

短纤维补强氯丁橡胶的性能研究

郑丛丛, 韩丙凯, 崔尊杰, 冯绍华*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程中心, 山东 青岛 266042)

摘要:研究短纤维种类和用量对短纤维/氯丁橡胶(CR)复合材料中短纤维取向和分散以及复合材料粘合性能和溶胀性能的影响。结果表明:随着短纤维用量的增大,短纤维/CR复合材料的相对交联密度和短纤维取向度均增大,抗溶胀性能提高,取向度大小顺序为芳纶短纤维、聚酯短纤维、锦纶 66 短纤维和短切棉纤维;聚酯纤维与 CR 基体的粘合性能最差,短切棉纤维在 CR 中分散性最差;短纤维/CR 复合材料的性能呈现出明显的各向异性。

关键词:短纤维;氯丁橡胶;分散性;粘合性能;溶胀性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)01-0015-06

短纤维具有优异且特殊的性能,其使用范围几乎覆盖了所有橡胶制品,因此对短纤维/橡胶复合材料的研究非常重要。国外对短纤维/橡胶复合材料的研究始于 20 世纪 70 年代,20 世纪 80 年代蓬勃发展。我国在这方面的研究起步较晚,张立群等^[1-2]在 20 世纪 90 年代初对锦纶和聚酯短纤维补强天然橡胶和氯丁橡胶(CR)进行了研究。国内橡胶行业应用最多的短纤维是锦纶短纤维、芳纶短纤维、聚酯短纤维和短切棉纤维^[3-6],尤其在传动带行业应用最广。

本工作以锦纶、芳纶、聚酯和短切棉纤维为主要研究对象,探讨其在 CR 中的分散和取向行为,研究相应短纤维/橡胶复合材料的粘合性能和溶胀性能,以掌握短纤维补强 CR 性能变化的一般性规律。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号 M-30,日本电器化学公司产品;炭黑,牌号 N330,山西三强炭黑股份有限公司产品;白炭黑,牌号 Z1165MP,罗地亚(青岛)白炭黑有限公司产品;芳纶短纤维(PAF)、短切棉纤维(LM)、聚酯短纤维(FD)和锦纶 66 短纤维(FN66),长度为 3 mm,黑龙江宏宇短纤维新材料

股份有限公司产品。

1.2 试验配方

CR 100,炭黑 N330 30,白炭黑 10,氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 1,氯化石蜡 5,促进剂 DM 0.75,促进剂 NA-22 0.2,短纤维 变品种、变量。

1.3 主要设备与仪器

BL-6175 型开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D 400×400 型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪和 GT-TCS-2000 型万能拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;JSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

常温下将 CR 置于开炼机上塑炼 3 min,然后依次加入硬脂酸、促进剂 DM、促进剂 NA-22、炭黑、白炭黑和增塑剂,放大辊距,加入短纤维混炼均匀,最后加入氧化锌和氧化镁,下片后停放 16 h。在 155 ℃下测试胶料硫化特性,在平板硫化机上硫化制样,硫化条件为 155 ℃/15 MPa×(1+10%)_{t₉₀}。硫化胶试样停放 24 h 后进行性能测试。

1.5 测试分析

硫化特性按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定,试验温度为 155 ℃,用 $M_H - M_L$ 表征硫化程度;拉伸强度按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶

作者简介:郑丛丛(1987—),女,山东德州人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶改性及加工研究。

* 通信联系人

拉伸应力应变性能的测定》进行测定,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,直角形试样;将短纤维/橡胶复合材料硫化胶液氮冷冻淬断,然后采用 SEM 观察断面形貌;短纤维/橡胶复合材料溶胀性能测试在室温下进行,将试样(尺寸为 $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)置于甲苯中浸泡 3 d,测量长度变化。线性溶胀率为溶胀后长度与溶胀前长度之差与溶胀前长度的比值。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

短纤维品种及用量对短纤维/CR 复合材料 $M_H - M_L$ 的影响如图 1 所示。

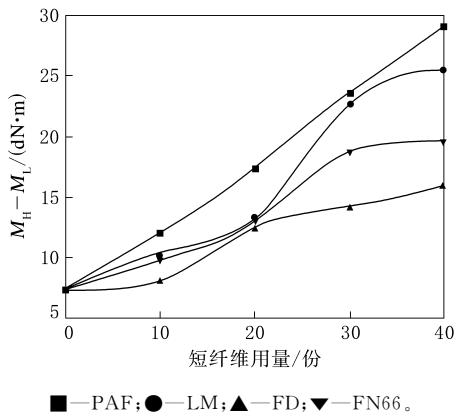


图 1 短纤维品种及用量对短纤维/CR 复合材料 $M_H - M_L$ 的影响

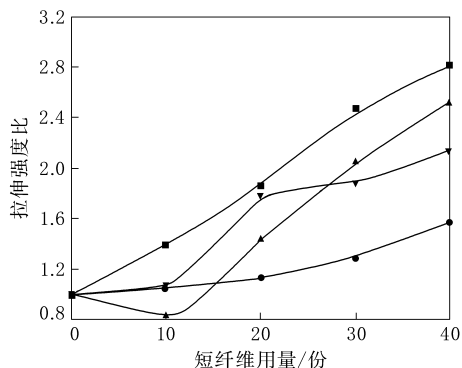
从图 1 可以看出,随着短纤维用量的增大,短纤维/CR 复合材料的 $M_H - M_L$ 均增大。4 种复合材料中,PAF/CR 复合材料的 $M_H - M_L$ 最大,并呈线性增长,PAF 用量为 40 份时,复合材料的 $M_H - M_L$ 达到 $29.08 \text{ dN} \cdot \text{m}$;LM/CR 复合材料的 $M_H - M_L$ 在 LM 用量为 20 份时急剧增大;FN66/CR 复合材料次之;FD/CR 复合材料最小, $M_H - M_L$ 最大仅为 $19.39 \text{ dN} \cdot \text{m}$ 。这是由于 PAF 强度大,LM 与橡胶基体结合性好,因此两者补强 CR 的 $M_H - M_L$ 较大;FD 与橡胶基体粘合性差,与其他材料相比交联键减少,因此其补强 CR 的 $M_H - M_L$ 相对较小。 $M_H - M_L$ 可表征复合

材料的相对交联密度,从图 1 可知,4 种短纤维/CR 复合材料的相对交联密度大小顺序依次为 PAF/CR,LM/CR,FN66/CR 和 FD/CR。

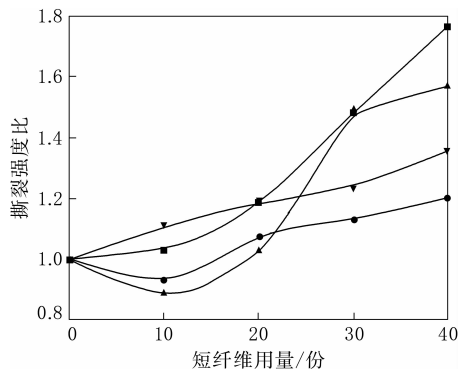
此外,短纤维/CR 复合材料的转矩随着短纤维用量的增大而增大,即短纤维用量增大降低了胶料塑性,对橡胶加工不利。

2.2 短纤维取向

压延方向(L 向)与垂直压延方向(T 向)的物理性能比可表征短纤维的取向度。不同用量短纤维补强 CR 在 L 向和 T 向的性能比如图 2 所示。



(a) 拉伸强度比



(b) 撕裂强度比

注同图 1。

图 2 短纤维/CR 复合材料在 L 向和 T 向的性能比

从图 2 可以看出:在以拉伸强度和撕裂强度 2 种性能比表征的取向度中,随着短纤维用量的增大,4 种短纤维的取向度均总体呈增大趋势;短纤维用量小于 20 份时,3 种短纤维的取向度相差较小;短纤维用量为 20~30 份时,PAF 取向度最高,FD 和 FN66 取向度曲线存在 1 个交叉点,由 FN66 取向度大于 FD 转变为 FD 取向度大于 FN66;短纤维用量大于 30 份时,短纤维取向度由

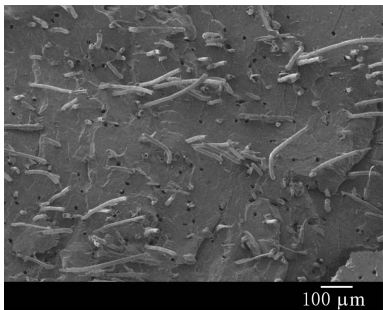
大到小顺序依次为 PAF,FD,FN66 和 LM。

由于 FD 密度大于 FN66,在较小用量范围内,两者用量相同时,FN66 的体积分数大于 FD,因此其引起的体系粘度增幅大于后者,复合材料粘度大,短纤维取向变化也大,表现为取向度较高;当用量较大时,由于 FN66 弹性模量较低,与 FD 相比更富柔性,短纤维柔性高则扭转性高,大量的短纤维容易缠结,分散困难,导致取向度降低。PAF 拉伸强度约为 FN66 和 FD 的 3 倍,弹性模量则比 FN66 高 10 倍以上,其高模量决定其在 CR 中的高取向度。由此可知,短纤维取向程度与纤维类型、用量及其混炼胶的加工方法等因素有关。

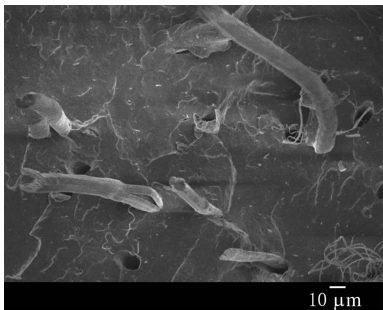
2.3 短纤维分散

短纤维(PAF,LM,FD 和 FN66)/CR 复合材料淬断断面的 SEM 照片如图 3~6 所示,其中短纤维用量均为 10 份。

从图 3(a)可以看出,PAF 在 CR 基体中分散比较均匀,且短纤维在同一方向上的取向较好,但淬断面出现一些孔洞,从侧面反映出 PAF 与 CR 基体的粘合不是很好。从图3(b)可以看出,淬断

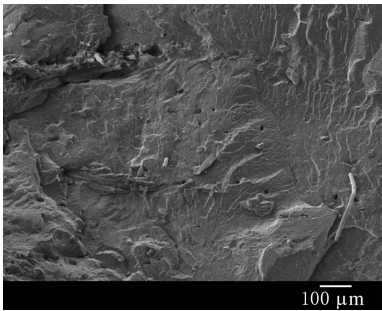


(a)放大 100 倍

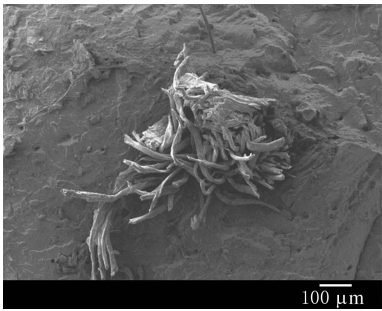


(b)放大 500 倍

图 3 PAF/CR 复合材料淬断断面的 SEM 照片

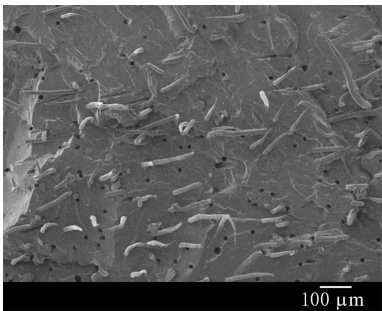


(a)放大 100 倍

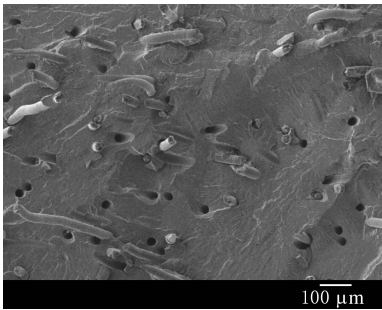


(b)放大 100 倍

图 4 LM/CR 复合材料淬断断面的 SEM 照片



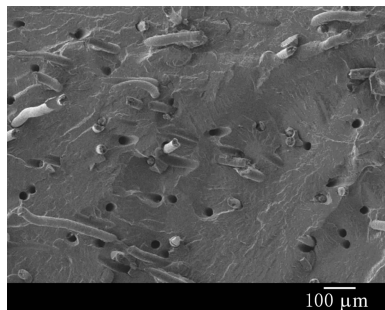
(a)放大 100 倍



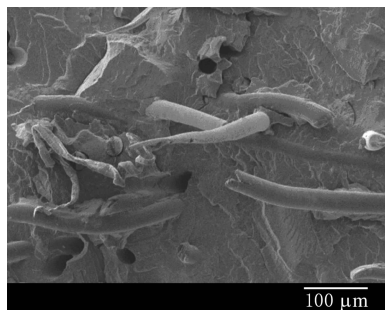
(b)放大 100 倍

图 5 FD/CR 复合材料淬断断面的 SEM 照片

断面上单根 PAF 会出现劈裂破坏,这是由于 PAF 模量高而在加工过程中易断裂所致。



(a)放大 100 倍



(b)放大 200 倍

图 6 FN66/CR 复合材料淬断断面的 SEM 照片

从图 4(a)可以看出 CR 基体中 LM 含量较小,且孔洞少;从图 4(b)可以看出 LM 产生了聚集。结合图 4(a)和(b)可以看出,LM 在 CR 基体中分散较差,这是由于棉纤维表面存在许多绒毛,

分散过程中易缠结,且棉纤维模量低,质软,在加工过程中也不易分散。

从图 5(a)可以看出,FD 在 CR 基体中分散较均匀。结合图 5(a)和(b)可以看出,淬断面孔洞较多,从侧面反映出 FD 与橡胶基体结合不好,且从图 5(b)可以看出,FD 单方向取向不好,断面中有纤维横向拔出的痕迹。

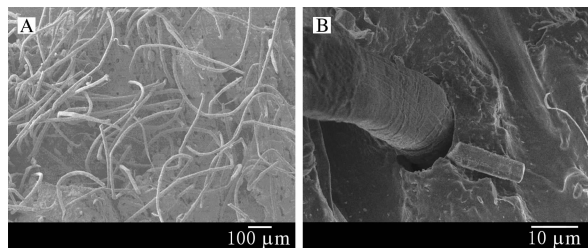
从图 6(a)可以看出 FN66 在 CR 基体中分散不够理想,且淬断面孔洞较多;从图 6(b)可以看出 FN66 产生了缠结和破坏,这可能是由于 FN66 模量低,质软,在开炼机混炼过程中,同样的剪切力不易将其分散。

综上所述,PAF 和 FD 在 CR 基体中分散较好,FN66 次之,LM 最差。

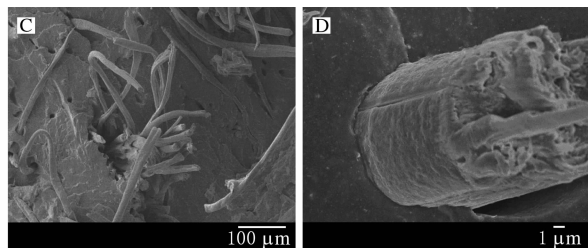
2.4 粘合性能

采用 SEM 观察短纤维/CR 复合材料拉伸断面有无纤维拔出后留下的光滑圆孔,可直观判断短纤维与橡胶基体的粘合性。短纤维/CR 复合材料拉伸断面的 SEM 照片如图 7 所示,其中短纤维用量均为 10 份。

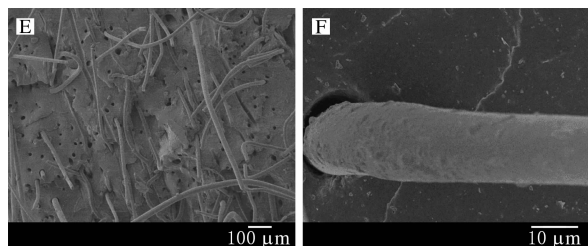
从图 7(E)可以看出 FD 抽出明显,复合材料拉伸断面上存在大量抽出的 FD 及其留下的孔洞;从图 7(F)可以看出抽出的 FD 表面有部分附



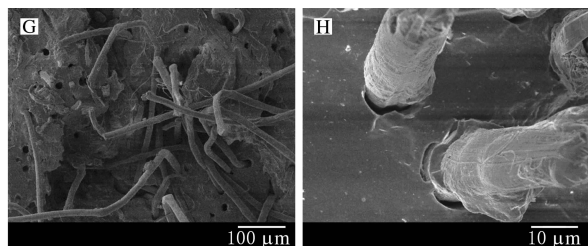
(a)PAF/CR 复合材料



(b)LM/CR 复合材料



(c)FD/CR 复合材料



(d)FN66/CR 复合材料

A~H 放大倍数分别为 100,2 000,200,5 000,100,2 000,200 和 2 000 倍。

图 7 短纤维/CR 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

着物,但相对其他 3 种短纤维仍较光滑,且纤维与基体橡胶的界面明显,表明 FD 与橡胶基体之间存在一定粘合作用,但界面作用不是很好,这是由于 FD 表面惰性较强不易预处理的缘故。

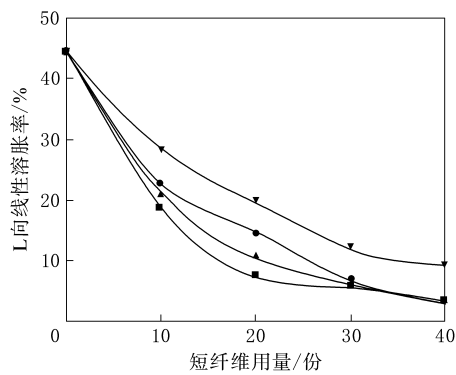
从图 7(A),(B),(G)和(H)可以看出,PAF 和 FN66 在复合材料拉伸断面上只有少量抽出的短纤维及其留下的孔洞,且有明显受力痕迹,使得未抽出纤维排列杂乱无章,抽出短纤维上有明显的大量附胶,尤其是 FN66,说明 FN66 和 PAF 与橡胶基体间的界面结合均较好,这是由纤维表面性质决定的。FN66 表面呈极性,预处理后能与橡胶基体产生很好的粘合;PAF 与 FN66 类似,表面含有极性的酰胺基团,因此二者与橡胶基体的粘合性较好。

从图 7(C)可以看出 LM 在复合材料拉伸断面上有极少量抽出的短纤维及其留下的孔洞,LM 之间有缠结,说明其分散不均匀;从图 7(D)可以看出 LM 与橡胶基体的结合非常紧密,界面没有分离,且纤维表明粗糙,含有附胶,这是由于 LM 表面存在许多绒毛,与橡胶之间产生较强的物理结合力,因此即使未处理,其与橡胶的粘合性能也很好,预处理则可提高其在橡胶中的分散性,提高与橡胶基体的粘合性能,但分散性仍较差。

2.5 溶胀性能

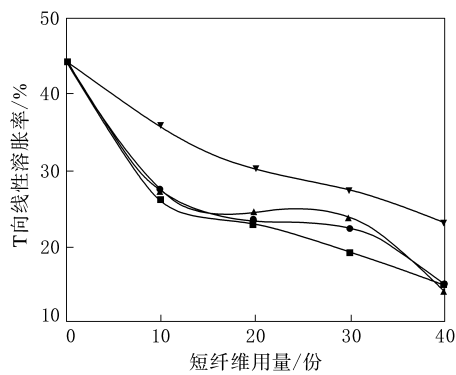
材料的溶胀性能既可作为补强的一个指标,又能反映材料的结构变化,若纤维与橡胶基体产生物理或化学作用,特别是化学作用(交联),橡胶基体的溶胀作用会受到限制,因此可利用复合材料的溶胀性能来了解和判断短纤维与橡胶的粘合状况。在短纤维/橡胶复合材料中,短纤维起到补强橡胶和限制橡胶基体变形的作用,其抗溶胀能力的大小可直观地表征纤维和橡胶键接牢固程度和纤维分散性的好坏。用 L 向和 T 向的线性溶胀率及周溶胀率衡量材料的抗溶胀性能。溶胀率越小,表明硫化胶抗溶胀能力越强,短纤维与橡胶基体的粘合性能越好。短纤维品种及用量对短纤维/CR 复合材料溶胀性能的影响如图 8~10 所示。

从图 8 和 9 可以看出,短纤维/CR 复合材料不同方向的线性溶胀率均随短纤维用量的增大而减小,但其 L 向线性溶胀率明显低于 T 向,充分



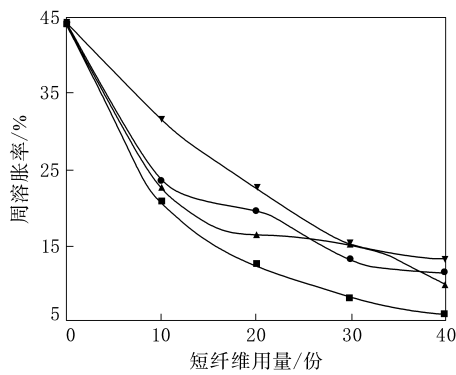
注同图 1。

图 8 短纤维品种及用量对短纤维/CR 复合材料 L 向线性溶胀率的影响



注同图 1。

图 9 短纤维品种及用量对短纤维/CR 复合材料 T 向线性溶胀率的影响



注同图 1。

图 10 短纤维品种及用量对短纤维/CR 复合材料周溶胀率的影响

体现了溶胀的各向异性,这是由于在纤维取向的方向(L 向),短纤维的存在更能限制橡胶基体的变形。无论是 L 向还是 T 向,线性溶胀率最小的为 PAF/CR 复合材料,最大的为 FN66/CR 复合

材料,FD/CR 和 LM/CR 复合材料居中。

从图 10 可以看出,随着短纤维用量的增大,复合材料的周溶胀率减小,表明短纤维的加入明显提高了硫化胶的抗溶胀能力。未添加短纤维的 CR 周溶胀率为 44.0%;添加 40 份 PAF 的复合材料周溶胀率最小,仅为 8.1%;添加 FD 和 LM 的复合材料次之,分别为 11.9%和 13.2%;添加 FN66 的复合材料周溶胀率最大,为14.9%。

3 结论

(1)随着短纤维用量的增大,短纤维/CR 复合材料相对交联密度和取向度增大,抗溶胀性能提高,取向度大小顺序为 PAF,FD,FN66 和 LM。

(2)SEM 照片表明:PAF 和 FD 在橡胶基体中分散较均匀,FN66 次之,LM 最差,易产生团聚;LM 与橡胶基体的粘合性能最好,PAF 和

FN66 次之,FD 最差。

(3)短纤维/CR 复合材料的性能呈现出明显的各向异性。

参考文献:

- [1] 张立群,周彦豪,张宇东,等.短纤维橡胶复合材料动态力学性能的研究[J].橡胶工业,1994,41(9):538-542.
- [2] 张立群,金日光,耿海萍,等.短纤维橡胶复合材料结构-性能关系理论研究现状[J].弹性体,1997,7(1):43-48.
- [3] 高琼芝,周彦豪,陈福林,等.尼龙短纤维接枝橡胶复合材料增强胎面胶[J].合成橡胶工业,2005,28(3):216-218.
- [4] 刘锦文.聚酯短纤维在胶带中的应用[J].特种橡胶制品,2003,24(1):25-26,40.
- [5] Datta R,Peters M.用芳纶短纤维降低载重轮胎胎面胶的滞后损失[J].涂学忠,译.轮胎工业,2004,24(11):680-683.
- [6] 吴贻珍.蓝棉短纤维/氯丁橡胶复合材料性能及其在切边 V 带中的应用[J].橡胶工业,1991,38(12):708-713.

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Properties of Short Fiber Reinforced CR Composites

ZHENG Cong-cong, HAN Bing-kai, CUI Zun-jie, FENG Shao-hua

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The influences of the type and addition level of short fibers on the properties of short fibers/CR composites, for example, short fiber orientation, short fiber dispersion, adhesion property and swelling resistance of the composites, were investigated. The results showed that when the addition level of short fibers increased, the relative crosslink density and short fiber orientation degree of the composites increased and the swelling resistance was improved. The degree of fiber orientation in the composites decreased in the following order: aramid short fiber, polyester short fiber, nylon short fiber and cotton short fiber. Polyester short fiber showed the worst interfacial adhesion and cotton short fiber showed the worst dispersion. The short fibers/CR composites showed distinct anisotropy in properties.

Key words: short fiber; CR; dispersion; adhesion property; swelling resistance

一种橡胶脱模装置

中图分类号: TQ330.4⁺6 文献标志码: D

由张家港市润禾橡塑制品有限公司申请的专利(公开号 CN 104015288A, 公开日期 2014-09-03)“一种橡胶脱模装置”, 涉及的橡胶脱模装置的工作台上方沿长度方向依次设有固定装置和抽出装置, 固定装置包括垂直设置的定位板, 定位

板上设有气缸, 气缸内具有活塞杆, 活塞杆的伸出端安装有压板。该发明采用固定装置对模芯与橡胶片叠加成型后的半成品进行固定, 并结合液压装置进行脱模, 实现了产品稳定高效脱模, 避免产品因脱模时受力不均而引起的撕裂, 同时降低了工作强度, 有效提高了工作效率。

(本刊编辑部 赵敏)