

二氧化硅超细短纤维/氯丁橡胶复合材料的结构与性能

张鹏飞^{1,4}, 温世鹏^{1,2}, 张立群^{2,3}, 徐日炜^{1,3}, 刘力^{1,2,3*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; 3. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子材料教育部重点实验室, 北京 100029; 4. 中国航天科工集团六院 41 所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

摘要:利用静电纺丝技术制备二氧化硅超细短纤维(n-SF), 采用偶联剂 KH-570 对其进行改性, 再制备改性 n-SF(n-MSF)/氯丁橡胶(CR)复合材料, 并对复合材料的结构和性能进行研究。结果表明: n-MSF 在 CR 基体中分散均匀, 与 CR 界面结合良好; 加入适量的 n-MSF, 复合材料的定伸应力、撕裂强度及抗溶胀能力明显提高, 动态力学性能有所改善。

关键词:二氧化硅; 超细短纤维; 氯丁橡胶; 复合材料; 静电纺丝

中图分类号: TQ333.5; TQ330.38+3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)03-0133-05

短纤维补强橡胶复合材料(SFRC)将纤维的刚性与橡胶的柔性有机结合在一起, 具有高模量、高强度、抗撕裂、抗溶胀和抗动态疲劳等特点。SFRC 应力传递理论^[1]认为, 载荷通过一定方式由橡胶基体传递到纤维上, 由于纤维通常具有比橡胶更高的拉伸强度和模量, 因此能够有效提高 SFRC 的拉伸强度和模量^[2]。SFRC 的优异性能除取决于纤维自身的性能和结构, 即纤维本身的模量和强度、形状因数(长径比)和表面状况等, 还取决于纤维用量、分散均匀性及界面粘合效果等^[3]。

无机短纤维补强材料具有拉伸强度高、弹性模量大、耐老化和耐化学品腐蚀性强、耐热性好、原材料充足以及价格低廉等优点, 因此被广泛应用。采用静电纺丝技术^[4]可制备出超细短纤维, 与常规纤维相比, 这种超细短纤维比表面积和表面能大, 表面活性高, 在理化性质方面具有特异性^[5]。随着静电纺丝技术研究的深入, 所制备的纤维已应用在生物和光电等多领域, 但静电纺丝无机纤维在补强橡胶方面的应用却尚未见报道。

作者简介:张鹏飞(1985—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 北京化工大学在读硕士研究生, 从事静电纺丝及纤维复合材料的研究。

* 通信联系人

本工作结合正硅酸乙酯(TEOS)溶胶-凝胶反应, 利用静电纺丝技术制备二氧化硅超细短纤维(n-SF), 采用偶联剂 KH-570 对其进行改性, 再制备改性 n-SF(n-MSF)/氯丁橡胶(CR)复合材料, 并对复合材料的性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号 126, 德国朗盛公司产品; 偶联剂 KH-570, 分析纯, 北京申达硅烷偶联剂厂产品; TEOS 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 重均相对分子质量为 1.3×10^6), 百灵威科技有限公司产品; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)和乙醇, 美国 Sigma-Aldrich 公司产品; 盐酸, 北京化工厂产品。

1.2 主要设备与仪器

$\phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 开炼机, 广东湛江机械厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; CMT4104 型电子拉力试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; VA3000 型动态力学分析(DMA)仪, 法国 01dB-Mettravib 公司产品; Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)和 H-800-1 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 n-SF 和 n-MSF

将 TEOS(3.5 g)、无水乙醇(2.0 g)与盐酸(pH 值为 3, 2.0 g)混合, 搅拌 5 h, 得到 TEOS 溶胶-凝胶液。将 TEOS 溶胶-凝胶液加入 PVP 质量分数为 0.10 的 DMF/DMSO(质量比为 1:1)混合溶液中, 搅拌 2 h, 得到纺丝前驱体溶液。将前驱体溶液装入 20 mL 注射器, 进行静电纺丝。静电纺丝条件为: 电压 11 kV, 接收距离 16 cm, 注射速率 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。将制备的纤维置于马弗炉中, 在 600°C 下煅烧 11 h, 得到 n-SF。

为使 n-SF 均匀分散并与 CR 基体紧密结合, 采用偶联剂 KH-570 对 n-SF 进行预处理。称取一定质量的 n-SF, 置于装有无水乙醇的烧杯中, 同时加入偶联剂 KH-570(用量为 n-SF 质量的 6%), 在 60°C 下搅拌 1 h, 常温静置, 待乙醇自然挥发至恒质量, 经 80°C 烘箱烘干 2 h, 即得到 n-MSF。

1.3.2 n-SF/CR 和 n-MSF/CR 复合材料

复合材料基本配方: CR 100, 白炭黑 20, 氧化锌 5, 氧化镁 4, 硬脂酸 1, 防老剂 D 2, 增塑剂 DOP 10, 促进剂 NA-22 0.5, n-SF 或 n-MSF 变量。

将 CR 在开炼机上塑炼, 依次加入增塑剂、防老剂、白炭黑、n-SF 或 n-MSF、硫化剂和促进剂, 割胶打卷 10 次, 出片。胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 微观形貌

采用 TEM 观察 n-SF/CR 复合材料超薄切片; 采用 SEM 观察 n-SF/CR 和 n-MSF/CR 复合材料拉伸断面形貌, 观察前断面喷金处理。

1.4.2 物理性能

n-MSF/CR 复合材料拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定; 撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形)》进行测定, 裤形试样。

1.4.3 抗溶胀性能

n-MSF/CR 复合材料的抗溶胀性能按照 HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方

法》进行测试, 溶剂为环己酮。

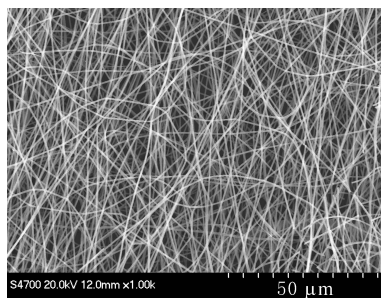
1.4.4 动态力学性能

n-MSF/CR 复合材料的动态力学性能采用 DMA 仪测试, 测试条件为: 拉伸模式, 频率 10 Hz, 应变 0.1%, 温度 $-100 \sim +100^\circ\text{C}$, 升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

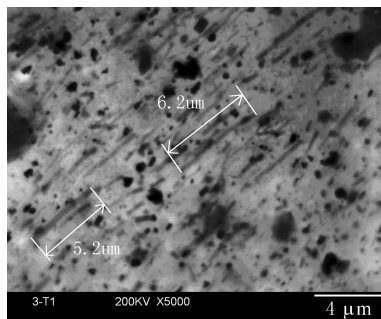
2.1 微观形貌

n-SF 的 SEM 照片如图 1 所示, n-SF/CR 复合材料的 TEM 照片如图 2 所示。



放大 1 000 倍。

图 1 n-SF 的 SEM 照片

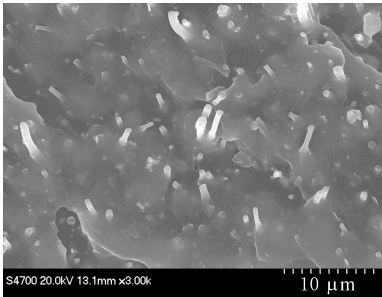


n-SF 用量为 20 份; 放大 5 000 倍。

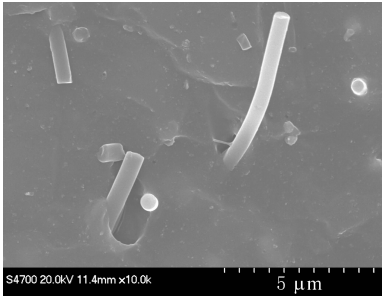
图 2 n-SF/CR 复合材料的 TEM 照片

从图 1 和 2 可以看出: n-SF 直径约为 500 nm, 长度大于 $100 \mu\text{m}$, 当其分散于橡胶中时, 在开炼机强烈机械剪切作用下发生断裂。通过 TEM 可以直观地观察到 n-SF 在 CR 基体中的分布状况和断裂程度。图 2 中黑色细长形条带为 n-SF, 复合材料中的 n-SF 长度为 $5 \sim 6 \mu\text{m}$, 远小于原始长度, 但仍然满足纤维补强橡胶对纤维长径比的基本要求, 即纤维长径比大于 10。

n-SF/CR 复合材料的 SEM 照片如图 3 所示。



(a)放大 3 000 倍



(b)放大 1 万倍

n-SF 用量为 20 份。

图 3 n-SF/CR 复合材料的 SEM 照片

从图 3 可以看出,n-SF 与 CR 基体结合处呈现孔洞,CR 基体没有明显受力变形痕迹,纤维表面光滑、无挂胶,表明 n-SF 与 CR 基体间界面结合效果较差。

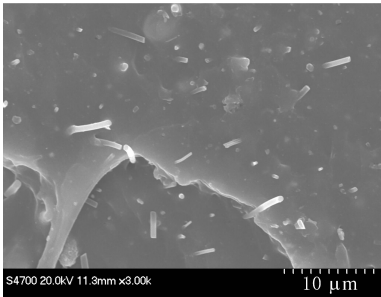
为了改善 n-SF 与 CR 的相容性,本工作采用偶联剂 KH-570 对 n-SF 进行表面改性。n-MSF/CR 复合材料的 SEM 照片如图 4 所示。

从图 4 可以看出,n-MSF 表面粘附有橡胶,CR 基体有明显受力变形痕迹,n-MSF 与 CR 基体界面模糊难辨,纤维得到橡胶基体完全浸润,证明偶联剂 KH-570 能够有效改善纤维与 CR 的界面结合,有利于应力传递。

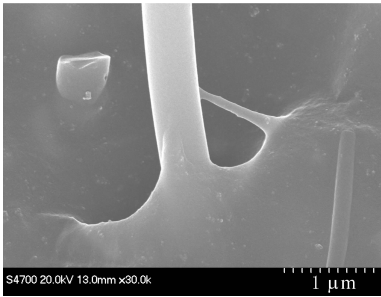
2.2 物理性能

在 SFRC 中,应力通过基体和界面传递到纤维上,纤维承载大部分应力,从而限制橡胶基体的拉伸变形,使其定伸应力提高。本工作制备的 n-SF 的拉伸强度和模量远高于橡胶基体,且经过偶联剂 KH-570 预处理后得到的 n-MSF 能与橡胶基体形成致密的界面层,保证了应力向纤维有效传递。n-MSF/CR 复合材料的应力-应变曲线如图 5 所示,物理性能如表 1 所示。

从图 5 可以看出:当 n-MSF 用量达到 40 份



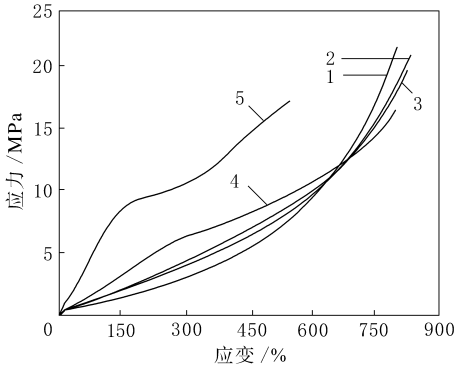
(a)放大 3 000 倍



(b)放大 3 万倍

n-MSF 用量为 10 份。

图 4 n-MSF/CR 复合材料的 SEM 照片



n-MSF 用量/份:1—0;2—5;3—10;4—20;5—40。

图 5 n-MSF/CR 复合材料的应力-应变曲线

表 1 n-MSF 用量对 n-MSF/CR 复合材料物理性能的影响

项 目	n-MSF 用量/份				
	0	5	10	20	40
50%定伸应力/MPa	0.7	0.9	0.9	1.1	2.9
拉伸强度/MPa	22.1	20.3	20.0	16.9	17.2
拉断伸长率/%	804	790	785	773	552
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	10	14	16	17	19

时,复合材料表现出典型的短纤维补强橡胶的应力-应变特征,即小应变大应力;随着应变的增大,

纤维从橡胶基体滑脱,复合材料出现屈服现象。

从表1可以看出,当n-MSF用量为40份时,复合材料50%定伸应力较未加入n-MSF的CR硫化胶提高了314%。这是由于n-MSF的模量高于CR,应力通过良好的界面传递到纤维上,纤维用量越大,可承载应力的纤维数量越多,越有利于限制橡胶变形,从而使定伸应力提高。随着n-MSF用量的增大,复合材料拉伸强度基本呈下降趋势。这一方面是由于纤维在拉伸过程中滑脱或断裂,造成应力集中,纤维用量较大时这种内部缺陷更为明显;另一方面,纤维用量增大可能阻碍了CR的拉伸结晶^[6-7]。而撕裂强度随着n-MSF用量的增大迅速增大,这是由于纤维数量越多,可承载的应力越大,能够有效改变或阻隔裂口增长路径,从而提高撕裂强度。

2.3 抗溶胀性能

优良的抗溶胀性能是纤维补强橡胶复合材料的基本特征之一。橡胶复合材料的溶胀过程由基体溶胀和界面溶胀两部分组成。随着纤维含量增大,一方面橡胶基体含量相对减小,使得溶胀减轻,纤维也可以阻挡溶剂分子向橡胶基体内部“入侵”,从而抑制溶胀;但另一方面,纤维-橡胶基体界面作用弱,“毛细作用”使得界面溶胀加剧。

n-MSF用量对n-MSF/CR复合材料溶胀指数的影响如图6所示。

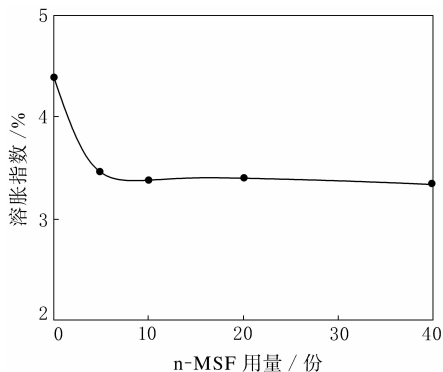


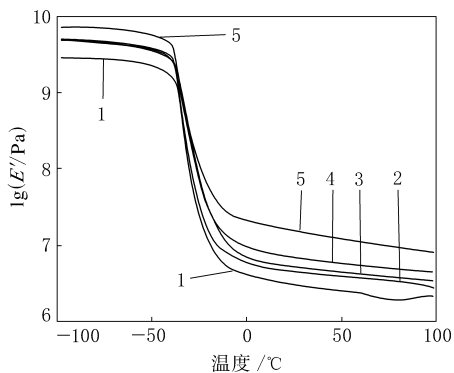
图6 n-MSF用量对n-MSF/CR复合材料溶胀指数的影响

从图6可以看出,随着n-MSF用量的增大,复合材料溶胀指数先减小后趋于稳定。分析认为,当n-MSF用量为5~10份时,复合材料中纤维与橡胶基体界面粘合良好,界面溶胀被有效抑

制,此时橡胶基体溶胀起主导作用,由于纤维替代了部分橡胶基体,复合材料的抗溶胀性能提高。随着纤维含量进一步增大,界面溶胀突出,最终导致复合材料溶胀指数趋于平稳。

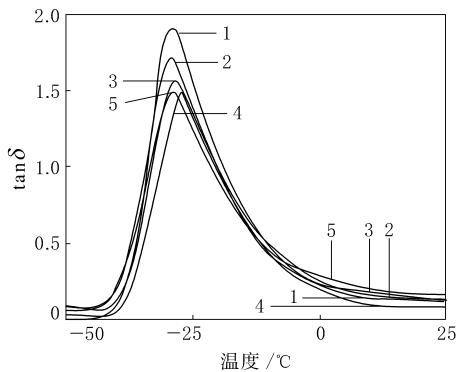
2.4 动态力学性能

n-MSF用量对n-MSF/CR复合材料动态力学性能的影响如图7和8所示,图中 E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。



注同图5。

图7 n-MSF/CR复合材料 $\lg E'$ -温度曲线



注同图5。

图8 n-MSF/CR复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线

从图7可以看出:随着n-MSF用量的增大,复合材料的 E' 呈增大趋势,特别是高弹态 E' 更为明显;60℃时,与未加n-MSF的CR硫化胶相比,含40份n-MSF的复合材料 E' 提高4.5倍,这对于制品在较高温度环境下使用具有重要意义。分析认为,由于n-MSF模量高于橡胶,因此n-MSF用量越大,复合材料 E' 越大。此外,经过表面改性的纤维与橡胶的界面结合能力改善,纤维表面吸附橡胶形成结合胶和橡胶壳,制约了橡胶分子链在动态拉伸时的松弛运动,表现为模量升高。

从图8可以看出,复合材料玻璃化温度(T_g)约为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着 n-MSF 用量的增大, T_g 对应的 $\tan\delta$ 值逐渐减小。在玻璃化转变区,复合材料能量损耗主要由聚合物基体产生,n-MSF 的加入使得含胶率降低,结合胶含量增大,由链段松弛运动所致的内耗减少,因此损耗峰降低^[8]。而在高弹态($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上),复合材料(n-MSF 用量为20份除外)的 $\tan\delta$ 值略高于 CR 硫化胶。以上分析表明,复合材料中 n-MSF 的聚集并不严重,分散效果良好。当 n-MSF 用量为20份时出现特殊现象,整条 $\tan\delta$ 曲线均处于不含 n-MSF 的 CR 硫化胶曲线之下,可能的原因是在这一特定条件下,n-MSF 在混炼过程中促进了白炭黑的分散,增强了白炭黑与橡胶基体的相互作用,在过渡区表现为限制橡胶分子链的运动,而在高温区又发挥了减少白炭黑聚集的作用,二者均有利于降低复合材料的 $\tan\delta$ 值。

3 结论

(1)n-MSF/CR 复合材料中的 n-MSF 分散良好,与 CR 界面结合紧密。

(2)加入适量的 n-MSF,复合材料的定伸应

力、撕裂强度及抗溶胀能力明显提高,动态力学性能有所改善。

参考文献:

- [1] 张志成,郑元锁.短纤维复合材料应力传递理论研究进展[J].橡胶工业,2003,50(2):116-122.
- [2] 侯浩波.HAS 耐水土壤固化剂及其应用[J].新技术新工艺,1999(5):30-31.
- [3] Nair K G,Dufresne A.Crab Shell Chitin Whisker Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 2. Mechanical Behavior[J].Biomacromolecules,2003,4(3):666-674.
- [4] Bhardwaj N,Kundu S C.Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique[J].Biotechnology Advances,2010,28(3):325-347.
- [5] 张园园.静电纺丝制备壳聚糖/聚乙烯醇超细纤维及其性能研究[D].天津:天津大学,2005.
- [6] 王益庆,张惠峰,吴友平,等.粘土/拉伸结晶性橡胶纳米复合材料的制备及结构与性能的研究[A].2004 年国际橡胶会议论文集(B)[C].北京:中国橡胶学会橡胶专业委员会,2004:426-430.
- [7] 苏丽丽,张立群,田明.硅酸盐纳米短纤维增强三元乙丙橡胶复合材料的结构与性能[J].合成橡胶工业,2009,32(5):395-399.
- [8] 程俊梅.炭黑填充 NR 和 S-SBR 硫化胶动态性能及屈挠破坏性的研究[J].弹性体,2008,18(4):40-43.

收稿日期:2011-09-11

Structure and Properties of Superfine SiO_2 Short Fiber/CR Composite

ZHANG Peng-fei^{1,2}, WEN Shi-peng¹, ZHANG Li-qun¹, XU Ri-wei¹, LIU Li¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. The 41st Institute of Sixth Academy of China Aerospace Science and Industry Corporation, Hohhot 010010, China)

Abstract: The superfine SiO_2 short fiber(n-SF) prepared via electrospinning method was modified by coupling agent KH-570, then the modified n-SF(n-MSF)/CR composite was prepared, and its structure and properties were investigated. The results showed that the n-MSF was uniformly dispersed in CR matrix, and the interfacial adhesion between n-MSF and CR was good; the modulus, tear strength and swelling resistance of composite increased significantly by adding proper level of n-MSF, and the dynamic mechanical property improved.

Key words: SiO_2 ; superfine short fiber; CR; composite; electrospinning

欢迎订阅 2012 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志