

短纤维直径对橡胶复合材料性能的影响

张志成 郑元锁

(西安交通大学高聚物研究所, 西安 710049)

摘要:制备了 3 种具有不同直径、相同长径比及其分布的涤纶短纤维增强氯丁橡胶基复合材料。对屈服强度及伸长率、断裂强度及伸长率以及撕裂强度等力学性能的研究发现:在相同长径比及其分布情况下,与传统混合法则不同的是屈服强度和伸长率不相等,也不是只取决于短纤维的直径,而是受直径和长度的共同作用;在相同的纤维体积分数时,复合材料的断裂强度基本相同,而断裂变形和撕裂强度随纤维直径的减小而增大。

关键词:橡胶复合材料;长径比;屈服强度;断裂强度;撕裂强度

中图分类号:TQ342.1;TQ333.5

文献标识码:A

Effects of short fiber diameter on mechanics of rubber composites

ZHANG Zhi-cheng, ZHENG Yuan-suo

(Polymer Institute of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Three neoprene rubber composites reinforced by polyester fiber with different diameters but the same length/diameter ratio and distribution were prepared. Effects on yield strength and elongation ratio, rupture strength and elongation ratio and tearing strength were studied. Results indicate that the yield strength and elongation ratio is different from the traditional mixing method when the composites have the same length/diameter ratio. It not only depends on fiber diameter but also on fiber length. The rupture strength of composites basically has no difference when the fiber volume fraction is the same, but the elongation ratio increases with the decrease of fiber diameter. The tearing strength increases with the decrease of fiber diameter.

Key words: rubber composite; length/diameter ratio; yield strength; rupture strength; tearing strength

目前,国内外对短纤维增强热塑性树脂基复合材料的研究比较多,但是由于橡胶具有形变大、模量小以及屈服明显等特性,使得对短纤维橡胶基复合材料的性能和理论研究难度比较大。大部分研究集中在对短纤维增强橡胶基复合材料性能的研究上,主要讨论某些因素如纤维含量^[1~3]、纤维长度^[4]、基体^[4,5]以及纤维的处理^[6,7]等对力学性能的影响,但还未见有关纤维直径对橡胶基复合材料性能影响的报道。

郑元锁等人曾经对芳纶短纤维增强天然橡胶和氯丁橡胶进行了研究,发现芳纶短纤维的劈裂是造成芳纶增强橡胶复合材料性能优异的主要原因。对于直径对热塑性树脂基复合材料性能影响的研究也很少^[8],而研究结果表明直径对热塑性树脂基复合

材料断裂强度的影响很小。

笔者采用特殊的混炼工艺制备 3 种不同直径但具有近乎一致的长径比以及分布的短纤维增强橡胶基复合材料,通过对 3 种复合材料性能的测定,研究了短纤维直径对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 短纤维复合材料的制备

1.1.1 纤维的短切及长度测量

分别将上海合成纤维研究所生产的直径为 17.75、20.00、22.25 μm 的 3 种纤维,按照所需要的长径比裁成短纤维。从中任意取出一小部分在丙酮中分散均匀,边搅拌边将部分含有短纤维的丙酮转移到一个小培养皿上,自然挥发干后,统计纤维长

度,结果如表 1 所示。

表 1 短纤维原始长度、长径比及其分布

纤维直径/ μm	平均长度/mm	分散系数	平均长径比
17.75	2.4038	0.3333	141.94
20.00	2.9145	0.5595	144.56
22.25	3.2671	0.4528	139.70

1.1.2 短纤维复合材料的制备

将西北橡胶研究所生产的 4172 氯丁橡胶在开式混炼机上进行返炼,均匀后将上述短纤维按照质量份数 12、20、28 份的比例加入橡胶中,从看不到白色的纤维开始,按照倒胶 8 次、薄通 5 次的工艺进行混炼。通过长径比的检测(见 1.2)得到合格的复合材料后出片硫化,硫化时严格控制出片的厚度和质量,保持硫化过程中流胶情况一致,得到短纤维均匀分布的增强橡胶复合材料。分别将 3 种复合材料标记为 D1(17.75 μm)、D2(20.00 μm)和 D3(22.25 μm)。

1.2 短纤维长度的测量与控制

从制备好的短纤维增强橡胶复合材料上撕下一小块,用甲苯作溶剂反复溶解,直至上层的溶液变为澄清为止。抽掉上层清液后,把剩下的溶液连同纤维一起移至一个分成多个小长条区域的小培养皿中,自然挥发溶剂后,在显微镜下放大 40 倍后依次对各小区域中的纤维长度进行统计测量。经实验验证,按顺序统计 600 根纤维的长度就可以得到整个纤维长度及其分布情况。

采用该方法对混炼好的复合材料进行短纤维长度的检测,如果短纤维长径比及其分布不一致,对 3 种复合材料在相同的辊距下进行薄通,对短纤维长径比及其分布进行连续测定,直到 3 种纤维的长径比及其分布一致为止。

1.3 复合材料性能测试

1.3.1 拉伸和撕裂强度试片的制备

采用 GB528 规定,裁剪平行(MD)和垂直(CMD)于开炼机辊筒压出方向的拉伸试片。撕裂性能按照 GB530 规定进行直角型撕裂强度实验,试样裁取方向与拉伸试片相同。

1.3.2 拉伸和撕裂强度的测定

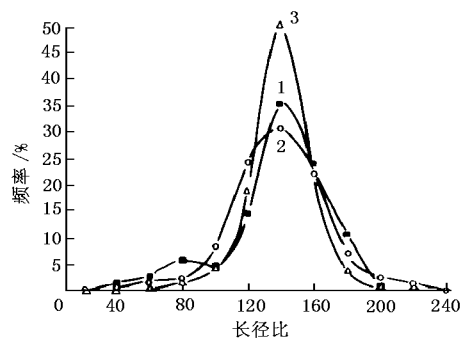
以 100 mm/min 的拉伸速度,用 XLL-250 型橡胶拉力实验机(上海化工机械四厂)测定复合材料的 CMD 拉伸强度和 CMD 撕裂强度。

采用 RGD-5 型微机控制电子拉力实验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司),以 100 mm/min 的拉伸速度作 MD 拉伸力-伸长曲线和 MD 撕裂-伸长曲线,在曲线上求取屈服力和撕力,再换算为屈服强度和撕裂强度。

2 结果与讨论

2.1 复合材料中的短纤维长径比

图 1 中给出了 3 种复合材料的短纤维长径比分布情况,可以看出,D1 和 D2 两种材料的纤维分布情况比较一致,D3 的分布情况要更加集中,但是跟前两种相比有一定的差别。3 种材料的平均长径比很接近,差别接近于在本文中采用的测量纤维方法的误差(见表 2)。总的来说所制得的复合材料可以达到试验的要求。



(a)纤维质量份数为 12 份

(上接第 37 页)

(4)LDH 没有使阻燃体系残炭的组成发生显著变化,而是使残炭中磷酸、聚磷酸及聚芳烃的含量增加了;残炭表现为连续光滑,其微孔呈闭合形态。

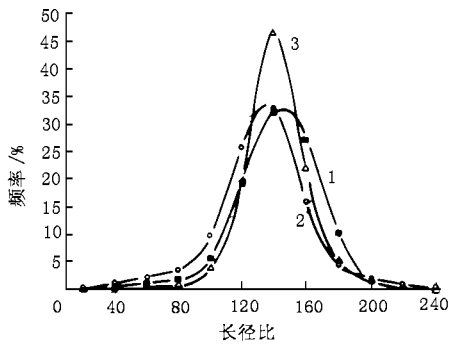
参考文献

[1] 肖崇伟,郝建薇,王建祺.膨胀阻燃 PA-66 体系热降解研究[J].北京理工大学学报,2000,20(5):656~660

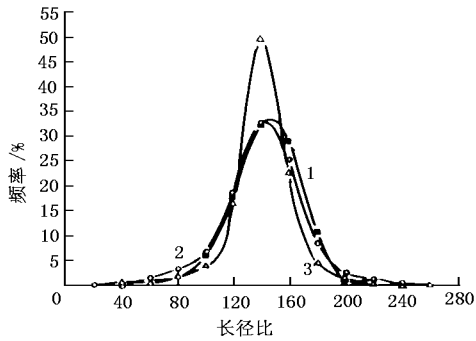
[2] Lewin M, Endo M. Mn and Zn compounds as catalysts of intumescent flame retardancy of polypropylene[C]. 11th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stamford, CT, 2000

[3] 张亦勤.窄分布醇醚合成中国固体碱催化材料的结构与性能[D].北京:北京化工大学,1999

[4] Reshetnikov I S, Yablokova M Y, Khalturiskij N A. Intumescent chars [A]. In: Fire retardancy of polymers[M]. Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, et al. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998



(b) 纤维质量份数为 20 份



(c) 纤维质量份数为 28 份

1—D1(17.75 μm); 1—D2(20.00 μm); 3—D3(22.25 μm)

图 1 短纤维复合材料中短纤维长径比分布

表 2 复合材料中短纤维的平均长径比

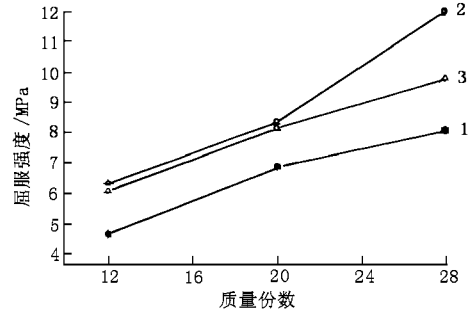
质量份数	12 份	20 份	28 份
D1	127.9	128.7	130.1
D2	133.0	124.5	132.1
D3	133.8	133.0	130.4

2.2 拉伸屈服强度和屈服伸长率

图 2 中给出了复合材料的屈服强度随质量份数变化曲线。可以看到, D2 和 D3 比较接近, 都明显地高于 D1。按照目前对于短纤维增强热塑性树脂基复合材料的认识, 当短纤维的长径比相同时, 复合材料的强度应该是相同的, 混合法则也说明了这一点。但是从上面的情况来看, D1 和 D2 的长径比分布几乎完全一致, 但是屈服强度有着很大差别。这说明在相同的混炼条件下, 短纤维长径比并非是影响复合材料屈服强度的惟一决定性因素。

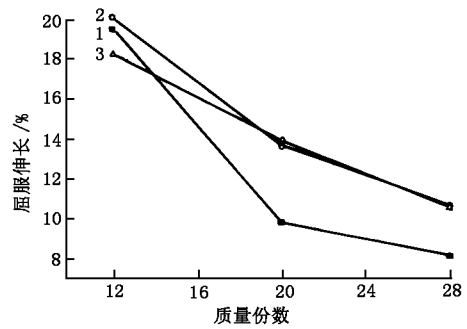
复合材料的屈服应变随纤维质量份数的变化如图 3 所示。D2 和 D3 几乎具有相同的变化趋势, 明显大于 D1 的形变, 并且 D2 和 D3 的形变随质量份

数的增大呈直线降低, 而 D1 则偏离于直线, 开始减小较快而后变缓。说明虽然 D1 和 D2 长径比相同, 但是屈服形变也有明显的差别。



1—D1(17.75 μm); 1—D2(20.00 μm); 3—D3(22.25 μm)

图 2 MD 方向拉伸屈服强度



1—D1(17.75 μm); 1—D2(20.00 μm); 3—D3(22.25 μm)

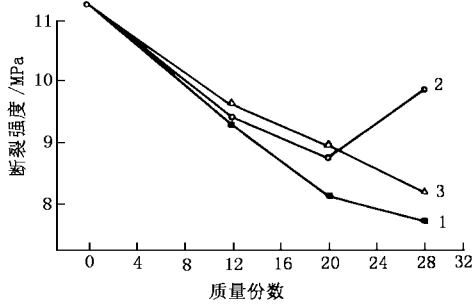
图 3 复合材料屈服伸长率

在具有明显屈服的橡胶基复合材料中, 材料的屈服强度和屈服应变并非像混合法则那么简单。因为复合材料在载荷作用下, 并非像混合法则假设的那样均匀地发生屈服, 而是存在薄弱界面, 这种界面在载荷作用下将首先破坏而使材料发生屈服。在短纤维/橡胶复合材料中, 材料在屈服点的主要破坏方式是纤维/基体界面脱胶, 因此, 界面粘合程度的好坏以及界面面积的大小是界面强度的决定性因素, 这也就是为什么随纤维含量的增加, 屈服强度增大的主要原因。另外由于界面剪切力沿着纤维长度的分布并非是常数, 而是逐渐增大的, 因此纤维的长度也是影响界面剪切强度的一个重要因素。在相同长径比下, 短纤维直径越小, 界面面积越大, 而长度却越短, 这对于界面剪切强度刚好是两个矛盾的影响。因此界面强度的大小是两者共同作用的结果。这就解释了为什么随着纤维直径的减小, 反而屈服强

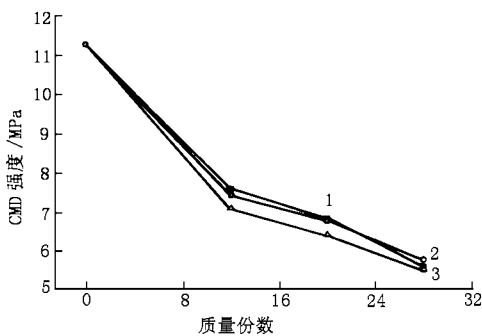
度会减小的现象。因为对于直径较小的纤维来说,其界面面积比较大,但是纤维长度较短,单根纤维对材料屈服强度的贡献小,总体的界面强度反而不如直径比较大的纤维。因此其增强的复合材料的屈服强度会比较低。说明对于短纤维/橡胶复合材料的屈服强度来说,界面面积和纤维长度是决定性因素,单纯追求任何一个都是不合理的。

2.3 拉伸断裂强度和断裂伸长率

图4中给出了3种复合材料在MD和CMD方向的拉伸断裂强度。可以看到,3种复合材料MD方向的断裂强度随质量份数的增加几乎呈直线降低,直径越小断裂强度越小,D2中在质量份数为28份时断裂强度大幅度增加。在CMD方向上,三者具有相同的趋势,都是一直降低的,但3种复合材料之间没有很大差别。



(a)MD向拉伸断裂强度



(b)CMD向拉伸断裂强度

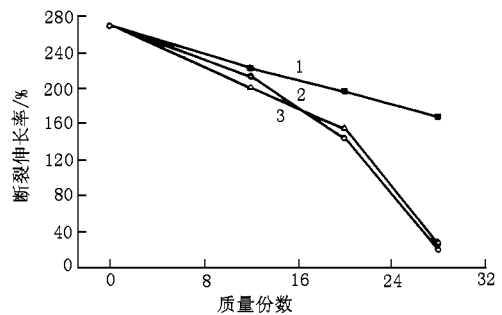
1—D1(17.75μm); 1—D2(20.00μm); 3—D3(22.25μm)

图4 拉伸断裂强度

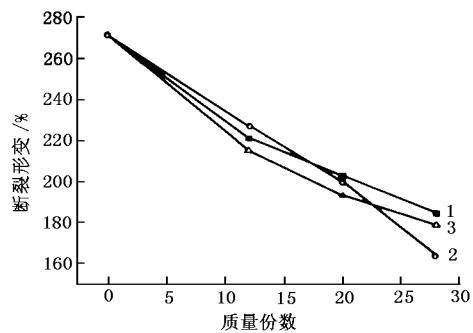
从断裂伸长的比较(图5)中可以看到:在MD方向上,D2和D3具有一致的断裂伸长,随纤维的增多急剧降低,而D1的断裂伸长明显要大于D1和D2,几乎呈直线变化;在CMD方向上,三者之间无明显

的差别,都是成近乎直线降低。

结合断裂强度和伸长情况得到结论:无论在MD还是CMD方向上,短纤维直径对断裂强度和伸长的影响较小。这是因为橡胶基复合材料在拉伸断裂的时候,纤维已经全部脱粘,断裂时主要起作用的只是基体,这是不同于热塑性树脂基复合材料的^[8]。橡胶中短纤维脱粘后留下的空洞造成了很大的应力集中,使得断裂强度明显低于纯胶。因此,对于短纤维/橡胶复合材料来说,其断裂强度取决于纤维拔出留下的空洞的面积,而这是与纤维的含量直接相关的,对于不同直径的纤维其空洞的面积相差不大,应力集中情况也类似,因而在相同的纤维含量时,断裂强度基本相同。但是当纤维含量较大时(如质量份数为28份),由于复合材料屈服后马上发生断裂,其破坏机理并非只是拔出后基体的断裂,其中夹杂有纤维的拔出,因此其断裂强度会提高并且与屈服强度很接近。对于断裂伸长来说,纤维越短,对橡胶形变的限制能力越弱,其伸长就越大,因而D1的伸长情况明显不同于D2和D3。



(a)MD向断裂伸长率



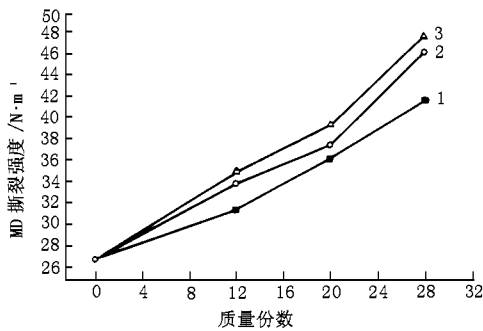
(b)CMD向断裂伸长率

1—D1(17.75μm); 1—D2(20.00μm); 3—D3(22.25μm)

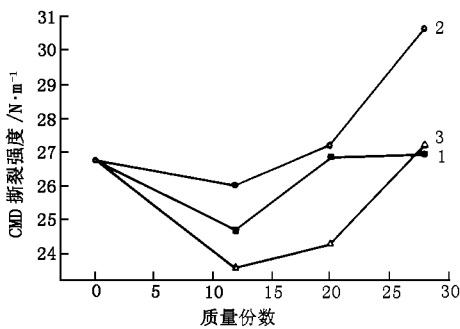
图5 拉伸断裂伸长率

2.4 撕裂强度

图 6 中给出了 3 种复合材料在 MD 和 CMD 方向的撕裂强度。MD 方向的撕裂强度主要取决于短纤维的长度和含量,随着短纤维长度和含量的增加撕裂强度增大。CMD 方向的撕裂强度则出现了不同的规律,随纤维含量的增加,撕裂强度先减小后增大,随直径的变化规律是 D2 最大, D1 次之, D3 最小。



(a) MD 方向撕裂强度



(b) CMD 方向撕裂强度

1—D1(17.75 μm); 1—D2(20.00 μm); 3—D3(22.25 μm)

图 6 复合材料撕裂强度

在撕裂过程中,裂纹扩展的难易程度是撕裂强度的决定性因素。在 MD 方向上,裂纹的扩展因为受到横向纤维的阻碍而需要绕行,此时裂纹的扩展主要以纤维/基体的界面破坏为特征,对于具有相同界面特征的复合材料来说,裂纹绕行的长度是决定性因素。这也就是随着纤维长度的增加 MD 撕裂强度增加的原因。在 CMD 方向上,裂纹的扩展毋需绕行,而是大致沿着纤维的取向方向扩展,这时影响其

扩展的主要因素是纤维取向程度和相邻纤维之间的基体厚度,因而其撕裂强度的规律性也比较差。

3 结论

从对 3 种复合材料材料的屈服、拉伸断裂以及撕裂等性能的比较分析,得出以下结论:

(1)在纤维直径对复合材料的性能影响的研究中,具有相同取向、纤维长径比及其分布的复合材料的制备是最重要的,也是最困难的;

(2)在一定的长度范围内,复合材料屈服强度主要取决于薄弱界面的情况,而不是界面的平均情况;大于该长度范围时,短纤维直径越小,屈服强度越高;

(3)短纤维直径对断裂强度和形变的影响较小,主要取决于纤维脱粘后所留下空洞的应力集中情况;

(4)长径比相同时,短纤维直径越小 MD 方向的撕裂强度越低,主要取决于裂纹扩展所绕行的距离,与纤维长度关系比较大;而 CMD 方向上,除与纤维的取向情况有关外,纤维直径越小,撕裂强度越低。

参考文献

- [1] 曾海泉,董林福,赫秀娟,等.短聚酯弹力丝对橡胶增强效果的研究[J].沈阳化工学院学报,1998,12(1):15~19
- [2] 高峰,姚穆.短碳纤维/丁腈橡胶复合材料拉伸模量的研究[J].西北纺织工学院学报,1996,10(4):333~337
- [3] 郑元锁,宋月贤,王有道,等.芳纶短纤维的劈裂对复合材料性能的影响[J].橡胶工业,1998,45(8):462~466
- [4] 张立群,周彦豪,李晨,等.尼龙和聚酯短纤维的长度对与天然橡胶氯丁橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,1994,45(4):205~209
- [5] 郑元锁,宋月贤,黄振东,等.芳纶短纤维对丁腈橡胶的增强作用[J].西安交通大学学报,1998,32(8):81~84
- [6] 宋国君,王俊霞,吴涛,等.预处理 PA6 短纤维与橡胶复合材料的研究[J].弹性体,1996,6(1):33~37
- [7] 曾海泉,董林福,赫秀娟,等.环状短纤维对橡胶增强效果的初步研究[J].橡胶工业,1998,45(4):273~276
- [8] Thomason J L. The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59:2315~2328