

芳纶浆粕对天然橡胶力学性能的影响

丁佳伟,杜华太,孙志勇*,李 斌,李 辉,孙国华,马卫东,焦 斌
(山东非金属材料研究所,济南 250400)

摘要:本文研究了未处理芳纶浆粕(UAP)和表面化学处理芳纶浆粕(TAP)以及 TAP 用量对天然橡胶静态力学性能、伸张疲劳寿命及动态热机械性能的影响。结果表明,TAP 补强效果优于 UAP;少量 TAP 的加入可以显著提高橡胶的综合力学性能,加入 1.5 份使橡胶撕裂强度提高 59.7%,加入 0.5 份可以使橡胶的 100%伸张疲劳寿命提高 20.3%,加入 1.5 份或 2 份使 0℃ 以上橡胶动态储能模量提高 50~88.4%、损耗因子降低 13.1~26.0%。

关键词:芳纶浆粕;天然橡胶;力学性能;伸张疲劳;动态滞后

引言

芳纶具有模量及强度高、热稳定性佳、化学稳定性优良、韧性好等特性。芳纶浆粕(AP)由芳纶短纤维经高度原纤化而来,其主纤表面有大量毛须状微纤,主纤长度为 1~3mm,直径为 10μm 左右,微纤长度为 0.1~2μm。AP 高的比表面积和特有的“树枝状”三维立体结构,使它可以作为特殊添加剂分散到不同的基体材料中,有效改善基体材料的耐烧蚀、耐磨等性能。图 1 为芳纶浆粕 SEM 形貌图。

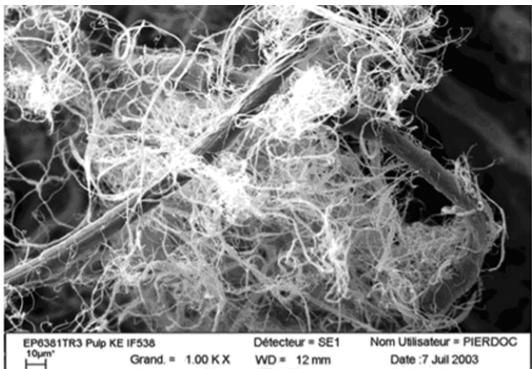


图 1 Kevlar 芳纶浆粕 SEM 图片
Figure 1 SEM photo of Kevlar aramid pulp

研究者们针对芳纶浆粕改性橡胶,开展了大量研究工作。李颖妮^[1]将芳纶浆粕加入到 EPDM 中,改善了橡胶的耐烧蚀性能和力学性能;吴卫东^[2]将芳纶浆粕预分散母胶 APM 加到 EPDM 中,提高了橡胶的耐烧蚀性能,发现随着 APM 用量的增大,橡胶的撕裂强度提高;王涛^[3]将多巴胺改性后的芳纶浆粕加入到 NBR 中,发现橡胶的拉伸强度随芳纶浆粕用量的增加先增大后减小;左雯雯等^[4]将芳纶浆粕加入到 NBR 中,降低了橡胶的摩擦系数和磨耗量;周京福^[5]将芳纶浆粕用炭黑分散隔离后加入到 HNBR 中,发现橡胶的高温强度明显增大;高丽萍^[6]研究了芳纶浆粕母胶粒在轮胎胎面胶配方中的应用,发现轮胎的抗切割性能改善,使用寿命延长;丁翔^[7]将芳纶浆粕进行改性后添加到硅橡胶中,提高了硅橡胶的力学性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.05.007
收稿:2019-10-25;修回:2020-03-23;
基金项目:国防基础科研重点项目(JCKY2017208B013);
作者简介:丁佳伟,1995 年,男,在读硕士研究生,主要从事橡胶的改性及应用研究;
* 通讯联系人,E-mail:sunzhiyong53@163.com.

能,在密封材料领域有良好的前景;张之兵^[8]将芳纶浆粕预分散体(EE)加入 SBR 中,发现 EE 的加入量在 1~10 份时对橡胶的加工粘度基本没有影响。

上述研究主要考察了芳纶浆粕对橡胶静态力学性能以及耐磨、耐烧蚀性能的影响,较少涉及芳纶浆粕对疲劳及动态力学性能的影响。本文对比研究了表面化学处理前后芳纶浆粕对天然橡胶静态力学性能、伸张疲劳寿命及动态热机械性能的影响,并进一步研究了表面化学处理芳纶浆粕用量对上述性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验原材料及仪器设备

天然橡胶,No. 1RSS,马来西亚产;未处理芳纶浆粕(UAP),Twaron-1091,日本帝人株式会社,主纤平均长度为 0.6~1.1mm,比表面积为 15.01m²/g;表面化学处理芳纶浆粕(TAP),自制。

开炼机,俄罗斯产(型号为:пд30315/315д);翻转式密炼机,X(S)M-1,青岛新华青橡胶机械公司;橡胶真空硫化机,TY-100,台湾东毓油压公司;电子万能实验机,RG T-10A,深圳市瑞格尔仪器公司;邵尔橡胶硬度计,LX-A,江都市明珠实验机械厂;伸张疲劳实验机,GT-711-GLH,高铁检测仪器有限公司;动态热机械分析仪,DMA242,德国耐驰公司。

1.2 混炼胶及硫化试样的制备

在密炼机中加入天然橡胶后密炼 2min,加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、古马隆树脂后密炼 3min,加入炭黑及芳纶浆粕后密炼 3min,排胶。然后在开炼机上加硫磺以及促进剂,吃料完成后左右各割胶 2 次,薄通 8 遍,打卷 3 次,下片,停放 24h。

利用真空硫化机压片,硫化条件为 145℃×25min。

1.3 分析与检测

(1)静态力学性能测试

按照 GB/T 528-2009、GB/T 529-2008、GB/T 1681-2009、GB/T 531.1-2008 进行测试。

(2)伸张疲劳性能测试

按照 GB/T 1688-2008 进行测试。测试条件为:I 型哑铃型试样,应变 100%,温度 40℃,频率 4Hz。

(3)动态热机械性能分析(DMA)

按照 ASTM D4065-2012 进行测试。测试条件为:拉伸模式,力 2.5N,频率 3.33Hz,振幅 100um,升温速率 3k/min,测试温度为-100℃~100℃。样品长度在 9~10mm 之间,应变幅度为 1%~1.1%。

2 结果与讨论

2.1 芳纶浆粕对天然橡胶静态力学性能的影响

不加芳纶浆粕的空白混炼胶记为 YL-0,添加 UAP 和 TAP 的混炼胶分别记为 YL-1(U)和 YL-1(T),添加量均为 0.5 份,其硫化胶的静态力学性能见表 1。

表 1 天然橡胶的静态力学性能
Table 1 Static mechanical properties of NR

试样编号	YL-0	YL-1(U)	YL-1(T)
拉伸强度(MPa)	25.1±1.17	25.9±0.09	28.2±0.29
扯断伸长率(%)	537±26.03	523±2.94	617±19.30
撕裂强度(kN/m)	67±13.79	63±14.42	79±4.35
100%定伸强度(MPa)	2.5±0.08	3.2±0.08	3±0.05
邵氏(A)硬度	66±0.75	70±0.4	68±0.49
扯断永久变形(%)	20±1.63	16±1.88	26±1.89

从表 1 可以看到,与空白样相比,UAP 的加入使橡胶的 100%定伸强度和邵氏(A)硬度明显提高,拉伸强度略有提高,扯断永久变形减小,撕裂强度和扯断伸长率略有降低;TAP 的加入使橡胶的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度明显提高,100%定伸强度和邵氏硬度提高,扯断永久变形增大。与 YL-1(A)相比,YL-1(T)的撕裂强度和扯断伸长率明显提高,拉伸强度较高,定伸强度和硬度略低,扯断永久变形较大。

添加 1 份、1.5 份、2 份 TAP 的混炼胶分别记为 YL-2(T)、YL-3(T)、YL-4 (T),其硫化胶的静态力学性能见表 2,括号内为数据的标准差。

表 2 不同 TAP 含量的天然橡胶静态力学性能
Table 2 Static mechanical properties of NR with different TAP dosage

试样编号	YL-0	YL-1(T)	YL-2(T)	YL-3(T)	YL-4(T)
TAP 用量	0	0.5	1	1.5	2
拉伸强度(MPa)	25.1±1.17	28.2±0.29	25.7±2.45	27.3±0.69	27.4±0.34
扯断伸长率(%)	537±26.03	617±19.30	581±28.08	609±32.50	624±17.56
撕裂强度(kN/m)	67±13.79	79±4.35	96±13.56	107±10.56	106±10.58
100%定伸强度(MPa)	2.5±0.08	3±0.05	3.4±0.08	4.4±0.31	5.0±0.09
邵氏(A)硬度	66±0.75	68±0.49	69±0	73±0.4	74±0.4
扯断永久变形(%)	20±1.63	26±1.89	24±0.94	28±2.83	26±1.89

从表 2 及图 2 可以看出,与空白样相比,随着 TAP 用量的增加,橡胶的拉伸强度和扯断伸长率都有提高但存在一定的波动性,撕裂强度、100%定伸强度、邵氏硬度越来越高,扯断永久变形都有增大,但是与 TAP 用量相关性不大。

TAP 一方面能够与橡胶分子链发生化学反应,形成化学键合;另一方面芳纶浆粕表面的微纤能嵌入到橡胶基体中,形成了一种牢固的物理结合。因此,芳纶浆粕与橡胶产生了良好的界面结合,可以起到承担应力的作用,从而提高橡胶的强度。未处理的芳纶浆粕与橡胶之间只有物理结合,因此对橡胶强度的提高较小。随 TAP 用量的增加,橡胶拉伸强度和扯断伸长率有一定提高,但不会一直提高,因为橡胶分子链承载能力有限。而 100%定伸强度和硬度这些对橡胶分子链破坏较少的性能会迅速提高。添加 1.5 份芳纶浆粕时,橡胶的撕裂强度最高,达到 107kN/m,与未添加浆粕的橡胶试样相比,提高了 59.7%。撕裂强度的提高可能是因为裂纹在遇到芳纶浆粕时将沿纤维方向发生偏转,裂纹扩展路径变长,消耗的能量增加,故而橡胶的撕裂强度得到提高。随着芳纶浆粕用量的增加,裂纹扩展的路径越来越长,橡胶撕裂强度也会越来越高。

2.2 芳纶浆粕用量对天然橡胶伸张疲劳性能的影响

橡胶的伸张疲劳性能反应了橡胶抵抗周期性应力破坏的能力,对于橡胶的动态使用寿命十分重要。表 3 为硫化橡胶 100%伸张疲劳试验结果。

表 3 天然橡胶伸张疲劳试验结果
Table 3 Tensile fatigue test results of NR

试样编号	YL-0	YL-1(U)	YL-1(T)
伸张疲劳断裂次数/次	202704	131814	243834

从表中可以看到,添加 UAP 会使橡胶的 100%伸张疲劳断裂次数大幅度下降,而添加 TAP 能够使橡胶的伸张疲劳性能提高。芳纶浆粕的加入可能会带来以下两个影响:(1)增加了橡胶中缺陷点的数量,裂纹生成的几率增加;(2)延长了裂纹拓展的路径,使裂纹拓展速度变慢。由于 UAP 与橡胶的结合较差,

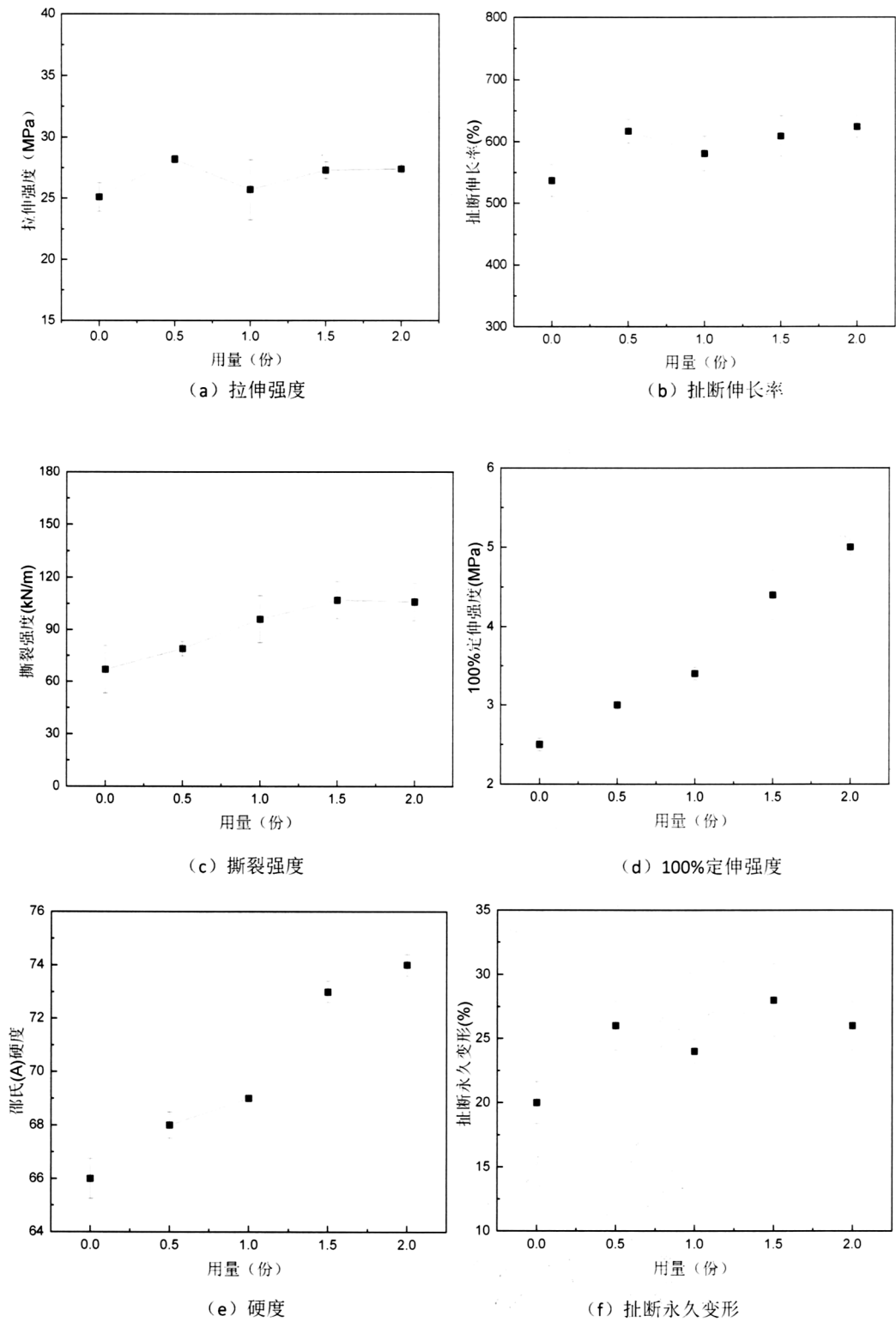


图 2 天然橡胶静态力学性能随 TAP 用量的变化图

Figure 2 Change of static mechanical properties of NR with TAP dosage

因此仅仅增加了橡胶中缺陷点,不能有效地延缓裂纹拓展,使橡胶的疲劳寿命降低;TAP 虽然也会使橡

胶缺陷点增加,但是由于化学结合力的作用,缺陷点增加的较少,且能有效减缓裂纹扩展的速度,因此提高了橡胶的伸张疲劳寿命。

图 3 为添加不同芳纶浆粕用量的天然橡胶 100 %伸张疲劳试验结果。

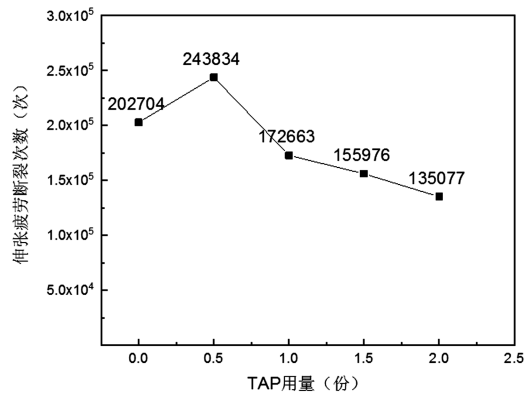


图 3 TAP 用量对天然橡胶疲劳性能影响

Figure 3 Effect of TAP dosage on the fatigue properties of NR

可以看到,TAP 添加量较少时(0.5 份),橡胶的伸张疲劳性能有明显提升,比空白样提高了 20.3 %,随着添加量越来越大,橡胶的伸张疲劳断裂次数快速下降,添加 1 份及以上的 TAP 都会使橡胶伸张疲劳断裂次数低于空白试样。出现该现象的原因可能是:除了前述对裂纹生成和裂纹拓展的影响外,芳纶浆粕用量的增加会导致橡胶模量的迅速提高,添加 2 份 TAP 的橡胶,其 100 %定伸强度达到了未添加橡胶的一倍,因此在同等的应变下,橡胶所受的力大大增加,等效于橡胶的应变增大,根据橡胶的 S-N 曲线可以知道,应变增大时,橡胶的疲劳寿命会迅速降低。

2.3 芳纶浆粕用量对橡胶滞后性能的影响

橡胶是一种粘弹性材料,当受到周期性的应力作用时,橡胶既有同应力变化周期相同的弹性形变也有与应力相差相位角 δ 的粘性形变。弹性形变体现了橡胶储存能量的特性,以储能模量来表征;粘性形变体现了橡胶消耗能量的特性,以损耗模量来表征。损耗模量与储能模量的比值 $\tan\delta$ 为损耗因子,代表了橡胶动态条件下对能量消耗的能力。损耗因子的峰值为橡胶的玻璃化转变温度(T_g),是反映橡胶特性的重要参数。通过 DMA 对橡胶进行温度谱扫描,可以对其滞后特性进行表征。图 4 为橡胶损耗因子随温度变化图。

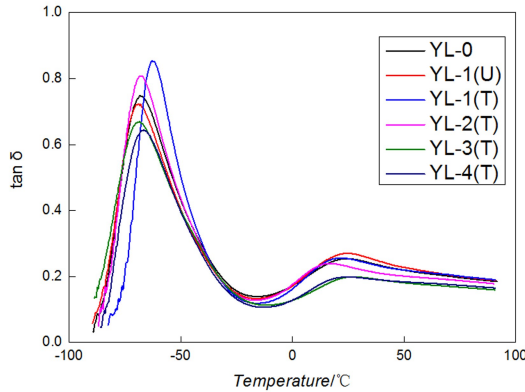


图 4 橡胶损耗因子随温度的变化

Figure 4 Loss factor change of NR at different temperature

可以看到,与空白样相比,添加 0.5 份 UAP 后,橡胶在 T_g 及 0℃的损耗因子降低,在 60℃及 90℃的

损耗因子提高。添加 0.5 份 TAP 后,橡胶在 0℃损耗因子降低,而在 T_g 、60℃及 90℃损耗因子均高于空白样。随着 TAP 用量继续增加,在 T_g 处,橡胶的损耗因子越来越低;在 0℃,损耗因子先略有增加后迅速降低;60℃和 90℃时,橡胶的损耗因子先降低后略有提高。对于橡胶用量最大的制品——轮胎来说,橡胶在 0℃损耗因子越高,轮胎的抗湿滑性越好;60℃损耗因子越低,轮胎的滚动阻力越低,实践表明降低 60℃损耗因子比提高 0℃损耗因子更困难。从表 4 中数据来看,添加 1.5 份 AP 可以明显降低橡胶 60℃损耗因子。另外。在高温(90℃)下使用的橡胶减振制品,其高温下损耗因子越低,越有利于降低生热,延长橡胶寿命,故添加 1.5 份 AP 的橡胶更适合在高温下使用。

表 4 不同温度下天然橡胶损耗因子
Table 4 Loss factors of NR at different temperatures

试样编号	$T_g/℃$	T_g 损耗因子	0℃损耗因子	60℃损耗因子	90℃损耗因子
YL-0	—68.4	0.748	0.173	0.208	0.185
YL-1(U)	—68.8	0.722	0.170	0.214	0.189
YL-1(T)	—63.0	0.854	0.163	0.211	0.190
YL-2(T)	—68.5	0.808	0.177	0.196	0.177
YL-3(T)	—68.5	0.670	0.128	0.175	0.159
YL-4(T)	—66.9	0.644	0.127	0.180	0.165

添加 0.5 份 TAP 以后,橡胶的 T_g 明显升高,而添加量变多后,橡胶 T_g 反而变化不大。出现该现象的原因可能是 TAP 添加量较少时更容易分散均匀,芳纶浆粕的微纤能够充分与橡胶分子链接触,分子链的运动受阻,因此 T_g 提高。而芳纶浆粕用量过多以后更容易缠结,可能造成微纤与橡胶的结合变少,对分子链的限制减少, T_g 变化不明显。

损耗因子的变化可能与芳纶浆粕对橡胶链段运动的限制及芳纶浆粕微纤与橡胶分子链的摩擦有关,芳纶浆粕添加量较少时,对链段的限制较少,反而是与浆粕微纤之间、微纤与橡胶分子链之间的摩擦增大,因而损耗因子增加。提高浆粕的用量会使橡胶的储能模量迅速增大而损耗模量增加的幅度低,从而使损耗因子降低。在 T_g 处损耗因子的增加与微纤和橡胶摩擦增大有关,用量加大后,橡胶储能模量变大的影响高于摩擦,造成损耗因子降低。UAP 无法与橡胶产生良好的结合,也就无法限制分子链的运动,对橡胶损耗因子的影响不大。

图 5 为 0℃~100℃温度范围内天然橡胶储能模量的变化曲线。表 5 为不同温度下橡胶的储能模量。由图 3 和表 5 可以看出,随温度的升高,橡胶的储能模量降低;随芳纶浆粕用量的增加,橡胶的储能模量提高。

表 5 天然橡胶的储能模量
Table 5 Storage modulus of NR

试样编号	$E'(0℃)$	$E'(60℃)$	$E'(90℃)$
YL-0	21.58	8.34	6.36
YL-1(U)	27.84	8.66	7.48
YL-1(T)	31.30	9.90	8.38
YL-2(T)	30.11	10.39	9.03
YL-3(T)	32.62	12.52	10.55
YL-4(T)	40.11	14.35	11.98

橡胶储能模量与分子链链段运动有关,链段运动越容易,储能模量越低,芳纶浆粕的加入增加了橡胶

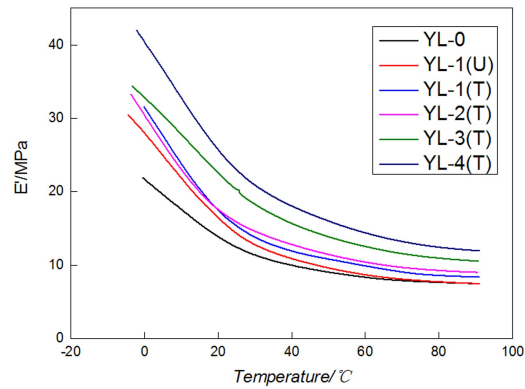


图 5 TAP 用量对储能模量的影响

Figure 5 Effect of TAP dosage on storage modulus

中的化学和物理交联点,阻碍了链段的运动,因此提高了橡胶的储能模量,并且随着加入量的增多,对链段的阻碍作用变强,使得橡胶的储能模量越来越高。

3 小结

- (1)添加 TAP 以后,橡胶的拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率有了明显的提高,尤其是撕裂强度,在添加 1.5 份 TAP 后,撕裂强度能够提高 59.7%;模量增大,硬度和 100%定伸强度有较大提高,扯断永久变形提高;
- (2)对于伸张疲劳寿命而言,UAP 会大大降低橡胶疲劳寿命,而加入 0.5 份 TAP 使橡胶的伸张疲劳寿命提高 20.3%,添加 1 份以上的 TAP 可能会降低橡胶伸张疲劳寿命。;
- (3)芳纶浆粕在提高橡胶模量的同时能够降低损耗因子,尤其是能够明显降低橡胶 60℃下损耗因子,对于改善橡胶动态使用性能能够发挥很好的作用。

参考文献:

[1] 李颖妮,刘海东,邱东,等.应用化工,2014,11:2056~2059.

[2] 吴卫东,陈帅,陈玉宝,等.“科迈杯”第 12 届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会:186~190.

[3] 王涛,秦明林,刘静,等.塑料工业,2016,44(3):151~156.

[4] 左雯雯,李锦春,尤秀兰,等.化工学报,2010,61(5):1331~1336.

[5] 周京福,罗明艳,赵洪祥,等.合成橡胶工业,2018,1:31~35.

[6] 高丽萍,毛建清,黄凯,等.轮胎工业,2018,38(8):35~38.

[7] 丁翔,王瑞,徐磊,等.化工新型材料,2019,47(1):89~92.

[8] 张之兵,范东育,曹威琦,等.橡胶工业,2008,55:268~274.

Effect of Aramid Pulp on Mechanical Properties of Natural Rubber

DING Jia-wei, DU Hua-tai, SUN Zhi-yong*, LI Bin, LI Hui, SUN Guo-hua,
MA Wei-dong, JIAO Bin

(*Shandong Institute of non metallic materials, Jinan 250400, China*)

Abstract: The effects of untreated aramid pulp (UAP), surface chemical treated aramid pulp (TAP) and the amount of TAP on the static mechanical properties, tensile fatigue life and dynamic thermomechanical properties of NR were studied. The results show that the effect of TAP is better than UAP, a small amount of TAP can significantly improve the comprehensive mechanical properties of rubber, adding 1.5 phr can increase the tear strength of rubber by 59.7%, adding 0.5 phr can increase the 100% tensile fatigue life of rubber by 20.3%, adding 1.5 phr or 2 phr can increase the dynamic storage modulus of rubber above 0°C by 50%~88.4%, and reduce the loss factor by 13.1%~26.0%.

Key words: Aramid pulp; Natural rubber; Mechanical properties; Tensile fatigue; Dynamic hysteresis