

<http://pmse.scu.edu.cn>

改性及取向玄武岩纤维增强烟片胶复合材料的制备及性能

周博文^{1,2,3}, 李伟帅^{1,2,3}, 张泽明^{1,2,3}, 党东营^{1,2,3}, 黄存盛^{1,2,3}, 张德伟^{1,2,3}, 汪传生^{1,2,3}

(1. 青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061; 2. 山东省高分子材料先进制造技术重点实验室, 山东青岛 266061;
3. 轮胎先进装备与关键材料国家工程研究中心, 山东 青岛 266061)

摘要:用锆酸酯对玄武岩纤维(BF)进行表面改性,并对烟片胶(RSS)基体内的BF进行取向,研究了不同长度、添加份数和取向方式对BF/RSS复合材料性能的影响。结果表明,与未添加BF及添加BF未取向的BF/RSS复合材料相比较,BF取向的BF/RSS复合材料的综合性能得到了明显提升。其中,长度为3 mm、添加份数为5 phr并经过径向取向的BF/RSS复合材料相较于其它长度、份数及取向方式的综合性能最好,300%定伸应力增加了22.8%,撕裂强度提高了25%,且Payne效应较弱,损耗因子峰值小,扫描电镜分析表明BF在RSS基体中的分散性较好。BF长度为6 mm、添加份数为5 phr并经过径向取向制得的复合材料,在胶轮转速720 r/min、冲击速度120 c/min条件下,耐切割性能最优提高了34%。

关键词:玄武岩纤维;烟片胶;改性;锆酸酯;短纤维复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)01-0019-11

烟片胶(RSS)是一种主要的天然橡胶原料,是通过对天然乳胶进行稀释、酸凝处理,得到的胶料经辊轧后再经树烟焙烧而成^[1]。随着橡胶工业的不断发展,烟片胶在各个领域中的应用越来越广泛^[2]。RSS可与一些短纤维复合形成一种短纤维-橡胶复合材料,以此增强橡胶制品的力学性能、耐热性和耐腐蚀性等^[3,4]。目前常用的短纤维有碳纤维、芳纶、玄武岩纤维、玻璃纤维等^[5]。

玄武岩纤维(BF)是一种由玄武岩石材料制成的纤维材料,通常通过高温熔融玄武岩岩石,然后将熔融岩石通过旋转或喷射方法拉伸成细细的纤维^[6-9]。这种纤维具有高强度、抗拉性和耐热性,同时具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性能^[10]。此外,BF是一种新世纪绿色环保材料,造价成本低^[11,12]。Arslan等^[13]使用了AP,MA和GP 3种偶联剂对BF进行改性处理,所制备的BF/PBT复合材料与未改性的复合材料

相比较,其综合性能得到显著改善。李英哲^[14]探究了不同份数、长度的BF对BF/NBR复合材料性能的影响,结果表明,BF添加份数为12 phr且取向为水平取向的复合材料摩擦性能更优。Elik等^[15]研究设计并制造了芳纶和玄武岩纤维增强聚合物杂化复合材料,作为碳纤维增强聚合物(CFRP)复合材料的替代材料,结果表明,玄武岩纤维/芳纶纤维杂化复合材料与CFRPs相比具有更高的能量吸收能力。Pang等^[16]采用树脂改性玄武岩纤维,结果表明,改性后的玄武岩纤维比原始玄武岩纤维表现出更高的剪切强度和较低的纤维断裂率。

因此,本文以RSS为基体、BF为增强体制备BF/RSS复合材料,采用锆酸酯偶联剂对BF改性,探究了BF长度、添加份数及其取向方式对BF/RSS复合材料性能的影响。为玄武岩纤维增强烟片胶复合材料的性能研究、成型加工工艺及其应用提供参考。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0253

收稿日期: 2024-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50775116); 山东省重点研发计划(2019JMRH00205); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003); 山东省自主创新及成果转化专项(2014CGZH0405)

通讯联系人: 张德伟, 主要从事高分子材料制备技术与装备研究, E-mail: zhangdewei1421@163.com

1 实验部分

1.1 原料与设备

烟片胶:海南天然橡胶产业集团股份有限公司; 炭黑N134:卡博特公司;玄武岩纤维:嘉兴安立得建筑科技有限公司,长度为3 mm,6 mm和9 mm;白炭黑:青岛索尔维白炭黑(青岛)有限公司;氢氧化钠:上海麦克林股份有限公司;锆酸酯(C₂₆H₄₄O₁₆Zr):扬州市立达树脂有限公司;氧化锌等其它小料均为市售。

密炼机:X(S)M-1.7L,青岛亿朗橡胶装备有限公司;双辊开炼机:S(X)K-160,大连华日橡塑机械厂;销钉冷喂料挤出机:ZA3-W,富特橡塑机械有限公司;平板硫化机:QLB-D400×400×2,上海第一橡胶有限公司;无转子流变仪:MM4130C,GOTECH股份有限公司;橡胶硬度计:LXA,上海六菱仪器厂;万能试验机:UT-2060,优肯科技有限公司;橡胶加工分析仪:RPA2000,Alpha公司;DIN磨耗试验机:GT-2012,GOTECH股份有限公司;动态力学分析仪:EPLEXOR 150N,GABO公司;扫描电子显微镜:HITACHI SU8010,日本日立公司;耐切割机:SS-5681,海诺仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 实验配方: RSS, 100 phr; 炭黑 N134, 46 phr; 白炭黑, 7.5 phr; Si69(固体), 1 phr; 氧化锌, 2.8 phr; 硬脂酸(SAD), 3 phr; 防老剂 4020, 2 phr; 防护蜡, 1 phr; 促进剂 RD, 1 phr; 硫磺(S), 1.5 phr; 促进剂 CZ, 1 phr; 玄武岩纤维(BF 包含 3 mm, 6 mm, 9 mm), 变量。

1.2.2 玄武岩纤维预处理: 由于BF表面光滑,表面能较低,呈化学惰性,很难作为增强材料加入到橡胶基体中去,在使用之前需要对其进行表面改性。

将BF放入2%氢氧化钠溶液中,水浴70℃磁力搅拌处理2 h,对BF表面进行刻蚀,在其表面生成凹槽和凹坑,增大BF与橡胶基体的接触面积,使BF能够与橡胶接合更紧密,用去离子水反复抽滤后,置于烘箱中(80℃)烘干6 h,将烘干后的BF加入10%锆酸酯溶液中,水浴70℃磁力搅拌处理2 h,处理完之后再次使用去离子水反复抽滤,将抽滤完成的BF放入烘箱之中(80℃),烘干6 h,制得预处理的BF,将3 mm长度的BF分为3 phr,5 phr,6 mm与9 mm采用同样的分组方式,最终得到共6组。

1.2.3 BF/RSS复合材料的制备: 首先,将RSS在开炼机上进行塑炼,使其具有较好的可塑性和流动性。然后,将塑炼好的RSS按照需要的份数称量,将称量好的RSS与白炭黑、炭黑等小料及BF加入密炼机中进行密炼。最后,根据实验要求,对密炼完成的胶料使用挤出机进行取向。具体制备过程如下:

(1)塑炼:将RSS在开炼机上进行塑炼,将开炼机辊距调至0.4 mm,将RSS薄通10~15次即可完成塑炼。

(2)混炼:将温控系统温度控制在60℃、转子转速45 r/min、上顶栓压力0.6 MPa、填充系数0.5。先将塑炼好并称量好的RSS加入密炼机中,混炼30 s后,加入1/2的炭黑、BF、白炭黑及其余小料,继续混炼30 s后,将剩余炭黑加入,混炼240 s最终得到混炼完成的胶料。

(3)开炼机加硫磺:将上述制得的混炼胶在开炼机上以最小辊距包辊后加硫磺,等到硫磺均匀分布在混炼胶中,打三角包10~15次,然后在最小辊距的开炼机上下片,最后将开炼机辊距调大下片,得到BF混合取向的混炼胶,再使用销钉挤出机和阻坝扩张式机头对混炼胶进行挤出成型加工,得到BF径向取向的复合材料,静置12 h。

(4)BF的取向如图1所示,沿x方向为轴向取向。沿y轴方向为周向取向,沿z轴方向为径向取向,即为本次实验挤出胶料方向。混合取向为x,y方向,即为本次实验混炼胶料^[17-20]。

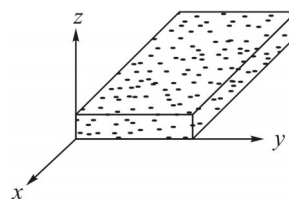


Fig. 1 Fiber orientation diagram

(5)在150℃,用无转子硫化仪测试上述制得胶料的正硫化时间(t_{90}),根据测得的 t_{90} ,将胶料放置在平板硫化机上硫化,实现橡胶的硫化,硫化条件设定为150℃×(t_{90} ×1.3),硫化压力为10 MPa。硫化完成后在室温静置12 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 硫化性能测试:按照国标GB/T 16584-1996,

裁剪试样 5.5~6 g, 温度为 150 °C, 时间 60 min 条件下, 使用无转子硫化仪进行测试。

1.3.2 邵尔 A 型硬度测试:按照国标 GB/T6031—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定》, 使用橡胶硬度计测试其硬度。为了减小误差, 测同一硫化胶片不同位置 5 个参数取平均值作为其硬度。

1.3.3 磨耗性能测试:按照国标 GB/T-9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转滚筒式磨耗机法)》测定其磨耗性能。

1.3.4 回弹性能测试:按照国标 GB/T1681—2009《硫化橡胶回弹性的测试》标准测定其回弹性能。为了减小误差, 每组进行 5 次测试, 取平均值作为最终的回弹率。

1.3.5 力学性能测试:按照国标 GB/T529—1999《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》(直角)标准, 以及国标 GB/T528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸强度的测定》标准, 设定拉伸速率为 500 mm/min, 使用万能材料试验机测试试样的拉伸强度和撕裂强度。为了防止误差, 每组均测试 3 个拉伸试样, 2 个撕裂试样, 取其平均值作为最终结果。

1.3.6 流变性能测试:实验扫描温度为 60 °C、硫化温度为 150 °C、频率为 1 Hz、扫描范围为 0.1~50 Hz 条件下, 使用橡胶加工分析仪(RPA)对未硫化胶进行应变扫描来分析其流变性能。

1.3.7 动态力学性能分析:使用动态力学热分析仪(DMA)测试硫化胶动态力学性能。设定形变模式为双悬臂梁拉伸模式, 频率为 10 Hz, 温度范围为 -65~65 °C, 升温速率为 2 °C/min。

1.3.8 扫描电镜分析:对硫化的胶料进行喷金处理后, 使用电镜观察胶料形貌及 BF 在胶料中的取向方向和分散程度, 电压为 10 kV。

1.3.9 耐切割性能测试:胶轮转速 720 r/min、冲击速度 120 c/min、实验时间 20 min 条件下, 使用耐切割机测试硫化胶的耐切割性能。

2 结果与讨论

2.1 硫化性能分析

由 Tab.1, Tab.2 和 Tab.3 可知, 与未添加 BF 的 RSS 相比, 添加 BF 的 BF/RSS 复合材料的焦烧时间 t_{10} 有所延长, 而正硫化时间 (t_{90}) 有所降低。说明 BF 的加入能够提高 BF/RSS 复合材料的焦烧时间, 提高了操作过程的安全性, 不容易发生过早硫化, 橡胶中的分子链结构和交联程度进一步改善, 使橡胶具有更好的加工性。橡胶硫化时间过长, 会导致橡胶的硬度等指标下降, 对橡胶加工不利。并且 BF/RSS 复合材料的交联密度 M_H-M_L 也有所增大, 这是因为随着 BF 的加入, 胶料模量升高, 橡胶材料的各向异性增加, 导致了交联密度的增大。

由 Tab.1, Tab.2 和 Tab.3 数据表明, 不同长度的纤维和不同纤维取向方式对胶料硫化性能产生的影响也不完全相同, 3 mm 长度的 BF 与未加入 BF 的胶料相比, 其焦烧时间最大提高了 4.8%, 6 mm 长度的 BF 其焦烧时间最大提高了 11.7%, 9 mm 长度的 BF 其焦烧时间最大提高了 3.5%。而在正硫化时间上, 与未加入 BF 的胶料相比, 3 mm 长度的 BF 最大降低了 14.5%, 6 mm 长度的 BF 最大降低了 8.7%, 9 mm 长度的 BF 最大降低了 6.2%。在交联密度方面, 与未加入 BF 的胶料相比, 3 mm 长度的 BF 最大提高了 16.3%, 6 mm 长度的 BF 最大提高了 9.9%, 9 mm 长度的 BF 最大提高了 8.4%。由此可见, 添加 3 mm 长度 BF 的 BF/RSS 复合材料整体的硫化性能比添加其它长度的要好, 而由于不同的 BF 份数及取向情况, 所产生

Tab. 1 Vulcanization characteristics for adding 3 mm BF rubber material orientation and mixing

Sulfurization performance	3 mm BF addition quantity and orientation				
	A	BX	BL	CX	CL
t_{10}/min	2.3	2.33	2.41	2.39	2.34
t_{90}/min	8.37	8.52	8.24	8.08	7.16
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.78	3.1	4.31	4.43	4.37
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.09	19.72	18.69	20.4	18.86
$(M_H-M_L)/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.31	16.62	14.38	15.97	14.49

Tab. 2 Vulcanization characteristics for adding 6 mm BF rubber material orientation and mixing

Sulfurization performance	6 mm BF addition quantity and orientation				
	A	BX	B _L	CX	C _L
t_{90}/min	2.3	2.34	2.37	2.43	2.57
t_{50}/min	8.37	7.9	7.64	8.28	7.93
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.78	3.95	3.71	4.24	3.2
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.09	19.52	18.39	19.96	18.92
$(M_H - M_L)/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.31	15.57	14.68	15.72	15.72

Tab. 3 Vulcanization characteristics for adding 9 mm BF rubber material orientation and mixing

Sulfurization performance	9 mm BF addition quantity and orientation				
	A	BX	B _L	CX	C _L
t_{90}/min	2.3	2.34	2.36	1.98	2.38
t_{50}/min	8.37	8.67	8.41	7.85	7.99
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.78	4.13	3.56	4.39	3.71
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	18.09	19.64	18.93	19.42	18.76
$(M_H - M_L)/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.31	15.51	15.37	15.03	15.05

note: A~C: add portions of 0 phr, 3 phr, and 5 phr respectively; L, X: radial orientation of BF, mixed orientation of BF

的硫化性能也有不同,综合各种性能来看,添加5phr长度为3 mm BF且挤出出的胶料硫化性能最好。

2.2 力学性能分析

由Fig.2可以看出,随着BF份数不断增加,无论是混炼胶还是经过取向后的胶料,它们的硬度都有所增加,这是因为BF本身具有较高强度和刚度,在其加入到橡胶基体时复合材料的硬度随之上升。使用3 mm长度的BF时加入5 phr且对其径向取向所得到的300%定伸应力最大,这是因为随着BF份数的增加,BF加入橡胶基体中会形成致密的交联网络,纤维与橡胶之间的物理交联点增加,BF与橡胶基体间相互接触的概率增加,取向过后的BF/RSS其各向异性增强,在承受外力作用时,将BF从橡胶基体中分离出来所需要的能量更多,最终表现为BF/RSS复合材料定伸应力增大,断裂伸长率下降,材料发生断裂的位置更加脆弱。其中添加5 phr 3 mm BF混炼的胶料硬度增加最高。

随着BF添加份数的增加,BF/RSS复合材料的拉伸强度呈先增大后减小的趋势,而撕裂强度根据取向情况各有不同变化,未经挤出机取向的胶料其撕裂强度呈先增大后减小的趋势,而取向过后胶料

的撕裂强度呈增大的趋势。分析认为:一方面BF添加数量较少时,BF在橡胶基体中分散性好,不容易发生团聚,能够形成较为牢靠的结合界面,然而随着BF的长度增加或BF的添加份数增多,橡胶基体中纤维之间的距离缩小,分散性差会发生团聚,不易与橡胶结合,形成大量的应力集中点,BF限制橡胶基体变形的能力减弱。另一方面,由于BF在橡胶基体中实现了取向,纤维排列方向大致一样,各向异性明显,即在外力作用方向上,BF能够较好地承受橡胶基体传递的外力载荷,起到了补强作用,从而提高了BF/RSS复合材料的抗撕裂性能和拉伸强度;而未经取向的混炼胶料,因其各向异性不明显,且纤维方向混乱,导致撕裂强度和拉伸强度下降。其中添加3 phr 3 mm BF混炼的胶料撕裂强度增长最高,添加3 phr 3 mm BF挤出胶料的拉伸强度增长最高。

与未加BF的胶料相比,加入BF的BF/RSS复合材料的回弹性有所降低,DIN磨耗量有所增加,但与原数值变化不大。这是因为一方面,BF本身刚性高,加入后会增加材料的刚性,BF会阻碍橡胶分子的自由运动,在一定程度上限制了橡胶的回弹和形变能力。另一方面,由于BF的加入,在磨耗的过程

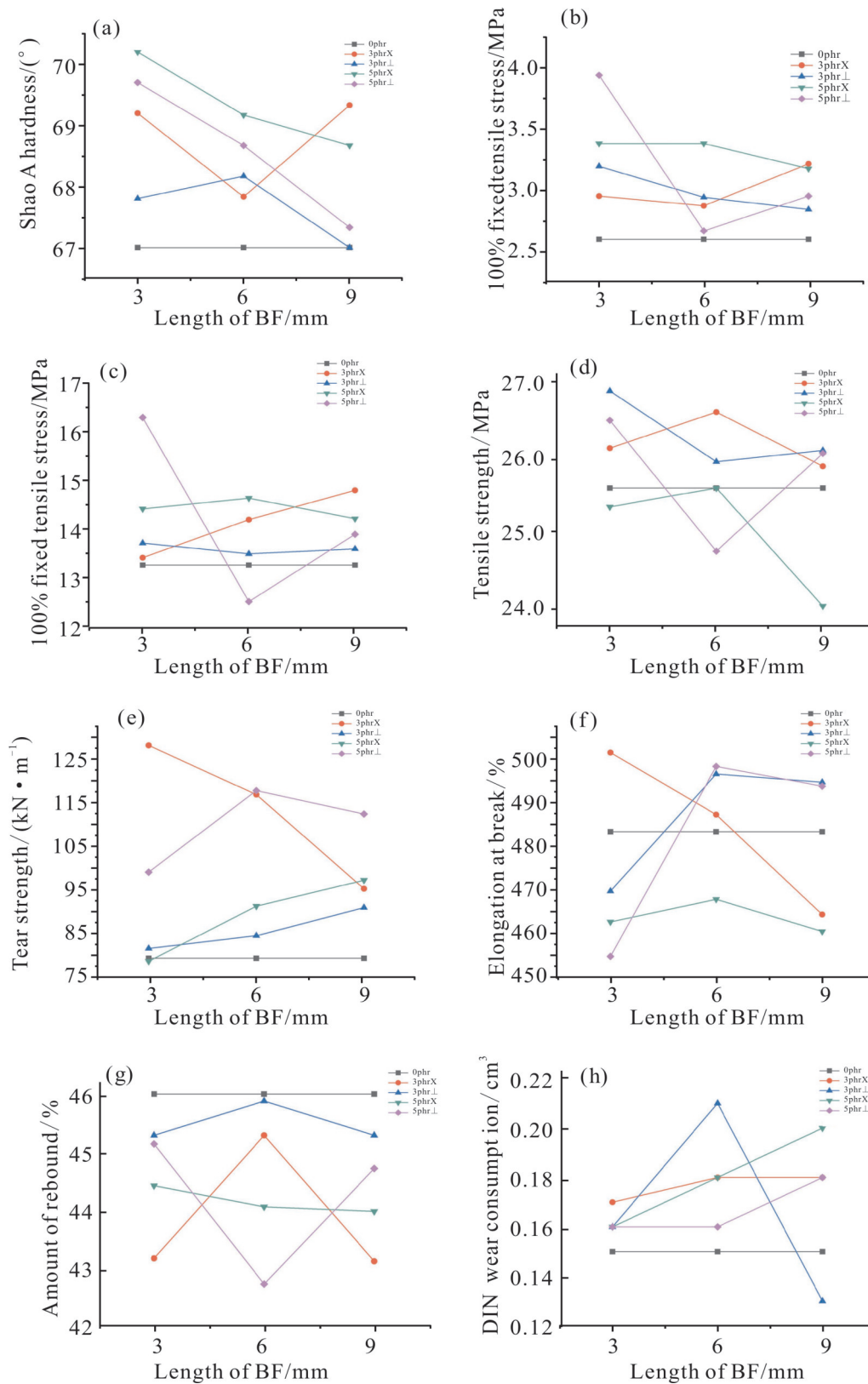


Fig. 2 Effect of different lengths, additives, and orientation methods on the physical and mechanical properties of BF/RSS composite materials (a): Shao A hardness; (b): 100% fixed tensile stress; (c): 300% fixed tensile stress; (d): tensile strength; (e): tear strength; (f): elongation at break; (g): amount of rebound; (h): DIN wear consumption

中, BF/RSS 复合材料的接触表面积增大, 当复合材料的界面相遭到破坏, 橡胶基体中的 BF 会裸露出来, 改性后的 BF 与橡胶基体结合较好, 裸露的 BF 会带有部分胶料, 因 BF 硬度大, 会与其他硬材料频繁摩擦, 导致 BF 表面容易磨损, 从而将裸露 BF 带着的胶料磨掉。这样会导致在使用过程中出现 BF 表面磨损, 加剧橡胶材料的磨耗情况。其中 3 mm 长度的 BF 磨耗变化最小, 添加 5 phr 长度 3 mm BF 并经过挤出加工的复合材料磨耗量及回弹性能较优。

综上所述, 对不同长度、添加份数及取向方式的 BF/RSS 复合材料的分析, 其中添加 5 phr 长度为 3 mm BF 的挤出胶料综合力学性能优于其它复合材料。其中与未添加 BF 的复合材料相比, 300% 定伸增加了 22.8%, 拉伸强度提高了 3.5%, 撕裂强度提高了 25%, 回弹率等其它力学参数相较其它复合材料都有所提高。

2.3 耐切割性能分析

Fig.3 为在胶轮转速 720 r/min, 冲击速度 120 c/min 及测试时间为 20 min 条件下未加 BF 与加入 BF 混炼与挤出经耐切割实验后的试样(左侧为未加 BF

试样, 中间为加入 BF 进行混炼试样, 右侧为加入 BF 进行挤出试样)。图中数据为不同长度、添加份数及取向方式对复合材料的影响。



Fig. 3 Pictures of each sample after being cut resistant (the left side shows the sample without added BF; the middle side shows the sample mixed with added BF; the right side shows the sample extruded with added BF)

由 Fig.3 可以看出, 未加入 BF 的复合材料在耐切割实验下被切割部分较多, 而加入 BF 的复合材料被切去部分较少。同时由 Fig.4 可看出, 与未加入 BF 的胶料相比, 添加 BF 的试样耐切割性能有明显提升。分析认为, 因 BF 的加入, 可以增加材料的强度和韧性, 纤维与橡胶基体之间形成了良好的交联网络, 橡胶和纤维能更好的束缚在一起, 提升了纤维与

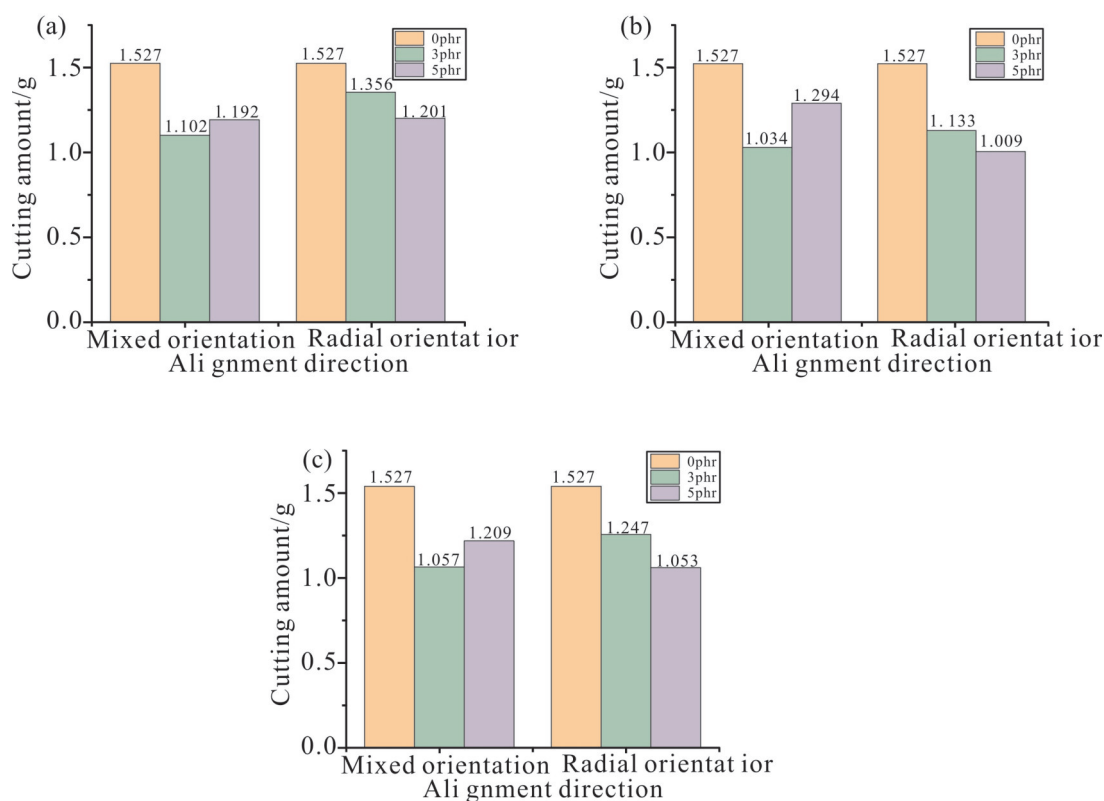


Fig. 4 Influence of different lengths of BF and orientation on the cut-resistance of composite materials (a): 3 mm BF; (b): 6 mm BF; (c): 9 mm BF

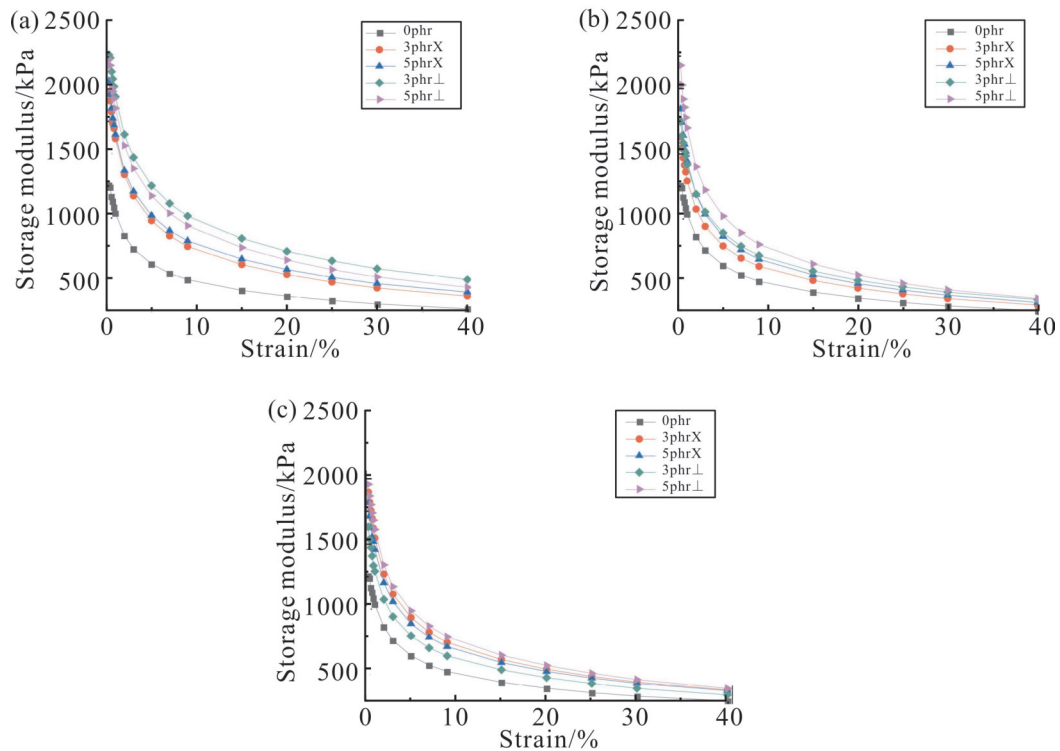


Fig. 5 Energy storage modulus strain curve of BF with different lengths
(a): 3 mm BF; (b): 6 mm BF; (c): 9 mm BF

橡胶基体间的界面粘合,提升了耐切割性能。另一方面,随着BF添加份数的增加,混炼胶料的耐切割性能有所下降,挤出胶料的耐切割性能有所提升,这是因为取向后的纤维在橡胶基体中分散性好不易团聚,且纤维与橡胶分子链都轴向排列,与切割刀呈平行方向对抗,能有效地分散应力,整体受力较为均匀,各向异性得到更好的体现,使其具有更好的韧性,从而更难以被切割。其中添加5 phr长度为6 mm BF并做挤出的胶料耐切割性能最好,与未添加BF的复合材料相比提高了34%。

2.4 动态性能分析

2.4.1 RPA 分析:通过RPA对硫化后的BF/RSS复合材料进行检测,可以测得加入到橡胶基体中的填料所引起的动态性能变化,包含损耗模量(G'')和储能模量(G'),研究 G' 和应变(ε)之间的关系,分析不同长度、添加份数及取向方式对复合材料产生的影响。结果Fig.5所示。

分析Fig.5可得,一方面,对纤维进行取向后,纤维在橡胶基体中排列方向一致,且分散性更好,储能模量也随之提高。储能模量随应变的增大呈非线性

降低,即为Payne效应,Payne效应越弱代表BF在橡胶基体中分散性好,不易发生团聚,即储能模量差($\Delta G'$)越小,Payne效应越弱,因此随着BF长度的增加,BF在橡胶基体中易发生团聚分散性差,导致储能模量差增大,Payne效应随之增大。当BF份数增加时复合材料的储能模量有明显提高,分析认为,BF的加入提高了其它填料在BF/RSS复合材料中的比重,BF与填料、BF与橡胶基体间的相互作用更加明显,除此之外,由于经过改性处理后的纤维与橡胶基体结合更加紧密,能够有效的限制橡胶分子链的运动,因此在承受外力作用时需要消耗更多的能量才能使材料发生形变。

2.4.2 DMA 分析:Fig.6为不同长度、不同添加份数、不同取向的BF对BF/RSS复合材料损耗因子的影响。

损耗因子($\tan \delta$)通常是指材料发生剪切变形时的能量损耗,即胶料损耗模量与储能模量的比值,它的值越小,说明在外力作用下能量转化为热量越少,而对于BF/RSS复合材料来说, $\tan \delta$ 能够从侧面反映BF与橡胶基体间相互结合情况。如图.6所示,随着

BF添加份数的增加,3 mm,6 mm长度BF的 $\tan\delta$ 峰值呈下降趋势,而9 mm长度BF的 $\tan\delta$ 峰值呈先减小后上升的趋势。分析认为,3 mm,6 mm长度的BF加入降低了炭黑等小料在橡胶基体中的占比,BF在RSS基体中分散性和均匀性好,BF与RSS基体间的相互作用变得更强,能量损耗减少,损耗因子开始逐渐减小。而9 mm长度的BF因其长度原因,随着添加的份数增加,纤维在橡胶基体间发生交叉、错位甚至团聚等情况,致使纤维在橡胶基体中分散性差,导致 $\tan\delta$ 上升。而与混炼胶料相比较,挤出胶料的 $\tan\delta$ 峰值有所提高,但其峰值温度极为相近,分析认为,

$\tan\delta$ 峰值所对应的温度为BF/RSS复合材料的玻璃化转变温度(T_g),即为橡胶分子链产生相对运动的最低温度,在此基础上继续升温,橡胶分子链将会有相对运动的趋势,能够减小摩擦,在图上反应为 $\tan\delta$ 开始减小;由 Fig.6 可以看出,随着纤维的取向复合材料的 T_g 逐渐向右移动,这就表明其玻璃化转变温度逐渐升高,橡胶基体更难产生形变,说明纤维取向能够提高橡胶复合材料的力学性能。另外,温度为 0°C 时,从 Fig.6 可以看出,添加5 phr BF且对其取向所对应的 $\tan\delta$ 值大于其它份数的,说明添加5 phr BF且经过挤出后的复合材料抗湿滑性能最好。

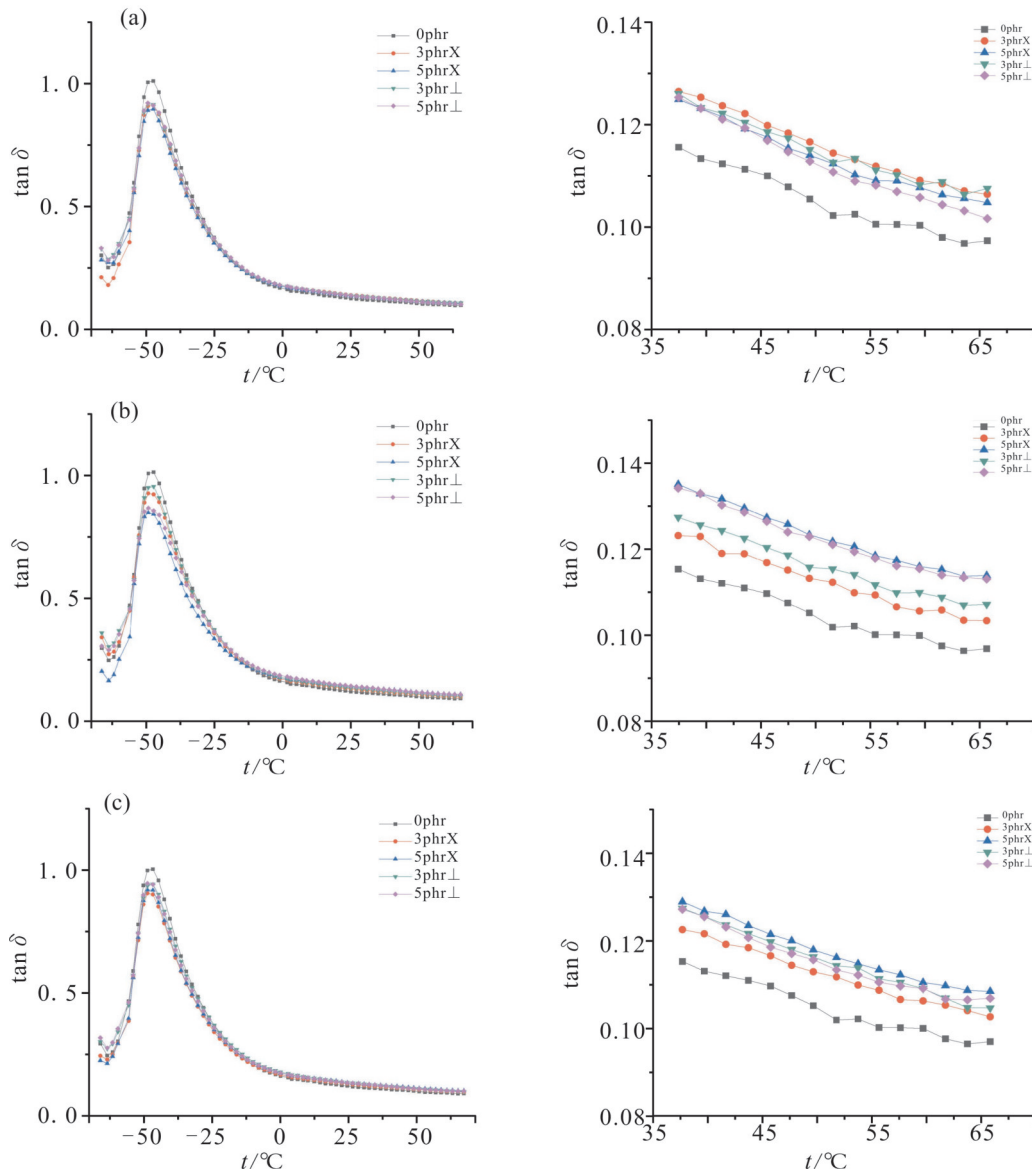


Fig. 6 DMA curves of different lengths of BF
(a): 3 mm BF; (b): 6 mm BF; (c): 9 mm BF

由上述分析和Fig.6中数据及综合来看,添加5 phr 3 mm长度BF并经过取向后制得的BF/RSS复合材料性能最佳。

2.5 SEM分析

BF在烟片胶中分散及取向情况,经SEM分析如图.7所示。SEM图(a~i)均为添加5 phr BF的胶

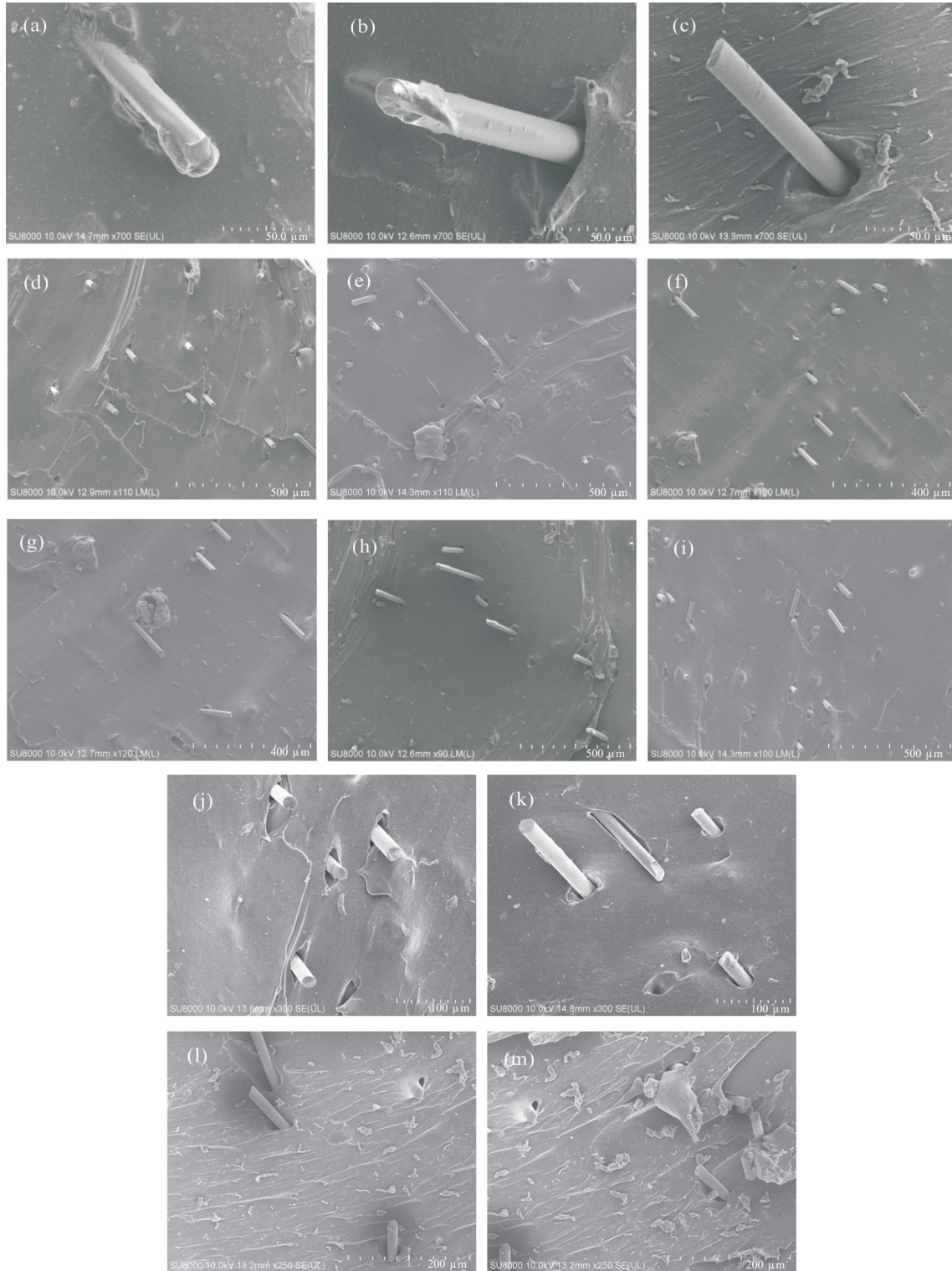


Fig. 7 SEM Images of different lengths, portions orientations

(a):3 mm BF; (b): 6 mm BF; (c) : 9 mm BF; (d) : 3 mm radial orientation ; (e) : 3 mm mixed orientation; (f) : 6 mm radial orientation; (g): 6 mm mixed orientation; (h): 9 mm radial orientation; (i): 9 mm mixed orientation; (j): 3 mm BF (3phr); (k): 3 mm BF (5 phr); (l): 9 mm BF (3 phr); (m): 9 mmBF (5 phr)

料。由Fig.7看出,3 mm BF与橡胶基体之间的结合没有间隙,且BF断裂处有大量挂胶,表明BF与橡胶基体间结合好,BF经锆酸酯偶联剂处理效果好。6 mm与9 mm BF与橡胶基体之间有明显的间隙,6 mm BF断裂处有少量挂胶,而9 mm BF断裂处无挂胶。分析认为,随着BF长度的增加,BF经锆酸酯偶联剂处理变差,导致BF与橡胶基体之间结合效果逐渐变差,BF与橡胶基体之间形成的界面相逐渐变弱。在受到外力作用时,3 mm BF由于形成的界面相强,BF与橡胶间的结合力大,从而BF/RSS复合材料的拉伸强度提高,使得BF不易从橡胶中拔出;而随着长度增加,6 mm和9 mm形成的界面相比较弱,BF与橡胶间结合力变小,导致BF很容易从橡胶基体中拔出。由Fig.7所示,由阻坝扩张式机头所挤出的BF在橡胶基体中方向基本一致,使得BF在橡胶基体中起到骨架填充作用,而经混合取向的BF在橡胶基体中排列混乱,BF无法在橡胶基体中起到骨架填充作用。再由Fig.7(j~m)看出,随着3 mm BF添加份数增加至5 phr,BF在橡胶基体中仍未出现大量团聚现象,而9 mm添加份数增加至5 phr时,BF在橡胶基体中出现了团聚和交错等现象。

综上所述,添加5 phr长度为3 mm的BF并对其径向取向的BF/RSS复合材料中纤维与橡胶基体间界面相比较好、结合力大、纤维不易被拔出。

3 结论

(1)经过锆酸酯改性及取向后的BF提高了BF/RSS复合材料的硫化效率和硫化安全性。即BF/RSS复合材料的正硫化时间(t_{90})缩短、焦烧时间(t_{10})增加。

(2)与未添加BF的胶料相比,BF/RSS复合材料的300%定伸应力、撕裂强度等得到明显提升,表明BF发挥了增强作用。当BF长度为3 mm、添加份数为5 phr且经径向取向,BF/RSS复合材料的300%定伸应力提高了22.8%、撕裂强度提高了25%,抗湿滑性能好、Payne效应较弱。

(3)随着BF的加入,复合材料的耐切割性能有显著提升。当BF添加份数逐渐增多时,其径向取向逐渐优于混合取向;与未添加BF的复合材料相比,当BF长度为6 mm、添加份数为5 phr且经径向取向

制得的BF/RSS复合材料耐切割性能提高了34%。

(4)本文研究丰富了短纤维增强橡胶复合材料的加工技术体系,并为其应用于高强度、耐切割等橡胶制品的生产提供了参考。

参考文献:

- [1] 余尧.天然橡胶的绿色改性及高性能天然橡胶复合材料的制备[D].青岛:青岛科技大学,2021.
Yu Y. Modification of natural rubber and preparation of high performance natural rubber composite materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.
- [2] 张倩云.天然橡胶/聚酯纤维界面胶黏剂的制备及性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
Zhang Q Y. Preparation and performance study of natural rubber/polyester fiber interface adhesive[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- [3] Topkaya T, Gao Y, Geubelle P H. Frontal polymerization in short-fiber-reinforced thermoset composites[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 6880-6886.
- [4] Alshabib A, Jurado C A, Tsujimoto A. Short fiber-reinforced resin-based composites (SFRCs); current status and future perspectives [J]. Dental Materials Journal, 2022, 41: 647-654.
- [5] Kang Y Q, Cao M S, Shi X L, *et al.* The enhanced dielectric from basalt fibers/nickel core-shell structures synthesized by electroless plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7201-7206.
- [6] 马安良.两种短纤维增强NR耐磨性能的研究[J].特种橡胶制品,2019,40(6):21-24.
Ma A L. A study on the wear resistance of two short fiber reinforced NR[J]. Special Rubber Products, 2019, 40(6):21-24.
- [7] 武卫莉,丛松岩.玄武岩纤维/玻璃纤维/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].合成橡胶工业,2019,42(2):137-141.
Wu W L, Cong S Y. Preparation and properties of basalt fiber/glass fiber/natural rubber composite materials[J]. Synthetic Rubber Industry, 2019, 42(2): 137-141.
- [8] 陶永亮,李翔.连续玄武岩纤维在复合材料中应用[J].橡塑技术与装备,2021,47(6):48-51.
Tao Y L, Li X. Application of continuous basalt fibers in composite materials[J]. Rubber and Plastic Technology and Equipment, 2021, 47(6): 48-51.
- [9] 曹海琳,晏义伍,岳利培,等.玄武岩纤维[M].北京:国防工业出版社,2017.
- [10] Kim M T, Kim M H, Rhee K Y, *et al.* Study on an oxygen plasma treatment of a basalt fiber and its effect on the interlaminar fracture property of basalt/epoxy woven composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42: 499-504.
- [11] Balaji K V, Shirvanimoghaddam K, Rajan G S, *et al.* Surface treatment of basalt fiber for use in automotive composites[J].

- Materials Today Chemistry, 2020, 17: 100334.
- [12] Li Z, Li Y Z, Cheng J M, *et al.* Effects of fibre content and orientation on wear properties of basalt fibre/acrylonitrile - butadiene rubber composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29: 361-367.
- [13] Arslan C, Dogan M. The effects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fiber reinforced poly(butylene terephthalate) composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 146: 145-154.
- [14] 李英哲. 玄武岩纤维/丁腈橡胶复合材料的制备、结构与摩擦学性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- Li Y Z. Preparation, structure, and triboelectric properties of basalt fiber/nitrile rubber composite materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
- [15] Elik O, Yasar A, Karaor B. Properties of basalt/aramid fiber reinforced hybrid composites compared to carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 2023, 44: 3509-3521.
- [16] Pang Z M, Lu C, Liu J X, *et al.* Experimental study of tensile properties of strain-hardening cementitious composites (SHCCs) reinforced with innovative twisted basalt fibers[J]. Structures, 2023, 48: 1977-1988.
- [17] Khan M, Cao M L, Xie C P, *et al.* Experimental and analytical study of hybrid fiber reinforced concrete prepared with basalt fiber under high temperature[J]. Fire and Materials, 2021, 46: 205-226.
- [18] 王英豪, 王景, 汪传生, 等. 玄武岩纤维增强天然橡胶复合材料的制备与性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2022, 43(5): 87-93.
- Wang Y H, Wang J, Wang C S, *et al.* Preparation and properties of basalt fiber reinforced natural rubber composite materials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 43(5): 87-93.
- [19] 汪传生, 张德伟, 李利, 等. 一种轮胎胎面胶中短纤维径向取向成型装置: 中国, 102431145A [P]. 2012-05-02.
- [20] 张德伟, 沈波, 李绍明, 等. 短纤维橡胶复合材料挤出流场的有限元分析[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 76-81.
- Zhang D W, Shen B, Li S M, *et al.* Finite element analysis of extrusion flow field for short fiber rubber composite materials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 40(2): 76-81.

Preparation and Performance of Modified and Oriented Basalt Fiber Reinforced Cigarette Adhesive Composite Materials

Bowen Zhou^{1,2,3}, Weishuai Li^{1,2,3}, Zeming Zhang^{1,2,3}, Dongying Dang^{1,2,3},
Cunsheng Huang^{1,2,3}, Dewei Zhang^{1,2,3}, Chuansheng Wang^{1,2,3}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China; 2. Shandong Key Laboratory of Advanced Manufacturing Technology of Polymer Materials, Qingdao 266061, China; 3. National Engineering Research Center for Advanced Tire Equipment and Key Materials, Qingdao 266061, China)

ABSTRACT: Using zirconate ester to modify the surface of basalt fiber (BF), and the orientation of BF within the tobacco adhesive (RSS) matrix was studied to investigate the effects of different lengths, addition amounts, and orientation methods on the properties of BF/RSS composite materials. The research results indicate that compared with the BF/RSS composites without BF addition and without BF orientation, the comprehensive performance of BF/RSS composites with BF orientation is significantly improved. Among them, the BF/RSS composite material with a length of 3 mm, 5 parts added, and radial orientation has the best comprehensive performance compared to other lengths, parts, and orientation methods. The Payne effect is weak, and the peak loss factor is small. SEM analysis shows that BF is well dispersed in the rubber matrix. When the BF length is 6 mm, 5 parts added, and the composite material is radially oriented, the cutting resistance performance is optimal under the conditions of rubber wheel speed of 720 r/min and impact speed of 120 c/min.

Keywords: basalt fiber; tobacco adhesive; modified; zirconate ester; short-fibre composites