

纳米硅酸盐纤维增强氯丁橡胶复合材料的结构与性能研究

肖金¹ 田明¹ 叶丹滢¹ 张立群^{2*}

(¹北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,

²教育部纳米材料重点实验室,北京化工大学 57 #, 100029)

短纤维增强橡胶复合材料(SFRC)具有高刚性、高强度、高撕裂、抗冲击、抗动态疲劳和耐穿刺扎等性能特点^[1-4],在许多橡胶制品中得到广泛应用,如汽车V带底胶,履带挂胶,密封件,胶管、轮胎等。氯丁橡胶(CR)具有高力学强度、优良的阻燃、耐油和粘结性能,将氯丁橡胶与聚酯短纤维或尼龙短纤维混合并定向加工制备的复合材料在工业上应用非常广泛。由于有机合成纤维的直径一般为10~20 μm ,要达到很好的增强效果,纤维的原始长度必须保持在0.5~5 μm ,以保证高的形状系数比,结果导致橡胶的加工性能差,而且制品表面粗糙。其次,有机合成纤维具有温度的响应性,在复合材料动态使用过程中生热引起的温升造成增强纤维的模量下降,以致复合材料的高温刚性下降。此外,聚酯短纤维和尼龙短纤维具有较高的热收缩率,纤维结晶度高,表面很少有反应官能团,与橡胶分子结合很差,需要预先热处理和表面处理。

针状硅酸盐(FS)是一种内含许多纳米短纤维的天然镁铝硅酸盐矿物,典型的如凹凸棒石(AT)。基于AT内含纳米纤维间弱的聚集作用力和表面富含羟基的特点,将AT用硅烷偶联剂表面处理,通过简单的熔体共混方法,改性AT能够被解离成许多具有纳米直径的短纤维分散在橡胶基体中,制备了一系列低成本、具有良好力学性能和加工性能的EPDM/AT, NBR/AT, SBR/AT和CNBR/AT纳米复合材料^[5-7]。本文研究了硅烷偶联剂改性AT增强氯丁橡胶复合材料的微观结构与性能,探讨了纳米短纤维替代微米PA66短纤维增强橡胶的可能性。

AT/CR 复合材料的制备参考文献^[6-7]。沿着纤维方向和垂直纤维方向分别截取拉伸测试样片,进行力学性能测试,无特殊说明指纤维方向。使用美国 FEI 公司 XL-30 场发射环境扫描电镜(ESEM)观察复合材料的拉伸断面。使用透射电子显微镜(TEM) H-800 观察 AT 在 CR/PAT 复合材料中的分散和取向。使用橡胶加工分析仪(RPA)测试复合材料的动态储能模量与温度的关系,频率为 1Hz,应变为 1%。

从 Fig.1(a)看出,采用硅烷偶联剂 Si69 改性 AT 填充 CR 橡胶复合材料的应力随

应变的增加最明显,具有最高的拉伸强度。说明 Si69 改性 AT 对 CR 的增强效果最好,这与 AT/SBR 复合材料的结果一致^[6]。

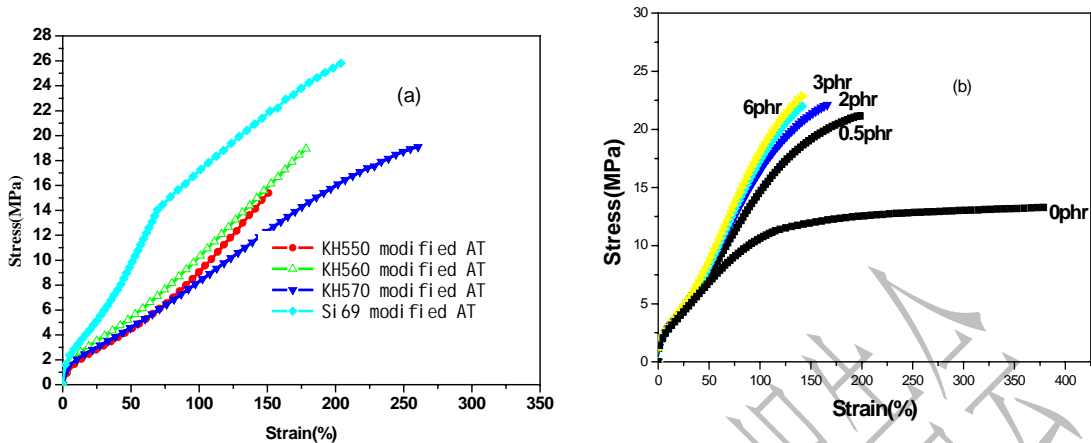


Fig.1 Stress-strain curves of modified AT/CR composites with different types of silane coupling agents (a) and with various Si69 amounts (b)

从 Fig.1(b)看出,未改性 AT 对 CR 有一定的增强作用,但改性 AT 的增强作用明显更优异,随着硅烷偶剂 Si69 用量的增加,AT 的增强效果更好。AT 表面改性提高了在橡胶中的解离程度和分散性,改善了 AT 与橡胶间的界面作用^[6]。

从 Fig.2 看出,与纯氯丁橡胶相比,除了改性 AT 用量为 10phr 外,AT/CR 复合材料呈现类似短纤维增强橡胶复合材料的应力 - 应变特性,即应力随着应变增加而迅速上升。随着改性 AT 用量增加,AT/CR 复合材料的应力应变曲线变得更加陡峭,当改性 AT 用量超过 50phr,材料的应力随着应变呈直线迅速上升。Fig.3 表明 AT/CR 复合材料在纤维方向和垂直纤维方向的 100%定伸应力差($E_L - E_T$)和拉伸强度差($\sigma_L - \sigma_T$)随着改性 AT 用量的增加而增加,说明复合材料表现出一定的各向异性。

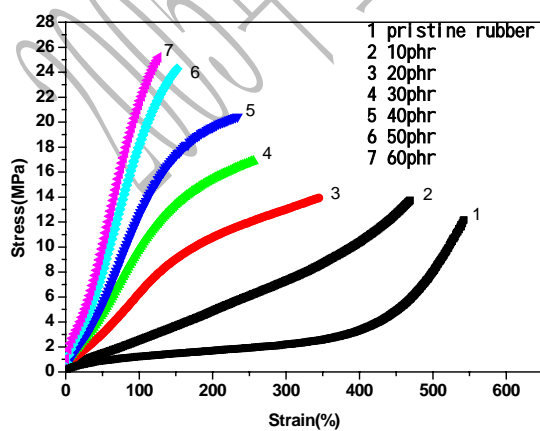


Fig.2 Stress-strain curves of modified AT/CR composites with various AT amounts

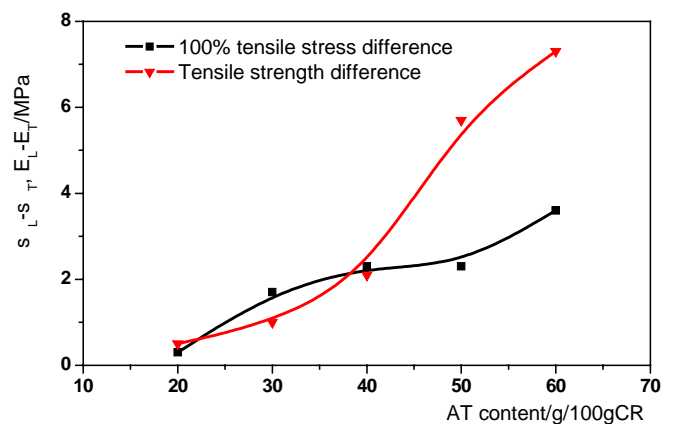
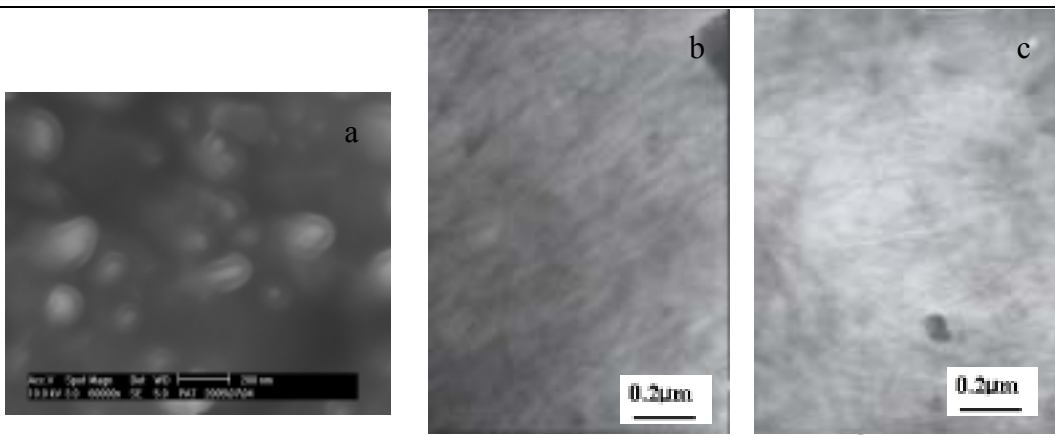


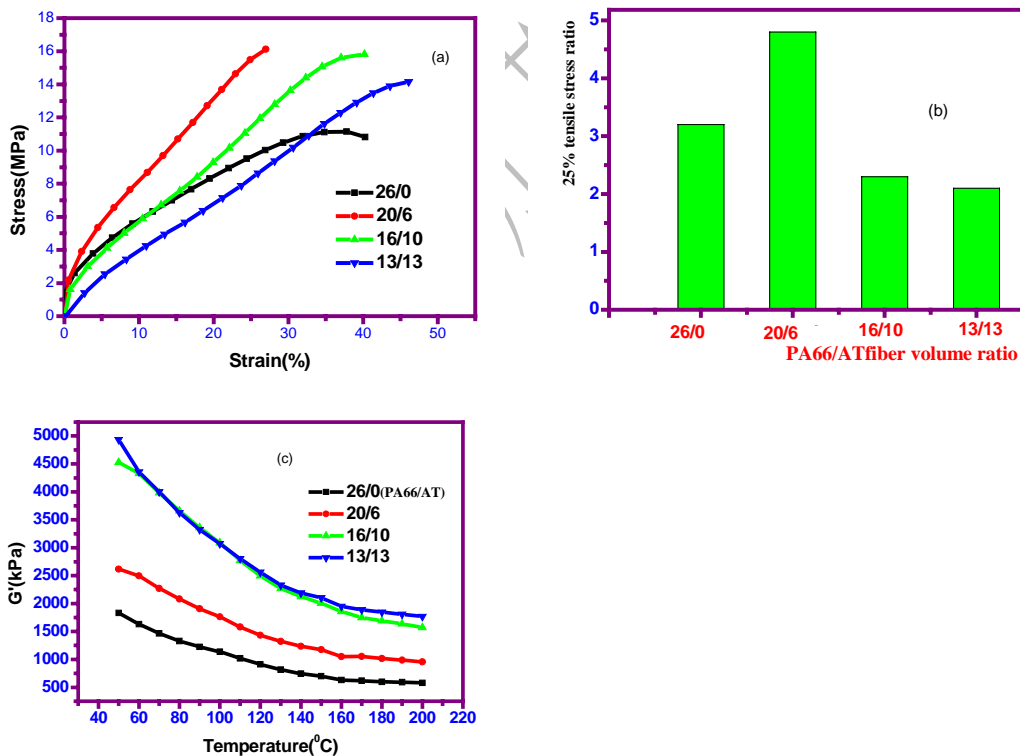
Fig.3 Effect of AT content on the anisotropy of AT/NBR composites



(a) ESEM; (b) TEM (the fiber orientation direction); (c) TEM (perpendicular to the fiber orientation direction)

Fig.4 ESEM and TEM micrographs of AT/CR composites

从图 Fig.4(a)看出，在复合材料的拉伸断面存在许多细小的纤维端头指向拉伸方向，并包埋在橡胶基体中，说明纤维与 CR 基体的结合很牢固。从 Fig.4(b)和 Fig.4(c)看出，借助机械共混过程的剪切作用力，改性 AT 被解离成细小的纳米纤维分散均匀地分散在 CR 中，在沿着纤维取向方向，观察到许多纤维定向排列，在垂直纤维取向方向，纤维无序的排列，说明纤维没着剪切受力方向发生了取向。



(a) Stress-strain curves; (b) 25% tensile stress ratio between the two directions; (c) Relations between dynamic storage modulus and temperature

Fig.5 Properties of short fiber reinforced CR composites with various PA66 fiber/AT volume ratios

从 Fig.5(a)和 Fig.5(b)看出,在保持纤维总体积份数不变的情况下,当 PA66 短纤维(长度 3mm)/改性 AT 体积份数比为 20/6 时,复合材料的应力应变曲线比 PA66 短纤维/CR 复合材料陡峭,在纤维方向和垂直纤维方向的 25%定伸应力比增加,说明微纳米纤维具有增强的协同效应。当更多改性 AT 替代 PA66 短纤维时,复合材料在小变形下的应力和两个方向的 25%定伸应力比均有所下降,但拉伸强度和伸长率明显提高。从 Fig.5(c)看出,在橡胶的玻璃化转变温度以上,复合材料的动态弹性模量(G')随着温度上升而下降,随着改性 AT 体积份数的增加,复合材料的动态弹性模量增加。AT 属无机纳米纤维,具有很好的耐热性,纤维模量受温度影响不明显。

结论

借助混合过程中的机械剪切力,改性 AT 被解离成许多纳米纤维(直径小于 100nm)分散在 CR 中,并沿着剪切方向取向。AT/CR 复合材料表现出明显 SFRC 的应力应变特征和力学性能各向异性,硅烷偶联剂 Si69 的增强效果最好。改性 AT 与 PA66 短纤维并用表现明显的协同增强效果和优异的高温刚性。

参考文献

- [1] S. K. Chakraborty, D. K. Setua, S. K. De, *Rubber. Chem. Technol.* **1982**, 55,1286
- [2] G. C. Derringer, *Rubber World.* **1971**, 135(2), 45
- [3] J. E. O'Connor, *Rubber. Chem. Technol.* **1977**, 50, 945
- [4] Y. Coran, P. Hamed, L. A. Goettler, *Rubber. Chem. Technol.* **1976**, 49, 1167
- [5] [M. Tian, Shen Zhong, Zhu Cuiying, C. D. Qu, Y. X. Feng, Shao Changsheng, L. Q. Zhang Xu Huai, 1996, J Mater. Sci. 2003, 38, 4917](#)
- [6] M. Tian, W. L. Liang, G. Y. Rao, et.al, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65:1129
- [7] M. Tian, L. J. Cheng, W. L. Liang, et.al, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290: 681

Structure and properties of nano-silicate fiber reinforced polychloroprene rubber composites

Ming Tian¹, Jin Xiao¹, Danying Ye¹, Liqun Zhang^{2*}

¹ Key Laboratory of Beijing City on Preparing and Processing of Novel Polymer Materials,

² Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, People's Republic of China

Abstract: Fibrillar silicate attapulgite (AT) was organically modified and then separated into numerous nano-fibers in polychloroprene rubber (CR) to prepare AT/CR composites

by directly blending CR with modified AT. The influence of modified AT using different types and amounts of silane coupling agent, the content of modified AT and volume ratio of AT/PA66 short fiber on the mechanical properties of the composites was discussed. It is found that AT/CR composites possess stress-strain behavior and distinct anisotropy similar to those for short fiber reinforced rubber composites (SFRC). Modified AT using silane coupling agent Si69 shows the excellent reinforcement. The reinforcement of AT is increased with the increasing amount of AT and Si69. The observations using environmental scanning electricity microscope (ESEM) and transmitting electricity microscope show that most of nano-silicate fibers are arranged down the shear force. The combination of AT and PA66 short fiber shows the harmonious reinforcing effect and excellent stiffness even at the higher temperature

Keywords: nano-silicate fiber, polychloroprene rubber, reinforcement, composites

2025年全國高中學科能力測驗