

短纤维对丁苯橡胶复合材料性能的影响

王杰¹ 吴卫东² 周洪福³ 李晖¹ 李军¹ 蒋洪石¹

(1.运城学院应用化学系,运城 044000;

2.北京化工大学新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029;

3.北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要 在丁苯橡胶(SBR)基体中分别加入少量尼龙短纤维和芳纶短纤维,制备了橡胶复合材料,研究了短纤维分散性及短纤维对橡胶复合材料加工性能、拉伸力学性能、硬度及动态力学性能的影响。结果表明:填充量为2份时,短纤维可以明显地改善橡胶复合材料模量和硬度、撕裂强度、动态储能模量、动态损耗,芳纶短纤维改性效果优于尼龙短纤维;增加纤维长度(从1mm增加到3mm时)有利于提高改善效果;相比尼龙短纤维,芳纶短纤维的分散性较差,橡胶加工过程中初始模量增加较大。

关键词 尼龙短纤维,芳纶短纤维,丁苯橡胶,白炭黑,力学性能

Influence of short fiber on the property of SBR composite

Wang Jie¹ Wu Weidong² Zhou Hongfu³ Li Hui¹ Li Jun¹ Jiang Hongshi¹

(1.Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000;

2.Key Laboratory of Beijing City on the Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 3.School of Materials and Mechanical

Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract The nylon short fiber and aramid short fiber were respectively utilized as the fillers in styrene butadiene rubber(SBR) matrix. The dispersion and the effect of the fillers on the processing characteristics, tensile mechanical properties, hardness and dynamic mechanical properties of SBR composites were studied. The results revealed that at 2phr content, the introduction of short fiber into SBR improved obviously the modulus and hardness, tearing strength, dynamic storage modulus and dynamic loss. The enhancement of aramid short fiber was superior to that of nylon short fiber. The increase of short fiber length from 1mm to 3mm was helpful to improve the above-mentioned properties. Compared with the nylon short fiber, aramid short fiber exhibited poor dispersion and initial processing modulus for SBR composites.

Key words nylon short fiber, aramid short fiber, SBR, SiO₂, mechanical property

短纤维长径比大,可明显提高橡胶材料的模量、耐撕裂性能、硬度和刚性^[1-3],广泛应用于轮胎胎面、输送带、V带、各种胶软管等^[4-5]。然而,与传统的无机颗粒填料相比,短纤维对橡胶的柔顺性和韧性破坏较大,用其填充的硫化胶断裂伸长率及拉伸强度降低。尼龙短纤维和芳纶短纤维具有较高的模量和韧性,在改善橡胶性能方面应用广泛^[6-7]。目前,短纤维改善橡胶性能的研究^[8-10]更多的是关注改善纤维性能,提高纤维在橡胶中的分散性以及橡胶基体的界面粘合力。

本研究在丁苯橡胶(SBR)基体中加入少量尼龙短纤维和芳纶短纤维,制备了橡胶复合材料,考察了短纤维种类、长度对橡胶复合材料性能的影响。将短纤维与传统的橡胶填料白炭黑并用,制备既具有高弹性和韧性,又具有高模量和良好动态性能的橡胶材料,对橡胶工业的发展具有重要意义。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

SBR1502,吉林化学工业有限公司;白炭黑

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21576230);塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室开放课题(BS201709);北京工商大学校内专项(PXM2018-014213-000033);运城学院科研启动项目(YQ2017007)

作者简介:王杰(1973-),男,工学博士,副教授,主要从事有机化学和高分子复合材料研究工作。

Ultrasil VN3, 德固萨中国有限公司; 汉麻杆芯粉(粒径 400 目), 总后军需装备所军用汉麻材料研究中心; 改性尼龙短纤维 FN66(纤维长度 1mm、3mm), 黑龙江弘宇短纤维新材料股份有限公司; 芳纶短纤维 Sulfron 3001(纤维长度 1mm、3mm), 日本帝人特威隆公司; 橡胶促进剂四甲基二硫代秋兰姆(TMTD)、橡胶促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM)、橡胶促进剂 1,3-二苯胍(D), 均为市售工业产品; 硫磺、硅烷偶联剂 KH-550、防老剂 RD、助剂, 均为市售工业产品。

橡胶加工分析仪(RPA2000 型), 美国阿尔法科技有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, S-4700 型), 日本日立公司; 电子拉力机(CMT4104 型), 深圳新三四计量技术有限公司; 橡胶硬度计(XY-1 型), 上海第四化工仪器厂; 动态力学性能分析仪(VA3000 型), 法国 01db-Mettravib 公司。

1.2 橡胶复合材料的制备

将 100 份 SBR、0.5 份橡胶促进剂 TMTD、0.5 份橡胶促进剂 D、0.6 份橡胶促进剂 DM、1 份防老剂 RD、5 份氧化锌、2 份硬脂酸、20 份白炭黑、硅烷偶联剂、2 份汉麻杆芯粉加入双辊开炼机充分混炼, 得到 SBR 混炼胶。

在 SBR 混炼胶中加入 2 份改性尼龙短纤维, 在双辊开炼机中充分混合, 待混炼胶包辊后, 加入 1.5 份硫磺, 小辊距下薄通打三角包 6 次, 得到 SBR/尼龙短纤维复合材料, 记作 SBR-N。根据纤维长度的不同, 样品分别记作 SBR-N1、SBR-N3。

在 SBR 混炼胶中加入纤维质量 25% 的固体粘合剂(间苯二酚与六次甲基四胺质量比为 2.5:1.6)和 2 份芳纶短纤维, 在双辊开炼机中充分混合, 待混炼胶包辊后, 加入 1.5 份硫磺, 小辊距下薄通打三角包 8 次, 得到 SBR/芳纶短纤维复合材料, 记作 SBR-F。根据纤维长度的不同, 样品分别记作 SBR-F1、SBR-F3。

通过盘式硫化测试仪分别测定 SBR-N 和 SBR-F 样品的硫化性能。然后, 将 2 种样品在 25t 电热平板硫化机上硫化, 硫化条件为压力 15MPa、温度 150℃、时间取正硫化时间(t_{90})。

1.3 分析与测试

采用橡胶加工分析仪测试橡胶复合材料的加工性能。测试条件: 温度 60℃, 扫描频率 1Hz, 应变范围 0.28%~400%。采用扫描电子显微镜分析橡胶复合材料样品拉伸断面的形貌, 加速电压为 20kV。测试前, 对样品表面进行喷金处理, 以消除测试过程

中表面电荷的影响。采用电子拉力机, 按照 ASTM D 412—2002 和 ASTM D 624—2002 分别测试橡胶复合材料样品的拉伸力学性能和撕裂强度。采用橡胶硬度计, 按照 ASTM D 2240—2004 测试橡胶复合材料样品的邵尔 A 硬度。采用动态力学性能分析仪分析橡胶复合材料样品的动态力学性能。测试条件: 拉伸模式, 试样厚度和宽度分别为 2mm、6mm, 应变 0.1%, 频率 10Hz, 温度范围 -80~80℃, 升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 加工性能研究

采用橡胶加工分析仪对橡胶复合材料样品 SBR-N、SBR-F 进行了分析测试, 样品储能模量(G')-应变(ϵ)曲线图见图 1。从图可以看出, 与对比样品(未填充改性短纤维)相比, 填充短纤维后, 在较低的应变下, 橡胶复合材料的 G' 提高。当填充的纤维长度从 1mm 增加到 3mm 时, 橡胶复合材料在初始应变下的 G' 都有不同程度的提高。在纤维长度相同条件下, SBR-F 的初始模量大于 SBR-N, 尤其是纤维长度为 3mm 时, SBR-F3 的初始模量明显大于 SBR-N3 的初始模量。

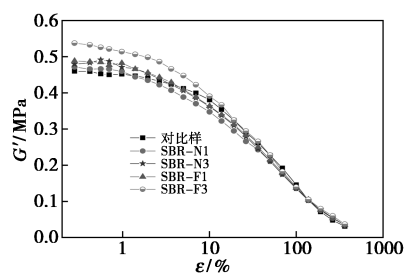


图1 橡胶复合材料样品的 G' - ϵ 曲线图

分析认为, 橡胶复合材料储能模量变化与橡胶-填料、填料-填料之间形成的网状结构密切相关。当填料在橡胶体系中分散较差, 填料-填料之间作用力大于填料-橡胶作用力时, 容易团聚形成较强的填料网状结构。在较低的应变下, 填料网状结构容易被破坏, 使橡胶复合材料储能模量随应变增加而下降, 呈现出一定 Payne 效应。填料分散性越差, 填料网状结构越强, 随着应变的增加, 填料网状结构更容易被破坏, 表现为复合材料储能模量急剧下降, Payne 效应较强。

从图 1 还可以看出, 在初始应变下, SBR-N 样品随着应变的增加 G' 没有明显下降, 说明尼龙短纤维与 SBR 橡胶基体粘结性较好, 在橡胶中分散性较好。在实验范围内, 少量尼龙短纤维的引入对 SBR

的加工性能影响不大。芳纶短纤维在 SBR 中的分散性相对较差,特别是长度为 3mm 的芳纶短纤维分散性最差,纤维团聚严重。原因主要是芳纶短纤维有着更小的直径和更大的长径比,芳纶分子链刚性和位阻较大,结晶度较高,对于酚醛粘合改性体系,改性过程中释放的游离甲醛很难与芳纶分子中的仲胺基反应生成羟甲基,降低了后续生成的间苯二酚树脂与纤维之间的有效粘合。因此,芳纶短纤维与 SBR 橡胶基体相容性较差,极易在橡胶加工过程中发生纤维间缠结,增加了橡胶复合材料在初始应变下的模量,使橡胶的加工变得困难。

2.2 SEM 分析

图 2 为橡胶复合材料样品拉伸断面的 SEM 图。从图 2(a)与图 2(c)、图 2(b)与图 2(d)的对比可以看出,与尼龙短纤维相比,芳纶短纤维直径小,长径比较大。尼龙短纤维直径相对较大,在橡胶中没有明显的团聚和缠接,分散性相对较好。另外,从图 2(a)和图 2(b)可明显看出,橡胶断裂时因纤维拔出而留下许多孔洞。从孔洞的不规则形状、纤维周围橡胶基体的变化情况以及橡胶表面和部分拔出纤维表面的粗糙程度,可推断出尼龙短纤维在拔出时与橡胶基质间产生了较好的界面作用。从图 2(c)和图 2(d)可看出,芳纶短纤维在橡胶基质中分散性较差,特别是长度 3mm 的芳纶短纤维,缠结和卷曲更为严重,在橡胶复合材料断裂表面可以清楚看到很多芳纶短纤维。与尼龙短纤维相比,添加芳纶短纤维的橡胶复合材料表面较光滑,纤维拔出时留下的孔洞又少又小。结合材料断裂表面拔出纤维的光滑程度,可推断芳纶短纤维与橡胶界面间粘合作用较弱。

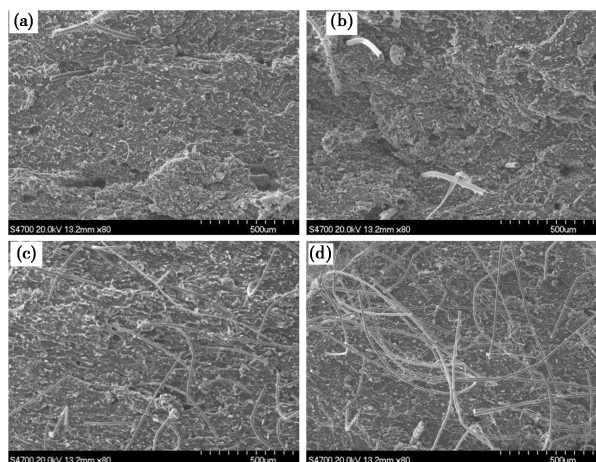


图 2 橡胶复合材料样品拉伸断面的 SEM 图
[(a)SBR-N1;(b)SBR-N3;(c)SBR-F1;(d)SBR-F3]

2.3 力学性能研究

2.3.1 拉伸性能

图 3 为沿短纤维压延方向(L 向)测试的橡胶复合材料样品的拉伸应力-应变曲线图。由图可以看出,短纤维的引入改变了橡胶复合材料的拉伸性能,低应变下的拉伸强度得到改善,并呈现出一定的屈服行为,但断裂拉伸强度和断裂伸长率降低。这是因为短纤维模量和刚性很大,较难发生大的形变,而橡胶大分子链可通过自身构象调整和质量中心发生位移而表现出较大的形变。这样,在较小的载荷和形变下,许多短纤维端部会脱离橡胶基体(从 SEM 图可清楚看出),从而在纤维末端产生较大的应力集中,发生屈服现象。之后,随着应变的增加,负荷主要由橡胶基体承担,直到最后发生断裂。

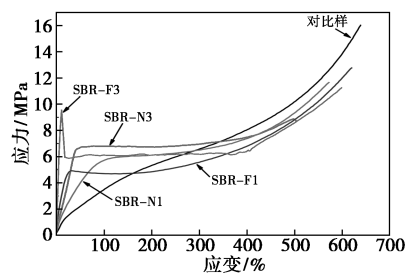


图 3 橡胶复合材料样品的拉伸应力-应变曲线图(L 向)

短纤维的模量、长度、表面积、分散性以及橡胶基体的粘合程度,可有效限制橡胶基质在低应变下的变形能力^[2,9],进而影响应力从橡胶基体向纤维转移,从而使橡胶复合材料表现出不同的模量和拉伸行为。表 1 为橡胶复合材料样品的力学性能(L 向)。结合图 3 和表 1 可知:与 SBR-N1 样品相比,SBR-N3 的屈服强度增加了 0.8MPa;SBR-F3 的屈服强度比 SBR-F1 提高 4.5MPa。在纤维长度相同的条件下,SBR-N 样品的屈服应变较大,并表现出传统无机颗粒填料填充的拉伸行为。这与尼龙短纤维的良好分散性相关,说明填充量为 2 份时,尼龙短纤维对白炭黑-橡胶基质间界面作用破坏较小,对 SBR 表现出较好的协同增强作用。由于芳纶短纤

表 1 橡胶复合材料样品的力学性能(L 向)

样品	屈服强度/ MPa	屈服应力 %	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	邵尔 A 硬度
对比样	—	—	48.2	70
SBR-N1	5.9	105.0	60.7	74
SBR-F1	5.0	28.1	62.8	76
SBR-N3	6.7	49.0	64.7	76
SBR-F3	9.5	10.8	65.4	78

维分散性较差以及橡胶基体间作用较弱,经过屈服点后 SBR-F3 样品发生明显的粘-滑转变现象,导致应力随应变增加急剧下降。

图4为沿短纤维垂直方向(T向)测试的橡胶复合材料样品的拉伸应力-应变曲线图。由图可以看出,少量短纤维的引入降低了橡胶复合材料的断裂拉伸强度。在低应变条件下,橡胶复合材料未表现出明显的模量增加和屈服行为,且断裂伸长率下降幅度较小,尤其是 SBR-F 样品的力学性能表现出明显的各向异性。

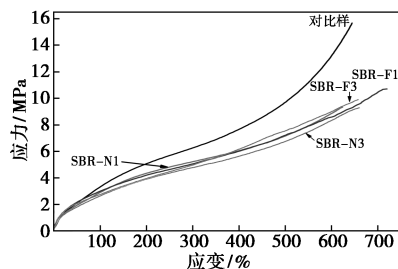


图4 橡胶复合材料样品的拉伸应力-应变曲线图(T向)

2.3.2 撕裂性能和硬度

从表1可以看出,少量短纤维的引入对改善橡胶复合材料的撕裂性能效果明显,撕裂强度从改性前的 48.2kN/m 增加到 60.7kN/m 以上,芳纶短纤维改性的橡胶复合材料撕裂强度大于尼龙短纤维;短纤维的长度对撕裂强度有明显影响,纤维长度为 3mm 的 SBR-N3、SBR-F3 样品表现出较好的撕裂性能。因芳纶短纤维分子中的苯环较大,其刚性和模量较大,加之直径较小、比表面积较大,在橡胶发生撕裂断裂时,可有效阻止裂纹扩展,纤维从橡胶基体中拔出时消耗大量的能量,因此表现出较高的撕裂强度。从表1还可以看出,短纤维的引入有利于改善橡胶复合材料的硬度。这主要是因为刚性短纤维的加入限制了橡胶分子链构型的调整和运动。

2.4 动态力学性能研究

图5为橡胶复合材料样品的动态 G' -温度(t)曲线图。由图可以看出:短纤维的引入改善了橡胶复合材料在玻璃态和高弹态的 G' ,且对橡胶高弹态的

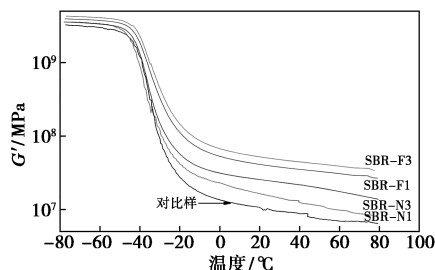


图5 橡胶复合材料样品的动态 G' - t 曲线图

G' 改善明显;芳纶短纤维的改善作用优于尼龙短纤维;纤维长度的增加,有利于提高橡胶复合材料的动态 G' 。上述现象主要由短纤维的高模量和对橡胶分子链运动、变形能力的有效限制引起,与力学性能分析结果一致。

图6为橡胶复合材料样品的损耗因子($\tan\delta$)-温度(t)曲线图。由图可知,短纤维的加入显著降低了橡胶复合材料在玻璃化转变区的最大损耗因子($\tan\delta_{\max}$)。与尼龙短纤维相比,芳纶短纤维对橡胶复合材料 $\tan\delta_{\max}$ 影响较大。纤维长度增加,有利于降低橡胶复合材料的 $\tan\delta_{\max}$ 。结合图5和图6可知,当芳纶短纤维长度从 1mm 增加到 3mm 时,对橡胶复合材料动态 G' 和 $\tan\delta_{\max}$ 的改善效果低于尼龙短纤维,原因主要是芳纶短纤维在橡胶中分散性较差及纤维的缠接。从 SEM 分析和动态力学性能分析结果可以发现上述现象。

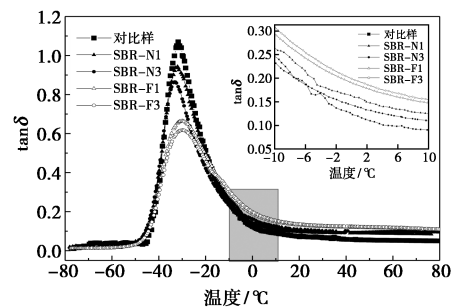


图6 橡胶复合材料样品的 $\tan\delta$ - t 曲线图

进一步观察图6可以看出,短纤维填充在降低橡胶复合材料 $\tan\delta_{\max}$ 的同时,也使材料损耗峰半峰宽增加,这对提高橡胶复合材料的抗阻尼有利。从橡胶复合材料在 $-10\sim 10^\circ\text{C}$ 范围内放大的损耗因子曲线(见插图)可明显观察到,短纤维填充增加了橡胶的损耗和滞后性,这对改善橡胶的抗干滑性能和抗湿滑性能有利^[11]。

3 结论

(1)在白炭黑填充的 SBR 橡胶中加入短纤维,提高了加工过程中橡胶的初始模量,对于芳纶短纤维,由于其分散性较差,使橡胶的加工变得更加困难。

(2)当短纤维长度从 1mm 增加到 3mm,在短纤维填充量为 2 份时,橡胶复合材料的模量、硬度和撕裂强度增加,拉伸过程中呈现明显的屈服行为;芳纶短纤维虽然分散性较差,但由于其具有更小直径、大的长径比以及模量高的特性,其对橡胶复合材料的改善效果优于尼龙短纤维。

(下转第 231 页)