

改性芳纶浆粕增强橡胶基复合材料的性能研究

丁 翔 王 瑞* 徐 磊 王春红

(天津工业大学纺织学院,先进复合材料教育部重点实验室,300387 天津)

摘 要 采用戊二醛、二甲基乙酰胺(DMAC)/氯化锂(LiCl)/磷酸溶液对对位芳纶浆粕纤维表面改性,形成了交联网状结构。以硅橡胶生胶为主要原料,加入各类填料经过混炼、硫化后制得对位芳纶浆粕/硅橡胶混炼胶复合材料。研究表明,以 2%戊二醛为交联剂,芳纶浆粕含量为 10 份条件下,制得的硅橡胶复合材料性能较好。硅橡胶复合材料的邵尔 A 型硬度达到 86 度,拉伸强度达到 8.9MPa,伸长率达到 128%,撕裂强度达到 12.8kN/m,压缩永久变形为 55%。制得的硅橡胶复合材料比普通硅橡胶具有优异的力学性能,在密封材料领域有广泛的应用前景。

关键词 对位芳纶浆粕,硅橡胶,戊二醛,力学性能

Study on the property of modified aramid pulp reinforced rubber matrix composite

Ding Xiang Wang Rui Xu Lei Wang Chunhong

(School of Material Science and Engineering & Key Laboratory of Advanced Composites,
Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract The surface of para-aramid pulp fiber was modified and reformed network structure was formed by using glutaraldehyde,DMAC/LiCl/phosphoric acid solution.The silicone rubber was used as the main raw material, which were added various fillings after mixing and vulcanization to prepare fiber reinforced silicone rubber compound materials.The mechanical properties of material were investigated and the fracture appearance was studied.The results showed that when the material with 2% glutaraldehyde as crosslinking agent and the content of aramid pulp was 10 showed excellent performance.The shore A hardness reached 86 degrees,the tensile strength reached 8.9MPa,the elongation reached 128%,the tearing strength reached 12.8kN/m,the compression permanent deformation was 55%.The obtained material had superior mechanical properties than ordinary silicone rubber,and had wide application in the field of sealing materials.

Key words para-aramid pulp,silicone rubber,glutaraldehyde,mechanical property

甲基乙烯基硅橡胶是以聚硅氧烷为主链的弹性体,由于其自身卓越的耐高温性能,优良的电绝缘性,特殊的表面性能和生理惰性,广泛应用于密封圈、油密封,各种管道、密封剂和粘合剂等领域^[1]。但由于其机械强度较低、自身惰性导致的粘结性能较差,在密封材料领域的应用存在一定的局限性。如今以具有高强度、高模量的芳纶纤维为主体材料与润滑性好的特种材料进行复合制成密封材料已成为主流^[2-3]。这种密封产品具有优异机械性能,在固液相混合的液体密封装置方面受到极大的关注。

对位芳纶浆粕(PPTA-pulp)是对位芳纶纤维的差别化产品,具有高强度、耐磨耐热和高尺寸稳定性

等优异性能,由于其特殊的成形工艺,其表面具有大量微细纤维,呈毛绒状,比表面积较大^[4-5]。对位芳纶浆粕表面氨基含量远高于长纤维,使其具有更好的表面活性,高强度、高模量的特性更使其在实际混炼中不会因为剪切而发生断裂从而影响纤维本身的性能。因此,可以采用氯化锂(LiCl)极性溶剂制备芳纶浆粕纤维溶液,并使用磷酸/戊二醛进行交联聚合反应,在纤维表面进一步形成网状微纤结构,促进与硅橡胶的粘结效果。

本研究以对位芳纶浆粕、硅橡胶为原料,戊二醛为交联剂,采用芳纶浆粕增强增韧硅橡胶。采用外部机械力的作用,使得两相物料之间混合均匀,经过

基金项目:国家自然科学基金项目(51303131);天津市科学技术委员会重点项目(15JCZDJC38400)

作者简介:丁翔(1993-),男,硕士,主要从事纤维复合材料的研究。

联系人:王瑞(1960-),男,博士生导师,教授,主要从事新型纤维材料研究。

混炼、硫化后制备力学性能优异的芳纶浆粕/硅橡胶复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

对位芳纶浆粕,上海聚枫绝缘材料有限公司;丙酮、无水氯化锂、戊二醛(GA,50%)、二甲基乙酰胺(DMAC)、磷酸,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硅橡胶(基本配方:硅橡胶生胶 100 份,硫化剂 0.2 份,硬脂酸锌 0.2 份,白炭黑 30 份,氨基硅烷 4 份,内脱模剂 0.2 份),莱州市万泰硅橡胶有限公司。

1.2 设备与仪器

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型),德国艾卡公司;高温高压实验型反应釜(GSH-5 型),威海朝阳化工机械有限公司;双辊筒开炼机(WY-120 型),东莞市伟盈机械设备有限公司;减压抽滤装置(1000mL 型),天长市旭立玻璃仪器有限公司;平板硫化机(150T2RT 型),邢台神工油压机械制造有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型),德国 Thermo Scientific 公司;冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800 型),日本 Hitachi 公司;万能强力测试机(Instron 3369 型),美国 Instron 公司;邵氏硬度计(A 型),莱州市得川试验仪器有限公司;永久性压缩变形试验机(TY4026 型),江都市天瑞试验机械厂。

1.3 样品的制备

1.3.1 对位芳纶浆粕改性处理

将对位芳纶浆粕经过丙酮抽提 4h 预处理,在去离子水中洗净、干燥。称取绝对干燥的对位芳纶浆粕纤维,加入到溶解有 5% LiCl 的 DMAC 混合溶液中,采用高温高压实验型反应釜(GSH-5 型,威海朝阳化工机械有限公司)100℃搅拌 5h,使溶液黏度增加。再加入浓度为 50% 的磷酸和浓度为 2% 的戊二醛之后,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型,德国艾卡公司)高温条件下混合搅拌逐渐变成褐色絮状物,采用减压抽滤装置(1000mL 型,天长市旭立玻璃仪器有限公司)抽滤,并采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)105℃干燥,即制得戊二醛与浆粕交联聚合反应后的产物。

1.3.2 硅橡胶复合材料的制备

将甲基乙烯基硅橡胶作为生胶,采用双辊筒开炼机(WY-120 型,东莞市伟盈机械设备有限公司)

包辊,添加一定配合比的硫化剂、内脱模剂和硬脂酸锌等各类填料,将改性后的对位芳纶浆粕加入其中混炼均匀,薄通出片。胶料采用平板硫化机(150T2RT 型,邢台神工油压机械制造有限公司)硫化,硫化条件为 150℃,15MPa,15min,即制得硅橡胶复合材料。沿压延方向裁取拉伸试样的样片,按垂直压延方向裁取撕裂试样的样片,其他试样均按照相关标准来制备。

1.4 样品的测试

1.4.1 FT-IR 测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型,德国 Thermo Scientific 公司)对改性后的芳纶浆粕进行测试,KBr 压片。

1.4.2 FE-SEM 测试

采用冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800 型,日本 Hitachi 公司)观察样品的断面形貌,液氮脆断,断面氮气保护下喷金后观察。

1.4.3 力学性能测试

采用万能强力测试机(Instron 3369 型,美国 Instron 公司)对样品进行力学性能测试,按照 GB/T 528—2009 采用 2 型哑铃状试样标准进行拉伸测试,温度为(23±2)℃,相对湿度 50%,拉伸速度为 500mm/min,直至样品被破坏。按照 GB/T 529—2008 采用裤型试样标准进行撕裂强度测试,温度为(23±2)℃,相对湿度 50%,拉伸速度为 100mm/min,样片厚度为 2mm。按照 GB/T 531.1—2008 标准,采用邵氏硬度计(A 型,莱州市得川试验仪器有限公司)测试橡胶复合材料的硬度。按照 GB/T 7759.1—2015 标准,采用永久性压缩变形试验机(TY4026 型,江都市天瑞试验机械厂)测定硫化橡胶压缩永久变形性能,测试条件为 100℃,24h,压缩率为 25%。

2 结果与讨论

2.1 磷酸/戊二醛体系对芳纶改性效果的研究

2.1.1 FE-SEM 分析

对位芳纶纤维可以溶解于 DMAC、N,N-二甲基乙酰胺(DMF)等少数非质子性溶剂,尤其在溶剂中加入盐后溶解能力更强。采用低毒低盐的 DMAC-LiCl 体系作为反应场所,更适合溶解芳纶浆粕纤维^[6]。溶解迫使芳纶浆粕分子链间氢键断裂,结晶被破坏。磷酸的加入会促进对芳纶浆粕的改性,磷酸溶液处理的纤维表面会存在一定量的极性官能团,使得对位芳纶浆粕纤维形态结构变化明显^[7]。

改性处理后对位芳纶浆粕纤维的 FE-SEM 图见图 1。从图可以看出,经过磷酸/戊二醛溶液处理后的对位芳纶浆粕纤维表面分裂出更多尺寸大小不一的微细纤维,芳纶浆粕微纤表面部分水解并适度地与戊二醛缩合,大量毛绒状的微细纤维呈条状与纤维主体分离,形成了复杂的网状微结构,交联密度大^[8]。

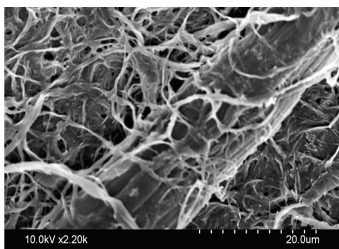


图 1 改性处理后对位芳纶浆粕纤维的 FE-SEM 图

对位芳纶浆粕化学结构规整,化学稳定强,水解是诱导反应活性的一种有效方法^[9]。改性处理前后芳纶浆粕的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,未改性处理的对位芳纶浆粕在 3317cm^{-1} 存在 1 个峰,这来源于 PPTA 中的 N—H,在 1540cm^{-1} 、 1512cm^{-1} 处可以观察到酰胺键的弯曲振动吸收峰;经过磷酸和戊二醛处理后,N—H 和 C=O 伸缩振动吸收峰分裂并扩大,在戊二醛烷基影响下出现新的吸收峰,在 2712cm^{-1} 附近有 1 个较宽的峰源于戊二醛中的饱和烷基链^[10]。这些数据验证了磷酸/戊二醛处理后芳纶浆粕的水解和与戊二醛的缩合反应,因此在芳纶纤维表面产生了许多活性化学基团,这也会在一定程度上增强纤维与橡胶基体之间的粘结。

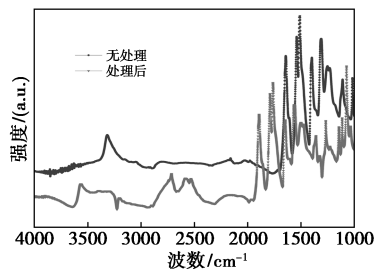


图 2 改性处理前后芳纶浆粕的 FT-IR 谱图

2.2 改性对位芳纶浆粕含量对硅橡胶复合材料力学性能的影响

添加不同含量的改性对位芳纶浆粕对硅橡胶复合材料的力学性能影响很大,使硅橡胶的机械性能有了明显改善。不同对位芳纶浆粕含量硅橡胶复合材料的力学性能见表 1。从表 1 可知,随着改性对位芳纶浆粕含量的增加,芳纶浆粕/硅橡胶复合材料的硬度不断增大并趋于稳定,复合材料的拉伸强度

不断增大,撕裂强度在 6% 含量达到最高,这是由于在纤维增强橡胶复合材料中,纤维作为骨架具有承受载荷的作用^[11],当芳纶纤维含量在一定范围内增加条件下,界面的应力分散,纤维的网状结构能够有效影响基质形变,阻碍裂纹的扩展,这在宏观上表现为复合材料拉伸强度和撕裂强度的提高,由于纤维本身断裂伸长率较低,所以当对位芳纶浆粕纤维被抽出或断裂时试样已经趋于断裂,因此随着对位芳纶浆粕含量的增加,断裂伸长率也随之降低,综合分析对位芳纶浆粕含量为 10 份制得的硅橡胶复合材料的性能较优,邵尔 A 型硬度达到 86 度,拉伸强度达到 8.9MPa ,伸长率达到 128%,撕裂强度达到 12.8kN/m ,压缩永久变形为 55%。表 1 中的数据还表明,对位芳纶浆粕的加入略微增加了压缩永久变形,但压缩永久变形都维持在 50% 左右,符合一般用途的橡胶使用要求。

表 1 不同对位芳纶浆粕含量的硅橡胶复合材料的力学性能^①

项目	样品编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
硅橡胶份数	100	100	100	100	100	100
改性芳纶浆粕用量/份	0	2	4	6	8	10
邵尔 A 型硬度/度	66	72	79	83	85	86
拉伸强度/ MPa	4.6	4.8	4.9	5.2	7.3	8.9
伸长率/%	630	540	431	372	255	128
撕裂强度/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	8.3	9.2	10.7	12.8	12.4	12.8
压缩永久变形/%	42	45	52	48	53	55

注:①为 25°C 条件下。

2.3 硅橡胶复合材料断面形貌及补强机理分析

对位芳纶浆粕/硅橡胶复合材料液氮脆断断面的 FE-SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,改性对位芳纶浆粕在断面分布较为均匀,对位芳纶浆粕与硅橡胶两者界面之间的结合处较为紧密,没有明显的分离现象,这说明经过硫化后,对位芳纶浆粕改变了硅橡胶的破坏机理,其与硅橡胶结合得较为充分。从图 3(a)中的局部放大图可以看出,对位芳纶浆粕/硅橡胶复合材料拉伸断裂时,PPTA 纤维被扯断但仍有一部分嵌在基体内,在拉伸过程中可以有效地吸收外力,可见加入一定用量的对位芳纶浆粕能够有效提升硅橡胶的拉伸强度和材料韧性。从图 3(b)可以看出,改性后的对位芳纶浆粕由于表面大量毛绒状的微细纤维的存在,使得材料在受到外力时,拔出的纤维表面需要脱离覆盖着的一层基体,从而消耗更多的能量,这在宏观上体现为材料的韧性得到提高。

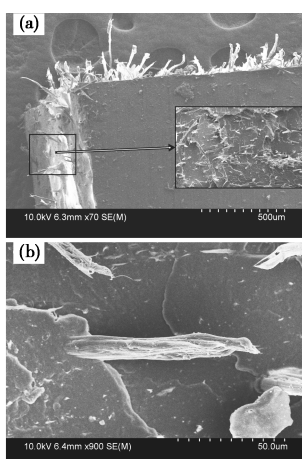


图 3 对位芳纶浆粕/硅橡胶复合材料液氮脆断断面的 FE-SEM 图

3 结论

(1)在对位芳纶浆粕的制备过程中,在 LiCl/DMAC 溶剂中加入磷酸溶液对对位芳纶浆粕纤维影响明显,在其表面产生了更丰富的微细纤维。

(2)采用 2%戊二醛作为交联剂,使芳纶微纤表面的部分水解及适度地与戊二醛缩合,大量毛绒状的微细纤维呈条状与纤维主体分离,形成了复杂的网状微结构,交联密度大。

(3)改性后的对位芳纶浆粕具有特殊的形态结构和表面活性,为其与橡胶基体的粘结提供了相当好的机械联锁性,有效地改善了纤维与硅橡胶基体之间的界面结合度。

(4)改性后的对位芳纶浆粕对硅橡胶增强增韧效果明显,对硅橡胶复合材料的力学性能有所提高,在对位芳纶浆粕用量为 10 份条件下,制得的硅橡胶复合材料性能较好,邵尔 A 型硬度达到 86 度,拉伸

强度达到 8.9MPa,伸长率达到 128%,撕裂强度达到 12.8kN/m,压缩永久变形为 55%,在密封复合材料领域具有较好的市场前景。

参考文献

- [1] 程青民,罗世凯,丁国芳.硅橡胶/丁基橡胶共混体系的相容性研究[J].化工新型材料,2010,38(7):109-111.
- [2] Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem M N, et al. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading[J]. Composites Science & Technology, 2007, 67(7/8): 1627-1639.
- [3] 鲁学峰,郝智,罗筑,等.天然短纤维/橡胶复合材料研究进展[J].化工新型材料,2016,44(11):17-19.
- [4] 陈翔,肖凤亮,袁维娜.芳纶浆粕对丁腈橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2013,60(11):671-676.
- [5] 王涛,秦明林,刘静,等.多巴胺改性对位芳纶浆粕及其增强橡胶复合材料的性能研究[J].塑料工业,2016,44(3):151-156.
- [6] 肖改丽,韩卿.用 LiCl/极性溶剂制备芳纶浆粕纤维溶液[J].中华纸业,2008(24):55-58.
- [7] Zhao J. Effect of surface treatment on the structure and properties of para-aramid fibers by phosphoric acid[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(1): 59-64.
- [8] Yang M, Cao K, Sui L, et al. Dispersions of aramid nanofibers: a new nanoscale building block[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 6945-6954.
- [9] Cao K, Siepermann C P, Yang M, et al. Reactive aramid nanostructures as high-performance polymeric building blocks for advanced composites[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(16): 2072-2080.
- [10] Mansur H S, Sadahira C M, Souza A N, et al. FT-IR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde[J]. Materials Science & Engineering C, 2008, 28(4): 539-548.
- [11] 夏忠林,罗筑,娄金分,等.芳纶纤维增强天然橡胶性能的研究[J].特种橡胶制品,2013,34(6):15-20.

收稿日期:2017-09-13

修稿日期:2018-10-09

(上接第 82 页)

- [10] Sironmani P, Muthiah S, Kuooaianpoosari M, et al. Corrosion and wear resistance behavior of nano-silica epoxy composite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 81(1): 132-139.
- [11] Mülazim Y, Cakmakc E, Kahraman M V. Preparation of photocurable highly hydrophobic coatings using a modified castor oil derivative as a sol-gel component[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(9): 394-401.
- [12] 李学良,孙伟.蓖麻油改性的水性聚氨酯涂料的制备及其防腐性能[J].广东化工,2010,37(5):3-5.
- [13] 于伟岸,李青山,洪伟,等.蓖麻油改性封端型水性聚氨酯的制备及性能研究[J].聚氨酯工业,2011,26(6):35-38.
- [14] 吕建平,李彬,张磊,等.蓖麻油硅氧烷双重交联改善水性聚氨酯的耐水性[J].聚氨酯工业,2011,26(3):37-39.
- [15] Liu L, Cui Y, Li Y, et al. Failure behavior of nano-SiO₂ fillers epoxy coating under hydrostatic pressure[J]. Electrochimica

Acta, 2012, 62: 42-50.

- [16] Zhou C L, Lu X, Xin Z, et al. Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 269-275.
- [17] 潘崇根,王菊华,盛建松.多功能氟碳防腐涂层的制备及其性能[J].材料科学与工程学报,2013,31(5):636-640.
- [18] 许蓉,谢晖,黄莉.脱水蓖麻油聚酰胺-环氧树脂体系的固化反应动力学研究[J].林产化学与工业,2009,29(2):59-62.
- [19] Thakur S, Karak N. Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1): 157-164.
- [20] Saravari O, Praditvatanakit S. Preparation and properties of urethane alkyd based on a castor oil/jatropha oil mixture[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(4): 698-704.

收稿日期:2017-08-15

修稿日期:2018-10-19