

湿法混炼芳纶短纤维/丁腈橡胶复合材料的性能研究

郭大双, 姚彬彬, 魏玉函, 王 辉, 宋建晖*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:用湿法混炼方法制备了芳纶短纤维/丁腈橡胶(NBR)复合材料,研究增稠剂和芳纶短纤维用量对复合材料性能的影响。结果表明:添加聚丙烯酸钠(PNaAA)和聚氧化乙烯(PEO)两种增稠剂有利于提高芳纶短纤维的分散性,添加质量分数为0.007 5 PNaAA的复合材料拉伸性能最好;随着芳纶短纤维用量的增大,复合材料的拉伸性能先提高后降低;芳纶短纤维用量为2份时,复合材料的拉伸性能总体最好,芳纶短纤维补强效果最佳。

关键词:芳纶短纤维;丁腈橡胶;湿法混炼;增稠剂;拉伸性能;分散性

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ333.7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0683-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0683



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

与传统材料相比,芳纶短纤维具有比强度高、模量大、尺寸稳定性好等特点,即使在用量较小的情况下,芳纶短纤维也能在保证橡胶基体基本性能的同时,极大地提高其抗冲击性能、硬度、拉伸强度、压缩强度和模量等,因此广泛应用于工程领域。对于大长径比、表面惰性的芳纶短纤维,在实际使用中一直存在在橡胶基体中易絮聚成团和难以均匀分散等问题,这在很大程度上限制了芳纶短纤维/橡胶复合材料的性能和应用^[1-3]。与传统干法混炼相比,湿法混炼不仅可以提高填料在橡胶基体中的分散性,还可以缩短混炼时间,减小加工过程对橡胶分子链和填料的破坏,从而提高复合材料的综合性能。目前,湿法混炼技术已经在橡胶工业中得到普遍运用^[4-7],但在芳纶短纤维/橡胶复合材料制备中的应用还鲜有报道。

本工作通过湿法炼胶技术将芳纶短纤维在丁腈胶乳中预分散并制成母胶,将母胶与其他配合剂混炼制备芳纶短纤维/丁腈橡胶(NBR)复合材料,并研究增稠剂和芳纶短纤维用量对短纤维在橡胶基体中的分散性以及短纤维补强对复合材料

性能的影响,为芳纶短纤维在橡胶工业中的进一步应用提供参考。

1 实验

1.1 原材料

丁腈胶乳,牌号MSP001,日本瑞翁公司产品。芳纶短纤维,牌号T-78000,长度为3 mm,直径为10~15 μm ,东莞市特凯纶新材料有限公司产品。聚氧化乙烯(PEO),牌号PFZ blue,山东优索化工科技有限公司产品。聚丙烯酸钠(PNaAA),相对分子质量为 $5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$;氧化锌,上海凇恩科技发展有限公司产品。丙酮和乙醇,烟台远东精细化工有限公司产品。氯化钙,天津市北联精细化学品开发有限公司产品。硬脂酸、硫黄和促进剂CBS,市售工业品。

1.2 配方

丁腈橡胶(NBR) 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂CBS 1,芳纶短纤维,变量。

1.3 主要设备和仪器

BL-6175型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;HS-100T-FTMO-2RT型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;RW20 digital型悬臂搅拌机,艾卡仪器设备有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;AI-7000M型拉力测试机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Quanta FEG 250

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21674055);中科院合成橡胶重点实验室开放课题(KLSR201701);泰山学者建设项目(ts201712047)

作者简介:郭大双(1994—),男,江西吉安人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料的结构表征及加工和应用研究。

*通信联系人(jhsong@qust.edu.cn)

型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司产品。

1.4 试样制备

将芳纶短纤维浸入丙酮中加热煮沸1 h,再浸入无水乙醇中加热煮沸1 h,去除芳纶短纤维加工过程中表面残留的杂质,用去离子水洗涤、抽滤后的芳纶短纤维置于80℃烘箱中干燥备用。分别将一定量的PEO和PNaAA溶于少量去离子水并加入胶乳中,逐步将干燥后的芳纶短纤维分别添加到PEO和PNaAA-丁腈胶乳混合液中,在 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下搅拌混合1 h后,逐步滴加质量分数为0.03的氯化钙的乙醇溶液,使芳纶短纤维-丁腈胶乳絮凝沉降,将沉降物置于烘箱中在50℃下干燥,即制得母胶。

将母胶在开炼机上混炼,初始辊温为50℃,转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,胶料包辊后依次加入小料,翻炼、薄通、打三角包6次,辊距调至2 mm,下片。混炼胶在平板硫化机上硫化(160℃/10 MPa $\times t_{90}$)。

1.5 性能测试

胶料物理性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 增稠剂对复合材料性能的影响

添加不同质量分数PEO的芳纶短纤维/NBR复合材料的物理性能见表1。

表1 添加不同质量分数PEO的芳纶短纤维/NBR复合材料的物理性能

项 目	PEO质量分数 $\times 10^2$			
	0	0.25	0.5	0.75
邵尔A型硬度/度	57	58	58	59
100%定伸应力/MPa	2.11	2.05	1.83	1.85
拉伸强度/MPa	6.14	6.41	6.80	6.97
拉断伸长率/%	224	307	345	337

注:芳纶短纤维用量为2份。

从表1可以看出:与未添加PEO的复合材料相比,添加PEO的复合材料的100%定伸应力略低,拉伸强度略有提高,拉断伸长率先提高后降低,其中PEO质量分数为0.005时复合材料的拉断伸长率最大。分析认为,由于芳纶短纤维在橡胶基体中不易分散,在外力作用下易形成应力集中^[8-10],在湿法混炼中添加增稠剂PEO使丁腈胶乳粘度上升,限制了芳纶短纤维在丁腈胶乳中的运动自由度,使芳纶短纤维不易缠绕结团,有利于芳纶短纤

维在橡胶基体中的分散,减少芳纶短纤维分散不均而导致的应力集中,因此复合材料的拉伸强度提高。

添加不同质量分数PNaAA的芳纶短纤维/NBR复合材料的物理性能见表2。

表2 添加不同质量分数PNaAA的芳纶短纤维/NBR复合材料的物理性能

项 目	PNaAA质量分数 $\times 10^2$					
	0	0.25	0.5	0.75	1	2
邵尔A型硬度/度	57	58	59	59	58	59
100%定伸应力/MPa	2.11	2.04	1.97	2.57	2.01	2.04
拉伸强度/MPa	6.14	7.59	7.31	9.25	8.59	8.28
拉断伸长率/%	224	359	374	336	454	354

注:同表1。

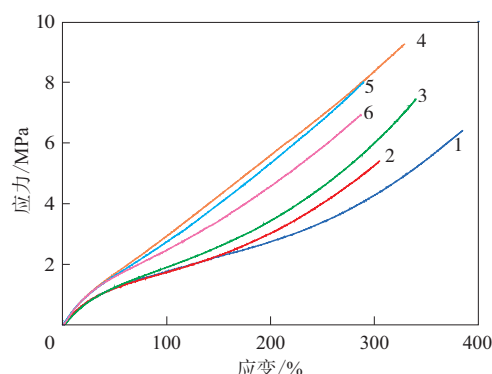
从表2可以看出:随着PNaAA的质量分数增大,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率总体上先提高后降低;当PNaAA的质量分数为0.007 5和0.01时,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率分别达到最大值。分析认为,在一定范围内,PNaAA的质量分数增大有利于提高芳纶短纤维在丁腈胶乳中分散性;但当PNaAA的质量分数达到一定值后继续增大,对提高芳纶短纤维分散性的作用有限,PNaAA与橡胶基体界面相容性变差^[11]。

根据表1和2,对比PEO和PNaAA质量分数对复合材料物理性能的影响,可以看出:在相同质量分数下,与添加PEO的复合材料相比,添加PNaAA的复合材料的100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率总体较高。以下采用质量分数为0.007 5的PNaAA为增稠剂,考察芳纶短纤维用量对芳纶短纤维/NBR复合材料性能的影响。

2.2 芳纶短纤维用量对复合材料性能的影响

芳纶短纤维/NBR复合材料的应力-应变曲线见图1。

从图1可以看出:在小应变(<50%)下,未添加芳纶短纤维与添加0.5和1份芳纶短纤维的复合材料的应力-应变曲线基本重合,在较大应变下(50%~150%),未添加芳纶短纤维与添加0.5份芳纶短纤维的复合材料的应力-应变曲线仍然基本重合;这可能是由于添加0.5和1份芳纶短纤维时,芳纶短纤维在橡胶基体中均未形成有效的填料网络,复合材料在外力作用下发生小形变时,橡胶分子链容易伸展形变,芳纶短纤维未起到补强作用;



芳纶短纤维用量/份: 1—0; 2—0.5; 3—1; 4—2; 5—3; 6—4。

图1 芳纶短纤维/NBR复合材料的应力-应变曲线
在大形变下,由于芳纶短纤维弹性模量高、不易变形、长径比大,在取向方向上能起到较好的补强作用,复合材料的应力-应变曲线向上偏移;当芳纶短纤维用量不小于2份时,芳纶短纤维在橡胶基体中形成填料网络,在小应变(<50%)下,芳纶短纤维起到了补强作用,复合材料在一定形变下所能承受的应力提高。

芳纶短纤维/NBR复合材料的物理性能见表3。

表3 芳纶短纤维/NBR复合材料的物理性能

项 目	芳纶短纤维用量/份					
	0	0.5	1	2	3	4
邵尔A型硬度/度	53	55	56	59	59	60
100%定伸应力/MPa	1.76	1.74	1.89	2.93	2.74	2.47
拉伸强度/MPa	6.07	5.40	7.45	9.25	8.11	6.45
拉断伸长率/%	373	305	340	315	290	287
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	22	27	28	29	30

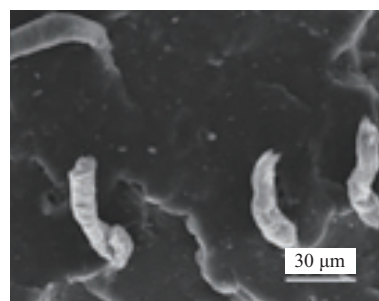
从表3可以看出:与未添加芳纶短纤维的复合材料相比,添加0.5份芳纶短纤维的复合材料的100%定伸应力和拉伸强度降低,这是由于芳纶短纤维用量小,复合材料在大形变下易出现应力集中现象,芳纶短纤维与橡胶之间产生缝隙滑移,导致复合材料拉伸性能降低;随着芳纶短纤维用量的增大,复合材料的100%定伸应力和拉伸强度提高,添加2份芳纶短纤维的复合材料的100%定伸应力和拉伸强度最高;当芳纶短纤维用量大于2份时,芳纶短纤维在橡胶基体中不易分散,短纤维之间搭接缠绕成团,导致复合材料的拉伸性能降低。

从表3还可以看出:随着芳纶短纤维用量的增大,复合材料的撕裂强度提高,但增幅逐渐减小。

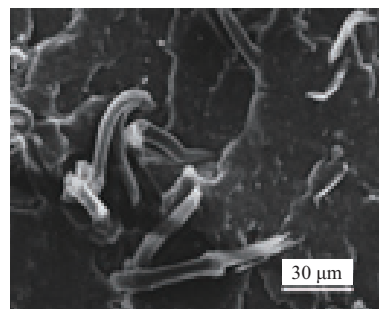
这表明芳纶短纤维用量较小时,分散在橡胶基体中的芳纶短纤维能有效阻止裂纹扩展以避免形成裂缝,从而防止复合材料过早破坏;但随着芳纶短纤维用量的增大,短纤维在橡胶基体中分散性变差,对撕裂强度的增强效果减弱。

2.3 微观形貌

芳纶短纤维/NBR复合材料脆断面的SEM照片见图2。



(a) 芳纶短纤维用量为2份



(b) 芳纶短纤维用量为4份

图2 芳纶短纤维/NBR复合材料脆断面的SEM照片

从图2可以看出:当芳纶短纤维用量为2份时,复合材料脆断面的芳纶短纤维分散状态良好,表明芳纶短纤维用量较小时,芳纶短纤维在橡胶基体中分散较均匀;当芳纶短纤维用量为4份时,复合材料脆断面的芳纶短纤维相互缠绕成团,芳纶短纤维在橡胶基体中分散性变差,对复合材料的物理性能产生不利影响。

3 结论

(1) 用湿法混炼方法制备了芳纶短纤维/NBR复合材料,添加PNaAA和PEO两种增稠剂有利于提高芳纶短纤维的分散性;在相同质量分数下,添加PNaAA的复合材料拉伸性能较好,其中

添加质量分数为0.007 5 PNaAA的复合材料的拉伸性能最好。

(2) 在小应变下,当芳纶短纤维用量为0.5和1份时,复合材料的应力-应变曲线与空白胶料基本重合,芳纶短纤维在橡胶基体中未能起到很好的补强作用;芳纶短纤维用量不小于2份时,在整个应变范围内芳纶短纤维对橡胶基体的补强效果明显。

(3) 随着芳纶短纤维用量的增大,复合材料的100%定伸应力和拉伸强度先提高后降低,撕裂强度提高,但增幅逐渐减小;芳纶短纤维用量为2份时,复合材料的100%定伸应力和拉伸强度最高。

参考文献:

- [1] Zhang J M, Mousavi Z, Soykeabkaew N, et al. All-aramid Composites by Partial Fiber Dissolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2 (3) : 919-926.
- [2] Nestorović M D, Triantafyllidis N. Onset of Failure in Finitely Strained Layered Composites Subjected to Combined Normal and Shear Loading[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52 (4) : 941-974.
- [3] Christian Hintze, Regine Boldt, Sven Wiessner, et al. Influence of Processing on Morphology in Short Aramid Fiber Reinforced Elastomer Compounds[J]. 应用聚合物科学杂志, 2013, 130 (3) : 1682-1690.
- [4] Wang M J, Wang T, Wong Y, et al. NR/Carbon Black Masterbatch Produced with Continuous Liquid Phase Mixing[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002, 55 (7/8) : 388-397.
- [5] Tangboriboonrat P, Rakdee C. Preparation of Carbon Black/Natural Rubber Latex Masterbatch in Bead Form[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (2) : 489-498.
- [6] 廖禄生, 张福全, 王兵兵, 等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶/白炭黑湿法母炼胶性能的影响[J]. 热带作物学报, 2016, 37 (7) : 1387-1393.
- [7] 刘大晨, 汤琦, 刘策, 等. 白炭黑/天然橡胶湿法混炼共沉胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (4) : 379-384.
- [8] Xia L, Song J, Wang H, et al. Silica Nanoparticles Reinforced Natural Rubber Latex Composites: The Effects of Silica Dimension and Polydispersity on Performance[J]. 应用聚合物科学杂志, 2019, 136 (18) : 47449.
- [9] Gonzalez-Chi P I, Rodríguez-Uicab O, Martín-Barrera C, et al. Influence of Aramid Fiber Treatment and Carbon Nanotubes on the Interfacial Strength of Polypropylene Hierarchical Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 122 : 16-22.
- [10] Xing L, Liu L, Xie F, et al. Mutual Irradiation Grafting on Indigenous Aramid Fiber-3 in Diethanolamine and Epichlorohydrin and Its Effect on Interfacially Reinforced Epoxy Composite[J]. Applied Surface Science, 2016, 375 : 65-73.
- [11] 陈立斌. 新型膨胀止水橡胶的制备及性能研究[J]. 中国建筑防水, 2016 (20) : 10-16.

收稿日期: 2020-04-12

Properties of Aramid Short Fiber/NBR Composite Prepared by Wet Mixing

GUO Dashuang, YAO Binbin, WEI Yuhan, WANG Hui, SONG Jianhui

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

Abstract: Aramid short fiber/nitrile butadiene rubber (NBR) composites were prepared by wet mixing, and the effect of amount of thickening agent and aramid short fiber on the properties of the composites were studied. The results showed that addition of thickening agent including sodium polyacrylate (PNaAA) and polyethylene oxide (PEO) could improve the dispersion of aramid short fiber. The tensile properties of the composite with mass fraction of 0.007 5 PNaAA were the best. As aramid short fiber amount increased, the tensile properties of the composites increased firstly and then decreased. When the amount of aramid short fiber was 2 phr, the tensile properties of the composite and the reinforcement effect of aramid short fiber were the best.

Key words: aramid short fiber; NBR; wet mixing; thickening agent; tensile property; dispersion