

芳纶短纤维与三元乙丙橡胶界面 粘合水平评估研究

吴卫东¹, 许涛¹, 哈德尔别克¹, 朱新军², 王文波², 钦焕宇²

(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. 黑龙江弘宇短纤维新材料股份有限公司, 黑龙江 富锦 156100)

摘要:研究不同表面预处理的芳纶短纤维填充的三元乙丙橡胶(EPDM)的拉伸应力-应变特性, 提出采用相对界面滑脱能替代传统的拉伸强度指标来衡量短纤维与橡胶的界面粘合水平。结果表明:采用相对界面滑脱能能够更加科学地表征预处理芳纶短纤维与 EPDM 之间的界面粘合状况, 相对界面滑脱能与预处理短纤维表面粘合状况和 EPDM 胶料配方关系很大, 与短纤维填充量和短纤维的取向程度关系不大。

关键词:芳纶短纤维; 三元乙丙橡胶; 预处理; 粘合水平; 相对界面滑脱能

中图分类号: TQ330.38⁺9; TQ333.4 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)09-0533-04

芳纶(芳香族聚酰胺纤维)是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型高性能产业纤维, 主要分为间位聚酰胺纤维(meta-aramid fiber, 国内名称芳纶 1313)和对位聚酰胺纤维(para-aramid fiber, 国内名称芳纶 1414)。间位芳纶具有良好的热稳定性、阻燃性、电绝缘性、化学稳定性以及耐辐射性等, 但模量和强度明显不如对位芳纶, 商业品牌产品有 Nomex, Conex, Metamax, Tenilon 和纽士达等品牌。对位芳纶具有较好的耐热性和耐腐蚀性、较高的强力和弹性模量及很好的尺寸稳定性等, 商业品牌产品有 Kevlar, Twaron, Technora 和纽士达等品牌。

芳纶纤维是橡胶工业理想的骨架材料之一, 芳纶纤维最初的应用本来是轮胎骨架材料, 但由于受价格以及当时的市场因素影响, 芳纶纤维一直未能在橡胶工业得到推广应用, 近 10 多年来, 以芳纶纤维制成的帘布、线绳、帆布、整体带芯等才逐渐用作轮胎、传动带、输送带、胶管的骨架材料。由于芳纶纤维具有很高的取向度和结晶度, 并且没有无定形区, 而分子链段中有大量苯环, 位阻较大, 因此酰胺基团较难与其他原子或基团发

生化学反应, 因而芳纶纤维与橡胶基质的粘结性较差。

国内外专家学者对芳纶纤维的表面改性进行了大量研究, 目前对芳纶纤维表面处理使用较多的方法有: 化学改性处理、表面涂层处理、等离子体处理和射线辐射法处理等。表面涂层处理方法在工业中已经得到广泛的应用。最近弘宇新材-北化短纤维预处理技术研究中心进行了高性能芳纶纤维表面粘合预处理技术的开发, 在多年锦纶、聚酯、棉纤维的表面预处理技术研究和产品开发基础上, 采用先活化再用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)增粘处理的二浴法浸渍预处理技术, 不仅在第一浴的纤维表面活化预处理技术上有所改进, 更在第二浴的 RFL 增粘预处理配方和工艺方面进行了创新改进, 可满足不同橡胶基体尤其是表面难以粘合的非极性三元乙丙橡胶(EPDM)对粘合性能的特殊要求。该技术开发出的预处理芳纶短切纤维系列产品可广泛应用于氯丁橡胶(CR)、EPDM、氢化丁腈橡胶(HNBR)等橡胶基的汽车传动带压缩层胶料中, 能够明显提高压缩层胶料的抗侧向压缩变形能力, 同时由于与基体橡胶之间具有良好的界面粘合水平, 因此提高了传动带的高温疲劳使用寿命。另外, 目前在国内外市场上还没有经过预处理的间位芳纶短纤维产品, 尽

作者简介: 吴卫东(1967—), 男, 江苏滨海人, 现在北京化工大学先进弹性体材料研究中心工作, 博士, 主要从事新型橡胶骨架材料和短纤维增强技术的研究。

管间位芳纶纤维的模量和强度比对位芳纶差很多,但由于间位芳纶纤维表面更易于增粘预处理且耐热性与对位芳纶相当,因此通过上述技术开发的预处理间位芳纶短纤维产品相比于目前市场上的各种预处理对位芳纶短纤维产品,其与各种基体橡胶之间具有更好的界面粘合水平。

本工作通过研究不同表面预处理粘合水平的芳纶短纤维填充的 EPDM 胶料的拉伸应力-应变特性,提出采用相对界面滑脱能替代传统的拉伸强度指标来衡量短纤维与橡胶的界面粘合水平。

1 实验

1.1 主要原材料

预处理对位芳纶短切纤维 (AF—未处理, HAF—普通粘合处理, PAF—高粘合表面处理), 短纤维长度为 1 mm, 黑龙江弘宇短纤维新材料股份有限公司产品。

1.2 试验配方

EPDM 100, 白炭黑 20, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 1.5, 促进剂 M 1.5, 促进剂 TMTD 0.5, 促进剂 BZ 1.5, 短纤维 变量。

1.3 试样制备

胶料采用开炼机进行混炼, 在平板硫化机上制备试样, 硫化条件为 177 ℃×8 min。

1.4 性能测试

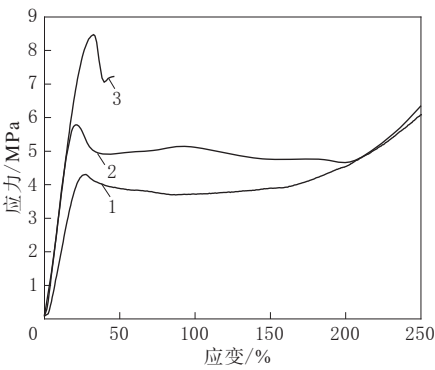
拉伸性能按照国家标准进行测试, 除了特别注明外, 拉伸沿纤维取向方向进行 (取向角为 0°, MD 方向)。

2 结果与讨论

2.1 短纤维处理方式、用量以及取向的影响

不同预处理方式的芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶的应力-应变曲线如图 1 所示。

从图1可以看出, 加入短纤维明显提高了硫



芳纶短纤维用量为 10 份; 预处理方式: 1—AF, 2—HAF, 3—PAF。

图 1 不同预处理方式的芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶的应力-应变曲线

化胶的弹性模量和应变较小时的定伸应力 (通常采用 10% 定伸应力来表征硫化胶的模量和抵抗变形的能力), 表面粘合水平不高的短纤维所填充的硫化胶拉伸过程中很快发生类似于塑料拉伸屈服现象, 即应力-应变曲线出现拐点, 此后经过一段屈服拉伸过程, 硫化胶发生断裂或者拉伸应力继续增大后, 再发生断裂, 此时的断裂强度还有可能高于拐点处对应的屈服应力 (定义为 σ_y), 拐点处对应的屈服伸长率定义为 ϵ_y 。在以前发表的针对短纤维补强橡胶复合材料结构与性能以及应用研究的大量文献^[1-7]中, 均采用拉伸强度指标或者 100% 定伸应力指标来评价短纤维的补强性能以及短纤维与橡胶之间的界面粘合状况。

短纤维预处理方式与用量对 EPDM 硫化胶强伸性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 随着短纤维表面粘合水平的提高, 10 份 AF, HAF 和 PAF 芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶的 σ_y 值分别为 4.5、5.9 和 8.4 MPa, ϵ_y 分别为 22%、24% 和 32%。

在短纤维填充硫化胶的拉伸过程中, 随着拉伸应变逐渐增大, 短纤维与橡胶之间逐渐发生界面滑移, 直至发生界面滑脱, 出现拉伸应力-应变

表 1 短纤维预处理方式与用量对 EPDM 硫化胶强伸性能的影响

项 目	AF 短纤维用量/份			HAF 短纤维用量/份			PAF 短纤维用量/份		
	5	10	15	5	10	15	5	10	15
σ_y /MPa	2.7	4.5	5.6	5.0	5.9	8.0	5.0	8.4	10.5
ϵ_y /%	30	22	13	30	24	17	50	32	25
直角撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	40	41	38	42	43	46	50	51
相对界面滑脱能	0.4	0.5	0.4	0.8	0.7	0.7	1.3	1.3	1.3

曲线的拐点现象,因此 σ_y 就是界面滑脱应力, ϵ_y 也就是界面滑脱伸长率。定义 σ_y 与 ϵ_y 乘积的 1/2 为相对界面滑脱能,而相对界面滑脱能实际上是应力-应变曲线与横坐标轴所围成的近似三角形图形的面积,相对反映了拉伸过程中短纤维与橡胶发生界面滑脱所需要的能量大小,故本文采用相对界面滑脱能来表征短纤维与橡胶之间界面粘合水平。下面从短纤维表面粘合水平、短纤维取向程度、短纤维用量、外加粘合剂等因素对短纤维填充的 EPDM 硫化胶 σ_y 和相对界面滑脱能的影响规律方面来分析采用相对界面滑脱能指标评价界面粘合水平的科学性。

从表 1 还可以看出,随着短纤维表面粘合水平的提高,采用 10 份 AF, HAF 和 PAF 芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶的相对界面滑脱能分别为 0.5, 0.7 和 1.3。同时,相对界面滑脱能与短纤维用量关系不大。

不同用量的 PAF 芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶的应力-应变曲线如图 2 所示。

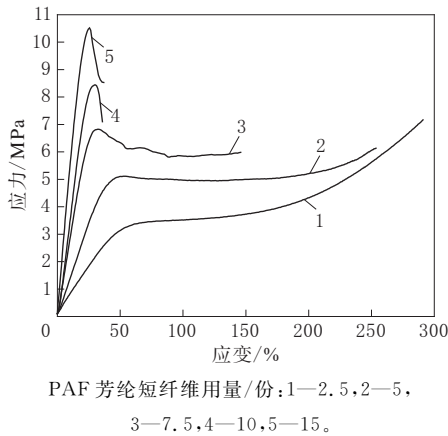


图 2 不同用量的 PAF 芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶的应力-应变曲线

从图 2 可以看出,随着短纤维用量的增大,硫化胶的 10% 定伸应力增大, σ_y 提高, ϵ_y 降低,最终得到的相对界面滑脱能变化很小。分析认为,对于同一种表面粘合水平的短纤维填充硫化胶,在一定用量范围内,短纤维与橡胶之间的界面粘合水平不会发生变化,故相对界面滑脱能应该变化不大。

为了进一步说明相对界面滑脱能相比于 σ_y 更适于表征短纤维与橡胶的界面粘合水平,本工

作进行了短纤维取向程度对拉伸性能影响的试验。选取 10 份 PAF 芳纶短纤维填充 EPDM 胶料,在混炼胶出片取向制备 2 mm 厚拉伸试样时,在开炼机最后压延取向时,通过调节辊筒间距,得到不同厚度的取向混炼胶胶片,然后折叠成 2 mm 厚的混炼胶试样,分别通过折叠 1, 4 和 8 次混炼胶片得到 2 mm 厚的 MD 方向胶片进行拉伸试样硫化,考察折叠次数(折叠次数越多,短纤维取向程度越高)对 EPDM 硫化胶的 σ_y 和相对界面滑脱能的影响。折叠次数为 1, 4 和 8 次对应的 σ_y 值分别为 7.6, 10.5 和 10.7 MPa, 对应的相对界面滑脱能分别为 1.3, 1.4 和 1.4。从试验数据可以看出,尽管随着折叠次数增加,短纤维取向程度提高,使得 σ_y 值增大明显,但取向程度提高并没有改善界面粘合水平,因此相对界面滑脱能变化很小。与以往采用的拉伸强度或者界面滑脱应力相比,相对界面滑脱能够更加准确地反映短纤维与橡胶的界面粘合状况,但是拉伸强度或者界面滑脱应力却是评价短纤维增强能力的重要指标。

2.2 粘合助剂用量的影响

不同用量的间-甲-白 HRH 直粘体系对 PAF 芳纶短纤维填充的 EPDM 硫化胶应力-应变曲线的影响如图 3 所示。

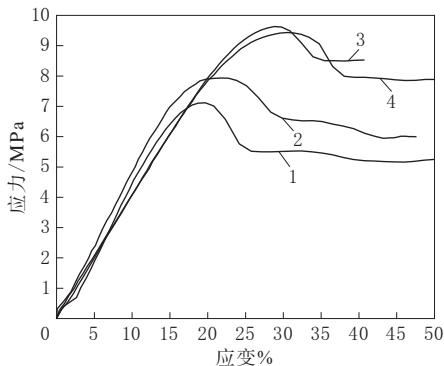


图 3 不同用量的直粘体系对 PAF 芳纶短纤维填充 EPDM 硫化胶应力-应变曲线的影响

从图 3 可以看出,随着直粘体系用量的增大,短纤维与 EPDM 之间的界面粘合水平提高明显,相对界面滑脱能从未加粘合助剂的 0.6 增大到添加 5 份粘合助剂时的 1.3,增幅近 100%。这从另

一个侧面反映出相对界面滑脱能够科学评价短纤维与橡胶之间的界面粘合水平。

3 结论

采用相对界面滑脱能够更加科学地表征预处理芳纶短纤维与 EPDM 之间的界面粘合状况,相对界面滑脱能的数值与预处理短纤维表面粘合状况和 EPDM 胶料配方关系很大,与短纤维填充量和短纤维的取向程度关系不大。

参考文献:

- [1] 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.

- [2] 张立群,周彦豪,吴卫东,等.短纤维预处理技术的开发[J].合成橡胶工业,1996,19(5):261-264.
[3] 吴卫东.芳纶浆粕预处理技术及其增强橡胶复合材料结构性能应用的研究[D].北京:北京化工大学,2006.
[4] 吴卫东,伍社毛,张立群,等.芳纶浆粕纤维对 CR 基质补强特性的研究[J].橡胶工业,2007,54(9):517-525.
[5] 吴卫东,钦焕宇,张立群,等.新型芳纶浆粕短纤维补强 CR 复合材料结构与性能的研究[J].橡胶工业,2007,54(2):69-75.
[6] 张立群,周彦豪,陈伦纪.短纤维的预处理方法[P].中国:CN 1090862A,1996-06-29.
[7] 吴卫东,朱新军,黄庆,等.采用拉伸应力-应变特性评价短纤维与 EPDM 界面粘合水平的研究[A].2009 年全国高分子年会论文集光盘版[C].天津:南开大学出版社,2009.

第 6 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

广西欲建国际橡胶交易平台

中图分类号:TQ332 文献标志码:D

目前,天然橡胶已成为广西东兴口岸最大宗进口产品,广西有关部门拟借助中国-东盟自由贸易区行业合作向纵深发展的有利时机,打造国际橡胶交易平台,增加橡胶产业附加值。

中国是世界第一橡胶消费大国和进口大国,每年需要进口天然橡胶约 215 万 t。广西市场经济研究会秘书长王德民说,东兴是中国最大的陆路橡胶进口口岸,每年有 40 万~50 万 t 越南等东盟国家的橡胶通过东兴口岸进口。但是,东兴进口的橡胶原料大部分运到青岛、上海等地加工成半成品或成品,然后部分又运回两广、福建及西南地区销售,包括从东兴口岸回销至东盟国家,天然橡胶生产和加工成本明显增加,对进口天然橡胶价值再造已经十分必要。

目前,东兴已形成了橡胶初级市场,并得到东南亚产胶国企业的认可,也成了国内客户采购的基地。2012 年 1—5 月,东兴口岸进口橡胶及其制品交易额 1 119.3 万美元,比上年同期增长 1.1 倍。东兴口岸实施了方便客商的大通关政策,提供一站式服务。东兴口岸进口的橡胶已经辐射到全国,桂林已成为华南最大的轮胎生产基地。

同时,东南亚橡胶原料生产不断扩大。据报道,越南计划至 2015 年将橡胶种植面积扩大到 100 万 hm^2 ,至 2020 年橡胶产能将达到 100 万 t。越南还加强了与柬埔寨和老挝的合作,进一步扩大橡胶种植面积。

有利的市场供需、良好的产销对接和优越的贸易环境,为东兴橡胶产业发展提供了广阔的前景,许多专家看好东兴建设国际橡胶交易平台。广西经济管理干部学院教授官锡强认为,建设东兴国际橡胶市场,可以大大拓展中国-东盟橡胶行业的贸易;广西大学教授李立民认为,如果平台搭建得好,东兴的橡胶产业年可增效上千亿元;广西区党校教授薛家凯指出,建好橡胶经贸平台,可以带动相关产业的发展,包括广西热带地区橡胶种植业的发展。也有业内人士表示,广西防城港市可以利用东兴口岸和防城港口岸的优势,建立国际橡胶储备中心。

在日前召开的东兴发展橡胶产业专题研讨会上,与会者达成共识,即东兴要充分发挥临近东盟橡胶主产国和国内橡胶消费市场通道的优势,借东兴开发开放试验区产业发展契机,整合橡胶贸易和加工,奠定东兴在中国-东盟地区橡胶产业发展中的地位。

(摘自《中国化工报》,2012-07-11)