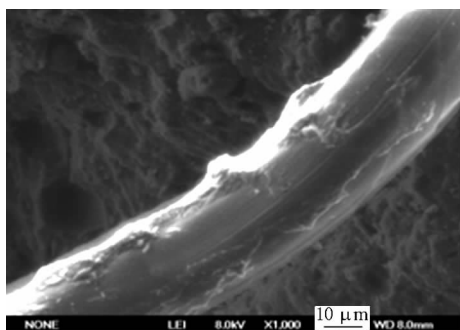


放大 100 倍。

图 3 综合物理性能较差的短纤维补强 NR 复合材料断面的 SEM 照片



(a) 短纤维与橡胶基体的浸润性



(b) 短纤维上的附胶

放大 500 倍。

图 4 综合物理性能较好的短纤维补强 NR 复合材料中短纤维与橡胶基体的粘合状态

较好的短纤维补强 NR 复合材料中短纤维与橡胶基体的粘合状态。

从图 2 可以看出,对于综合物理性能较好的短纤维补强 NR 复合材料,短纤维在橡胶基体中分散程度较好,分布比较均匀,未出现明显结团现象,取向程度比较均匀。

从图 3 可以看出,综合物理性能较差的短纤维补强 NR 复合材料,短纤维取向不均匀,取向程

度较差,而抽出的短纤维留下的空洞较密集,这说明短纤维取向不均匀,虽然短纤维和橡胶基体的粘合状态较好,但短纤维取向不均匀增加了应力集中的作用,导致短纤维补强 NR 复合材料的综合物理性能较差。

从图 4 可以看出:综合物理性能较好的短纤维补强 NR 复合材料的冷冻掰断断面上有少量抽出的短纤维及其留下的孔洞,并且有明显的受力痕迹,说明短纤维与橡胶基体间的浸润性好[见图 4(a)],而抽出的短纤维上有附胶[见图 4(b)],说明短纤维与橡胶基体间的粘合力较大。由此可见,短纤维发挥了补强作用,因而短纤维补强 NR 复合材料的综合物理性能较好。

3 结论

当螺杆转速为 $15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、机头温度为 80°C 、机头压力为 5 MPa 时,短纤维补强 NR 复合材料的综合物理性能较好;同时短纤维在橡胶基体中分布均匀,分散好,取向均匀,取向程度好,短纤维与橡胶基体的浸润性良好,粘合力大,能够发挥其补强作用,提高了短纤维补强 NR 复合材料的综合物理性能。

参考文献:

- [1] 陈秀芳. 短纤维-橡胶复合材料混炼机理、过程模拟及试验研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2008.
- [2] Walker L A, Pans W, Harber John B. et al. Santoweb Fiber Reinforcement of Rubber Compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1985, 38(6): 494-612.
- [3] Rijpkema B. The Use of Short Fiber to Reduce the Rolling Resistance of Tires[J]. Plastomere Elastomere Duromere, 1994, 47(10): 748-752.
- [4] Nnohiko K. Tires Made of Short Fiber Reinforced Rubber [J]. Rubber World, 1996, 214(3): 31-32.
- [5] Hirano S. Light-weight Pneumatic Safe Tire[P]. JPN: JP 11348512, 1999-12-21.
- [6] Masake T, Kanenarn D, Yamakawa K. et al. Penumatic Radial Tires Containing Fiber Dispersed Rubber Sheets with Less Road Noise[J]. JPN: JP 1199806, 1999-04-13.
- [7] 汪传生, 张德伟. 六棱同步变间隙转子混炼性能研究[J]. 轮胎工业, 2010, 36(6): 361-364.