

芳纶浆粕纤维增强 EPDM 复合材料结构与性能的研究

吴卫东¹ 钦焕宇² 田明¹ 周彦豪³ 张立群¹

(1. 北京化工大学先进弹性体材料研究中心(CAEM), 北京化工大学, 100029)

(2. 黑龙江富锦市橡胶有限责任公司, 黑龙江富锦市, 156100)

(3. 广东工业大学材料与能源学院, 广东省广州市, 510090)

摘要: 讨论了具有独特微/纳米纤维结构的芳纶浆粕纤维增强三元乙丙橡胶复合材料的微观结构与宏观性能的关系, 通过研究芳纶浆粕纤维用量、芳纶浆粕品种和结构等因素对复合材料常温和高温拉伸力学性能、DMTA 动态力学性能、RPA 加工性能以及复合材料微观结构形态的影响, 探讨了新型芳纶浆粕微/纳米纤维对三元乙丙橡胶增强的机理及应用规律。研究了具有独特纳米短纤维结构的纤维状硅酸盐 (FS) 作为补强填料, 对芳纶浆粕纤维增强 EPDM 复合材料力学性能的影响规律, 同时与纳米粒子填料—白炭黑进行了对比研究。此外, 还对比研究了尼龙短切纤维与芳纶浆粕纤维对 EPDM 基质的高温增强性能。

关键词: 芳纶浆粕, 短纤维, 复合材料, 增强性能, 高温力学性能

一、前言

关于纤维素、尼龙、聚酯、芳纶等纤维直径在 10 微米以上的传统有机短纤维增强橡胶复合材料结构与性能的研究, 国外工作者们自 1970 年以来就进行了大量的研究^[1~4], 北京化工大学先进弹性体材料研究中心自从 1986 年以来对尼龙、聚酯、维尼纶、纤维素等各种有机短纤维增强橡胶复合材料的结构、性能及其应用进行了大量的研究^[5~9], 为了改善传统有机短纤维增强 SFRC 材料性能上的某些不足, 比如: 加工粘度高, 制品外观差, 动态力学性能较差, 耐高温性差等, 北京化工大学先进弹性体材料研究中心进行了新型超细芳纶浆粕短纤维^[10~12]和新型纤维状硅酸盐纳米短纤维^[13~14]增强弹性体复合材料的研究, 在短纤维结构解离分散技术方面取得了很大进展, 对这些新型短纤维增强弹性体的机理进行了深入的研究。

三元乙丙橡胶 (EPDM) 是一种耐热性耐老化性良好的橡胶品种, 目前国内汽车传动带大都采用氯丁橡胶 (CR), 但随着国内汽车工业的迅猛发展, 汽车用传动带的长期工作温度一般会在 100 左右, 因此, 国外已经基本上采用耐热耐老化性更好的三元乙丙橡胶来取代氯丁橡胶作为汽车用传动带的基质橡胶品种。而目前国内短纤维增强橡胶复合材料的主要应用领域就是传动带, 因此, 研究具有独特超短超细纤维结构、耐高温的芳纶浆粕纤维对三元乙丙橡胶的增强性能, 并将芳纶浆粕纤维应用于 EPDM 基传动带, 具有迫切的现实意义。

EPDM 是一种非极性橡胶, 我们对芳纶浆粕纤维增强 CR、HNBR 极性橡胶基质的试验研究结果表明^[10~12], 通过适当的芳纶浆粕纤维表面预分散处理技术, 可以使芳纶浆粕超细纤维均匀分散在极性的

CR 或 HNBR 基质橡胶中, 芳纶浆粕纤维具有非常高的常温和高温模量增强效率, 并能提高复合材料的高温拉伸强度。实际上, 研究芳纶浆粕纤维对 EPDM 基质的高温力学性能更有实际应用意义, 同时, 极性的芳纶浆粕超细纤维是否能在非极性的 EPDM 基质中良好分散并保持良好伸展状态, 是否还能具有很高的高温增强效率, 也是令人非常关注的研究内容。

在本论文试验中, 我们还特别研究了具有独特纳米短纤维结构的纤维状硅酸盐 (FS) 作为补强填料, 对芳纶浆粕纤维增强 EPDM 复合材料力学性能的影响规律, 同时与纳米粒子填料—白炭黑进行了对比研究; 此外, 还对比研究了尼龙短切纤维与芳纶浆粕纤维对 EPDM 基质的高温增强性能。

二、试验部分

芳纶浆粕纤维: 芳纶浆粕纤维以 HAP 型芳纶浆粕预分散体的形式加入, HAP 芳纶浆粕预分散体是以未处理的芳纶浆粕产品为基础, 按照本论文提出的润滑渗透隔离预处理方法制备而成, 预分散体中芳纶浆粕纤维含量为 33.3%。未处理芳纶浆粕四个品种技术指标如下:

EJ-201 的比表面积约 $14 \text{ m}^2/\text{g}$, EJ-101 的比表面积为 $7 \text{ m}^2/\text{g}$, 主干纤维长度均为 1mm, 上海依极科技有限公司生产, 芳纶浆粕预分散体分别表示为 HAP201 和 HAP101; 未处理的芳纶浆粕分别表示为 AP201 和 AP101。

Twaron-3091 的比表面积约 $11 \text{ m}^2/\text{g}$, Twaron-1095 的比表面积约 $7 \text{ m}^2/\text{g}$, 主干纤维长度约 1mm, 荷兰 Teijin Twaron 公司生产, 芳纶浆粕预分散体分别表示为 HAP3091 和 HAP1095。

尼龙 66 短切纤维 DCNF: 由黑龙江富锦市橡胶有限责任公司提供, 长度 1mm 左右, 纤维表面经过 RFL 体系活性增粘处理。

纤维状硅酸盐 FS: 以大连三环化工有限公司生产的 1250 目凹凸棒土为基础, 采用硅烷偶联剂对其表面进行改性处理制得, FS 表面硅烷偶联剂含量约为 3%。

复合材料配方 1 (HAP/FS30/EPDM 体系):

EPDM4045: 100; SA: 1; ZnO: 5; 促 M: 0.5; 促 TT: 1.5; S: 1.5;
FS: 30; 短纤维: 变量。

复合材料配方 2 (HAP/silica30/EPDM 体系):

EPDM4045: 100; SA: 1; ZnO: 5; 促 M: 0.5; 促 TT: 1.5; S: 1.5;
silica: 30; 短纤维: 变量。

混炼工艺:

混炼过程在开炼机上进行, 在最小辊距、冷却水流较大的条件下, 生胶包辊后首先加入芳纶浆粕预分散体 (或者未处理芳纶浆粕) 进行混炼, 待芳纶浆粕纤维基本分散均匀后, 再加入配方中其它配合剂进行混炼。

加工性能测试:

利用 RPA2000 进行混炼胶 100 的频率扫描测试或应变扫描测试, 频率扫描测试条件: 应变 6%, 频率扫描范围: 0.1~33 Hz; 应变扫描测试条件: 频率 1 Hz, 应变扫描范围: 0.28~450%。RPA2000 系统给出剪切粘度和剪切速率数据, 因而能够得到反映复合材料加工性能的流动性曲线。

常温拉伸力学性能测试:

采用深圳新三思试验仪器厂生产的 CMT4104 型万能材料试验机, 拉伸速率 500mm/min, 其它测试条件按照相应的国家标准。

高温拉伸力学性能测试:

采用英国 Instron 公司生产的 Instron-1185 型电子拉力试验机, 利用恒温试验箱控制测试温度, 拉伸试样的变形过程发生在恒温箱中, 拉伸速率为 100mm/min, 其它测试条件按照相应的国家标准。

动态力学性能测试:

采用美国 Rheometric Scientific Corp.生产的 DMTA V 型动态力学热分析仪(Dynamic Mechanical Thermal Analysis), 进行复合材料硫化胶的温度扫描测试, 温度扫描范围: 25~200 , 拉伸应变模式, 试样拉伸沿纤维取向方向 (MD), 变形率约 0.05%, 频率 10Hz。

微观结构形态测试:

采用美国 FEI 公司生产的 XL-30 型环境扫描电子显微镜 (ESEM), 以及 Cambridge S-250- 型扫描电子显微镜 (SEM), 通过硫化胶液氮冷冻后掰断断面的表面形貌来考察芳纶浆粕纤维在基质橡胶中的分散性, 通过硫化胶拉伸断裂面的表面形貌来考察芳纶浆粕纤维与基质橡胶的界面结合状况, 通过直接观察芳纶浆粕纤维的表面形貌来分析芳纶浆粕纤维的微观结构形态。

三、结果与讨论

1. 不同分散性的芳纶浆粕纤维增强 EPDM 复合材料的微观结构与拉伸力学性能

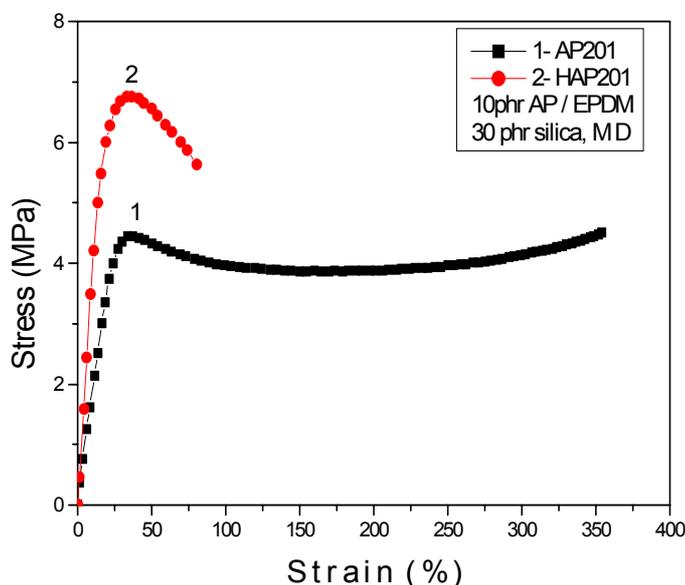


图 1 10phr 纤维用量的 AP201 和 HAP201 增强 EPDM 复合材料的拉伸应力—应变曲线 (MD 向, silica 用量 30phr)

首先我们来比较 10phr 纤维用量的未处理芳纶浆粕 AP201 和芳纶浆粕预分散体 HAP201 增强 EPDM 复合材料的混炼工艺性能、纤维宏观分散性能和拉伸力学性能, 这里复合材料配方中加入了 30phr 白炭

黑 (silica)。未处理的 AP201 与 EPDM 基质橡胶混炼时, 分散均匀性很差, 即使在最小辊距下混炼二十分钟, 混炼胶表面仍然有很多未分散开的纤维微团, 混炼胶压片薄膜表面的纤维微团最大直径能达到 6mm, 并且有很多大的纤维微团; HAP201 预分散体与 EPDM 基质橡胶混炼时, 纤维分散速度较快, 混炼二十分钟后, 芳纶浆粕纤维已经完全均匀分散在 EPDM 基质橡胶中, 混炼胶压片薄膜表面几乎看不到未分散开的纤维微团。

图 1 为 AP201 和 HAP201 增强 EPDM 复合材料纤维取向方向 (MD) 的拉伸应力—应变曲线, 由图 1 可以看出, 随着芳纶浆粕纤维分散性能提高, 其对 EPDM 基质的增强效果明显提高, HAP201/silica30/EPDM 复合材料 MD 方向的 TS25 (6.5MPa) 高出 AP201/silica30/EPDM 的 TS25 (4.1MPa) 近 60%, 其屈服应力 TSy (此时与拉伸强度相同) 分别为 6.8MPa 和 4.5MPa, 也高出近 50%, 由此可见, 纤维分散均匀性对于芳纶浆粕纤维的增强效率影响很大。从这二种复合材料硫化胶拉伸断面的 SEM 照片, 可以看出芳纶浆粕纤维的微观分散状态。

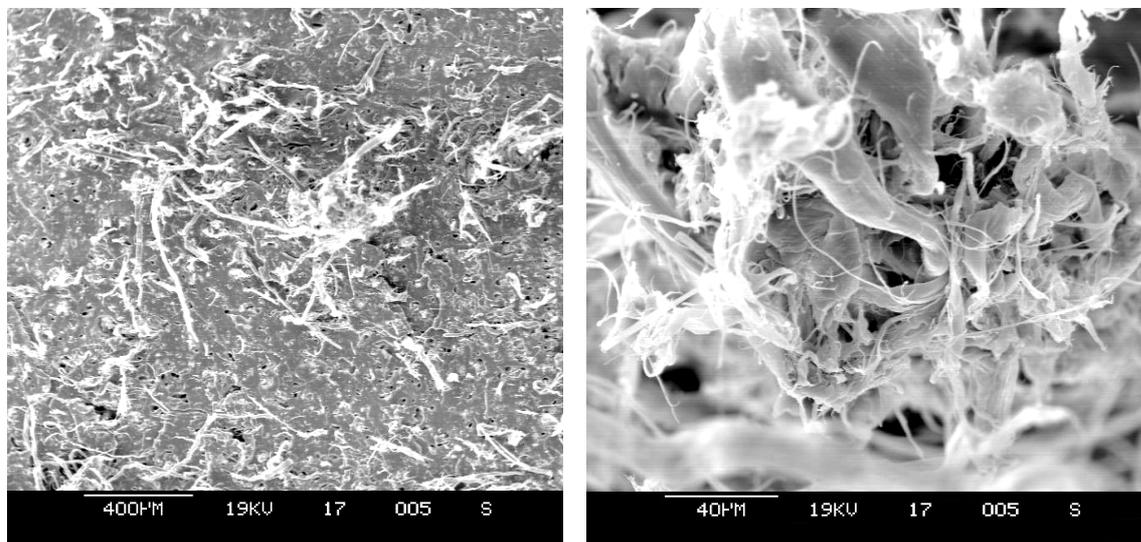


图 2 10phr AP201/silica30/EPDM 复合材料硫化胶拉伸断裂面的 SEM 照片

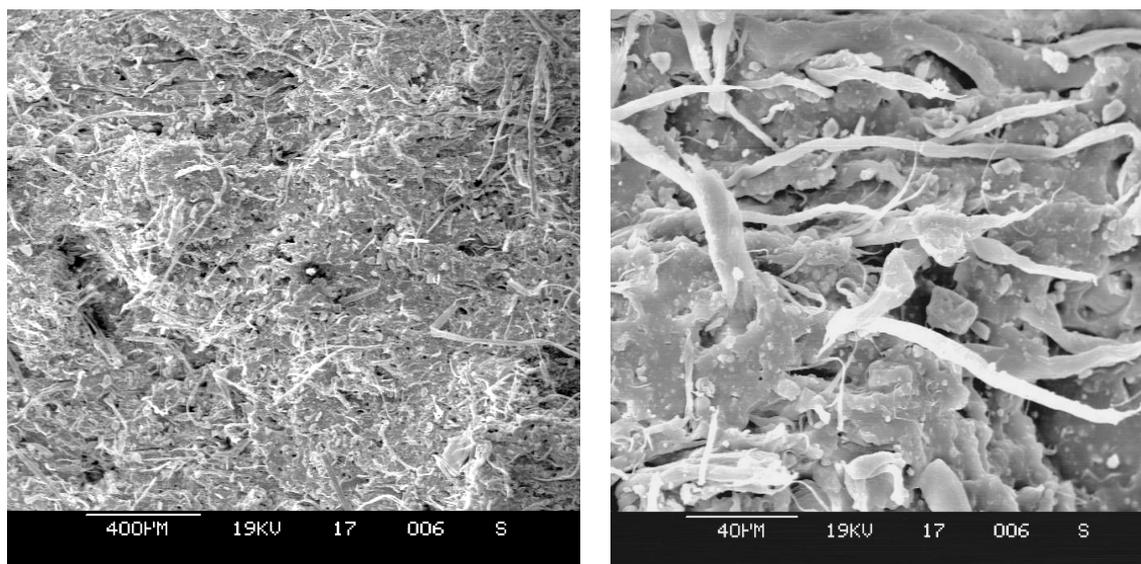


图 3 10phr HAP201/silica30/EPDM 复合材料硫化胶拉伸断裂面的 SEM 照片

图 2 和图 3 分别为 10phr 纤维用量的 AP201/silica30/EPDM 和 HAP201/silica30/EPDM 复合材料硫化胶的拉伸断裂面表面微观形貌的 SEM 照片, 对比这二个图可以看出, 未处理芳纶浆粕 AP201 的超细纤维在 EPDM 基质橡胶中分散均匀性较差, 超细纤维缠结明显, 纤维开放性不好, 基质橡胶不能完全润湿涂覆芳纶浆粕纤维表面, 使得增强纤维的有效体积分数减少; 此外, 纤维缠结形成的宏观不均匀斑点 (也称为“棉结”) 很容易成为复合材料破坏的缺陷, 这二个方面因素, 导致芳纶浆粕纤维对橡胶增强效果大大降低; HAP201 芳纶浆粕预分散体的超细纤维分散非常均匀并且伸展性良好, 芳纶浆粕纤维与基质橡胶的界面结合很好, 断裂面很少出现因为纤维缠结导致的拉伸缺陷现象。图 4 为 5phr 纤维用量的 HAP201/FS30/EPDM 复合材料硫化胶拉伸断裂面表面形貌的 ESEM 照片。

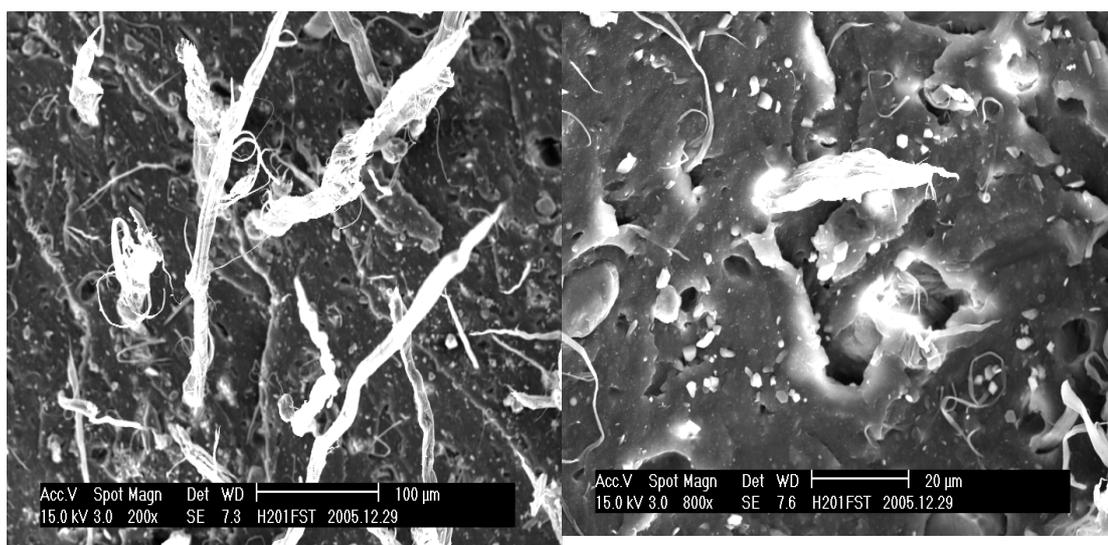


图 4 5phr HAP201/FS30/EPDM 复合材料硫化胶拉伸断裂面的 ESEM 照片

由图 4 更加清楚观察到芳纶浆粕主干纤维和超细纤维与 EPDM 基质的界面结合状况以及主干纤维和超细纤维的表面微观形态: 主干纤维根部结合牢固, 拉伸破坏由纤维抽出引起, 断面孔洞有明显受力变形的痕迹; 未观察到具有高拉伸模量和高拉伸强度的芳纶浆粕纤维在复合材料中的断裂现象, 但主干纤维表面劈裂现象非常明显, 再加上主干纤维表面比较粗糙, 因此, 芳纶浆粕主干纤维与 EPDM 橡胶基质的机械锁紧结合力很高; 分散性和伸展性良好的超细纤维不仅表面较粗糙, 其纤维轴向端面呈针尖状, 再加上其表面积很大, 使得超细纤维与 EPDM 的机械结合作用很强。此外, 芳纶浆粕纤维表面极性基团数目较多, 胺基含量是对位芳纶长丝纤维的十倍以上, 这些极性基团能与 EPDM 基质橡胶的活性官能团以及硫化交联助剂发生化学反应, 在芳纶浆粕纤维与 EPDM 橡胶之间形成更加牢固的化学键合力。

因此, 芳纶浆粕纤维具有独特的超短超细纤维结构, 其表面粗糙、纤维端面呈易劈裂树杈状或者针尖状、纤维表面含有极性基团、形状系数高、纤维拉伸模量高且韧性好、机械稳定性和耐温性好等因素决定了芳纶浆粕纤维与橡胶基质之间可能会形成良好的界面结合作用, 芳纶浆粕纤维增强橡胶复合材料微观结构以及其与宏观性能的关系将非常独特。

2. 不同品种的芳纶浆粕预分散体对 EPDM 基质增强性能的比较

针对加入 30phr FS 填料的 HAP/FS30/EPDM 复合材料体系, 我们对比研究了荷兰 Teijing Twaron 公

司生产的二个主干纤维长度相同、比表面积不同的芳纶浆粕预分散体 HAP1095 和 HAP3091 对 EPDM 基质橡胶的增强性能和相应复合材料的微观结构形态, 图 5 为常温下 5phr 纤维用量的 HAP1095 和 HAP3091 增强性能的拉伸应力-应变曲线, 可以看出, 在纤维取向方向 (MD 向) 上, HAP3091 的增强效率明显高于 HAP1095, 二种复合材料 25%应变的拉伸应力 TS25 值分别为 3.9 和 3.1MPa; 而垂直于纤维取向方向 (CMD 向) 上二种复合材料的 TS25 值分别为 2.1 和 2.0MPa, 则复合材料各向异性因子 (MD 与 CMD 方向的 TS25 比值) 分别为 1.9 和 1.6, 可见对于 HAP/FS30/EPDM 复合材料体系, 二种芳纶浆粕纤维预分散体增强性能的各向异性差别不大, 但比表面积高的 HAP3091 对 EPDM 的增强效率要高出 HAP1095 近 25% (以 MD 方向 TS25 衡量)。

图 5 5phr 纤维用量的 HAP1095 和 HAP3091 增强 EPDM 复合材料 MD 和 CMD 方向的拉伸应力 - 应变性能对比
(HAP/FS30/EPDM 体系, 常温 23 测试)

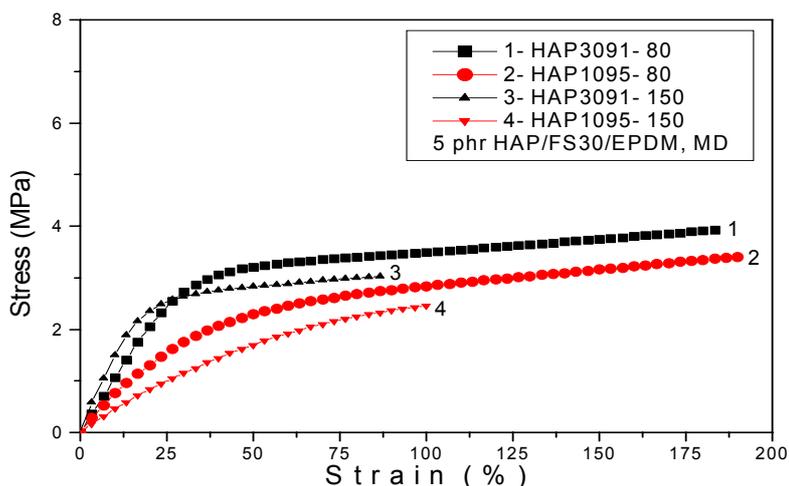


图 6 5phr 纤维用量的 HAP1095 和 HAP3091 增强 EPDM 复合材料 MD 方向的高温拉伸应力-应变性能对比
(HAP/FS30/EPDM 体系, 80 和 150 高温测试)

表 1 5phr 纤维用量的 HAP/FS30/EPDM 复合材料不同温度的拉伸力学性能数据

	HAP3091/FS30/EPDM			HAP1095/FS30/EPDM		
	23	80	150	23	80	150
TS25 (MPa)	3.9	2.5	2.5	3.1	1.5	1.0
TSmax (MPa)	6.1	3.9	3.0	6.3	3.4	2.5
Eb (%)	273	183	87	295	190	100

图 6 显示了上述二种复合材料在高温下的拉伸应力—应变性能,可以看出,在 80 (曲线 1 和 2) 和 150 (曲线 3 和 4) 的测试温度下, HAP3091 增强性能仍然明显好于 HAP1095, 与常温相比, 复合材料高温断裂伸长率降低明显, 表 1 列出了这二种复合材料体系 MD 方向不同测试温度下的 25%定伸强度 TS25、拉伸强度 TSmax、断裂伸长率 Eb 等性能指标。由表 1 可以看出, 高温下 HAP3091 的增强效果比 HAP1095 更好, 150 的测试温度下, HAP3091/FS30/EPDM 体系的 TS25 高出 150%, 拉伸强度 TSmax 也高出 20%。下面我们从二种复合材料 DMTA 测试得到的动态力学性能对比研究, 考察不同品种芳纶浆粕纤维增强性能的差异。由图 7 所示的这二种复合材料 DMTA 动态力学性能的动态储能模量—扫描温度曲线 (左图) 和动态滞后因子—扫描温度曲线 (右图) 可以看出, HAP3091/FS30/EPDM 复合材料具有更好的动态力学性能, 不仅动态滞后因子 $\tan \delta$ 更低一些 (60 和 121 对应的 $\tan \delta$ 值分别低约 5%), 表现出更低的动态生热, 而且其动态储能模量 E' 高出 HAP1095/FS30/EPDM 复合材料近 100% (60 的 E' 值分别为 25.9MPa 和 12.4MPa; 121 的 E' 值分别为 22.2MPa 和 10.3MPa), 较高的动态储能模量对在高动态应用环境下的传动带等非常重要, 对于传动带抵抗侧向压缩变形、提高耐磨性和传动效率很有意义。此外, 高温下动态储能模量衰减率越低, 越有利于传动带高温环境下的动态疲劳寿命, 从左图可以看出, HAP/FS30/EPDM 复合材料体系的动态储能模量随扫描温度升高而衰减的幅度很小, 表现出良好的高温动态力学性能。

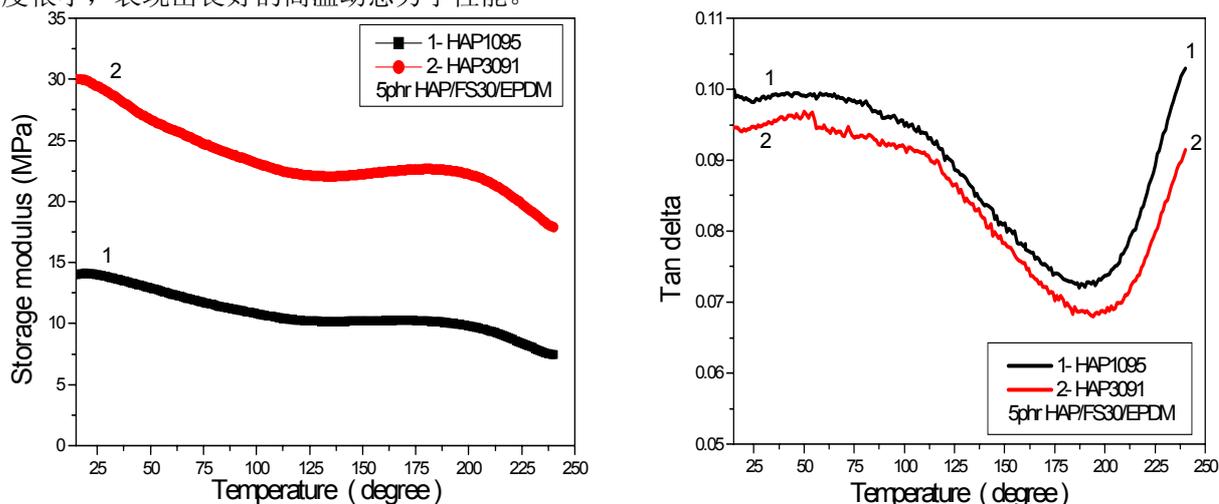


图 7 5phr 纤维用量的不同品种 HAP/FS30/EPDM 复合材料 MD 方向的 DMTA 动态力学性能对比 (左图: 储能模量 E' -T 曲线; 右图: 滞后因子 $\tan \delta$ -T 曲线)

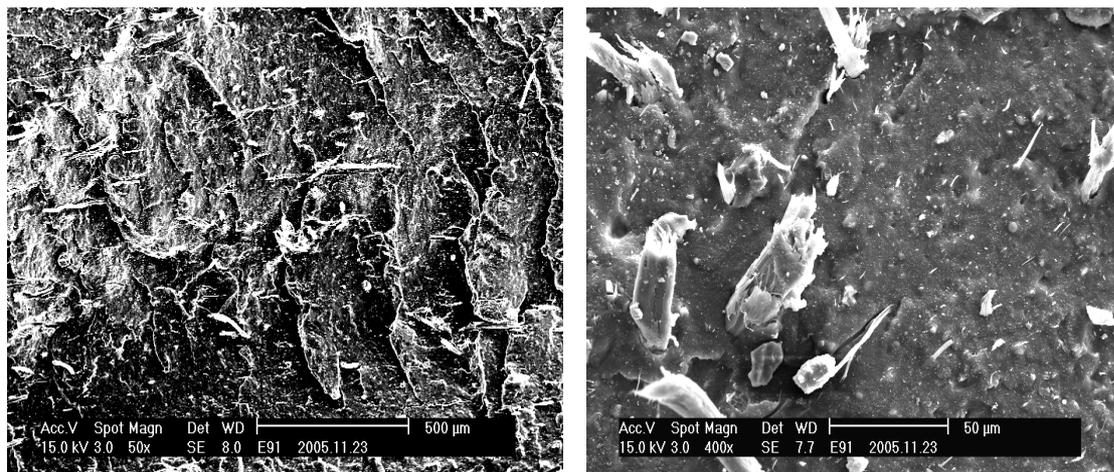


图 8 5phr HAP3091/FS30/EPDM 复合材料硫化胶冷冻断断面的 ESEM 照片

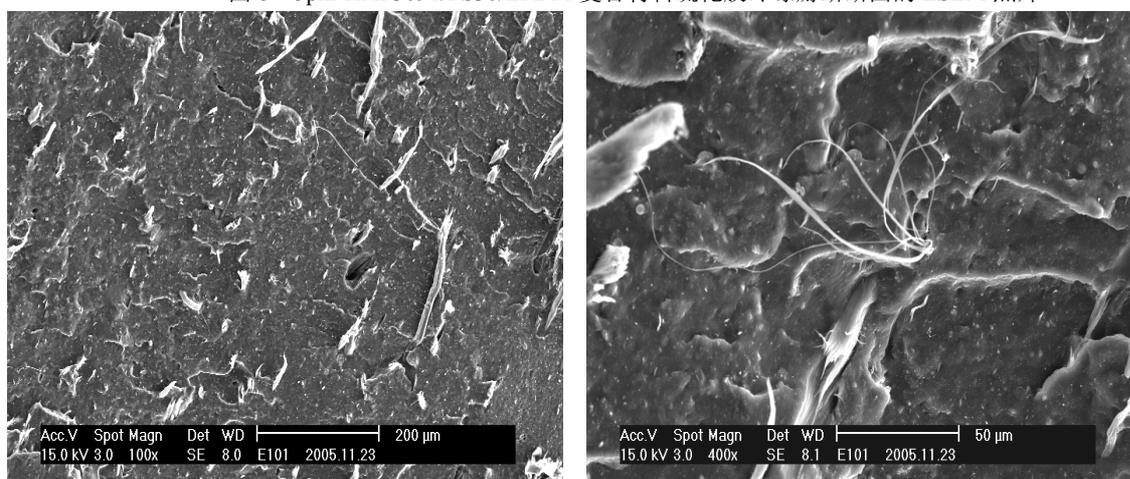


图 9 5phr HAP1095/FS30/EPDM 复合材料硫化胶冷冻断断面的 ESEM 照片

现在我们通过这二种复合材料硫化胶冷冻断断面的微观结构形貌 ESEM 照片, 考察芳纶浆粕纤维以及纤维状硅酸盐 FS 的微观分散状况。对比图 8 和图 9 分别显示的 HAP3091/FS30/EPDM 和 HAP1095/FS30/EPDM 复合材料纤维断面分散性 ESEM 照片, 可以看出, HAP3091 和 HAP1095 在 EPDM 基质橡胶中的纤维分散性很好, 芳纶浆粕超细纤维基本上完全解离而均匀分散在基质橡胶中, 并且芳纶浆粕纤维与 EPDM 基质橡胶的界面结合良好。通常认为, 芳纶浆粕纤维表面极性大, 在 CR、HNBR、NBR 等极性基质橡胶中容易分散均匀, 在 EPDM、SBR、NR 等非极性基质橡胶中分散会相对困难些。由于采用了本论文发明的预处理方法对芳纶浆粕纤维表面进行“润滑渗透隔离”改性预处理, 使得强极性的芳纶浆粕纤维很容易分散在 EPDM 等非极性基质橡胶中。从这二个图中可以发现, HAP3091 纤维的伸展性和取向性好于 HAP1095, HAP3091 主干纤维端面放射状结构非常明显, 超细纤维端面呈锥尖状, 并且这些超细纤维基本埋在基质橡胶中, 表明良好的界面结合作用。我们认为, 除了二种芳纶浆粕比表面积差异外, 芳纶浆粕超细纤维的伸展性和取向性差异也是导致二种芳纶浆粕预分散体对 EPDM 基质橡胶增强性能不同的主要原因。

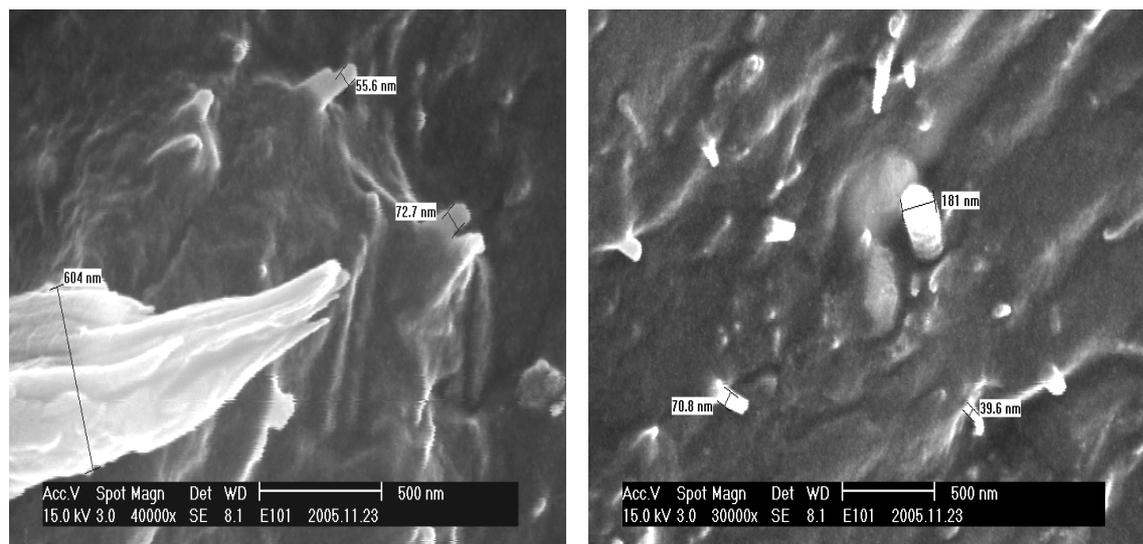


图 10 5phr HAP1095/FS30/EPDM 硫化胶冷冻掰断断面 FS 填料分散状况的 ESEM 照片

图 10 显示了纤维状硅酸盐 FS 在该复合材料中的微观分散状况，从图中可以清楚看出纤维状硅酸盐 FS 具有纳米纤维的微观结构特征，FS 的直径在 30~200nm 之间，基本上埋在基质橡胶中，显示出 FS 与基质橡胶之间具有良好的界面结合。但由于 FS 的无机硅酸盐化学结构，其纤维韧性很差，容易发生纤维断裂导致形状系数的降低；对于芳纶浆粕纤维，不仅具有极高的模量和拉伸强度，而且纤维韧性非常好，即使在强剪切力作用下也很少发生纤维断裂而降低纤维的形状系数，并且在加工过程中容易发生主干纤维劈裂而原纤化，进一步增加了芳纶浆粕主干纤维与基质橡胶的机械锁紧结合作用；此外，芳纶浆粕超细纤维的形状系数很高，一般在 50~500 之间，再加上超细纤维表面含有胺基、酰胺基、羧基、磺酸基等极性基团，因此，只要解决了高比表面积、强极性的芳纶浆粕纤维在基质橡胶中的分散性能，就能充分发挥出芳纶浆粕纤维对橡胶基复合材料巨大的增强潜力。

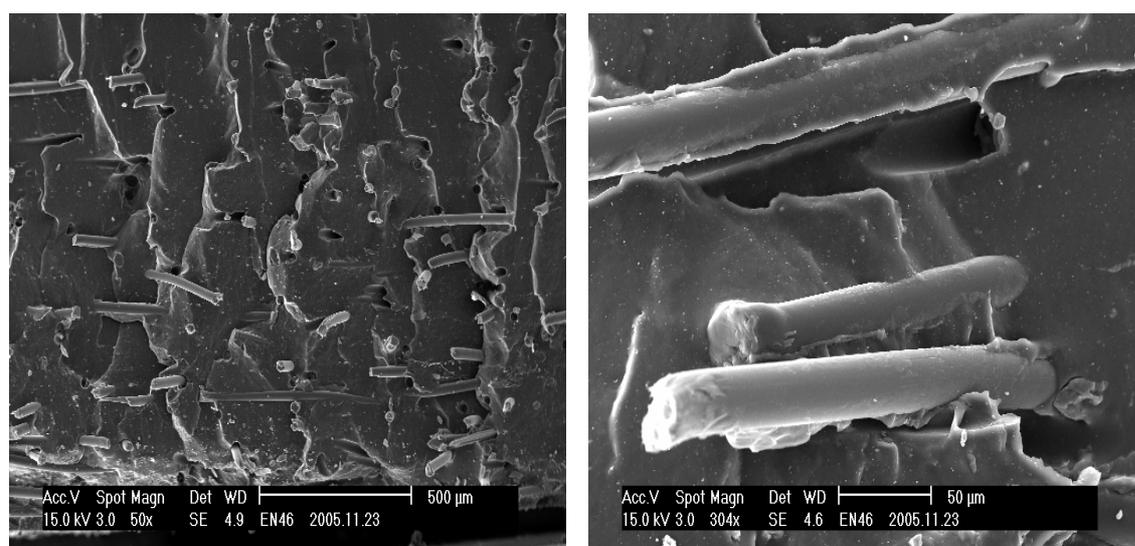


图 11 15phr DCNF/FS30/EPDM 复合材料硫化胶冷冻掰断断面的 ESEM 照片

下面来考察尼龙 66 浸渍预处理短切纤维增强 EPDM 复合材料的微观结构形态, 来跟芳纶浆粕微/纳米短纤维和 FS 纳米短纤维增强 EPDM 复合材料的微观结构进行对比研究, 图 11 为 15phr 纤维用量的 DCNF/FS30/EPDM 复合材料硫化胶冷冻掰断断面表面微观形貌的 ESEM 照片。由图 11 可以看出, DCNF 尼龙纤维在 EPDM 基质橡胶中具有很好的分散性和取向性, 尼龙纤维与 EPDM 基质橡胶界面结合良好, 可以看出尼龙纤维表面有薄胶层附着, 尼龙纤维直径在 20 微米左右, 粗细均匀, 表面虽然经过 RFL 粘合处理, 但与芳纶浆粕纤维相比, 尼龙短纤维表面光滑得多。DCNF 尼龙短纤维增强橡胶复合材料常温下力学性能很好, 但其高温力学性能较差, 主要原因在于尼龙纤维本身耐温性较差, 在高温下模量和强度迅速降低; 另外, DCNF 尼龙纤维表面与基质橡胶之间的化学界面粘合层, 在 100 以上的高温条件下, 这一界面粘合层会遭到破坏, 导致尼龙短纤维增强橡胶复合材料高温力学性能降低明显, 尤其是高温动态生热增加明显, 动态储能模量下降较快。

3. 纤维用量对 HAP/FS30/EPDM 复合材料力学性能的影响

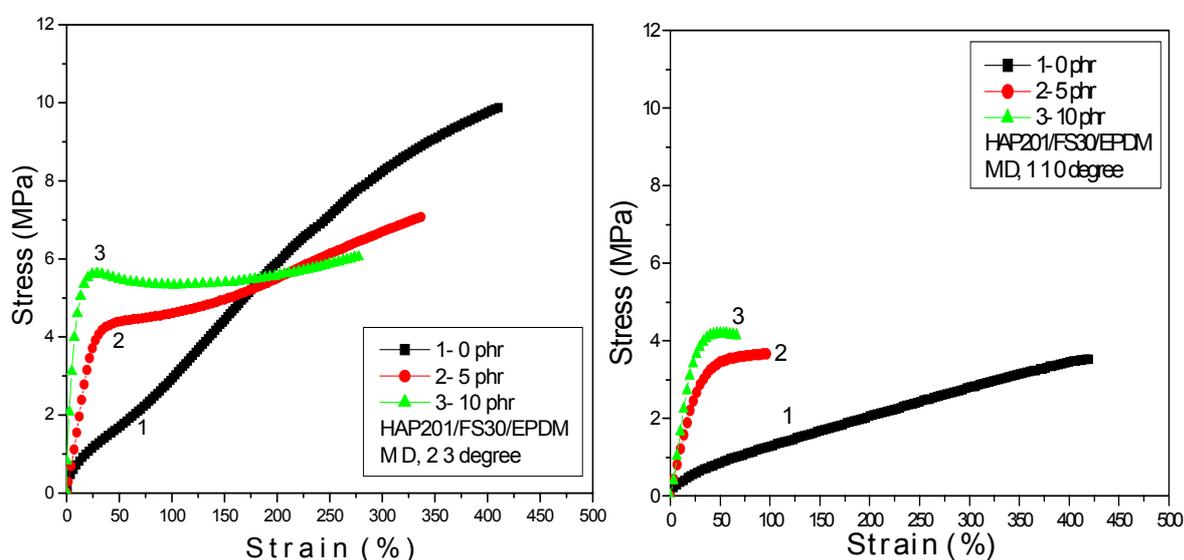


图 12 纤维用量对 HAP201/FS30/EPDM 复合材料 MD 方向常温和高温拉伸应力—应变性能的影响 (左图: 23 ; 右图: 110)

表 2 纤维用量对 HAP201/FS30/EPDM 复合材料不同温度的拉伸力学性能的影响

	HAP201/FS30/EPDM, 23			HAP201/FS30/EPDM, 110		
	0 phr	5 phr	10 phr	0 phr	5 phr	10 phr
TS25 (MPa)	1.2	3.7	5.6	0.6	2.6	3.6
TSmax (MPa)	9.9	7.1	6.1	3.5	3.7	4.2
Eb (%)	410	337	278	420	97	67

图 12 分别显示了不同芳纶浆粕纤维用量的 HAP201/FS30/EPDM 复合材料在常温 (左图) 和 110 高温 (右图) 下的拉伸应力—应变曲线, 表 2 列出了复合材料 25% 定伸应力 TS25、拉伸强度 TSmax、断裂伸长率 Eb 等拉伸力学性能数据。从左图可以看出, 纤维用量 10phr 时, 复合材料才出现明显的拉伸屈服现象; 对比左图和右图, 发现 5phr 和 10phr 纤维用量的该复合材料体系高温断裂伸长率急剧降低, 在高温下芳纶浆粕纤维对 EPDM 基质橡胶的增强效率更高, 不仅表现在 TS25 数值的提高幅度更大, 而且将未加纤维 (0phr) 的对比胶高温拉伸强度 TSmax 有所提高, 而常温下随着芳纶浆粕纤维用量增加, 复合材料拉伸强度 TSmax 降低 30~40%, 这与短纤维增强橡胶复合材料在较低纤维用量范围内, 常温拉伸强度随着纤维用量增加而降低的变化规律相一致, 主要是因为在大形变下, 与基质橡胶产生界面滑脱的短纤维成为破坏缺陷造成的。

因此, 芳纶浆粕纤维具有良好的高温增强性能, 比较适合于耐热性 EPDM 橡胶的高温增强改性。下面来考察纤维用量对该复合材料 DMTA 动态力学性能的影响, 图 13 分别是 HAP201/FS30/EPDM 复合材料的动态储能模量—温度曲线 (左图) 和动态滞后因子—温度曲线 (右图)。

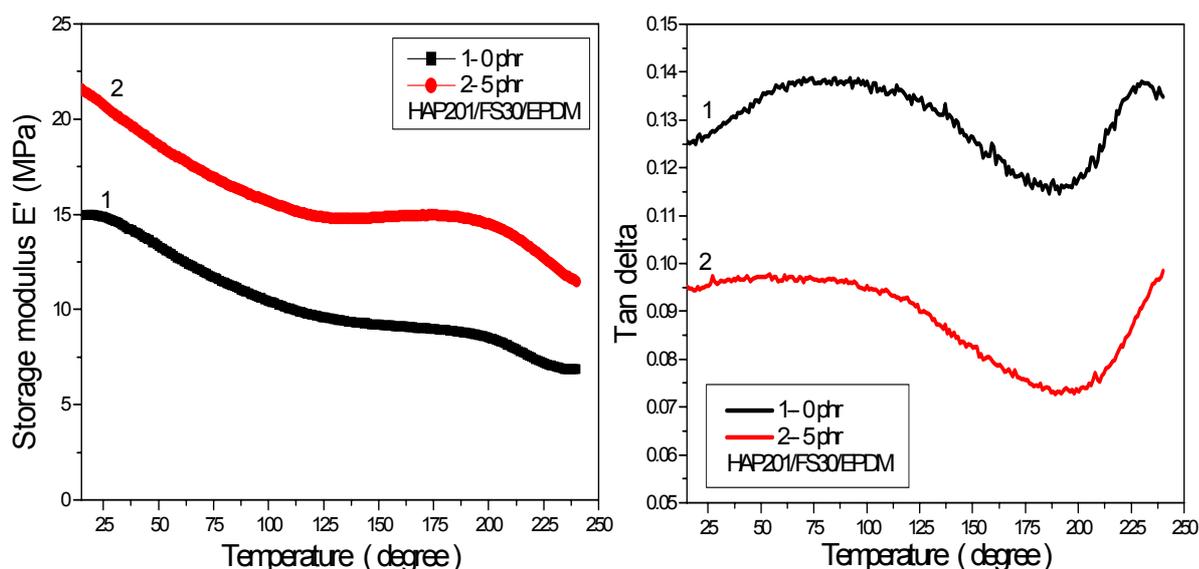


图 13 0phr 和 5phr 纤维用量的 HAP201/FS30/EPDM 复合材料 MD 方向的 DMTA 动态力学性能对比 (左图: 储能模量 E'-T 曲线; 右图: 滞后因子 tan delta-T 曲线)

由图 13 可以看出, 5phr 纤维用量的 HAP201/FS30/EPDM 复合材料的动态储能模量 E' 相比于未加纤维的对比胶, 提高了近 40~50% (60 的 E' 值分别为 17.9MPa 和 12.6MPa; 121 的 E' 值分别为 14.9MPa 和 9.7MPa), 而动态滞后因子 tan delta 降低幅度达到 30% 左右 (60 的 tan delta 值分别为 0.096 和 0.137; 121 的 tan delta 值分别为 0.092 和 0.133), 采用芳纶浆粕纤维增强 EPDM 橡胶, 不仅有效提高了复合材料的静态拉伸模量和动态储能模量, 而且还降低了复合材料的动态力学内耗, 因此可以说芳纶浆粕纤维增强 EPDM 复合材料具有非常有利的“模量—滞后平衡效应”。

4. 芳纶浆粕纤维用量对 HAP201/silica30/EPDM 复合材料力学性能的影响

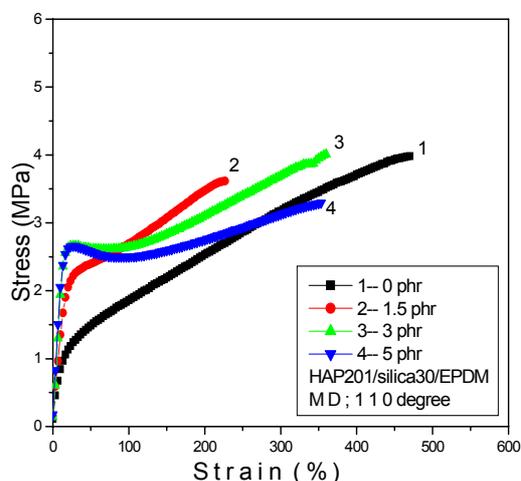
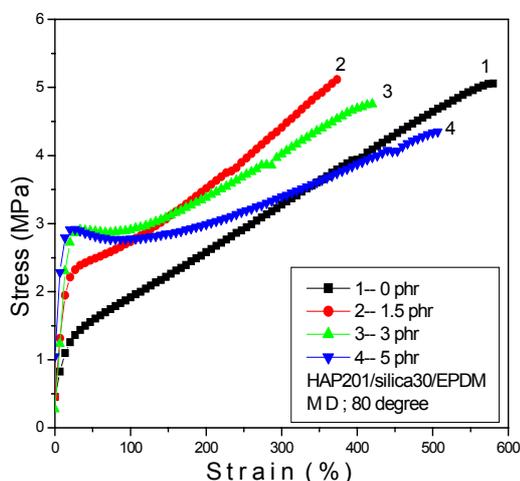
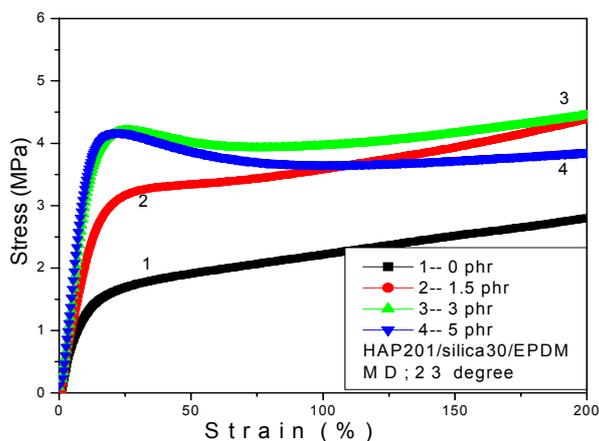


图 14 纤维用量对 HAP201/silica30/EPDM 复合材料 MD 方向常温和高温拉伸应力—应变性能的影响 (上图: 23 ; 下左图: 80 ; 下右图: 110)

表 3 纤维用量对 HAP201/silica30/EPDM 复合材料不同温度拉伸力学性能的影响

	HAP201/silica30/EPDM, 23			HAP201/silica30/EPDM, 110		
	0 phr	1.5 phr	3 phr	0 phr	1.5 phr	3 phr
TS25 (MPa)	1.7	3.2	4.2	1.2	2.2	2.7
TSmax (MPa)	13.3	15.1	11.7	4.0	3.6	4.0
Eb (%)	431	345	406	470	227	360

上面研究了填料为 30phr FS 的情形下, 芳纶浆粕纤维用量对 HAP201 预分散体增强 EPDM 复合材料力学性能的影响, 下面研究填料为 30phr 白炭黑时, 纤维用量对 HAP201/silica30/EPDM 复合材料常温和高温拉伸力学性能以及加工性能的影响。由图 14 显示的纤维用量对不同温度下的 HAP201/silica30/EPDM 复合材料拉伸应力—应变特性的影响曲线可以看出, 芳纶浆粕纤维对 EPDM 基质橡胶的增强效率几乎不受温度的影响, 也即在高温下芳纶浆粕纤维的增强效果基本没有下降。表 3

列出了具体的拉伸力学性能数据。

四、结论

1、芳纶浆粕纤维具有独特的超短超细纤维结构,其表面粗糙、纤维端面呈易劈裂树杈状或者针尖状、纤维表面含有极性基团、形状系数高、纤维拉伸模量高且韧性好、机械稳定性和耐温性好等因素决定了芳纶浆粕纤维对 EPDM 基质具有良好的增强性能;

2、采用本论文预处理方法对芳纶浆粕纤维表面进行“润滑渗透隔离”改性,能够使极性芳纶浆粕超细纤维均匀分散在非极性的 EPDM 基质橡胶中;不同品种芳纶浆粕纤维对 EPDM 橡胶的增强效率不同,芳纶浆粕纤维对 EPDM 橡胶的高温增强效果很好,芳纶浆粕纤维增强 EPDM 复合材料具有良好的动态力学性能和良好的“模量一滞后平衡效应”。

参考文献

- 1 Foldi A.P. Reinforcement of rubber through short individual filaments[J]. Rubber Chem. Technol., 1976,49:379~389
- 2 Coran A.Y., Boustany K., Hamed P. Short-fiber-rubber composites:the properties of oriented cellulose-fiber-elastomer composites[J]. Rubber Chem. Technol., 1974,47:396~410
- 3 Goettler L.A., Leib R.I., Lambright A.J. Short fibre reinforced hose--A new concept in production and performance[J]. Rubber Chem. Technol., 1979,52:838~863
- 4 Setua D.K., Dutta B., Short silk fibre reinforced polychloroprene rubber composites[J]. J. Appl. Polym. Sci. , 1984,29:3097~3114
- 5 张立群,周彦豪,李晨,等.短纤维预处理技术的开发[J].合成橡胶工业,1996,19(5):261~264
- 6 张立群,金日光,周彦豪,等.短纤维补强技术在橡胶工业中的应用[J].橡胶工业,1995,42(3):169~174,190
- 7 张立群,周彦豪,陈伦纪.短纤维的预处理方法[P].中国发明专利,CN1090862A,1996-06-29
- 8 张立群,周彦豪,李东红,等.短纤维新预处理方法对短纤维-橡胶复合材料界面结构的影响及粘合机理[J].橡胶工业,1994,41(7):388~393
- 9 张立群,钦焕宇,耿海萍等.短纤维-橡胶复合材料的发展前景及 DN 系列预处理短纤维的介绍[J].橡胶工业,1996,43(3):138~142
- 10 任玉柱,吴卫东,张立群,等.高性能芳纶浆粕/HNBR 复合材料的制备及性能研究[J].橡胶工业,2006,53(2):69~74
- 11 吴卫东,王曙中,张立群,等.不同品种芳纶浆粕增强 CR 复合材料拉伸力学性能的研究[A].见:第三届全国橡胶制品技术研讨会论文集[C],中国化工学会橡胶专业委员会,2005年11月,江苏扬州,P189~197
- 12 吴卫东,钦焕宇,张立群,等.超细芳纶浆粕短纤维增强 CR 复合材料结构与性能的研究[A].见第三届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集[C],2005年9月,中国珠海,P125~131
- 13 田明,梁文利,程丽君,张立群.改性针状硅酸盐补强 SBR 的机理研究[J].橡胶工业,2005,52(11)645~651
- 14 程丽君,田明,张立群.针状硅酸盐/SBR 复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2005,52(10)581~586