

芳纶纤维补强吸油膨胀丁苯橡胶的研究

白琪俊^{1,2} 段攀峰^{1,2} 李 扬^{1,2} 伍玉娇^{1,2*}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550001; 2. 贵州理工学院材料与冶金学院, 贵阳 550003)

摘 要 以自制树脂改性丁苯橡胶制备吸油膨胀丁苯橡胶, 采用芳纶纤维补强。分析了吸油膨胀丁苯橡胶的形貌、流变性能、力学性能和吸油性能, 研究了芳纶纤维对吸油膨胀丁苯橡胶吸油前后的补强。结果表明: 随着芳纶纤维用量增加, 吸油膨胀丁苯橡胶的力学性能得到提高, 吸油性能有降低的趋势; 当纤维用量为 4 份条件下, 对二甲苯、汽油的吸油率分别为 211.50%、159.91%, 保油率分别达到 93.50%、86.70%; 溶胀后拉伸强度为 1.84MPa, 断裂伸长率为 63.18%, 硬度达到 38.00MPa, 添加树脂和芳纶纤维保证了吸油膨胀丁苯橡胶不易受外力作用而破碎。

关键词 芳纶纤维, 补强, 丁苯橡胶, 吸油性能

Absorbed oil expansion of styrene butadiene rubber reinforced by aramid fiber

Bai Qijun^{1,2} Duan Panfeng^{1,2} Li yang^{1,2} Wu Yujiao^{1,2}

(1. Material and Metallurgy College of Guizhou University, Guiyang 550001; 2. School of Material and Metallurgical Engineering of Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003)

Abstract The oil swelling rubber (OSR) was prepared by home made resin modified styrene butadiene rubber, and reinforced by aramid fiber. The morphology, the rheological properties, the mechanical and oil absorption properties of rubber, as well as the reinforcement of the aramid fiber on OSR before and after oil absorption were studied. The results showed: with the increase of the amount of aramid fiber, the mechanical properties of OSR were improved, while the oil absorption performance was decreased. When the amount of fiber was 4 phr, the oil absorption rate of *p*-xylene and gasoline were 211.50% and 159.91% respectively, and the oil retention rate was 93.5% and 86.7% respectively. The tensile strength was 1.84MPa, the elongation at break was 63.18%, and the hardness reached 38.00MPa. The addition of resin and aramid fiber ensured that the absorbed oil-expanded styrene-butadiene rubber was not easily broken by external force.

Key words aramid fiber, reinforcing, styrene butadiene rubber, oil absorption performance

遇油膨胀橡胶(OSR)是一种橡胶基体与非极性亲油组分共混结合体的新型功能高分子吸油材料, 具有良好的高弹性, 同时还具有吸油后体积迅速膨胀, 在一定的压力下稳定的保油性能。然而, 膨胀橡胶的膨胀倍率低、易碎, 在长期使用过程中, 受压后会严重影响材料的密封性, 以致在生产、储存和运输过程中出现渗漏油事故屡见不鲜^[1-3]。

吸油膨胀橡胶吸油后体积形变较大, 由于溶剂化作用, 分子链解缠较为严重, 力学性能急剧下降, 并且基体很容易受压破碎。通过增加物理交联点的

方法增加交联密度, 降低溶剂化作用, 基体力学性能可得到明显提升。芳纶纤维以高强度、高模量和补强作用明显, 常作为橡胶基体的补强剂, 补强后的橡胶基体力学性能得到明显提升^[4-5]。然而由于纤维的径向拉伸强度高, 作用于基体时, 基体的形变受粘结纤维作用大大减弱, 使橡胶的膨胀受到限制。本研究采用具有一定长径比的芳纶纤维来补强吸油膨胀丁苯橡胶, 改善吸油前后丁苯橡胶的力学性能, 为降低受压易碎程度, 提高其使用寿命具有重要的意义。

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(黔科合 LH 字[2014]7371 号)

作者简介: 白琪俊(1990-), 男, 硕士, 主要从事复合材料的合成和加工研究。

联系人: 伍玉娇(1959-), 女, 教授, 主要从事复合材料的研究。

1 实验部分

1.1 材料

丁苯橡胶、氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、防老剂4020、促进剂CZ、硫磺、炭黑,均为工业级,贵州轮胎股份有限公司;芳纶纤维、树脂,实验室自制。

1.2 仪器

橡塑密炼机(XSM-500型),上海科创橡塑机械设备有限公司;双辊开炼机($\Phi 160 \times 320$ 型),东莞市昶丰橡塑机械有限公司;无转子硫化仪(MD-3000A型),高铁检测仪器(东莞)有限公司;平板硫化机(XLB型,25t),江都市明珠实验机械厂;万能材料试验机(Inspekt table-10kN型),德国惠博材料测试公司;橡胶加工分析仪(RPA2000型),美国阿尔法科技有限公司;高速离心机(CR22G型),日本日立公司。

1.3 吸油膨胀丁苯橡胶的制备

按照配方,采用橡塑密炼机(XSM-500型,上海科创橡塑机械设备有限公司)依次加入SBR、氧化锌、硬脂酸、芳纶纤维、树脂、炭黑,在145℃条件下密炼8min;采用双辊开炼机($\Phi 160 \times 320$ 型,东莞市昶丰橡塑机械有限公司)辊距调至最小,将密炼后的混炼胶薄通数次,待出现包辊时,加入防老剂、促进剂和硫化剂,打三角包5次,打卷开练5次,下片置放24h,采用无转子硫化仪[MD-3000A型,高铁检测仪器(东莞)有限公司]测定混炼胶的硫化曲线和正硫化时间,采用平板硫化机(XLB型,江都市明珠实验机械厂)在155℃、10MPa、15min条件下硫化混炼胶,硫化后胶片置放24h,即制得吸油膨胀丁苯橡胶。

1.4 样品测试

按照GB/T 528—1998,采用万能材料试验机(Inspekt table-10kN型,德国惠博材料测试公司)对样品进行力学性能测试,室温下,拉伸速率500mm/min。采用橡胶加工分析仪(RPA2000型,美国阿尔法科技有限公司)对样品进行动态力学性能测试,频率1Hz,温度60℃,应变范围0.01%~100%。将硫化胶片裁成25mm×25mm×2mm的试样,置于不同的待测油品中,每隔5h取出称样品的质量,直至质量不再变化则停止测试,记录样品的质量变化,测试样品的溶胀性能。

保油率测试:将溶胀达到饱和的试样,擦去表面的油品,称质量(m_0),装离心管中,采用高速离心机(CR22G型,日本日立公司)5min,转速2000r/min

对样品进行离心,离心后测量样品的质量(m_1),按式(1)计算样品的保油率^[6]。

$$\text{保油率} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为离心后橡胶试样的质量,g; m_0 为离心前橡胶试样的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 芳纶纤维用量对储能模量、损耗因子与应变的影响

芳纶纤维用量对吸油膨胀丁苯橡胶的储能模量(a)、损耗因子(b)与应变的影响见图1。从图可以看出,随着芳纶纤维用量的增加,吸油膨胀丁苯橡胶的储能模量和损耗因子都呈增长态势,芳纶纤维分散于橡胶基体中并有粘黏,有助于炭黑网络结构的稳定,形成一定的基体结构稳定性,基体表现出一定的回弹性,芳纶纤维越多,储能模量越高,损耗越高;在小应变条件下,储能模量和损耗因子都比较稳定,这是由于芳纶纤维在橡胶中起支撑材料,芳纶纤维有助于炭黑网络结构稳定,使炭黑网络结构能够抵抗更强的应变,分散外力作用,防止结构破坏;随着应变的增大,芳纶纤维与橡胶基体界面破坏、炭黑结构破坏、分子链滑移、交联结构破坏和化学键断裂,基体的储能模量降低,结构的破坏使基体中产生了自由体积,界面结合变差,导致吸油膨胀丁苯橡胶能量损耗,滞后损失增加^[7-8]。

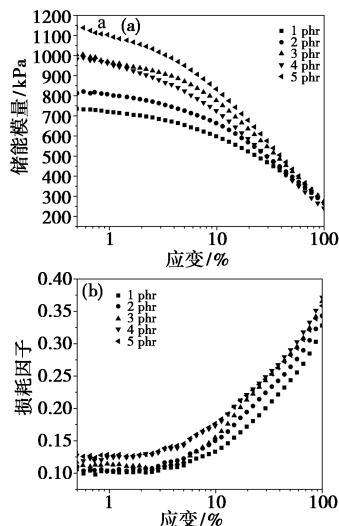


图1 芳纶纤维用量对吸油膨胀丁苯橡胶的储能模量(a)、损耗因子(b)与应变的影响

2.2 饱和吸油率和保油率分析

不同芳纶纤维用量吸油膨胀丁苯橡胶对不同油品的吸油率和保油率见表1。从表1可知,不同芳

纶纤维用量制得的吸油膨胀丁苯橡胶对二甲苯的吸油率都较高,而且保油率都在 92% 以上;对煤油的吸油率和保油率都低于二甲苯和汽油;芳纶纤维用量为 4 份条件下制得的吸油膨胀丁苯橡胶对二甲苯的吸油率和保油率分别达到 211.50% 和 93.50%。较高的保油率可以保证膨胀的吸油膨胀丁苯橡胶维持一定的膨胀比,达到长时间的尺寸稳定,芳纶纤维的加入,限制了基体分子链的滑移和变形,吸油膨胀丁苯橡胶在吸油时,受到限制体积不能大变形膨胀,随着芳纶纤维用量增加,限制作用越强,但吸油率呈逐渐降低态势。

表 1 不同芳纶纤维用量吸油膨胀丁苯橡胶对不同油品的吸油率和保油率

芳纶纤维 用量/份	二甲苯		汽油		煤油	
	吸油 率/%	保油 率/%	吸油 率/%	保油 率/%	吸油 率/%	保油 率/%
1	249.66	93.90	200.69	86.40	91.50	85.40
2	238.83	95.00	186.80	89.30	87.20	84.60
3	230.17	92.40	176.32	88.80	84.80	86.20
4	211.50	93.50	159.91	86.70	82.30	85.20
5	198.19	94.50	174.47	89.10	80.70	83.50

2.3 SEM 分析

4 份芳纶纤维用量吸油膨胀丁苯橡胶的 SEM 图见图 2。从图可以看出,吸油膨胀丁苯橡胶的断面有断裂和拨出的纤维,分布着拨出的空洞,断面较为平滑,破坏的结构基体存在着大量的空隙。这说明芳纶纤维和基体界面之间有一定的粘结性,受外力作用时,芳纶纤维与基体界面之间的粘结性可以保证基体有一定抵抗形变的能力,使吸油膨胀丁苯橡胶的力学性能得到改善。

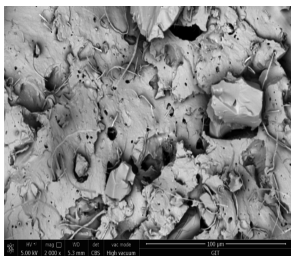


图 2 4 份芳纶纤维用量吸油膨胀丁苯橡胶纤维的 SEM 图

2.4 吸油溶胀分析

在芳纶纤维用量分别为 1、2、3、4 和 5 份(顺序从左到右,从上到下)条件下,制得的吸油膨胀丁苯橡胶溶胀前(a)、后(b)的数码照片见图 3。从图可以看出,随着芳纶纤维用量的增多,吸油膨胀丁苯橡胶溶胀后的变形尺度逐渐减小,在芳纶纤维用量大

于 3 份后,溶胀后的吸油膨胀丁苯橡胶还产生了卷曲形状,这是由于芳纶纤维分布于基体中,芳纶纤维与基体的粘黏会限制分子链的伸展,限制了吸油膨胀丁苯橡胶的变形。

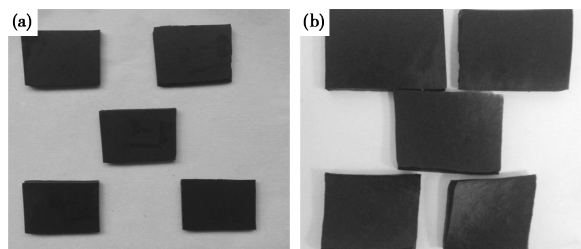


图 3 吸油膨胀丁苯橡胶溶胀前(a)、后(b)的数码照片

2.5 吸油膨胀丁苯橡胶溶胀后的力学性能

吸油膨胀丁苯橡胶溶胀后的力学性能见表 2。从表 2 可知,随着芳纶纤维用量的增加,吸油膨胀丁苯橡胶的拉伸强度呈逐渐增加态势,断裂伸长率虽有下降,但还是保持一定的断裂伸长率,在芳纶纤维用量为 4 份条件下,制得的吸油膨胀丁苯橡胶溶胀后的拉伸强度为 1.84MPa,断裂伸长率为 63.18%,硬度为 38.00MPa。研究结果表明,芳纶纤维可以改善溶胀后橡胶的力学性能,有一定的形变能力,使吸油膨胀丁苯橡胶不易破坏。

表 2 吸油膨胀丁苯橡胶溶胀后的力学性能

性能	芳纶含量/份				
	1	2	3	4	5
拉伸强度/MPa	0.97	1.10	1.433	1.84	2.20
断裂伸长率/%	69.94	69.21	63.260	63.18	44.86
硬度/MPa	13.00	15.00	21.000	27.00	38.00

3 结论

成功制得吸油膨胀丁苯橡胶。研究结果表明:树脂与丁苯橡胶基体有良好的粘结,芳纶纤维在基体中均匀分散,起到限制基体变形的作用,改善了溶胀后吸油膨胀丁苯橡胶的力学性能,在芳纶纤维用量为 4 份条件下制得的吸油膨胀丁苯橡胶,对二甲苯、汽油的吸油率分别达到 211.50%、159.91%,保油率分别达到 93.50%、86.70%,拉伸强度达到 1.836MPa,断裂伸长率达到 63.18%,硬度达到 38.00MPa。

参考文献

- [1] 陆晶晶,周美华.吸油材料的发展[J].东华大学学报,2002,28(1):126-130.

(下转第 118 页)