

短纤维取向对短纤维/天然橡胶复合材料性能的影响研究

边慧光, 于本会*, 田晓龙, 汪传生, 杨洪于

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:研究短纤维取向度和取向角对短纤维/天然橡胶复合材料性能的影响。结果表明:短纤维取向度和取向角越大,在该方向上复合材料综合性能越好,并且表现出了各向异性的特性;短纤维胶料流动性较差,基质变形受到很大限制。通过建立实验系统实现了对短纤维取向的定性表征。

关键词:短纤维取向;定性表征;取向度;取向角;天然橡胶;复合材料

中图分类号:TQ332;TQ330.38 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)02-0125-07

短纤维/橡胶复合材料(简称SFRC)是一种新型高分子材料,具有短纤维的刚性和橡胶的高弹性。其应用行业几乎涵盖了所有橡胶制品^[1],尤其是在轮胎行业,例如在不同类型的工程越野轮胎和载重轮胎等中几乎增强了轮胎的所有部位^[2]。使短纤维径向取向,能使复合材料性能显著提高,短纤维取向的定性表征因此成为研究短纤维复合材料的重要课题。本工作建立短纤维取向试验分析表征系统,从胶料的硫化特性、物理性能、流动性和耐磨性能等方面,研究短纤维取向度对复合材料性能的影响,通过试验分析表征短纤维取向,实现对短纤维取向的定性表征。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SMR5,马来西亚产品;预处理聚酯短纤维,长度为3~5 mm,长径比为120~150,河北保定合成材料厂产品;炭黑N330,天津亿博瑞化工有限公司产品;白炭黑,东营新达化工有限公司产品。

1.2 基本配方

基本配方如下^[3]:NR 100,预处理聚酯短纤维

3,炭黑N330 37.4,白炭黑 15,偶联剂TESPT 3,偶联剂PP-3 1,氧化锌 3.6,硬脂酸 2,增塑剂A 2,防老剂RD 1.5,防老剂6PPD 2,硫磺 1,促进剂NOBS 1.5。

1.3 试验设备与仪器

X(S)K-160型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;X(S)M-1.7L型密炼机,青岛科技大学机械厂产品;销钉机筒冷喂料挤出机,内蒙古富特橡塑机械有限公司产品;QLB-DQ(柱)型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;UT-2060型拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品;GT-7016-AB型气压式自动切片机和GT-2012-D型磨耗试验机,高铁科技股份有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;VMA胶料流动性分析仪,特拓轮胎技术有限公司产品;JSM-6700型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

使用密炼机制备短纤维/NR混炼胶(C-1)和不加短纤维混炼胶(C-2),制备条件为^[4]:转子转速 $70 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,冷却水温度 40°C ,压砷压力 0.6 MPa ,填充因数 0.6,混炼时间 120 s。

使用装有短纤维取向成型装置的挤出机和层叠径向取向机头制备短纤维径向取向胶料(B-1)和不加短纤维胶料(B-2),再使用装有短纤维取向成型装置的挤出机和普通机头制备单一短纤维取

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50775116);教育部博士点专项科研基金项目(20103719110003)

作者简介:边慧光(1982—),男,山东菏泽人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事高分子材料成型加工技术与设备的研究。

*通信联系人

向胶料(A-1)和不加短纤维胶料(A-2),机头压力为5 MPa,机头温度为 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$,螺杆转速为 $20\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

硫化胶各项物理性能均按相应最新国家标准进行测试。其中,拉伸性能测试中拉伸速度为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,夹持压力为0.6 MPa;DIN磨耗行程为40 m。

针对每一待测性能均进行5次测试,除去最大值和最小值,取剩余3个测试结果的算术平均值为

最终结果。

测试试样A-1,B-1,C-1硫化胶按短纤维取向方向进行不同性能测试,物理性能测试试样如图1所示。图中短横线代表短纤维及其取向方向,试样(a)~(c)的测试记为S测试,(d)~(f)的测试记为V测试^[5]。

1.5.2 短纤维取向角度

为了测试短纤维取向角度对短纤维/NR复合材料物理性能的影响,通过旋转试样控制拉伸方向与纤维取向角度的夹角。测试试样中短纤维取向角的获取方式如图2所示^[6]。 $0^\circ \sim 90^\circ$ 表示纤维取

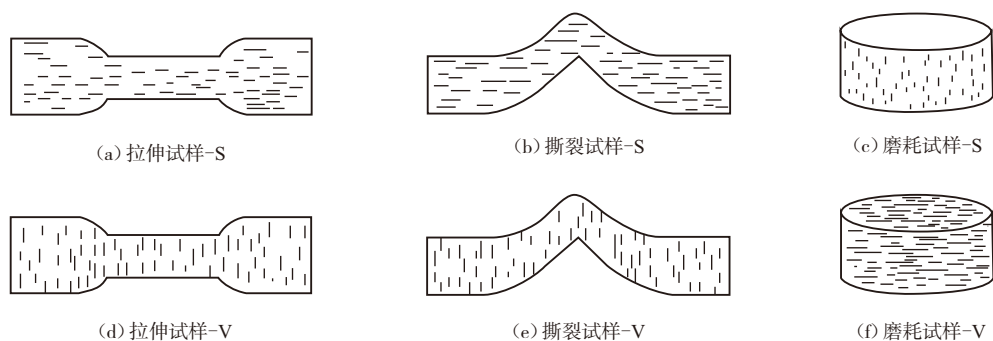


图1 测试试样

向角与外力方向的夹角,以下简称取向角度。所用胶料为A-1。

1.5.3 门尼粘度

门尼粘度按GB/T 1232.1—2000进行测试。每个试样均进行3次测试,当任意两个测试结果的差值不大于2时,以试验结果的算术平均值表示试样的门尼粘度。

1.5.4 橡胶流动性

用橡胶流动性分析仪专用等体积取样组件制样,试样质量为7~10 g,选用砝码为150 g,检测温度为 150°C 。每个试样均测试3次,最大值、最小值与平均值的差值不得大于10%,试验结果的算术平均值表示试样的流动性。

1.5.5 应变扫描

应变扫描测试条件为:温度 100°C ,频率 0.1 Hz,应变范围 $0 \sim 50\%$ 。记录试样的弹性模量(G')、粘性模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)等数据。

1.5.6 SEM扫描

于拉伸试样断裂面处取微小试样置于样品台,然后放入离子溅射仪样品室内镀金制样,并在不同放大倍数下进行观察。

1.5.7 硫化特性

硫化特性按照GB/T 16584—2014进行测定。

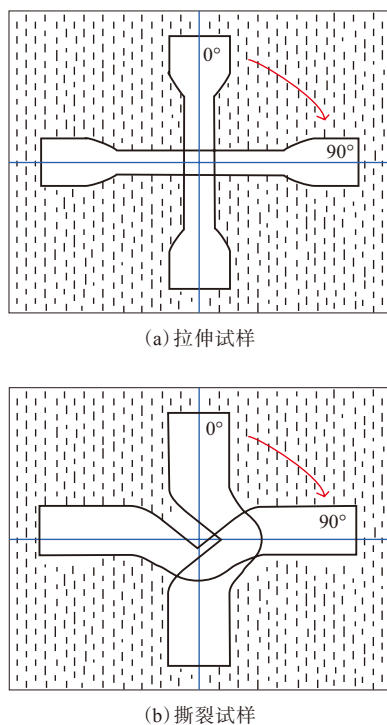


图2 试样裁刀角度

测试条件为:温度 160 ℃,运行时间 30 min,上模气压 0.6 MPa。

依据正硫化时间(t_{90})确定试样的硫化条件。

2 结果与讨论

2.1 短纤维取向度对材料物理性能的影响

表1示出了短纤维取向度对硫化胶物理性能的影响。

表1 不同短纤维取向角短纤维/NR复合材料物理性能对比			
项 目	A-1	B-1	C-1
300%定伸应力/MPa			
S向	10.9	10.2	8.2
V向	7.2	7.9	8.0
拉伸强度/MPa			
S向	22.6	21.2	16.9
V向	13.9	15.8	16.9
拉断伸长率/%			
S向	469	489	499
V向	548	561	498
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)			
S向	103	99	109
V向	89	89	99
DIN磨耗体积			
S向	106.64	117.34	121.54
V向	127.25	124.60	125.52

由表1可知:

(1) 无论S向还是V向,复合材料的300%定伸应力都较未添加短纤维硫化胶有所增大,这是因为加入短纤维使复合材料在低伸长下具有高模量的特点。在S方向的试样300%定伸应力由大到小依次为A-1,B-1,C-1;V方向的试样300%定伸应力由小到大依次为A-1,B-1,C-1。这说明短纤维/NR复合材料中短纤维取向度越高,300%定伸应力越大。

(2) 试样A-1在S方向的拉伸强度较不加入短纤维试样大,但试样B-1和C-1的拉伸强度都比未添加短纤维试样小,这是因为短纤维的加入提高了橡胶基体变形的能力,同时在拉伸过程中短纤维从基体中拔出和短纤维的拉断都需要消耗较大的能量,因此拉伸强度提高。在S方向上试样拉伸强度由大到小依次为A-1,B-1,C-1;在V方向上试样拉伸强度由小到大依次为A-1,B-1,C-1。这说明短纤维/NR复合材料中短纤维的取向度越大,复

合材料的拉伸强度越大。

(3) 短纤维可增大复合材料的撕裂强度。在S方向上试样的撕裂过程中,短纤维会阻碍裂口的扩大,同时纤维在拔出过程中会消耗大量能量。在V方向上纤维阻碍裂口扩大的能力较弱,故短纤维/NR复合材料撕裂强度与未添加短纤维的试样差异不大。在S方向上试样撕裂强度由大到小依次为C-1,A-1,B-1;在V方向上试样撕裂强度由小到大依次为B-1,A-1,C-1。这说明短纤维/NR复合材料中短纤维的取向度越大,撕裂强度越大。

(4) 短纤维/NR复合材料的拉断伸长率远远小于未添加短纤维的试样。短纤维会与橡胶基体发生粘合反应,极大地限制了橡胶基体的变形,因此复合材料的拉断伸长率减小。在S方向上短纤维/NR复合材料的拉断伸长率由小到大依次为A-1,B-1,C-1;在V方向上短纤维/NR复合材料的拉断伸长率由大到小依次为B-1,A-1,C-1。这说明短纤维/NR复合材料中短纤维的取向度越大,复合材料的拉断伸长率越小。

(5) 短纤维/NR复合材料的磨耗体积远远小于未添加短纤维的试样,耐磨性能得到极大提高。在试验过程中,除了橡胶的磨耗外,还存在短纤维的磨损,而短纤维的耐磨性能大于橡胶的耐磨性能,因此短纤维/NR复合材料耐磨性能增强,DIN磨耗体积减小。在S方向上短纤维/NR复合材料的DIN磨耗体积由小到大依次为A-1,B-1,C-1;在V方向上短纤维/NR复合材料的DIN磨耗体积由大到小依次为B-1,A-1,C-1。这说明短纤维/NR复合材料中短纤维的取向度越大,DIN体积磨耗越小。

2.2 短纤维取向度对材料各向异性度的影响

短纤维取向度对短纤维/NR复合材料各向异性度的影响见表2。

由表2可知,各向异性度的算术平均值由大到小依次为:A-1,B-1,C-1。如果短纤维在橡胶中

表2 不同短纤维取向复合材料性能的各向异性度			
项 目	A-1	B-1	C-1
300%定伸应力	1	0.95	0.24
拉伸强度	0.72	0.84	0.05
拉断伸长率	0.69	0.55	0.01
撕裂强度	0.99	0.99	0.45
DIN磨耗体积	0.96	0.58	0.33

随机取向,那么短纤维补强橡胶复合材料的物理性能波动程度较小,表明短纤维/NR复合材料表现出了各向同性的特性,其各向异性特性表现较弱。但在性能测试的结果中,试样C-1撕裂强度波动程度较大,仿佛是短纤维/NR复合材料表现出了各向异性,但实际上是由于短纤维在橡胶中的随机分布造成了材料性能的波动,因为撕裂强度试样的拐角处为直角形,所以短纤维在直角口位置的排布方向直接影响试样的撕裂强度。

如果短纤维在橡胶基体中平行于挤出方向取向,那么复合材料的物理性能在S方向的测试值要大于V向,因为S测试时外力的加载方向沿着短纤维的取向方向(对于DIN磨耗则是V向),在橡胶中的短纤维沿其长度方向能够承担并传递较大的外力载荷,从而提高了复合材料的物理性能。反之,V测试时外力加载方向垂直于短纤维的取向方向(对于DIN磨耗则是S向),在橡胶基体中的短纤维沿其取向方向不能够承担并传递较大的外力载荷,此时的短纤维增加了应力集中的出现,从而降低了复合材料的物理性能。S测试和V测试的测试结果均表明试样A-1具有较好的各向异性特性。

对试样C-1来说,在复合材料各物理性能在S方向的测试结果优于V向的测试结果,说明纤维取向角度的重要性,在取向方向与外力方向夹角较小的情况下,纤维还是承担、传递了比较大的外力。其各向异性度介于A-1与B-1之间,说明C-1的取向程度也介于两者之间。未取向的纤维也会在一定程度上影响材料的物理性能。

短纤维的加入不仅提高了复合材料的物理性能,而且短纤维的取向赋予了复合材料的各向异性特性。因此,通过各向异性度也可以预测短纤维的取向度,在宏观上定性描述短纤维的取向。

2.3 短纤维取向度对胶料门尼粘度与流动性能的影响

短纤维取向度对胶料门尼粘度与流动性的影响如图3所示。

由图3可知,与未添加短纤维胶料比较,添加短纤维胶料中纤维与橡胶基质之间发生交联,门尼粘度大,胶料不易混炼均匀及挤出加工,在测试胶料的流动性时,分子链滑动受到限制,流动性较低。相同挤出工艺条件下,胶料A-1的门尼粘度较

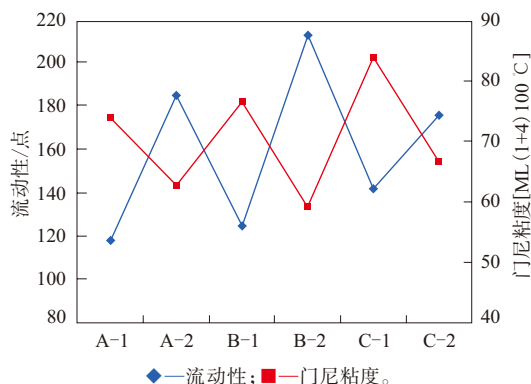


图3 不同胶料的流动性与门尼粘度

小,但流动性较差,在挤出方向取向;B-1在垂直于挤出方向有一定的取向,在流动性测试时,相当于A-1的短纤维在垂直于流动方向的平面内,而B-1在流动性的方向上有一定的倾角,流动性有所提高。可推测,流动性和门尼粘度与短纤维的取向度有一定关系。

2.4 短纤维对应变扫描结果的影响

短纤维对短纤维/NR复合材料应变扫描结果的影响如图4所示。

由图4可知:相同工艺条件下,在低应变与高应变下加入短纤维的胶料和未加入短纤维的胶料的 G' 和 G'' 都随着应变的增大而减小; $\tan\delta$ 则是随着应变的增大而增大。在小应变下,短纤维与橡胶粘合网络未被破坏,损耗主要来源于可发生形变的橡胶,在加入短纤维的胶料中,粘合网络包容的橡胶部分越多,被屏蔽的橡胶比例越大,可发生形变的橡胶越少,因此, G' 和 G'' 值较未加入短纤维胶料大,而 $\tan\delta$ 值小。而在大应变下,粘合网络遭到破坏,损耗主要来源于纤维与橡胶的粘合界面被破坏和因粘合界面破坏后所释放的橡胶部分的变形,因此大应变下 G' 和 G'' 值较未加入短纤维胶料大, $\tan\delta$ 值小。

2.5 短纤维取向度对应变扫描曲线的影响

图5示出了短纤维取向度对应变扫描曲线的影响。

由图5可知,相同挤出工艺条件下,短纤维随挤出方向取向的A-1胶料与短纤维具有一定程度径向取向的B-1胶料的 G' 和 G'' 都是随着应变的增大而减小,A-1和B-1的 G' 分别减小了80%和70%, G'' 分别减小了77%和65%。A-1的 $\tan\delta$ 值都大于B-1,取向程度较高的A-1胶料的损耗大于有一定

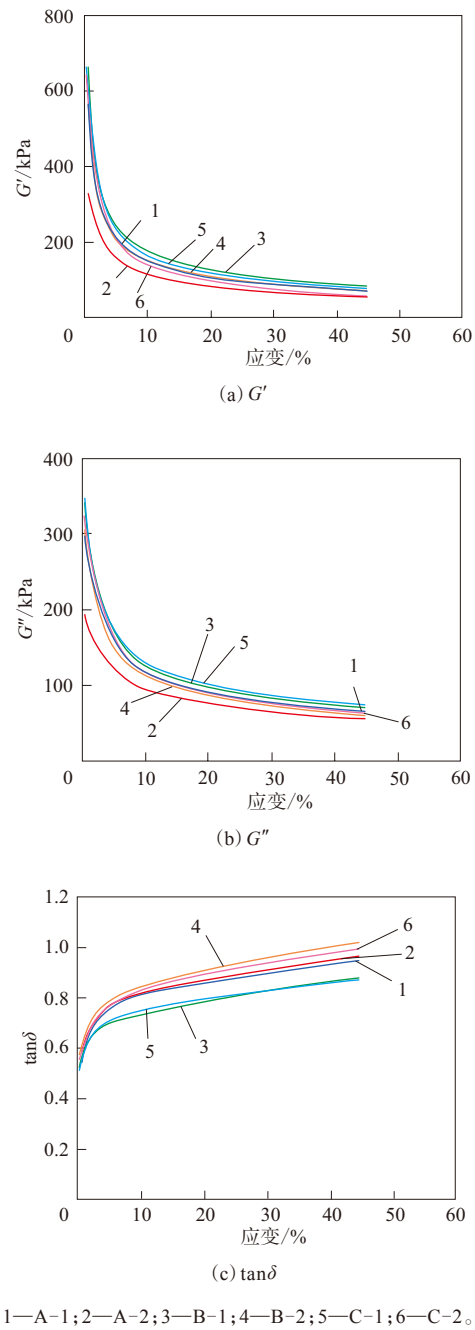


图4 短纤维对胶料应变扫描结果的影响

径向取向的B-1胶料,推测短纤维取向及取向度与 G' , G'' , $\tan\delta$ 有关。

2.6 短纤维取向度对胶料硫化特性的影响

短纤维及其取向对短纤维/NR复合材料硫化特性的影响见表3。

从表3可以看出,相对于未加短纤维的胶料,加入短纤维的胶料的 F_L 得到极大提高,这说明加入短纤维大大降低了胶料的塑性,增加了橡胶加

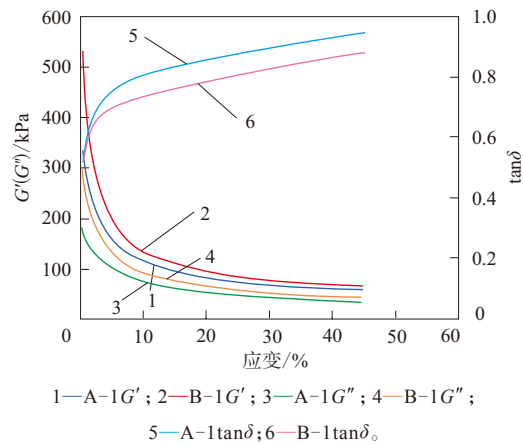


图5 相同工艺条件下应变扫描曲线的对比

表3 短纤维及其取向对短纤维/NR复合材料硫化特性的影响

项 目	A-1	B-1	C-1	A-2	B-2	C-2
$(t_{90}-t_{10})^{-1} \times 10^3 / s^{-1}$	2.525	2.288	2.778	2.849	2.874	2.825
$F_{max} / (dN \cdot m)$	13.89	13.07	14.54	8.69	8.49	9.81
$F_{max}-F_L / (dN \cdot m)$	12.09	11.16	12.43	7.23	6.98	8.15

工难度和能源消耗。在相同挤出工艺条件下,单一取向A-1胶料的 F_L 较小。

随着硫化的进行,体系中逐步形成交联网络结构,分子链滑动受到限制,交联键生成的同时,胶料的粘度也相应增大,所测试的转矩也增大。其中加入短纤维的胶料 F_{max} 都比相应不加短纤维的胶料大,这是因为短纤维对胶料粘度产生了重要影响。

加入短纤维胶料的焦烧时间和正硫化时间都增大,因为加入短纤维后胶料的流动性变差。

未加入短纤维的胶料硫化速度都比较快,加入短纤维的胶料硫化速度由大到小依次为C-1, A-1, B-1,推测在相同硫化体系下,复合材料硫化速率在一定程度上受到短纤维取向及取向程度的影响。

与添加短纤维的胶料相比,未添加短纤维的胶料转矩差较小,且差异较明显。这说明在复合材料中短纤维参与了交联反应,使基质变形受到很大的限制。随着短纤维取向度的变化,转矩差也相应有所变化,推测取向度与转矩差有相应的关联,取向度越高,转矩差越大。

2.7 胶料SEM分析

对拉断后的短纤维/NR复合材料进行SEM分

析,结果见图6。

由图6(a)可以看出,A-1和B-1的短纤维分散程度较C-1好,且C-1明显混合取向,比较分散。由图6(b)可以看到,拉伸断面中有很多光滑的圆孔,这是短纤维被拔出后留下的,且在短纤维表面没有任何附胶,断面中存在纤维被拉断的情况,这与性能测试中的试验结果相吻合。

2.8 短纤维取向角度对硫化胶物理性能的影响

短纤维取向角度对硫化胶物理性能的影响如图7所示。

由图7可见,随着短纤维取向角度的增大,300%定伸应力减小,0°~30°时300%定伸应力减小明显,在30°~90°时300%定伸应力减小速度降低。这一结果表明短纤维/NR复合材料在低伸长下高模量的特点与短纤维取向的关系很大,在取向角度比较大时,可能是复合材料中存在未取向的短纤维,且因为他们与外力载荷的夹角比较小,发挥巨大的补偿作用,减缓了由于取向角度的减小而带来的模量减小。

随着短纤维取向角度的增大,拉伸强度减小。在0°~15°时,拉伸强度变化不明显,随着纤维取向角度的增大,拉伸强度明显减小。在取向与

外力载荷方向基本一致时,加入的短纤维相当于形成了“纤维带”,能有效限制基质形变,在拉伸过程中短纤维与胶料摩擦,拔出短纤维需要大量的能量。在0°时可能纤维已经拔出,因此在15°时可能拉伸强度变化不大。随着夹角增大到90°时,在拉伸过程中相当于破坏纤维与基体的粘合界面,而粘合界面的强度不及基体的强度,导致拉伸强度低于未添加短纤维的胶料。

随着短纤维取向角度的增大,撕裂强度先增大后减小,但都高于未添加短纤维的胶料,短纤维的加入会阻碍撕裂过程中裂口的发展趋势,0°~45°时,在撕裂过程中纤维先被拔出,基体从薄弱处撕裂,随着取向角度增大,短纤维阻碍裂纹发展的程度增大,在裂纹沿着界面扩散过程中,形成的路径更曲折,耗散的能量更多,在45°时阻碍效果最明显;随着取向角度的增大,阻碍作用逐渐减弱,撕裂强度减小。

随着短纤维取向角度的增大,拉断伸长率增大,表明短纤维与基质发生粘合限制基质变形的能力减弱,在取向方向与外力方向基本一致时,短纤维在测试过程中直接被拔出或拉断;取向角度

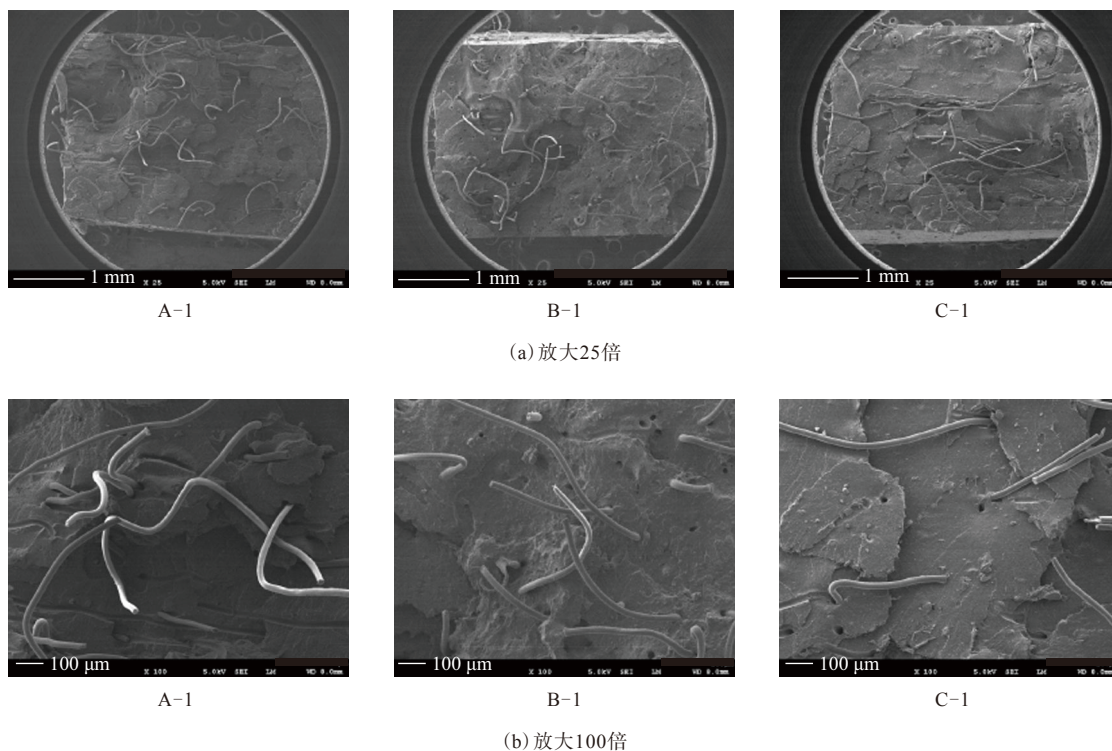


图6 短纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片

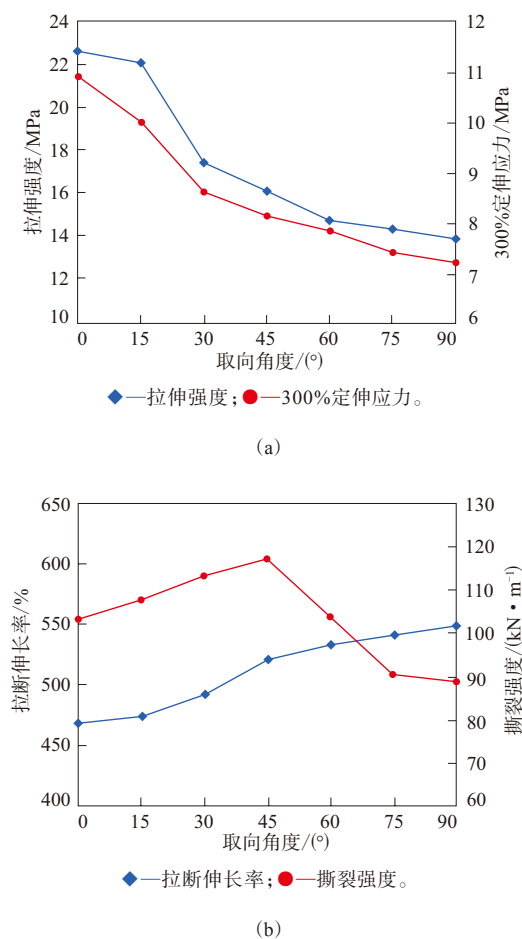


图7 不同取向角度下复合材料的物理性能
增大到90°时,拉断伸长率远低于未添加短纤维胶料是因为在拉伸过程中,直接从界面粘合处脱离断裂。因此最终的趋势是拉断伸长率随着取向角度增大而增大。

3 结论

(1)通过试验对短纤维进行取向表征,硫化特性、模量及损耗因子的差异性与短纤维取向度有关;物理性能的各向异性度与短纤维取向直接相关,且短纤维的取向直接影响着短纤维复合材料的物理性能;将门尼粘度和流动性与短纤维取向度建立了直接的联系;从磨耗性能同样可以进行短纤维取向定性的预测。建立了完整的实验表征系统,对评价短纤维取向程度有着巨大的作用,可以很好地实现短纤维取向定性表征。

(2)一般情况下,取向程度越高,胶料在该取向方向上的性能越好;取向度越大, $F_{\max} - F_L$ 值越大,损耗因子越大,胶料在该取向方向上的流动性越差。

参考文献:

- [1] 张立群. 短纤维补强技术在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 1995, 42(3): 169-174.
- [2] 马培瑜, 于全田, 孟宪德, 等. 短纤维/橡胶复合材料在输送带中的应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(10): 609-612.
- [3] 汪传生, 张德伟, 刘华侨, 等. 短纤维取向对其橡胶复合材料性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(3): 32.
- [4] 张德伟. 短纤维-橡胶复合材料混炼机理及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- [5] 张德伟. 短纤维增强橡胶复合材料制备机理及实验装备研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [6] 李月春. 复合材料中短纤维取向的表征方法及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.

收稿日期: 2017-11-14

Effect of Fiber Orientation on Properties of Short Fiber/NR Composites

BIAN Huiguang, YU Benhui, TIAN Xiaolong, WANG Chuansheng, YANG Hongyu

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effects of orientation and orientation angle of short fiber on the properties of short fiber/NR composites were investigated. The qualitative characterization of the short fiber orientation was established and the testing results showed that, when the orientation degree and orientation angle of short fibers increased, the composite exhibited anisotropic characteristics and the properties along the orientation direction were improved. It was found that the fluidity of short fiber reinforced compound was poor, and the matrix deformation was greatly limited by short fibers.

Key words: short fiber orientation; qualitative characterization; orientation degree; orientation angle; NR; composite