

碳纤维/天然橡胶复合材料的性能研究

汪传生, 张鲁琦*, 边慧光, 李海涛

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究碳纤维(CF)用量对CF/天然橡胶复合材料的加工性能、硫化特性、物理性能、导电性能、导热性能和动态力学性能的影响。结果表明: 添加3份CF的硫化胶物理性能较好; 添加15份CF的硫化胶体积电阻率比未添加CF的硫化胶小3个数量级, 热导率增大21%; 随着CF用量增大, 硫化胶的抗湿滑性能提高, 滚动阻力增大。

关键词: 碳纤维; 天然橡胶; 加工性能; 硫化特性; 导电性能; 导热性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ332; TQ330.38 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)11-0000-05

碳纤维(CF)也称石墨纤维,是一种通过石墨片晶层层堆积而成的高性能合成纤维,其中碳的质量分数高达0.9以上^[1]。CF具有高比强度、高模量、高导热、耐化学腐蚀、抗辐射等优异的力学性能和热性能^[2-3],被广泛用作补强纤维。CF补强树脂和橡胶等高分子材料制备的复合材料综合性能提高较大,且在保持性能不变的前提下,可大幅度减小复合材料的质量,进一步提高产品性能,节省能源、减少尾气排放等^[4-7]。CF可以有效降低轮胎生热、提高耐磨性能,且利于轮胎的轻量化设计^[8]。

本工作研究CF用量对CF/天然橡胶(NR)复合材料的加工性能、硫化特性、物理性能、导电性能、导热性能和动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CF,长度为3 mm,日本东丽有限公司产品; NR,3[#]烟胶片,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;炭黑N326,美国卡博特公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N326 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,六甲氧基甲基蜜胺RA-65 1.5,增粘树脂SL-3022 1,防老剂4010NA 2,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.5,CF 变量。

基金项目: 山东省成果转化资助项目(2014CGZH0405)

作者简介: 汪传生(1960—),男,安徽安庆人,青岛科技大学教授,博士,主要从事高分子材料加工机械教学和研发工作。

*通信联系人(930437349@qq.com)

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.7 L型密炼机,青岛科技大学混炼工程研究室提供;MM4130C型无转子硫化仪和GT-2012型DIN磨耗试验机,高铁科技股份有限公司产品;UM-2050型门尼粘度计和UT-2060型万能试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品;LFA447型激光导热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;ST2254型高阻型电阻率测试仪,苏州晶格电子有限公司产品;MT-2207型数字式弹性试验机,青岛默托森特精密检测仪器有限公司产品;HITACHI SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本电子产品公司;DMA EPLEXOR 150N型动态力学分析仪(DMA),德国GABO公司产品。

1.4 试样制备

分别取0, 3, 6, 9, 12和15份CF与NR和其他小料一起投入密炼机中混炼,转子转速为60 r·min⁻¹,填充系数为0.7,冷却水温度为60℃。密炼机排胶后在开炼机上过辊压片,停放2 h;混炼胶在开炼机上加入硫黄和促进剂,在最小辊距下压延,对胶片进行横向割胶,下片后左右折叠,以割胶下片方向为供胶方向,连续6次后以最小辊距下片。在开炼过程中割胶、翻胶时,混炼胶沿辊筒转动方向供胶,不改变胶料下片方向,且在下片时尽量降低胶料厚度,如此可极大程度上促使CF在橡胶基体中沿辊筒转动方向取向。

混炼胶停放8 h后,采用无转子硫化仪测定 t_{90} ,

硫化胶停放24 h后进行性能测试,硫化条件为150 °C/10 MPa \times t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) RPA分析。采用RPA对试样进行应变扫描,扫描条件为:初始温度 60 °C,频率 0.1 Hz,应变范围 0~40%。

(2) 硫化特性和物理性能。硫化特性和物理性能均按相应国家标准进行测试。

(3) 导电性能。采用高阻型电阻率测试仪测定试样的体积电阻率。用酒精将试样擦拭晾干,然后放入仪器中,按照操作步骤对其进行多次测定,取平均值。

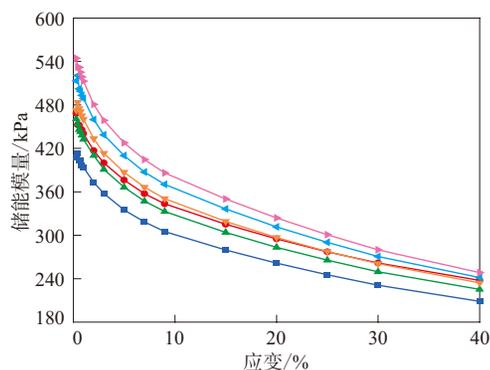
(4) DMA分析。在液氮保护下采用双悬臂试验模式测试试样的动态力学性能,测试条件为:温度区间 -65~65 °C,升温速率 2 °C \cdot min⁻¹,频率 10 Hz,最大动态载荷 40 N。

(5) SEM分析。选取拉伸试验后试样断裂面切片进行固定处理、喷金,然后采用SEM进行拍照,观察CF在橡胶基体中的取向和分散情况。

2 结果与讨论

2.1 RPA分析

不同CF用量混炼胶的储能模量-应变曲线如图1所示。从图1可以看出:在低应变下,随着CF用量增大,混炼胶的储能模量大幅增大,这是因为在低应变下,外力作用首先破坏橡胶基体中填料网络结构,相应破坏了CF与橡胶基体之间的界面相,并且在破坏橡胶基体时需要更多力作用于界面相;当应变较大时,橡胶基体中大部分填料网络结构已被破坏,橡胶大分子链起主导作用,因此胶料的储能模量增幅较小。最大储能模量与最小储能模量的差值(简称模量差值)可以表征Payne效



CF用量/份: ■—0; ●—3; ▲—6; ▼—9; ◀—12; ▶—15。

图1 不同CF用量混炼胶的储能模量-应变曲线,随着CF用量增大,混炼胶的模量差值由199.53 kPa增至296.11 kPa,即Payne效应增强,表明CF在橡胶基体中分散性变差。

2.2 门尼粘度和硫化特性

CF用量对混炼胶门尼粘度和硫化特性的影响如表1所示。从表1可以看出:加入CF后,混炼胶的 t_{10} 延长, t_{50} 和 t_{90} 缩短;随着CF用量增大,混炼胶的门尼粘度增大,流动性降低; F_{max} 、 F_L 和 $F_{max}-F_L$ 呈增大趋势。这是因为CF在橡胶基体中相互搭接,形成物理交联点,同时在交联网络结构形成过程中穿插吸附橡胶分子链,对橡胶基体变形具有限制作用。

2.3 物理性能

CF用量对硫化胶物理性能的影响如表2所示。从表2可以看出:随着CF用量增大,硫化胶的邵尔A型硬度和100%定伸应力增大,拉断伸长率减小,这是由于CF在橡胶基体中具有骨架增强作用,CF用量增大,其在橡胶基体中相互搭接的概率增大,更易形成交织网络结构;拉伸强度和撕裂强度呈先增大后减小趋势,这是因为当CF适量时,CF与橡胶基体间的界面作用使其在一定程度上限制橡胶基体变形,但随着CF用量增大,其在橡胶基

表1 CF用量对混炼胶硫化特性的影响

项 目	CF用量/份					
	0	3	6	9	12	15
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	43.1	44.5	46.7	54.5	58.2	60.4
F_L /(dN \cdot m)	1.30	2.04	1.97	2.08	2.12	2.12
F_{max} /(dN \cdot m)	16.81	17.28	18.28	18.57	18.78	19.68
$F_{max}-F_L$ /(dN \cdot m)	15.51	15.24	16.31	16.49	16.66	17.56
t_{10} /min	3.51	3.90	3.82	3.90	3.88	3.82
t_{50} /min	5.70	5.33	5.13	5.25	5.22	5.13
t_{90} /min	10.23	8.43	8.05	8.18	8.12	8.00

表2 CF用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	CF用量/份					
	0	3	6	9	12	15
密度/(Mg · m ⁻³)	1.102	1.112	1.118	1.128	1.135	1.142
邵尔A型硬度/度	60	64	67	69	70	72
100%定伸应力/MPa	2.33	3.21	4.08	4.51	5.05	5.25
300%定伸应力/MPa	11.52	12.80	14.74	14.32	13.87	14.91
拉伸强度/MPa	23.24	24.78	23.58	22.03	21.37	21.73
拉伸伸长率/%	523	510	464	428	415	410
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	75	83	76	74	64	52
回弹值/%	71	72	72	71	71	71
DIN磨耗量/cm ³	0.136	0.139	0.157	0.161	0.169	0.195
体积电阻率×10 ⁻⁵ /(Ω · cm)	1 660	10.4	2.94	3.27	2.45	2.39

体中容易分布不均或互相缠结,从而导致橡胶基体中出现较多应力集中点,且应力集中点遭到破坏的可能性同时增大;回弹值变化不大,DIN磨耗量增大,这是因为DIN磨耗量测定时,CF取向角度偏向垂直于仪器摩擦面,当CF与橡胶基体之间的界面相未被破坏时,两者间的界面相一定程度上减缓了橡胶基体裂纹扩展速度,胶料的磨耗量增大不明显,当界面相遭到破坏后,CF周围的橡胶基体被磨损,直至CF裸露在摩擦表面,裸露的CF受到磨损,随着CF用量增大,应力集中点增多,胶料的磨耗量增大;体积电阻率减小并趋于稳定,添加3份CF硫化胶的体积电阻率比未添加CF的硫化胶小2个数量级,添加6~15份CF的硫化胶体积电阻率比未添加CF硫化胶的小3个数量级,这是因为CF自身具有良好的导电性能,其均匀地分散于橡胶基体中并相互搭接,形成了导电网络通道。

2.4 导热性能

热导率对橡胶制品至关重要,良好的热导率能够使橡胶制品较快地将热量传出去。NR的热导率一般为0.15~0.21 W · m⁻¹ · K⁻¹,添加某些填料可提高其导热性能。

不同CF用量硫化胶的热导率如图2所示。从图2可以看出,随着CF用量增大,硫化胶在各测试温度下的热导率呈增大趋势,且测试温度越高,热导率越大。这是因为CF是良好的热导体,其在橡胶基体中均匀分散并相互搭接形成导热通道,能够较好地传递热量。测试温度为60,90和120 °C时,添加15份CF硫化胶的热导率比未添加CF的硫化胶分别增大了21.8%,21.2%和18.3%。

2.5 DMA分析

不同CF用量硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线如图3所示,曲线峰值对应的温度为硫化胶的

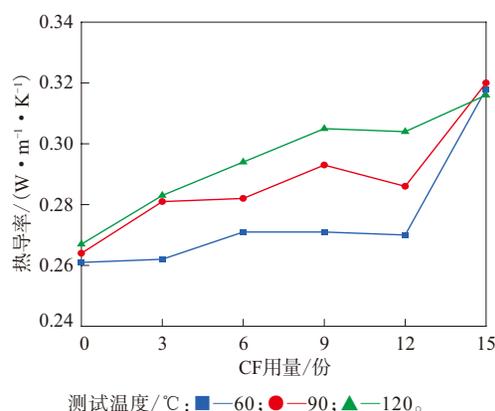
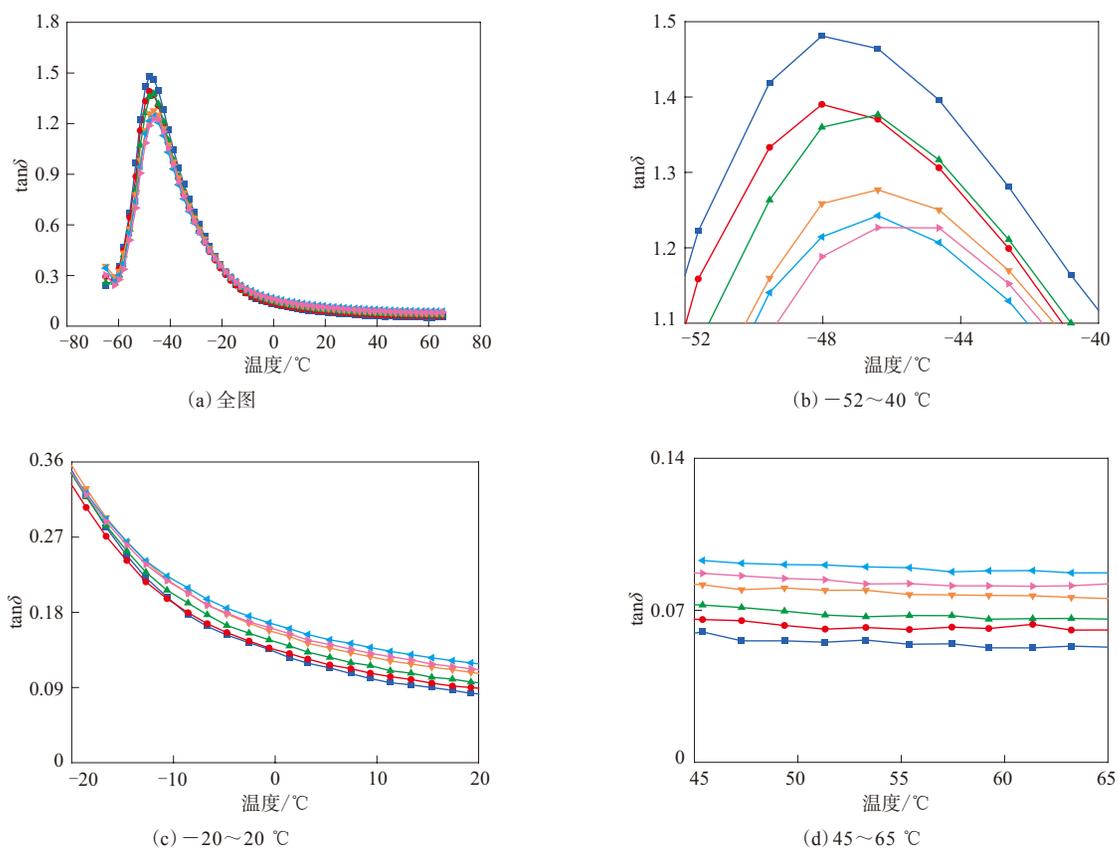


图2 不同CF用量硫化胶的热导率

玻璃化温度(T_g)。由图3(b)可知,加入CF后,硫化胶的曲线峰值减小, T_g 向右偏移且偏移程度随着CF用量增大而增大。在实际应用时,轮胎的抗湿滑性能和滚动阻力尤为重要,而这两项性能指标分别通过硫化胶0和60 °C时的tanδ值表征。由图3(c)可知,未添加CF和添加3份CF的硫化胶0 °C时的tanδ值接近,而添加6~15份CF的硫化胶0 °C时的tanδ值比未添加CF的硫化胶大,这表明CF可以提高硫化胶的抗湿滑性能。由图3(d)可知,添加CF的硫化胶60 °C时的tanδ值比未添加CF的硫化胶大,即滚动阻力大,这可能是因为温度较高时,橡胶基体开始变软,胶料更易变形,CF对橡胶基体的限制作用减弱,同时CF与橡胶基体之间的界面粘合及内部摩擦使体系内耗增大。

2.6 SEM分析

不同CF用量硫化胶的SEM照片如图4所示。从图4可以看出:添加3份CF的硫化胶中,CF表面较光滑,裸露的CF表面与橡胶基体几乎无互粘现象,CF根部与橡胶基体之间的结合有的比较紧密,



注同图1。

图3 不同CF用量硫化胶的 $\tan \delta$ -温度曲线

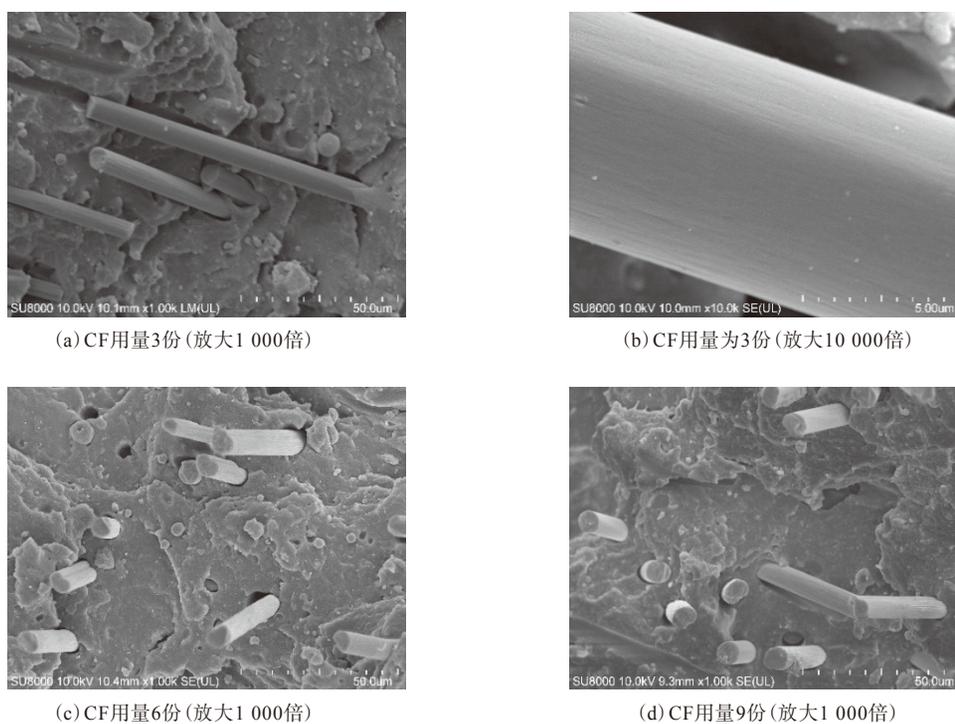


图4 不同CF用量硫化胶的SEM照片

有的则能够看到孔隙;添加6和9份CF的硫化胶SME照片中能够直观地看出CF在橡胶基体中取向状态。

3 结论

(1) 添加3份CF的硫化胶物理性能较好。

(2) 添加15份CF的硫化胶体积电阻率比未添加CF的硫化胶小3个数量级,热导率增大约21%。

(3) 随着CF用量增大,硫化胶的抗湿滑性能提高,滚动阻力增大。

参考文献:

[1] 武卫莉,王骏. 碳纤维/硅橡胶复合材料的制备[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 94-98.

[2] 杜帅,何敏,刘玉飞,等. 碳纤维表面改性研究进展[J]. 纺织导报,

2017(6): 58-61.

[3] 孔垂杨,周鑫磊,卢咏来,等. 碳纤维绳RFL浸渍体系的研究[J]. 橡胶科技, 2018, 16(3): 19-24.

[4] Hou J Q, Zhou X G. Grafting of Poly (n-butylacrylate) -b-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) on Carbon Fiber and Its Effect on Composite Properties[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(3): 260-265.

[5] 程俊梅,张东霞,赵树高. 导电炭黑和沥青基短切碳纤维对丁腈橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 46-50.

[6] Du S. Advanced Composite Materials and Aerospace Engineering[J]. Acta Mater. Compos. Sin. , 2007, 24(1): 1-12.

[7] 夏英,张馨月,张锋锋,等. 芦苇/碳纤维补强PP/EVA复合材料性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 142-145.

[8] Mehdi Razzaghi Kashani. 芳纶短纤维增强胎面胶[J]. 吴淑华摘译. 轮胎工业, 2010, 30(8): 488-493.

[9] 周彦豪. 短纤维在轮胎部件中的取向方法[J]. 中国橡胶, 1999(22): 15-16.

收稿日期: 2018-05-16

Study on Properties of Carbon Fiber/Natural Rubber Composites

WANG Chuansheng, ZHANG Luqi, BIAN Huiguang, LI Haitao

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

Abstract: The effect of carbon fiber (CF) content on the processing properties, vulcanization characteristics, physical properties, electrical conductivity, thermal conductivity and dynamic mechanical properties of CF/natural rubber composites was investigated. The results showed that, the physical properties of vulcanizate with 3 phr CF was the better. The volume resistivity of vulcanizate adding 15 phr CF was decreased by 3 orders of magnitude compared to vulcanizate without CF, the thermal conductivity was increased by about 21%. With the increase of CF content, the wet skid resistance of vulcanizate was improved, the rolling resistance was increased.

Key words: carbon fiber; natural rubber; processing property; vulcanization characteristics; electrical conductivity; thermal conductivity; dynamic mechanical property