

应用理论

短纤维对三元乙丙橡胶复合材料性能的影响

于本会¹, 单体仑¹, 王孔烁¹, 王景¹, 任建彬¹, 李绍明¹, 汪传生^{1,2}

(1. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 青岛科技大学 山东省高分子材料先进制造技术重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究不同种类短纤维(长度)对三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料性能的影响。结果表明: 芳纶短纤维(简称AF)(9 mm)/玄武岩短纤维(简称BSF)(9 mm)并用比为1/1的复合材料的门尼粘度较小, DIN磨耗量最小(113.51 mm³), 耐烧蚀性能最佳; 沉淀法白炭黑与气相法白炭黑的复合材料的基本性能和热稳定性相当; BSF的长度越大, 复合材料的耐磨性能和耐烧蚀性能越好; 随着BSF长度的增大, 复合材料的Payne效应呈减小趋势, 与BSF(3 mm)的复合材料相比, BSF(9 mm)的复合材料的Payne效应最小, BSF(9 mm)分散性最好; 在热重分析中, 700 ℃时复合材料的质量保持率由大到小依次为BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用的复合材料、BSF(3 mm)的复合材料、AF(9 mm)的复合材料、AF(6 mm)的复合材料、AF(3 mm)的复合材料。

关键词: 短纤维; 三元乙丙橡胶; 耐磨性能; 耐烧蚀性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2024)04-0256-10

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0256

短纤维/橡胶复合材料是一种新型高分子材料, 其以短纤维的刚性和橡胶的高弹性赋予制品以高模量、高硬度、抗撕裂、抗刺穿、抗切割、抗压缩永久变形、耐疲劳、低生热、耐溶胀和抗蠕变等性能^[1-23]。在航空航天领域, 短纤维/橡胶复合材料已成为重要的绝热功能材料之一, V. ARUMUGAM等^[24]研究发现飞机用短纤维/橡胶作为结构材料, 其具备很高的刚度和强度。张劲松等^[25-27]研究得出短纤维/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料的密度低、耐烧蚀性能优异, 可用于固体火箭发动机内绝热层。为进一步提高固体火箭发动机内绝热层的耐烧蚀性能, 在短纤维/橡胶复合材料的混炼和硫化过程中通过辊压或/挤压等作用使短纤维发生取向, 从而使复合材料表现为各向异性。

目前合成短纤维与钢短纤维并用的研究较

多, 其中钢短纤维的成本较高, 同时存在腐蚀、导电等问题, 为此诸多学者进行了聚乙烯醇短纤维和玄武岩短纤维(简称BSF)替代钢短纤维的研究^[28]。BSF是一种天然玄武岩拉制的短纤维, 也是一种新兴的绿色高性能无机非金属纤维材料。BSF不仅强度高, 而且还具有电绝缘、耐腐蚀、耐高温等优点。此外, 相较于大部分工业短纤维, BSF的耐老化性能更佳^[29]。总之BSF绿色环保、性价比高、易于取向和分散, 但表面光滑, 其与橡胶基体的界面结合差, 需对其表面进行处理。

通常短纤维与橡胶基体的结合能力极大程度取决于短纤维表面的微观形貌和化学性质, 其界面结合强度直接影响复合材料的综合性能和应用范围。肖同亮等^[30-31]研究发现, 偶联剂KH550可有效提高BSF与橡胶基体的界面相互作用。为更大程度地提升短纤维与橡胶基体的界面结合能力,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50775116, 51875297); 教育部博士点基金项目(20103719110003); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

作者简介: 于本会(1988—), 男, 山东莒县人, 青岛科技大学在读博士研究生, 主要从事高分子材料成型加工技术与设备的研究。

E-mail: wcsmta@qust.edu.cn

引用本文: 于本会, 单体仑, 王孔烁, 等. 短纤维对三元乙丙橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2024, 71(4): 256-265.

Citation: YU Benhui, SHAN Tilun, WANG Kongshuo, et al. Effect of short fiber on properties of EPDM composites[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(4): 256-265.

应对短纤维进行有效的表面改性,其中蚀刻法同时对短纤维表面进行了物理和化学改性,改性效力高效。常用的蚀刻法包括酸性溶液蚀刻法、有机溶液蚀刻法、电化学阳极氧化蚀刻法^[32-33]。但蚀刻法危险性高,故寻找其替代方法已成必然。

本工作研究不同种类短纤维对EPDM复合材料性能的影响,以期性能优异的橡胶复合材料更好地应用于绝热材料应用领域提供支持。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号3430,陶氏化学(中国)有限公司产品;BSF、芳纶短纤维(简称AF)、碳短纤维(简称CF),保定永强合成材料有限公司产品;偶联剂KH560,上海耀华化工厂产品;醋酸(质量分数为99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。

1.2 配方

基本配方(用量/份)为:EPDM 100,沉淀法白炭黑 40,高岭土 15,Al(OH)₃ 15,偶联剂Si69 5,氧化锌 6,硬脂酸 2,酚醛树脂 15,微晶蜡 25,硫黄 1.5,促进剂TMTD 1,促进剂MBTS 1.5。其中,AF经浸渍液RFL预处理,长径比为120~150。

采用单一品种的短纤维的复合材料配方(括号内数据为短纤维长度,下同)如下。配方A:AF(3 mm);配方B:CF(3 mm);配方C:BSF(3 mm);配方D:AF(6 mm);配方E:CF(6 mm);配方F:BSF(6 mm);配方G:AF(9 mm);配方H:CF(9 mm);配方I:BSF(9 mm)。

采用两种短纤维并用及其他条件的复合材料配方如下。配方1:AF(9 mm)/CF(9 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共5份;配方2:AF(9 mm)/BSF(9 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共5份;配方3:BSF(9 mm)/CF(9 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共5份;配方4:AF(9 mm)/BSF(9 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共3份;配方5:AF(9 mm)/BSF(9 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共7份;配方6:阻燃剂Mg(OH)₂替代Al(OH)₃,AF(9 mm)/CF(9 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共5份;配方7:气相法白炭黑替代沉淀法白炭黑,AF(9 mm)用量为5份;配方8:AF(9 mm)/BSF(9

mm)并用比为1/2,两种短纤维用量共5份;配方9:AF(9 mm)/BSF(9 mm)并用比为2/1,两种短纤维用量共5份;配方10:对醋酸处理后的BSF(9 mm)不用去离子水清洗,BSF(9 mm)用量为5份;配方11:对BSF(9 mm)进行低温等离子体处理,BSF(9 mm)用量为5份;配方12:AF(9 mm)/BSF(3 mm)并用比为1/1,两种短纤维用量共5份。

1.3 主要设备与仪器

RM-200C型哈普混炼型转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;SAT-5D/300W型等离子体发生器,赛奥特(北京)科技有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;UM-2050型门尼粘度计,优肯科技股份有限公司产品;LX-A型邵尔A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;3366型万能拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-2012-D型磨耗试验机,高铁科技股份有限公司产品;YS-2型氧-乙炔烧蚀机,西安汉达测控技术有限公司产品;Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;STA449F3 Jupiter型热重(TG)分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 BSF的预处理

BSF的预处理包括醋酸预处理和偶联剂预处理两个步骤。

步骤1:将质量分数为99%的醋酸稀释至浓度1 mol·L⁻¹,再将BSF放入其中静置1 h,然后用去离子水将BSF清洗干净,将洗净的BSF放入烘箱在80℃下烘烤4 h,即完成醋酸刻蚀处理。

步骤2:将醋酸预处理后的BSF浸泡在质量分数为1%的偶联剂KH560溶液中20 h并低速搅拌,将BSF取出后放入烘箱在80℃下烘烤4 h,即完成偶联剂预处理。偶联剂预处理BSF的机理为:在BSF和偶联剂KH560溶液中,偶联剂被水解,其甲氧基被羟基取代而形成硅羟基,该水解产生的硅羟基与BSF表面的羟基反应脱水形成硅氧键,从而实现BSF的预处理,如图1所示。

低温等离子体预处理BSF的过程如图2所示。

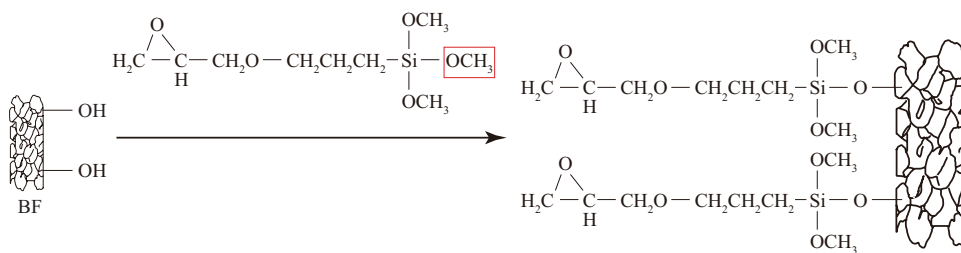


图1 偶联剂KH560预处理BSF的机理

Fig. 1 Mechanism of coupling KH560 pretreatment for BSF

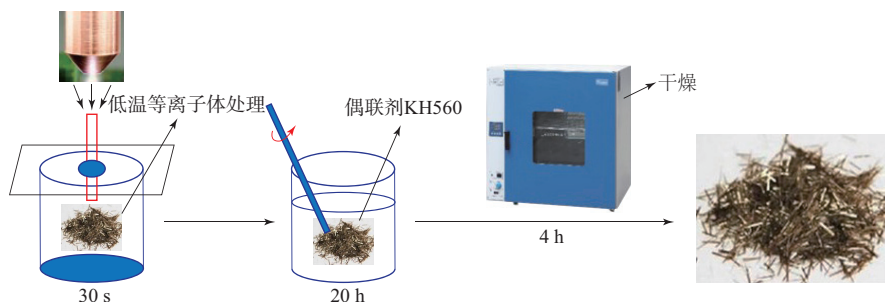


图2 低温等离子体预处理BSF的过程

Fig. 2 Process of low-temperature plasma pretreatment for BSF

BSF的低温等离子体预处理方法为:在150 W功率下将BSF用低温等离子体处理30 s,然后在质量分数为1%的偶联剂KH560溶液中浸泡20 h并低速搅拌,将BSF取出后放入烘箱在80 °C下烘烤4 h,即得到低温等离子体预处理BSF。

CF采用化学方法预处理。

1.4.2 EPDM复合材料的混炼及硫化

短纤维/EPDM复合材料的混炼分3段进行,其混炼及硫化过程如图3所示,密炼机制备混炼胶的现场如图4所示。

一段混炼工艺为:将EPDM投入密炼机,在转子转速为70 r · min⁻¹下混炼30 s;提压砣,加入白炭黑、高岭土、阻燃剂、偶联剂Si69和短纤维,压压砣(120 s);提压砣,加入氧化锌、硬脂酸、微晶蜡、促进剂、酚醛树脂等,压压砣,在转子转速为40 r · min⁻¹下混炼270 s,排胶,得到一段混炼胶。

二段混炼工艺为:将一段混炼胶和硫黄加至密炼机中,在转子转速为40 r · min⁻¹下混炼120 s,排胶,得到二段混炼胶。

三段混炼工艺为:将二段混炼胶在转子转速为70 r · min⁻¹下混炼90 s,排胶,得到三段混炼胶。该段混炼的目的是使配合剂更好地分散,以降低胶料的门尼粘度。

将三段混炼胶在开炼机上沿短纤维方向压延,得到取向的终炼胶。

终炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C/10 MPa × 40 min。

1.5 测试分析

(1) 门尼粘度采用门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2016进行测试。

(2) 邵尔A型硬度采用邵尔A型硬度计按照GB/T 531.1—2008进行测试。

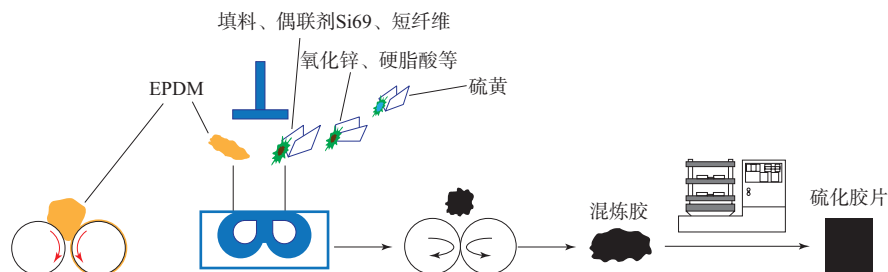


图3 EPDM复合材料的混炼及硫化过程示意

Fig. 3 Schematic diagram of mixing and vulcanization processes of EPDM composites



图4 密炼机制备混炼胶的现场

Fig. 4 On site preparation of compound by mixer

(3) 拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试, DIN磨耗量按照GB/T 3903.2—2008进行测试, 测试方向沿短纤维的取向方向, 如图5所示。

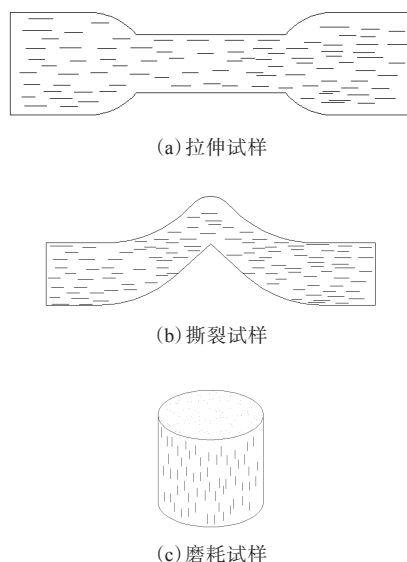


图5 试样的短纤维取向

Fig. 5 Orientations of short fibers of samples

(4) 耐烧蚀性能按照GJB 323—2018进行测试。线烧蚀率计算式为: $R_L = (L_1 - L_2) / t$, R_L 为试样的线烧蚀率, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; L_1 为试样的原始厚度, mm ; L_2 为试样烧蚀后的厚度, mm ; t 为试样的烧蚀时间, s^{-1} 。部分烧蚀试样见图6。

(5) FTIR分析采用压片法制样, 扫描32次, 试验波数范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(6) 储能模量(G')采用RPA2000橡胶加工分析仪测试, 测试温度为 60°C , 频率为 0.7 Hz , 应变范围为 $0.28\% \sim 40\%$ 。

(7) TG分析按照GB/T 21870—2005进行, 试验温度范围为 $50 \sim 550^\circ\text{C}$ 。



图6 部分用于烧蚀试验的试样示意

Fig. 6 Part of samples used for ablation testing

2 结果与讨论

2.1 EPDM复合材料的基本性能

EPDM复合材料的基本性能如表1所示。

从表1可以看出: 配方2复合材料的门尼粘度较小, DIN磨耗量最小, 为 113.51 mm^3 ; 与配方2复合材料相比, 配方8复合材料的DIN磨耗量增大 5.8% , 配方G复合材料的DIN磨耗量增大 29.8% ; 配方2复合材料的耐烧蚀性能最佳; 配方7和I复合材料的硬度、 300% 定伸应力、拉伸强度和DIN磨耗量相差不大, 表明白炭黑的种类对复合材料的基本性能影响不大; 配方C、F和I复合材料的DIN磨耗量和 R_L 顺序减小, 表明BSF的长度越大, 复合材料的耐磨性能和耐烧蚀性能越佳。

从表1还可以看出, 配方2复合材料的耐烧蚀性能优于配方6复合材料, 这是因为阻燃剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃能力弱于 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 但其分解温度($340 \sim 390^\circ\text{C}$)高于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的分解温度($200 \sim 300^\circ\text{C}$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可在加工温度较高的条件下使用, 且其抗还原能力略优于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 具有良好的阻燃抑烟作用, 是橡胶理想的低烟无卤填充型阻燃剂, 将其与酚醛树脂配合能产生良好的阻燃作用。

2.2 EPDM复合材料的FTIR分析

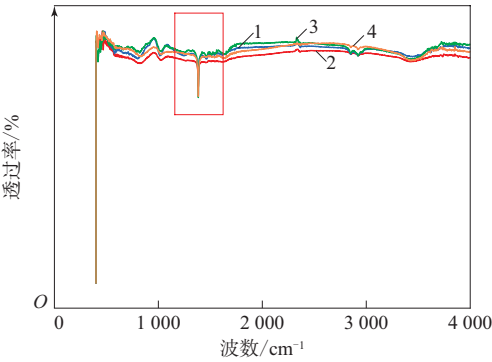
根据光吸收的朗伯比尔定律, 官能团的吸光度与其含量成正比^[34]。硫化前后EPDM复合材料的FTIR谱分别如图7和8所示。

从图7和8可以看出, 硫化前4种短纤维的复合材料的特征峰强度相差不大, 而硫化后配方I复合材料的特征峰强度最小, 其中波数 $1\,640 \sim 1\,650$ 和 $3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 处分别为苯环的 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 官能

表1 短纤维增强EPDM复合材料的基本性能
Tab.1 Basic properties of short fiber reinforced EPDM composites

项 目	配方编号									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	87	90	88	90	89	82	91	88	86	
邵尔A型硬度/度	90	91	92	91	92	93	91	90	95	
300%定伸应力/MPa	10.9	10.1	9.4	13.9	10.1	10.5	10.2	10.4	8.5	
拉伸强度/MPa	11.3	11.9	17.8	14.0	13.8	16.6	16.9	14.4	18.5	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	50	69	65	71	67	60	58	62	
DIN磨耗量/mm ³	170.61	198.79	150.31	153.30	162.30	149.61	147.33	179.91	120.60	
R _L /(mm·s ⁻¹)	0.212	0.278	0.152	0.198	0.250	0.136	0.164	0.231	0.131	

项 目	配方编号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃]	86	85	89	88	90	80	99	88	87	87	86	87
邵尔A型硬度/度	91	94	91	90	92	91	94	92	91	91	92	93
300%定伸应力/MPa	10.3	9.5	10.0	9.6	10.1	6.3	8.6	9.9	9.6	10.9	9.0	10.3
拉伸强度/MPa	15.9	19.0	16.8	17.7	15.6	7.1	18.3	18.6	17.9	18.0	18.1	15.9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	68	58	66	58	57	66	63	59	54	64	58
DIN磨耗量/mm ³	165.11	113.51	155.56	152.12	158.33	165.31	116.12	120.11	123.10	141.11	128.41	145.56
R _L /(mm·s ⁻¹)	0.202	0.113	0.175	0.182	0.209	0.265	0.127	0.131	0.123	0.143	0.138	0.171



1—配方G;2—配方I;3—配方2;4—配方12。
图7 硫化前EPDM复合材料的FTIR谱
Fig.7 FTIR spectra of EPDM composites before vulcanization

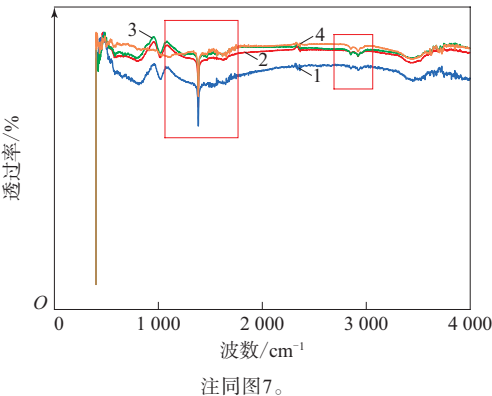


图8 硫化后EPDM复合材料的FTIR谱
Fig.8 FTIR spectra of EPDM composites after vulcanization

团的特征吸收峰。硫化后配方12复合材料的特

征峰强度增幅最大,这是因为偶联剂KH560预处理后的BSF表面的活性基团即亲油基团与EPDM大分子链发生交联反应,使苯环的C=C—H键和C—H键占比增大。

通过FTIR谱研究硫化后官能团变化有助于了解EPDM复合材料硫化后的微观结构变化^[35-36]。硫化前后EPDM复合材料的FTIR谱对比如图9所示(配方G)。

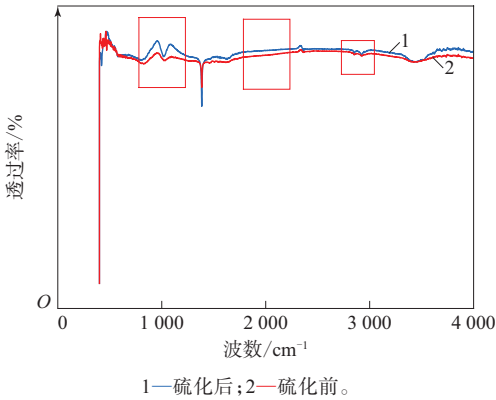


图9 硫化前后EPDM复合材料的FTIR谱对比
Fig.9 Comparision of FTIR spectra of EPDM composites before and after vulcanization

从图9可以看出,硫化后复合材料的多数吸收峰变化不明显,仅有一C=C—和苯环的C=C—H的特征峰强度增大。波数为3 000 cm⁻¹处的C=C—H特征峰强度增大,表明BSF(9 mm)的复合材料中芳香烃占比增大,这是因为在硫化过程

中复合材料中的酚醛树脂与EPDM存在着强烈的相互融入过程,EPDM吸收了大量酚醛树脂中苯环的饱和烃,造成硫化后芳香烃的占比增大;波数 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的 —C=C— 特征峰强度增大,表明随着EPDM与酚醛树脂的作用急剧增大,发生了生成 —C=C— 的化学反应。

2.3 短纤维的分散性

Payne效应可评估复合材料填料之间的相互作用,其可通过应变为0.28%下的 G' 与应变为40%下 G' 之差($\Delta G'$)表征。短纤维长度对EPDM复合材料 G' 的影响如图10所示。

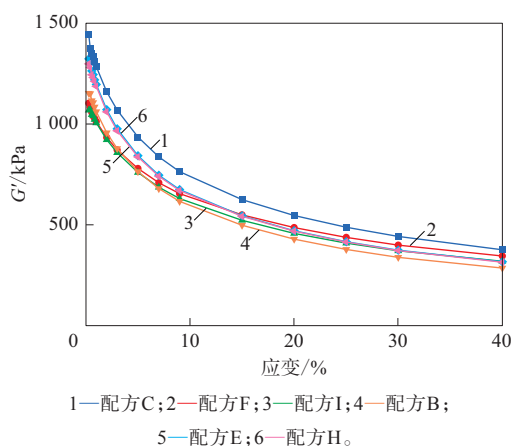


图10 短纤维长度对EPDM复合材料 G' 的影响
Fig. 10 Effects of short fiber lengths on G' of EPDM composites

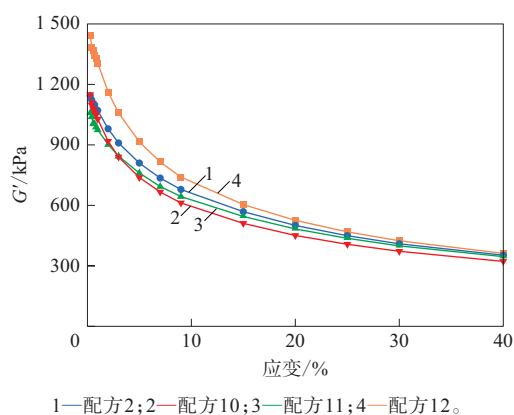
从图10可以看出:随着应变的增大,复合材料的 G' 减小,即填料网络受到破坏,被填料体系包裹的结合胶也随之被释放,填料体系的有效填充体积减小;随着BSF长度的增大,复合材料的 $\Delta G'$ 呈减小趋势,这是因为与BSF(3 mm)相比,BSF(9 mm)具有较大的长径比,其整体刚性较高,减少了填料团聚,表现为其复合材料的 $\Delta G'$ 减小^[37]。

从图10还可以看出:对于CF的复合材料,CF(3 mm)的复合材料的 $\Delta G'$ 最小,其分散性最好;CF(6 mm)与CF(9 mm)的复合材料的 $\Delta G'$ 相差不大。

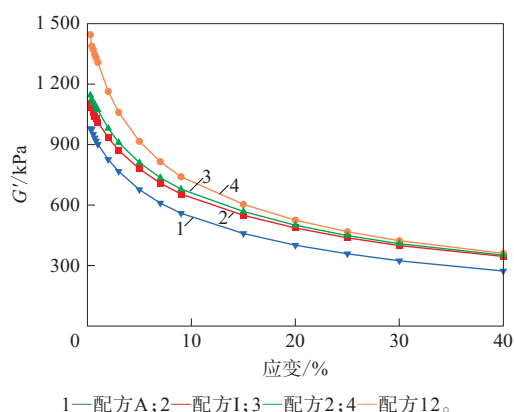
综合来看,BSF(9 mm)在复合材料中的分散性较好。

BSF预处理及其与AF并用对EPDM复合材料 G' 的影响如图11和12所示。

从图11(a)中可以看出,与配方10复合材料的



(a) BSF预处理



(b) AF与BSF单用与并用

图11 BSF预处理及其与AF并用对EPDM复合材料 G' 的影响

Fig. 11 Effect of BSF pretreatment and it blend with AF on G' of EPDM composites

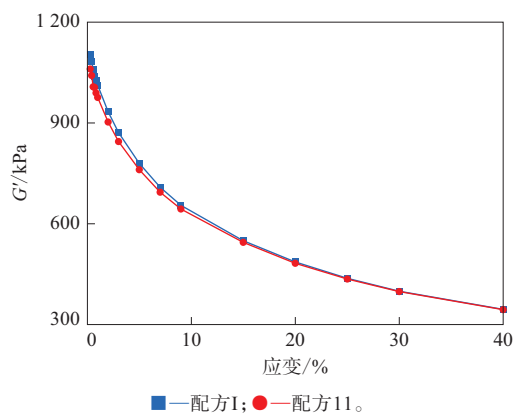


图12 BSF预处理方式对EPDM复合材料 G' 的影响
Fig. 12 Effects of BSF pretreatment methods on G' of EPDM composites

BSF相比,配方11复合材料的BSF分散性更好,表明低温等离子体预处理的BSF分散性优于醋酸预处

理的BSF。

从图11(b)中可以看出,配方12复合材料的AF(9 mm)和BSF(3 mm)分散性最差,配方A复合材料的AF(3 mm)分散性最好,配方I复合材料的BSF(9 mm)分散性次之,这是因为BSF和AF只有在合适的长度条件下,才能分散较好。分析认为,BSF(3 mm)表面集聚若干AF(9 mm),产生团聚现象,从而使填料分散能力降低,弹性模量增大。

从图12可以看出,与配方I复合材料相比,配方11复合材料的Payne效应略小,表明低温等离子体预处理对BSF在复合材料中的分散有利。

2.4 短纤维复合材料的热稳定性

不同长度BSF的EPDM复合材料的TG和微焓热重(DTG)曲线如图13所示。

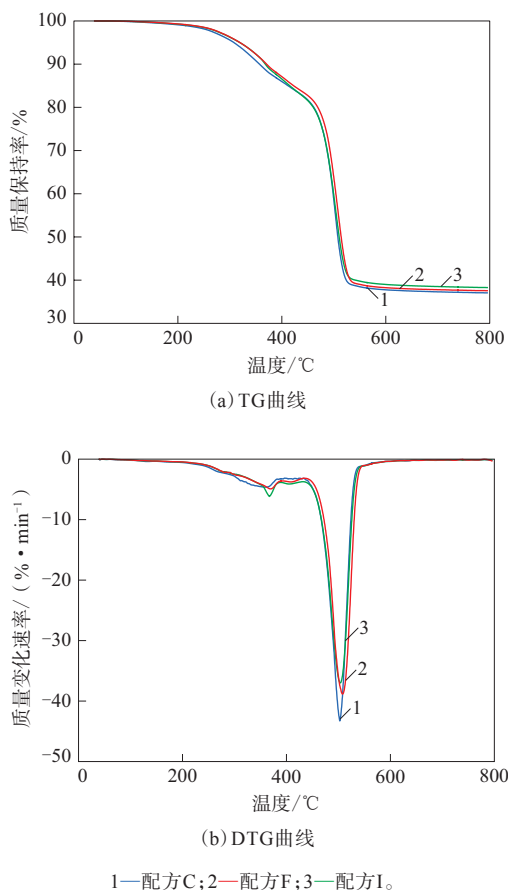


图13 不同长度BSF的EPDM复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 13 TG and DTG curves of EPDM composites with different length BSF

从图13可以看出,BSF(9 mm)的复合材料的热稳定性最好,BSF(3 mm)的复合材料的热稳定性最

差。分析认为,由于BSF长度增大,对EPDM基体的形变有限制作用,从而在一定程度上延缓了EPDM基体的热降解,这与线烧蚀率分析结果一致。

不同类型白炭黑的EPDM复合材料的TG和DTG曲线如图14所示。

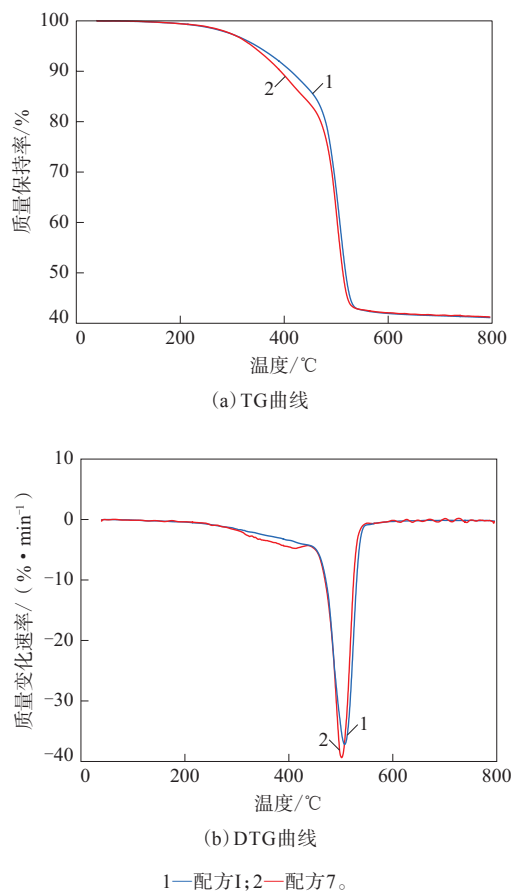


图14 不同类型白炭黑的EPDM复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 14 TG/DTG curves of EPDM composites with different types of silica

从图14可以看出,配方I与配方7复合材料的质量保持率和质量变化速率几乎一致,表明白炭黑的种类对复合材料的热稳定性影响不大。

不同种类短纤维的EPDM复合材料的TG和DTG曲线如图15所示。其中,质量损失5%的起始降解温度记为 T_i ,最大降解速率时的峰值温度记为 T_p ,降解终止温度记为 T_f ,700 °C时的质量保持率记为 w 。

从图15可以看出,与配方A复合材料相比,配方C复合材料的热稳定性较好,这是由于与AF相比,BSF在热解过程中形成了耐热解的 SiO_2 。

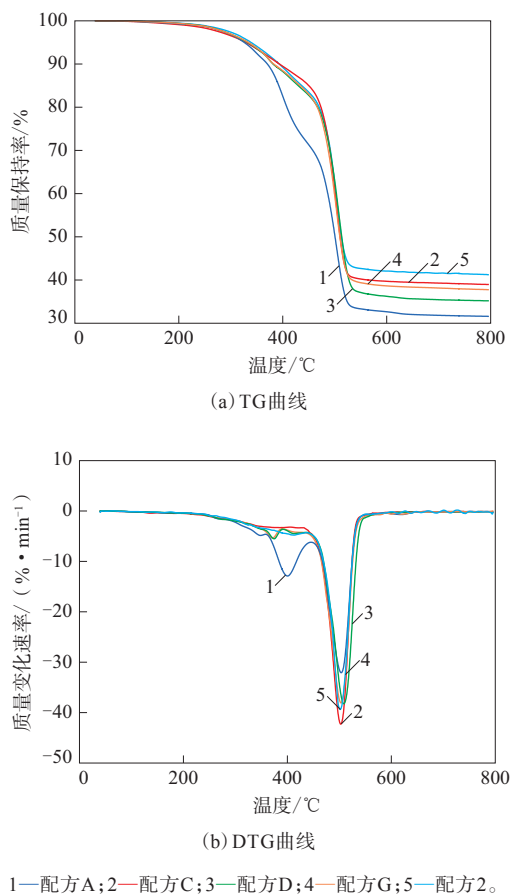


图15 不同种类短纤维的EPDM复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 15 TG and DTG curves of EPDM composites with different types of short fibers

从图15还可以看出,5种短纤维的复合材料的 T_i 和 T_f 基本一致,但 T_i 时对应的质量保持率相差较大。当短纤维为AF(6 mm)时,复合材料的 T_p 为508.386 °C,最大质量变化速率为 $-38.238\% \cdot \text{min}^{-1}$;当短纤维为AF(9 mm)时,复合材料的 T_p 为503.137 °C,最大质量变化速率为 $-38.064\% \cdot \text{min}^{-1}$;当短纤维为BSF(3 mm)时,复合材料的 T_p 为502.636 °C,最大质量变化速率为 $-42.280\% \cdot \text{min}^{-1}$;当BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用时,复合材料的 T_p 为501.636 °C,最大质量变化速率为 $-39.371\% \cdot \text{min}^{-1}$;700 °C时复合材料的质量保持率由大到小依次为BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用的复合材料、BSF(3 mm)的复合材料、AF(9 mm)的复合材料、AF(6 mm)的复合材料、AF(3 mm)的复合材料,即BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用的复合材料的质量保持率最大。分析认为,可

能加入浸渍预处理的AF后,其表面的活性基团与BSF发生相互作用,使BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用的复合材料的网络结构更加紧密和完善,从而限制了EPDM分子链的运动,阻碍了EPDM的热降解反应,使复合材料的耐热稳定性增强。

3 结论

(1) AF(9 mm)/BSF(9 mm)并用的复合材料的门尼粘度较小,DIN磨耗量最小(113.51 mm^3),耐烧蚀性能最佳;阻燃剂为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的复合材料的耐烧蚀性能优于阻燃剂为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料;气相法白炭黑与沉淀法白炭黑的复合材料的基本性能和热解质量速率相当,表明白炭黑种类对复合材料的性能影响不大;BSF的长度越大,复合材料的耐磨性能和耐烧蚀性能越佳。

(2) 硫化前不同短纤维的复合材料的FTIR谱的特征峰强度相差不大,硫化后BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用的复合材料的特征峰强度增幅最大。

(3) 随着BSF长度的增大,复合材料的 $\Delta G'$ 呈减小趋势,与BSF(3 mm)的复合材料相比,BSF(9 mm)的复合材料的 $\Delta G'$ 最小,BSF(9 mm)分散性最好;CF(6 mm)与CF(9 mm)的复合材料的 $\Delta G'$ 相差不大。

(4) 与醋酸预处理的BSF(9 mm)的复合材料相比,低温等离子体处理的BSF(9 mm)的复合材料的BSF分散性更好,表明低温等离子体预处理的BSF分散性优于醋酸处理的BSF。

(5) 与BSF(9 mm)的复合材料相比,低温等离子体处理的BSF(9 mm)的复合材料的Payne相应略小,表明低温等离子体预处理对BSF在复合材料中的分散性有利。

(6) 在TG分析中,700 °C时复合材料的质量保持率由大到小依次为BSF(9 mm)/AF(9 mm)并用的复合材料、BSF(3 mm)的复合材料、AF(9 mm)的复合材料、AF(6 mm)的复合材料、AF(3 mm)的复合材料。

参考文献:

[1] 汪传生,张德伟,刘华侨,等. 短纤维取向对其橡胶复合材料性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2014,35(3):32-34,46.

WANG C S, ZHANG D W, LIU H Q, et al. Effects of fibers

- orientation on properties of the rubber composites[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2014, 35 (3) : 32–34, 46.
- [2] GÜNZEL S, HICKMANN S, WITTEMEYER C, et al. Effects of fiber orientation and moisture on the crack growth in short glass fiber reinforced polyamide[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14 (10) : 867–872.
- [3] GAO G X, ZHANG Z C, ZHENG Y S, et al. Effect of fiber orientation angle on thermal degradation and ablative properties of short-fiber reinforced EPDM/NBR rubber composites[J]. *Polymer Composites*, 2010, 31 (7) : 1223–1231.
- [4] GAROUSHI S, KALEEM M, SHINYA A, et al. Creep of experimental short fiber-reinforced composite resin[J]. *Dental Materials Journal*, 2012, 31 (5) : 737–741.
- [5] CLVERIRA F H D, HELFER A L, AMICO S C. Mechanical behavior of unidirectional curaua fiber and glass fiber composites[J]. *Macromolecular Symposia*, 2012, 319 (1) : 83–92.
- [6] SUPRI A G, TAN S J, ISMAIL H, et al. Enhancing interfacial adhesion performance by using poly (vinyl alcohol) in (low-density polyethylene) / (natural rubber) / (water hyacinth fiber) composites[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2012, 19 (1) : 47–54.
- [7] SHIRAZI M, TALMA A G, NOORDERMEER J W M. Viscoelastic properties of short aramid fibers-reinforced rubbers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 128 (4) : 2255–2261.
- [8] DEVI D S P, NAIR A B, JABIN T, et al. Mechanical, thermal, and microwave properties of conducting composites of polypyrrole/polypyrrole-coated short nylon fibers with acrylonitrile butadiene rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126 (6) : 1965–1976.
- [9] ZHANG D W, WANG C S, LIN G Y. Effects of rotor speed on manufacturing process of short fiber-rubber composite material[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 221 : 350–355.
- [10] WANG C S, ZHANG D W, BIAN H G, et al. Experimental study of screw speed effects on quality of short fiber-rubber composite material[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 221 : 369–372.
- [11] CAZAN C, COSNITA M, DUTA A. Effect of PET functionalization in composites of rubber-PET-HDPE type[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10 (3) : 300–312.
- [12] FRANCISZCZAK P, BLEDZKI A K. Tailoring of dual-interface in high tenacity PP composites-toughening with positive hybrid effect[J]. *Composites Part A*, 2016, 83 : 185–192.
- [13] GARCIA S, NAAMAN A E, PERA J. Experimental investigation on the potential use of poly (vinyl alcohol) short fibers in fiber-reinforced cement-based composites[J]. *Materials and Structures*, 1997, 30 (1) : 43–52.
- [14] MORTAZAVIAN S, FATEMI A. Fatigue of short fiber thermoplastic composites: A review of recent experimental results and analysis[J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 102 : 171–183.
- [15] ZHANG Y, JAMAL R, SHAO W W, et al. The mechanochemical synthesis of poly (3', 4'-ethylenedioxy-2, 2' : 5', 2''-terthiophene) / graphene nanoplatelet composites and the electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113 : 382–389.
- [16] KUMAR V, SINHA S K, AGARWAL A K. Tribological studies of epoxy composites with solid and liquid fillers[J]. *Tribology International*, 2017, 105 : 27–36.
- [17] HIRASE R, HASEGAWA M, SHIRAI M. Conductive fibers based on poly (ethylene terephthalate) -polyaniline composites manufactured by electrochemical polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87 (7) : 1073–1078.
- [18] YANG X, FINNE-WISTRAND A, HAKKARAINEN M. Improved dispersion of grafted starch granules leads to lower water resistance for starch-g-PLA/PLA composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 86 : 149–156.
- [19] OBANDE W, RAY D, BRÁDAIGH C M Ó. Viscoelastic and drop-weight impact properties of an acrylic resin matrix composite and a conventional thermoset composite—A comparative study[J]. *Materials Letters*, 2018, 238 : 38–41.
- [20] PATIL D, SEO Y K, HWANG Y K, et al. Humidity sensitive poly (2, 5-dimethoxyaniline) /WO₃ composites[J]. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2008, 132 (1) : 116–124.
- [21] JIA X L, ZHANG Q, HUANG J Q, et al. The direct dispersion of granular agglomerated carbon nanotubes in bismaleimide by high pressure homogenization for the production of strong composites[J]. *Powder Technology*, 2012, 217 : 477–481.
- [22] GOUDAR N, VANJERI V N, DIXIT S, et al. Evaluation of multifunctional properties of gallic acid crosslinked poly (vinyl alcohol) /tragacanth gum blend films for food packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 158 : 139–149.
- [23] 杨铮鑫, 柴子涵, 金志浩, 等. 石墨烯增强碳纤维复合材料抗冲击性能分析[J]. *塑料科技*, 2023, 51 (8) : 48–53.
- YANG Z X, CHAI Z H, JIN Z H, et al. Analysis of impact resistance of graphite reinforced carbon fiber composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51 (8) : 48–53.
- [24] ARUMUGAM V, KARTHIKEYAN S V, SRIDHAR B T N, et al. Characterization of failure modes in composite laminates under flexural loading using time-frequency analysis[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2013, 38 (6) : 1471–1480.
- [25] 张劲松, 凌玲, 朱学文. 填充纤维及阻燃剂对EPDM绝热层耐烧蚀性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 2002, 25 (4) : 38–40.
- ZHANG J S, LING L, ZHU X W. Effect of filled fiber and flame retardant on ablation resistance of EPDM insulation[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25 (4) : 38–40.
- [26] 张春梅, 杜华太, 庞明磊, 等. 影响纤维/橡胶材料烧蚀率的因素初探[J]. *航天制造技术*, 2012 (3) : 36–39.
- ZHANG C M, DU H T, PANG M L, et al. Preliminary exploration of the factors affecting the fiber/rubber material ablation rate[J].

- Aerospace Manufacturing and Technology, 2012 (3) : 36–39.
- [27] 陈永泉. 石棉填充丁腈橡胶绝热材料的各向异性研究[J]. 宇航材料工艺, 1988 (2) : 33–35.
- CHEN Y Q. Study on anisotropy of asbestos filled nitrile rubber insulation materials[J]. Aerospace Materials Technology, 1988 (2) : 33–35.
- [28] DONG C H, LI T, ZHANG Y M, et al. Damage process and performance of PVA fiber–reinforced alkali–activated slag mortar plate under bending[J]. Journal of Southeast University, 2018, 34 (2) : 229–236.
- [29] NIAKI M H, FEREIDOON A, AHANGARI M G. Experimental study on the mechanical and thermal properties of basalt fiber and nanoclay reinforced polymer concrete[J]. Composite Structures, 2018, 191: 231–238.
- [30] 肖同亮. CBF/橡胶复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- XIAO T L. Study on preparation, structure and properties of CBF/rubber composites[J]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [31] 王仕富, 曾晓辉, 周尧, 等. PVA及玄武岩纤维对水泥基复合材料力学性能的影响[J]. 功能材料, 2020, 51 (4) : 4072–4076.
- WANG S F, ZENG X H, ZHOU Y, et al. Effect of PVA and basalt fiber on mechanical properties of cement–based composites[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51 (4) : 4072–4076.
- [32] 陈春花, 王洪振, 王建军, 等. 玄武岩短纤维–芳纶浆粕/氯丁橡胶复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36 (9) : 2002–2012.
- CHEN C H, WANG H Z, WANG J J, et al. Preparation and properties of basalt staple fiber aramid pulp/neoprene composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36 (9) : 2002–2012.
- [33] 李月春. 复合材料中短纤维取向的表征方法及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- LI Y C. Characterization method and experimental study of short fiber orientation in composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [34] PAYNE A R. Effect of dispersion on the dynamic properties of filler–loaded rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9 (6) : 2273–2284.
- [35] 张晓光, 毛诗元, 李岩, 等. 碳纳米管/炭黑复配对天然橡胶湿法混炼共沉胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36 (7) : 39–45.
- ZHANG X G, MAO S Y, LI Y, et al. Influence of complex of carbon nanotubes/carbon black on co–precipitated natural rubber compound by wet–mixing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36 (7) : 39–45.
- [36] LI Y, PAN G P, ZHAO L S, et al. Error of lambert–beer law with application to infrared smokescreen optical transmission calculation[J]. Infrared Technology, 2001, 23 (4) : 12–14.
- [37] 毕飞. 低滚阻改性沥青材料表征及机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2019.
- BI F. Study on characterization and mechanism of low rolling resistance modified asphalt material[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2019.

收稿日期: 2024–02–16

Effect of Short Fiber on Properties of EPDM Composites

YU Benhui, SHAN Tilun, WANG Kongshuo, WANG Jing, REN Jianbin,
LI Shaoming, WANG Chuansheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effects of different types of short fiber (length) on the properties of ethylene–propylene–diene rubber (EPDM) composites were investigated. The results showed that, the composite using aramid short fiber (referred to as AF) (9 mm)/basalt short fiber (referred to as BSF) (9 mm) with a blending ratio of 1/1 had a smaller Mooney viscosity, the lowest DIN wear (113.51 mm^3), and the best ablation resistance. The basic properties and thermal stability of the composite with precipitated silica were comparable to those of the composite with gas–phase silica. The greater the length of BSF was, the better the wear resistance and ablation resistance of the composite were. As the length of BSF increased, the Payne effect of the composite decreased. Compared with the BSF (3 mm) composite, the BSF (9 mm) composite had the smallest Payne effect, and the dispersibility of BSF (9 mm) was best. In TG analysis, at 700°C , the quality retention rate of the composite in descending order was the BSF (9 mm)/AF (9 mm) blend composite, BSF (3 mm) composite, AF (9 mm) composite, AF (6 mm) composite, AF (3 mm) composite.

Key words: short fiber; EPDM; wear resistance; ablation resistance