

锦纶短纤维/天然橡胶复合材料的性能研究

盛翔¹,任慧²,高明¹,李伟²,高风慧¹

(1. 济宁齐鲁检测技术有限公司, 山东 济宁 272000; 2. 通力轮胎有限公司, 山东 济宁 272000)

摘要: 制备锦纶66短纤维/天然橡胶(NR)复合材料,并研究锦纶短纤维用量对复合材料性能的影响。结果表明:锦纶短纤维可以提高胶料的定伸应力和撕裂强度,当锦纶短纤维用量为4份时,锦纶短纤维/NR复合材料的综合物理性能最好;添加锦纶短纤维增大了填料有效体积,提高了对橡胶分子链的束缚,使橡胶分子在剪切作用下运动受阻,提高了抵抗外力变形的能力;锦纶短纤维降低了NR胶料的玻璃化转变温度,有利于NR胶料在低温下使用。

关键词: 天然橡胶;锦纶短纤维;复合材料;物理性能;玻璃化转变温度;损耗因子

中图分类号: TQ342⁺.12; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2019)11-0620-05

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.11.0620



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

短纤维/橡胶复合材料是一种新型聚合物基复合材料,既可以将纤维刚性跟橡胶柔性有机结合,又保持了橡胶的高弹性^[1-3]。研究发现,在橡胶基体中加入适量的短纤维,橡胶制品具有高模量、高硬度、抗切割、抗撕裂、抗刺扎、抗溶胀、抗蠕变、耐疲劳、低生热、低压缩形变和吸能等优良性能^[4-9]。短纤维/橡胶复合材料应用到轮胎胎面胶中,有助于减小轮胎质量,降低滚动阻力和噪声。

锦纶短纤维/天然橡胶(NR)复合材料是一种多相体系,锦纶短纤维起补强作用。NR将分散的锦纶短纤维牢固地粘接成整体作为基体连续相。在胎面发生破坏以前,锦纶短纤维是承载力的主体,当承受外力时,NR将外力传递并分配到各条纤维上,并保护锦纶短纤维不受环境侵蚀。但短纤维用量过大会造成其在橡胶基体中分散不均匀,给橡胶加工带来不便,不利于工业化生产,同时也会影响轮胎性能。

本工作研究锦纶短纤维用量对锦纶短纤维/NR复合材料性能的影响,为研发高性能轮胎胎面胶提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,海南中化橡胶有限公司产品;锦纶66短

纤维(长度为2 mm,直径为0.2 mm),杭州钱海纤维科技有限公司产品;丙酮,分析纯,重庆川东化工有限公司产品。

1.2 配方

试验配方见表1。

表1 试验配方

组 分	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
NR	100	100	100	100	100	100
锦纶短纤维	0	1	2	3	4	5
氧化锌	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	4	4	4	4	4	4
防老剂SP-C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
促进剂M	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21
促进剂D	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂DM	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
促进剂TMTD	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;Φ160×320型两辊开炼机,东莞市昶丰橡塑机械设备有限公司产品;MD-3000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;平板硫化机,青岛学青橡胶机械有限公司产品;Inspekt table 10 kN型万能材料试验机,德国惠博材料测试公司产品;JEOL-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;Q800型动态热机械分析(DMA)仪,美国TA仪器公司产品;

作者简介: 盛翔(1991—),男,山东枣庄人,济宁齐鲁检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶和轮胎分析测试工作。

E-mail: 349651741@qq.com

RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

一段混炼在密炼机中进行。密炼机初始温度为130℃,转子转速为80 r·min⁻¹。将部分NR、丙酮洗涤后锦纶短纤维等按顺序加入到密炼机中混炼7 min,得到高含量短纤维预分散母炼胶。

二段混炼在开炼机上进行。将母炼胶与剩余NR在开炼机上混炼后,再加入配合剂,薄通8次,混炼7 min后下片,得到短纤维按压延方向取向的混炼胶,停放24 h。

用无转子硫化仪测试胶料的 t_{90} (143℃),胶料在平板硫化机上硫化(143℃× t_{90})制备硫化胶,再在室温下停放24 h后制备试样。

1.5 分析测试

1.5.1 物理性能

按照GB/T 528—2009测试拉伸性能,测试温度为(25±2)℃,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;撕裂强度(直角形试样)按照GB/T 529—2008测定。

1.5.2 微观形貌

复合材料拉伸断面经喷金处理后,采用SEM观察试样断面微观形貌特征。

1.5.3 RPA分析

用RPA仪对混炼胶进行频率扫描。测试条件为:温度 60℃,应变 0.7%,频率范围 0.1~30 Hz。

1.5.4 DMA分析

用DMA仪测试胶料的动态力学性能。测试条件为:采用双悬臂梁形变模式,频率 1 Hz,振幅 8 μm,温度范围 -70~80℃,升温速率 5℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

锦纶短纤维/NR复合材料的物理性能见表2。

从表2可以看出:随着短纤维用量的增大,复合材料的拉伸强度呈降低趋势,短纤维用量过大会提高复合材料抵抗变形的能力,但也造成短纤维在橡胶基体中分散较差,短纤维间容易缠结;当复合材料达到一定形变程度时,橡胶基体与短纤维会发生脱粘,产生气孔,形成缺陷,由于应力

表2 尼龙短纤维/NR复合材料的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度	62	63	63	64	66	66
100%定伸应力/MPa	1.62	2.13	2.25	2.78	3.78	3.75
300%定伸应力/MPa	4.42	5.13	5.48	6.11	7.02	6.89
拉伸强度/MPa	27.80	25.32	24.13	25.44	24.12	22.81
拉断伸长率/%	812	748	721	735	703	611
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	52	56	57	59	64	60

集中会导致复合材料破坏,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率均随着短纤维用量增大呈明显下降趋势。

从表2还可以看出:随着短纤维用量增大,复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力均呈提高趋势,说明短纤维限制了橡胶基体的变形,在一定范围内,短纤维用量越大,这种限制作用越明显;当短纤维用量达到4份以上时,复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力变化不大,表明短纤维用量为4份较合适。

从表2还可以看出,随着短纤维用量增大,复合材料的撕裂强度先提高后降低,当短纤维用量为4份时达到峰值。分析认为,当短纤维用量较小时,短纤维分散比较均匀,可以有效阻止复合材料裂纹的扩展。当裂纹遇到短纤维时会改变原来的扩展方向,可能会从附近的橡胶基体或者界面层中绕开,甚至会沿短纤维的取向方向发展,使裂纹的扩展由本来垂直于拉伸方向变为平行于拉伸方向,提高撕裂强度;但短纤维用量过小时对裂纹的抵抗能力有限;随着短纤维用量的增大,短纤维分散均匀性变差,复合材料的撕裂强度反而降低。

2.2 RPA分析

混炼胶的频率扫描曲线见图1,图中 G' 为储能模量, G'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图1可以看出:随着短纤维用量的增大,混炼胶的 G' 逐渐提高,当短纤维用量为4份时混炼胶的 G' 最高;当未添加短纤维时,仅炭黑阻碍橡胶分子链运动,混炼胶的 G'' 较低;当短纤维用量为4份时,短纤维和炭黑对橡胶分子链运动的阻碍作用较大, G'' 较高。这是因为短纤维用量增大,填料有效体积增大,自由胶的流动性受阻,表现为 G'' 提高。

分析认为,在填充橡胶的情况下,填料与橡胶之间以及填料与填料之间存在或大或小的相互作

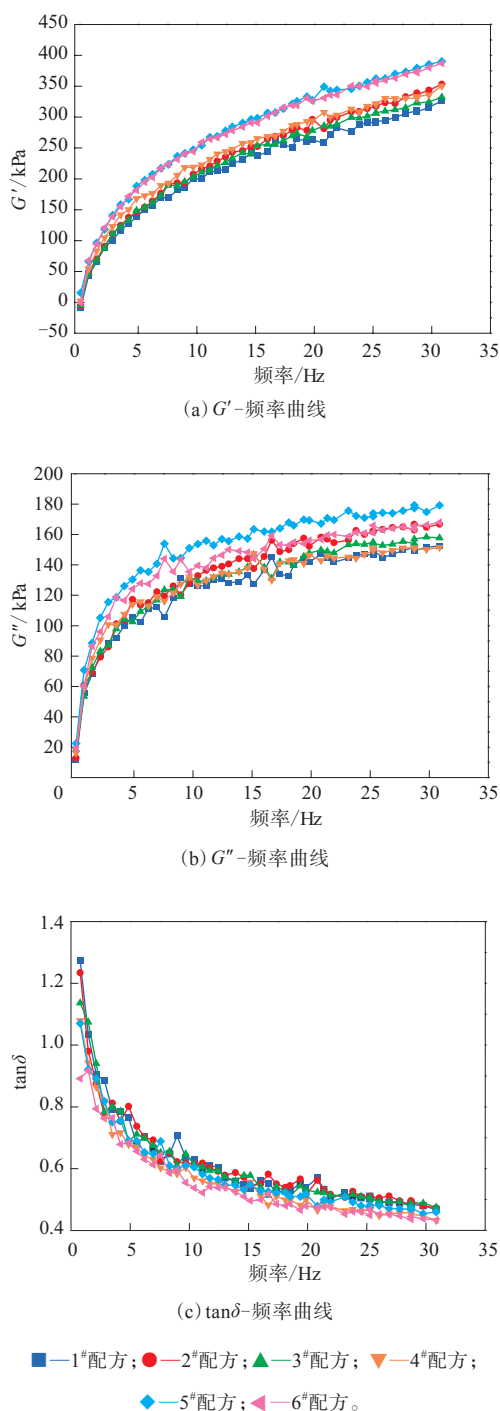


图1 混炼胶的频率扫描曲线

用力,本工作配方炭黑用量为50份,远大于短纤维用量,起主导作用的是炭黑形成的网络结构,在小应变(0.7%)下对混炼胶进行频率扫描,小应变下混炼胶的 G' 随着频率的增大而提高,主要是由于施加剪切应力的周期相对于混炼胶的松弛时间越来越短,复合材料的弹性增大。小应变对填料网

络结构影响不大,达不到填料网络破坏的临界条件,短纤维用量增大,使填料的有效体积增大,胶料抵抗外界变形能力增强, G' 提高。

从图1还可以看出:随着频率的增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 呈非线性下降,最后趋于平衡。这是由于随着频率的变化使分子链之间结构破坏(或解缠),分子链之间的作用力逐渐减弱,直到分子链结构被完全破坏, $\tan\delta$ 趋于平衡。通常认为,在频率扫描中,胶料的分子流动性越好,分子间相对位移越大,内耗越大,相应的 $\tan\delta$ 就越大;反之 $\tan\delta$ 越小,其塑性相对越大,在挤出过程中变形越小^[10]。从图1可以看出,随着短纤维用量的增大,混炼胶的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,短纤维对橡胶分子链运动约束提高,在挤出过程中变形越小,橡胶制品外形尺寸稳定性较好。

2.3 拉伸断面形貌

不同用量锦纶短纤维/NR复合材料拉伸断面SEM照片见图2。

从图2可以看出,未添加短纤维的1#配方胶料拉伸断面比较粗糙,放大500倍可以看到断面有分层现象,表面有橡胶颗粒。这是由于受到拉伸外力后,炭黑补强橡胶网络结构遭到破坏。

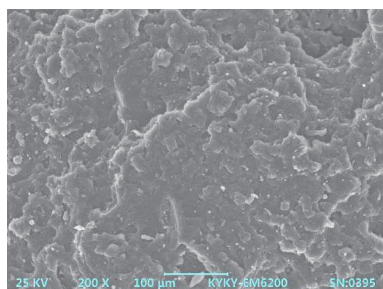
从图2还可以看出:添加4份短纤维的5#配方胶料断面凹凸不平,起伏较大,短纤维拔出长度较长,有明显的拔出痕迹;放大500倍可以看到断面上被拔出的短纤维表面比较光滑,表面无附着物,短纤维拔出的孔洞较大。这是由于当橡胶复合材料受到拉伸外力时,力首先传递给短纤维,当短纤维与橡胶基体发生脱粘,短纤维被拔出后,橡胶再遭到破坏而被拉断,因此断面凹凸不平。

2.4 DMA分析

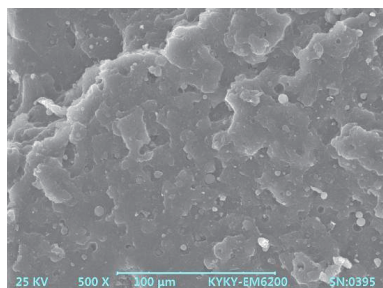
通过DMA在特定的程序控温条件下,测试橡胶复合材料在一定的振动载荷下 $\tan\delta$ 与体系温度之间的关系。

锦纶短纤维/NR复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线见图3。

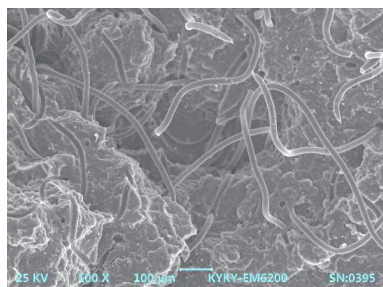
由图3可知:添加4份短纤维的5#配方胶料的 $\tan\delta$ 峰值向低温移动,说明玻璃化转变温度(T_g)降低,有利于复合材料在低温下使用;0℃左右的 $\tan\delta$ 值相对于未添加短纤维的胶料略低,说明添加4份短纤维的复合材料抗湿滑性能略有降低。



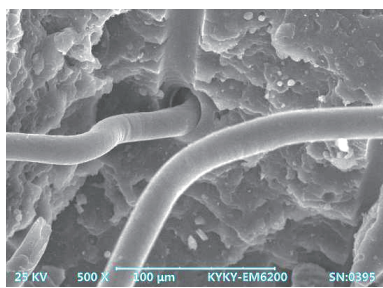
(a) 1#配方胶料(放大200倍)



(b) 1#配方胶料(放大500倍)



(c) 5#配方胶料(放大200倍)



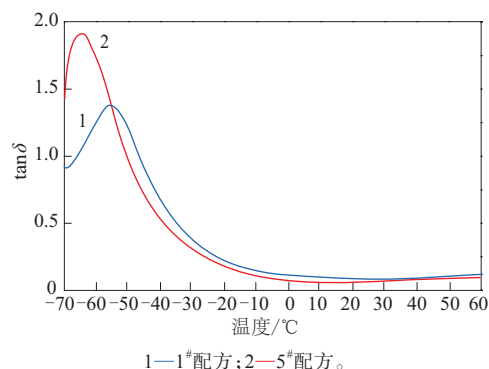
(d) 5#配方胶料(放大500倍)

图2 尼龙短纤维/NR复合材料拉伸断面SEM照片

3 结论

(1) 锦纶66短纤维可以提高胶料的物理性能,当短纤维用量为4份时,短纤维/NR复合材料的综合物理性能最好。

(2) RPA分析表明,短纤维增大了填料有效体积,增加了对橡胶分子链的束缚,使橡胶分子

图3 尼龙短纤维/NR复合材料的 $\tan \delta$ -温度曲线

在剪切作用力下运动受阻,提高了抵抗外力变形的能力。

(3) SEM分析表明,短纤维/NR复合材料的拉伸断面粗糙度大,凹凸不平,短纤维有被拔出而与橡胶基体脱粘的现象。

(4) DMA分析表明,短纤维降低了NR胶料的 T_g ,有利于NR胶料在低温环境下使用。

参考文献:

- [1] Jacob M, Thomas S, Varughese K T. Mechanical Properties of Sisal/Oil Palm Hybrid Fiber Reinforced Natural Rubber Composites[J]. Composites Science & Technology, 2004, 64 (7) : 955-965.
- [2] 边慧光, 于本会, 田晓龙, 等. 短纤维取向对短纤维/天然橡胶复合材料性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (2) : 125-131.
- [3] 边慧光, 李海涛, 刘洁, 等. 芳纶短纤维补强天然橡胶复合材料性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (8) : 901-905.
- [4] Geethamma V G, Kalaprasad G, Groeninckx G, et al. Dynamic Mechanical Behavior of Short Coir Fiber Reinforced Natural Rubber Composites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2005, 36 (11) : 1499-1506.
- [5] Laura D M, Keskkula H, Barlow J W, et al. Effect of Glass Fiber Surface Chemistry on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced, Rubber-toughened Nylon 6[J]. Polymer, 2015, 43 (17) : 4673-4687.
- [6] Li W, Xin Z. Flexural Fatigue Life Prediction of a Tooth V-belt Made of Fiber Reinforced Rubber[J]. International Journal of Fatigue, 2018, 111: 269-277.
- [7] Jacob M, Francis B, Thomas S, et al. Dynamical Mechanical Analysis of Sisal/Oil Palm Hybrid Fiber-reinforced Natural Rubber Composites[J]. Polymer Composites, 2010, 27 (6) : 671-680.
- [8] 朱玉俊. 弹性体的力学改性-填充补强及共混[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1992: 184-204.
- [9] Naohiko K. Tires Made of Short Fiber Reinforced Rubber[J]. Rubber World, 1996, 214 (3) : 21-31.
- [10] 曾季, 李文东. RPA2000橡胶加工分析仪对SBR1723和SBR1712E性能的研究[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8 (17) : 4-10.

收稿日期: 2019-05-19

Properties of Short Nylon Fiber/Natural Rubber Composites

SHENG Xiang¹, REN Hui², GAO Ming¹, LI Wei², GAO Fenghui¹

(1. Jining Qilu Testing Technology Co., Ltd., Jining 272000, China; 2. Tongli Tire Co., Ltd., Jining 272000, China)

Abstract: The short Nylon 66 fiber/natural rubber (NR) composites were prepared and the effect of the amount of short nylon fiber on the properties of the composites was studied. The results showed that, with the addition of short nylon fiber, the modulus and tear strength of the compound were improved. When the amount of short nylon fiber was 4 phr, the comprehensive physical properties of the composite were the best. Use of short nylon fiber increased the effective filler volume, improved the binding of rubber molecular chains, restrained the movement of rubber molecules under shear stress, and increased the resistance of rubber material against external force and deformation. With short nylon fiber, the glass transition temperature of NR compound was also lowered, which was beneficial to the use of NR compound at low temperature.

Key words: natural rubber; short nylon fiber; composite; physical property; glass transition temperature; loss factor

海南橡胶与青岛双星签订战略合作协议

2019年10月14日,海南天然橡胶产业集团股份有限公司(以下简称海南橡胶)和青岛双星股份有限公司(以下简称青岛双星)同时发布公告,双方有意将对方作为其在轮胎及橡胶领域的战略合作伙伴,共同开拓市场。双方已于2019年10月12日在海南海口签订了《战略合作协议》。

根据协议,海南橡胶将对青岛双星的工厂进行VMI(Vendor Managed Inventory,供应商管理库存)及零库存管理,并确保为青岛双星提供优惠的原材料价格和交货保障。双方将同步推进验证公司国产TSR20和9710橡胶产品。协议签署后,海南橡胶的香港子公司中国天然橡胶产业集团将总部设立在青岛。

双方将就信息共享、VMI仓库设置、入库检测服务、费用负担、结算进行磋商,具体内容如下:(1)信息共享:双方将通过开发信息化系统进行信息及数据共享。(2)VMI仓库设置:双方确定核销胶仓库和非核销胶仓库的地点,后期将根据业务需要共同确定增加核销胶仓库及非核销胶

仓库的地点。(3)入库检测服务:双方协商确定检测标准、入库流程,以及不合格商品的处理办法。(4)费用负担:双方协商确定不同类型VMI仓库涉及的仓储、操作、运输及VMI服务费的承担主体。(5)结算:双方明确供货的最小批次、结算方式、核销胶与非核销胶的结算价格以及汇率换算原则。

海南橡胶称,公司本次与青岛双星签订战略合作协议,将充分发挥公司海外资源优势,通过对接优质终端轮胎厂客户,将公司海外橡胶资源引进国内,有利于提升公司在国内市场影响力,符合公司战略发展需求。

青岛双星表示,本次战略合作如成功实施,可以降低公司天然橡胶原材料的库存,通过与合作方的库存管理,实现合作方供应天然橡胶原材料的零库存,提升天然橡胶原材料供应的响应速度。不仅可以保障公司天然橡胶原材料的供应,还会大大降低原材料库存资金占用,有利于财务费用的降低和成本竞争力的提升。

(本刊编辑部)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》杂志上刊登广告