

短纤维增强丁腈橡胶复合材料性能的研究

李 波,何连成,周 雷,吴 宇,赵洪国,胡海华

(中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院,甘肃 兰州 730060)

摘要:研究几种短纤维部分替代炭黑对丁腈橡胶(NBR)复合材料性能的影响。结果表明:非极性聚酯短纤维胶料的 F_L 和 F_{max} 较小,刚性芳纶短纤维胶料的 F_L 和 F_{max} 较大;与无短纤维胶料相比,短纤维胶料的 t_{10} 较长,门尼粘度较低,硬度较大,300%定伸应力和拉伸强度较低;沿短纤维取向垂直方向比沿短纤维取向方向胶料的拉伸强度和拉伸伸长率较低;短纤维在NBR胶料中的取向程度及其胶料刚性和硬度由大到小的顺序为:芳纶短纤维、聚酯短纤维、聚酰胺纤维和纤维素短纤维;芳纶短纤维胶料的抗撕裂性能较好,聚酯短纤维胶料的综合性能较好;短纤维胶料易发生屈服,短纤维易成为材料破坏的应力集中点。

关键词:短纤维;纤维素;聚酰胺;聚酯;芳纶;丁腈橡胶;取向;屈服

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺9 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)10-18-05

近年来,短纤维增强橡胶的研究越来越受到关注^[1]。芳纶短纤维可以增大橡胶复合材料的模量^[2],纤维素短纤维、聚酰胺短纤维和芳纶短纤维能明显提高橡胶复合材料的拉伸强度和撕裂强度^[3],芳纶短纤维对丁腈橡胶(NBR)有明显增强作用^[4],短纤维表面改性或配用相容剂可以提高其对橡胶的增强作用^[5-6]。

短纤维增强橡胶复合材料主要用于载重轮胎、胶管和胶带等中。NBR在耐油胶管、密封垫圈和胶带等中应用广泛,用短纤维增强NBR复合材料替代NR/织物骨架复合材料可省去压延、裁断和贴合等多道工序,缩短工艺流程。

本工作研究纤维素短纤维(表面含羟基)、聚酰胺66短纤维、聚酯短纤维、芳纶1313短纤维部分替代炭黑对NBR复合材料性能的影响,为短纤维在NBR制品中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号3308,中国石油兰州石化公司产品。8#标准参比炭黑,美国大陆公司产品。纤维素短纤维,长度为0.3~0.5 mm;聚酰胺66短纤维,长度为(1±0.5) mm;聚酯短纤维,长度为(1±0.5) mm;芳纶1313短纤维,长度为(1±0.5) mm,长径

比为100,黑龙江弘宇短纤维新材料股份有限公司产品。氧化锌、硬脂酸和硫黄,兰州翔鑫工贸有限公司产品。

1.2 配方

试验配方见表1。

表1 试验配方

组 分	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方
NBR	100	100	100	100	100
炭黑	50	40	40	40	40
氧化锌	3	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1	1
纤维素短纤维	0	10	0	0	0
聚酰胺短纤维	0	0	10	0	0
聚酯短纤维	0	0	0	10	0
芳纶短纤维	0	0	0	0	10
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

1.3 主要仪器和设备

Haake PolyLab OS型哈克转矩流变仪(本伯里转子),赛默飞世尔科技公司产品;SK-160型开炼机,无锡市橡胶塑料机械厂产品;GT-7104型电加热平板硫化机、GT-M2000A型无转子流变仪、LX-A型邵氏硬度计和AI-7000S型电子拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼

胶料混炼分3段进行。一段混炼在哈克转矩

作者简介:李波(1985—),男,甘肃庆阳人,中国石油天然气股份有限公司工程师,硕士,主要从事合成橡胶加工技术研究工作。

流变仪中进行,转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,最高混炼温度为 110°C 。混炼工艺为:生胶(1 min)→炭黑(1 min)→短纤维(3 min)→氧化锌和硬脂酸(3 min)→排胶。

二段混炼在开炼机上进行。混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→辊距调为1 mm→打三角包→薄通6次→辊距调为3 mm→下片。

终炼也在开炼机上进行,以进行短纤维取向。混炼工艺为:二段混炼胶(停放6 h以上)在辊距调为1.5 mm下单边过辊6次,辊距调为3 mm,沿下片方向折叠过辊6次,再沿短纤维取向方向裁切,制备沿短纤维取向方向的胶片;沿短纤维取向垂直方向裁切,制备沿短纤维取向垂直方向的胶片。

1.4.2 硫化

胶片停放24 h以上,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $145^\circ\text{C} \times 35 \text{ min}$ 。

1.5 性能测试

胶料性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

NBR混炼胶的硫化特性见表2。NBR为极性,聚酯为非极性,纤维素、聚酯和芳纶均为极性。从表2可以看出:与无短纤维胶料相比,聚酯短纤维胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 较小;芳纶短纤维胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 较大,这是由于芳纶的刚性较大。

从表2还可以看出,与无短纤维胶料相比,短纤维胶料的 t_{10} 均延长,其中2[#]—4[#]配方胶料的硫化速度总体变慢。这是由于炭黑表面呈碱性,具有加速硫化的作用,而短纤维尺寸相对较大,在一定程度上影响炭黑在橡胶中的分散,减弱炭黑的硫化促进作用。芳纶刚性大,因此芳纶短纤维胶料混炼时生热大,硫化速度快。

表2 NBR混炼胶的硫化特性

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
短纤维材质	无	纤维素	聚酰胺66	聚酯	芳纶
硫化仪数据(145°C)					
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.30	2.37	2.40	2.14	2.70
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.24	16.20	16.67	15.87	18.45
t_{10}/min	1.90	2.50	2.27	2.32	2.08
t_{90}/min	13.32	13.12	16.62	13.57	11.42

2.2 门尼粘度和硬度

NBR胶料的门尼粘度和硬度见表3。从表3可以看出:与无短纤维胶料相比,短纤维胶料的门尼粘度较低,硬度较大;聚酯短纤维胶料的门尼粘度最低,芳纶短纤维胶料的硬度最大。这是由于非极性聚酯短纤维比极性材质短纤维更容易运动取向,芳纶的刚性大。

从表3还可以看出,从整体上看,短纤维胶料的门尼粘度越高,硬度越小。

表3 NBR胶料的门尼粘度和硬度

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
短纤维材质	无	纤维素	聚酰胺66	聚酯	芳纶
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]	115	111	109	103	108
邵尔A型硬度/度	72	74	76	80	81

2.3 强伸性能

NBR胶料的强伸性能见表4和5。从表4和5可以看出:在两种取向制样条件下,与无短纤维胶料相比,短纤维胶料的300%定伸应力和拉伸强度较低;沿短纤维取向垂直方向胶料与沿短纤维取向方向胶料的300%定伸应力相当,拉伸强度和拉断伸长率较低。

从表4还可以看出:当沿短纤维取向方向时,与无短纤维胶料相比,除芳纶短纤维胶料的拉断伸长率较低外,其他短纤维胶料的拉断伸长率相当;除纤维素短纤维胶料的撕裂强度较低外,其他短纤维胶料的撕裂强度较高。

为进一步研究短纤维材质与取向对NBR胶料

表4 NBR胶料的强伸性能(沿短纤维取向方向)

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
短纤维材质	无	纤维素	聚酰胺66	聚酯	芳纶
300%定伸应力/MPa	13.2	8.2	7.8	9.1	10.3
拉伸强度/MPa	29.2	21.7	19.5	21.9	19.3
拉断伸长率/%	561	557	570	562	460
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	50	47	56	61	63

表5 NBR胶料的强伸性能(沿短纤维取向垂直方向)

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
短纤维材质	无	纤维素	聚酰胺66	聚酯	芳纶
300%定伸应力/MPa	15.5	8.5	7.8	9.3	8.7
拉伸强度/MPa	28.6	19.8	17.3	18.2	15.6
拉断伸长率/%	489	508	510	477	435

强度的影响,计算沿短纤维取向方向和沿短纤维取向垂直方向胶料的拉伸强度和撕裂强度变化率(相对于无短纤维胶料),结果见表6。

表6 短纤维对NBR胶料拉伸强度和撕裂强度的影响

项 目	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方
短纤维材质	纤维素	聚酰胺66	聚酯	芳纶
沿短纤维取向方向				
拉伸强度变化率/%	-25.65	-33.17	-24.96	-33.85
撕裂强度变化率/%	-4.24	+13.33	+23.83	+27.67
沿短纤维取向垂直方向				
拉伸强度变化率/%	-30.84	-39.43	-36.28	-45.41

从表6可以看出:当沿短纤维取向方向时,相对于无短纤维胶料,聚酰胺66短纤维和芳纶短纤维胶料的拉伸强度降幅较大,纤维素短纤维和聚酯短纤维胶料的拉伸强度降幅较小;除纤维素短纤维胶料之外,其他3种短纤维胶料的撕裂强度提高,提高率从大到小顺序为:芳纶短纤维胶料、聚酯短纤维胶料、聚酰胺66短纤维胶料。

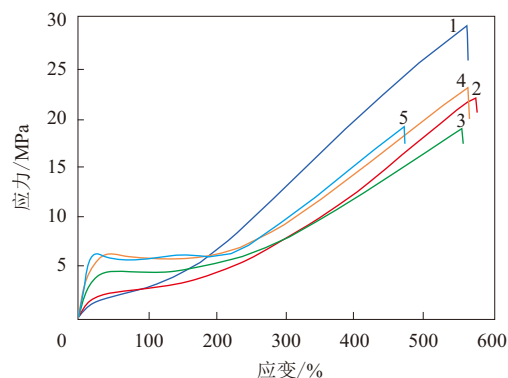
从表6还可以看出:沿短纤维取向方向与沿短纤维取向垂直方向胶料的拉伸强度变化率差异较大,沿短纤维取向垂直方向胶料的拉伸强度降低率更大,变化率差异和降低率从大到小顺序均为:芳纶短纤维胶料、聚酯短纤维胶料、聚酰胺66短纤维胶料、纤维素短纤维胶料。这说明在NBR胶料中,短纤维取向程度由大到小的顺序为:芳纶短纤维、聚酯短纤维、聚酰胺66短纤维、纤维素短纤维。

可以得出,芳纶短纤维胶料抗撕裂性能最好,聚酯短纤维胶料综合物理性能最好。

2.4 应力-应变性能

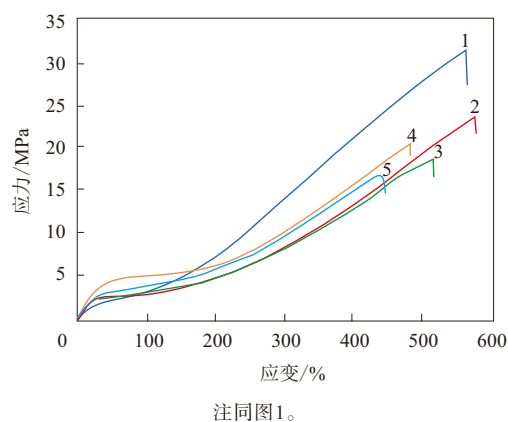
NBR胶料的应力-应变曲线分别见图1和2。应力-应变曲线从零到屈服点的面积为弹性模量,从零到断裂点的总面积为韧性模量。在应变达到屈服点以前,应力对材料的影响可以消除,应力消除后可恢复原形。当应变超过屈服点时,材料的变形不可逆,将发生塑性形变。弹性模量反映了材料在不受损伤的条件下吸收的能量,韧性模量是使材料完全断裂所需要的能量。

从图1可以看出:当沿短纤维取向方向时,无短纤维和纤维素短纤维胶料的应力-应变曲线正常;聚酰胺66短纤维胶料、聚酯短纤维胶料和芳纶



1—1[#]配方(无短纤维);2—2[#]配方(纤维素短纤维);3—3[#]配方(聚酰胺66短纤维);4—4[#]配方(聚酯短纤维);5—5[#]配方(芳纶短纤维)。

图1 NBR胶料的应力-应变曲线(沿短纤维取向方向)



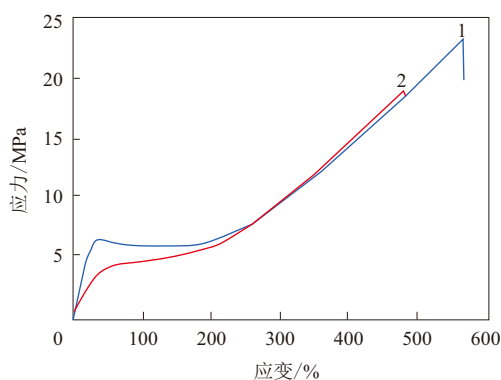
注同图1。

图2 NBR胶料的应力-应变曲线(沿短纤维取向垂直方向) 短纤维胶料的应力-应变曲线出现屈服点,屈服之后发生了塑性形变。

从图2可以看出,当沿短纤维取向垂直方向时,聚酯短纤维胶料出现屈服,其他胶料的应力-应变曲线正常。这说明两个方向上的短纤维对NBR的作用机理不同。

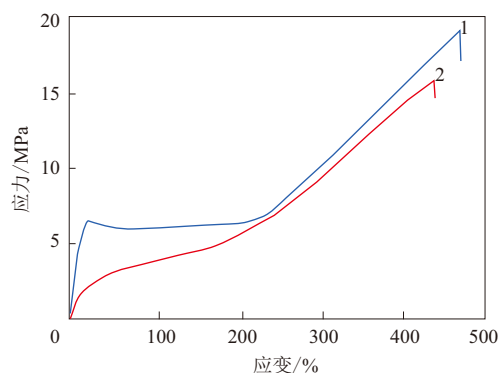
胶料的刚性与屈服点之前的曲线斜率成正比,计算图1和2屈服点之前的曲线斜率得出胶料刚性从大到小顺序依次为:芳纶短纤维胶料、聚酯短纤维胶料、聚酰胺66短纤维胶料、纤维素短纤维胶料、无短纤维胶料,这与胶料中短纤维取向程度和胶料硬度大小顺序一致。

聚酯短纤维和芳纶短纤维胶料的应力-应变曲线见图3和4。从图3和4可以看出,两种短纤维胶料均发生了明显的屈服,之后发生了屈服软化、冷拉及应变硬化,这说明短纤维胶料在拉伸过程中的分子运动与通常炭黑胶料的分子运动方式不同。



1—沿短纤维取向方向;2—沿短纤维取向垂直方向。

图3 聚酯短纤维胶料的应力-应变曲线



注同图3。

图4 芳纶短纤维胶料的应力-应变曲线

从图3和4还可以看出,随着应变增大,两个取向方向的聚酯短纤维胶料的应力-应变曲线趋于重合,而芳纶短纤维胶料的应力-应变曲线不趋于重合。应力-应变曲线在大应变下重合,说明聚酯短纤维胶料在冷拉之后短纤维增强结构受到破坏,两个取向方向的短纤维增强结构相同;芳纶短纤维胶料在冷拉之后短纤维增强结构不变,两个取向方向的芳纶短纤维增强结构不同。

通常添加炭黑等颗粒填料的胶料没有屈服点,在拉伸过程中橡胶分子链不滑移,产生变化的是橡胶交联网络的键长和键角、分子链内部小单元运动、分子链原位运动、填料-填料界面距离。出现屈服现象的胶料已经发生了橡胶分子链级别的运动,橡胶部分发生交联反应使其分子链难以运动。短纤维结构通常较为稳定,短纤维胶料的屈服只能发生在橡胶-填料和填料-填料界面。与炭黑和白炭黑等颗粒填料相比,短纤维尺寸较大,与橡胶分子间作用力较小,在外力作用下,短纤维

作为应力集中点,容易发生大尺度界面滑移。随着应变增大,短纤维逐步取向,形成冷拉,当应变增大时,橡胶分子链取向程度增大,胶料的拉伸强度提高,直至发生断裂破坏。

屈服和断裂均为材料结构方面的破坏,不同之处在于屈服为局部破坏,而断裂为完全破坏。短纤维胶料的屈服破坏是由于短纤维界面作用力弱而发生的大尺度界面滑移,断裂破坏除了界面作用破坏之外,还包括炭黑填料网络和橡胶分子链的断裂破坏。

不同短纤维胶料在不同短纤维取向时的应力-应变曲线差异的原因是不同短纤维与橡胶之间的作用力不同,短纤维胶料易产生破坏点。通过改善两相相容性,增大相互作用力,可以改善短纤维对NBR胶料的增强性能。

3 结论

对短纤维部分替代炭黑在NBR复合材料中的应用研究得出以下结论。

(1) 与无短纤维胶料相比,短纤维胶料的 t_{10} 均延长,非极性聚酯短纤维胶料 F_L 和 F_{max} 较小,刚性芳纶短纤维胶料 F_L 和 F_{max} 较大。

(2) 短纤维胶料具有门尼粘度较低且硬度较大的特点,其中聚酯短纤维胶料的门尼粘度最低,芳纶短纤维胶料的硬度最大。

(3) 与无短纤维胶料相比,短纤维胶料的300%定伸应力和拉伸强度均较低;沿短纤维取向垂直方向胶料与沿短纤维取向方向胶料的300%定伸应力相当,拉伸强度和拉断伸长率较低。

(4) 短纤维在胶料中的取向程度及其胶料刚性和硬度由大到小的顺序为:芳纶短纤维、聚酯短纤维、聚酰胺纤维和纤维素短纤维。

(5) 短纤维胶料的刚性和硬度均大于无短纤维胶料。

(6) 芳纶短纤维胶料抗撕裂性能较好,在冷拉之后短纤维增强结构不变;聚酯短纤维胶料综合性能较好,在冷拉之后短纤维增强结构破坏。

(7) 与无短纤维胶料相比,短纤维胶料更容易发生屈服。短纤维与橡胶之间的作用力小,且短纤维容易成为破坏的应力集中点。

参考文献:

- [1] 殷石,张立群,田明. 纳米短纤维增强橡胶复合材料的研究进展[J]. 合成橡胶工业,2010,33(5):396-404.
- [2] Kashani M R.Aramid-Short Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite[J].Journal of Polymer Science,2009,113(2):1355-1363.
- [3] Mathew L,Sunil K N.Nanosilica as Dry Bonding System Component and as Reinforcement in Short Nylon-6 Fiber/Natural Rubber Composite[J].Journal of Polymer Science,2009,112(4):2203-2212.
- [4] 郑元锁. 芳纶短纤维对丁腈橡胶的补强作用[J]. 西安交通大学学报,1998,32(8):81-84.
- [5] 金仲,夏忠林,罗筑. 接枝改性对芳纶纤维补强天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(8):56-61.
- [6] 金仲,罗筑,李斌. 相容剂HTPB-g-MA的合成及对芳纶补强天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(1):6-12.

收稿日期:2017-05-16

Study on Properties of Nitrile Rubber Composite Reinforced by Short Fiber

LI Bo, HE Liancheng, ZHOU Lei, WU Yu, ZHAO Hongguo, HU Haihua

(CNPC Lanzhou Petrochemical Research Institute, Lanzhou 730060, China)

Abstract: In this study, several types of short fibers were applied in nitrile rubber (NBR) composite by replacing part of the carbon black and the effect on the properties of compound was investigated. The testing results showed that the F_L and F_{max} values of the compound with non-polar polyester short fiber were lower, while those values of the compound with rigid aramid short fiber were higher. Compared with the compound without short fiber, the t_{10} of the compound with short fiber was prolonged, Mooney viscosity was lower, hardness of the vulcanizate was higher, and the tensile modulus at 300% elongation and tensile strength were lower. The tensile strength and elongation at break of the compound along the vertical direction of fiber orientation were lower than those of compound along the direction of fiber orientation, respectively. The fiber orientation degree, stiffness and hardness of the short fiber filled compound decreased in the order of aramid short fiber, polyester short fiber, polyamide fiber and cellulose short fiber. Aramid short fiber filled compound showed good tear resistance and polyester short fiber filled compound possessed the best overall performance. It was also found that short fiber filled compound tended to yield under stress and short fiber generated stress concentration causing material failure.

Key words: short fiber; cellulose; polyamide; polyester; aramid; nitrile rubber; orientation; yield

全国橡胶工业信息中心荣获“全国石油和化工行业优秀信息机构”称号

中图分类号:F27 文献标志码:D

为促进石油和化工行业信息研究机构工作水平的提高,充分发挥信息在生产、经营、科研等工作中的先导作用,中国石油和化学工业联合会、中国化工情报信息协会根据《全国石油和化工专业信息机构管理办法》,于2017年上半年开展了第4届全国石油和化工行业信息机构考评活动。2017年8月22日,信息机构考评总结大会在广西南宁举行。43家参评信息机构中,全国橡胶工业信息中心等25家信息机构荣获“全国石油和化工行业优秀信息机构”称号,18家信息机构被评为合格信息机构。10

家未参评单位列为待整改单位。全国涂料工业信息中心等4家信息机构被授予为示范信息机构。

全国橡胶工业信息中心作为优秀信息机构,考核期内业务工作完成较好,社会效益不断增加;考评资料准备细致、充分。行业年度分析报告《我国橡胶工业2016年回顾与2017年展望》审视范围完整、数据搜集到位、分析深入精当,作为会议会刊资料收录,受到了考评工作委员会的表扬。

我国橡胶工业正处于调整转型发展时期,作为行业信息服务机构,我们将牢固树立并切实贯彻创新、协调、绿色、开放、共享的发展理念,以信息、技术服务为中心,努力做好创新和融合工作,助力行业实现可持续发展。

(黄丽萍)