

Properties of Chloroprene Rubber Filled with Different Carbon Fibers before and after Hot-Oxygen Aging

Yanhong Xu*, Zaixue Wang, Guiying Zhao, Yunhui Xu

Jiangsu Rubber Recycling Engineering R&D Center, Department of Materials Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou Jiangsu
Email: xuyanh@mail.xzcit.cn

Received: Nov. 28th, 2017; accepted: Dec. 14th, 2017; published: Dec. 25th, 2017

Abstract

The effect of carbon fibers (CF) with different contents (0, 5, 10, 15, 20 and 25 phr) on the physical and mechanical strength, and hot-oxygen aging properties of chloroprene rubber (CR) has been investigated based on CR filled with different CF (2 mm and 5 mm) in this paper. The properties of CR filled with the two types of CF varying from 0 to 25 phr have been studied in detail. The results show that CF has great influences on the properties of CR. With the increase of CF added, the Shore A hardness, modulus at 300% and tear strength all increase, while the tensile strength decreases. Especially, the filler CF makes CR have excellent anti-aging properties, and the mechanical properties of CR with different content of CF greatly increase in heat aging box for 72 h at 100°C.

Keywords

Chloroprene Rubber, Carbon Fiber, Anti-Aging, Mechanical Property

不同碳纤维填充氯丁橡胶热老化前后的性能

徐彦红*, 王再学, 赵桂英, 徐云慧

徐州工业职业技术学院, 材料工程学院, 江苏省橡胶循环利用研发中心, 江苏 徐州
Email: xuyanh@mail.xzcit.cn

收稿日期: 2017年11月28日; 录用日期: 2017年12月14日; 发布日期: 2017年12月25日

*通讯作者。

摘要

以氯丁橡胶(CR)作为基料,分别以不同规格的碳纤维(CF: 2 mm、5 mm)作为填充剂,研究CF的加入对CR的物理机械性能和热空气老化性能的影响。详细研究了添加不同量(0, 5, 10, 15, 20, 25份)的两种CF (2 mm、5 mm)后CR材料的性能。结果表明CF对CR的性能具有较大的影响,随着CF填充量的增加,CR的邵氏A硬度、300%定伸应力和撕裂强度提高,而拉伸性能降低。特别是CF的填充使得CR材料具有更加优异的抗老化性能,其力学性能在100℃老化72 h后均明显增加。

关键词

氯丁橡胶, 碳纤维, 抗老化, 力学性能

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

氯丁橡胶(CR)是一种具有极性的橡胶,其结构规整,易伸长结晶,强力很高、粘附能力好,耐油、耐热老化、耐臭氧、耐腐蚀等,且易加工、综合物理机械性能好,是一种用途极为广泛的橡胶材料[1] [2] [3] [4]。随着科技的发展,橡胶制品的应用越来越广,对材料的综合性能要求也越来越高。因此,为了得到性能更加优异,可用于各种类型需求的新型复合功能材料,需要在现有聚合物基础上添加一些特殊材料对其改性[5] [6] [7] [8]。碳纤维(CF)由于其除了具有一般碳材料的耐高温、耐酸性能好、耐摩擦、导电、导热、膨胀系数小等特性外,还具有韧性好、质量轻、强度高优点,因此被广泛用于各种复合材料研究中[9] [10] [11]。尤其是,在橡胶行业中的应用中,碳纤维改进了橡胶制品的耐热性、回弹性及其它力学性能等,因此碳纤维在橡胶领域的应用越来越引起研究者的关注[12] [13] [14]。

本研究将 2 mm 和 5 mm 的 CF 分别加入 CR 母胶料配方中,详细研究填充这两种 CF 的 CR 在老化前后的物理机械性能。

2. 实验部分

2.1. 原材料及设备

原材料: CR 322 (重庆长寿捷圆化工有限公司), 硬脂酸 SA (广州市诚壹明化工有限公司), ZnO (临沂市源泉商贸有限公司), MgO (潍坊力合粉体科技有限公司), 促进剂 DM (上海成锦化工有限公司), 促进剂 NA-22 (威海天宇新材料科技有限公司), CF (2 mm, 5 mm, 威海光威复合材料有限公司)。

设备: 开炼机(XK-250, 无锡市第一橡胶有限公司); 平板硫化机(QLB-50D/Q, 无锡市第一橡塑机械有限公司); 邵尔 A 型橡胶硬度计(LX-A, 江都市真威试验机械有限责任公司); 电子式拉力机(JDL-2500N, 江都市新真威试验机械有限公司); 空气热老化试验箱(RHL-225, 南京五和试验设备有限公司)。

2.2. 试样制备

实验配方(质量份)如表 1 所示,母炼胶记为 A0,加入不同份数的 CF (2 mm)时分别记为 A1, A2, A3, A4, A5,加入 CF (5 mm)记为 B1, B2, B3, B4, B5。

Table 1. Formula of CR filled with CF
表 1. 碳纤维填充氯丁橡胶的试验配方

试样	A0	A1/B1	A2/B2	A3/B3	A4/B4	A5/B5
CR	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4	4	4
SA	1	1	1	1	1	1
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NA-22	2	2	2	2	2	2
CF (2 mm, 5 mm)	0	5	10	15	20	25

制备过程：CR 经过塑炼、加入 MgO、SA、ZnO、DM、NA-22 进行混炼，待混炼均匀后出片，炼成母炼胶。然后在母炼胶中分别加入不同规格(2 mm, 5 mm)和不同量的 CF (5, 10, 15, 20, 25)，混炼下片，停放 24 h 后进行硫化，硫化条件：温度为 170℃，硫化时间为正硫化时间(t_{90})，表压为 15 MPa。具体见工艺流程示意图(图 1)。

2.3. 性能测试

邵氏 A 型硬度按照 GB/T531.1-2008 进行测试；物理机械性能按照 GB/T528-2009 用电子式拉力机进行测试；撕裂实验依据 GB/T529-2008 测试；热老化试验在 100℃ 空气热老化试验箱中老化 72 h。

3. 结果与讨论

3.1. 碳纤维种类和用量对橡胶复合材料物理机械性能的影响

母炼胶中分别填充 CF (2 mm 5 mm) 所得 CR 材料的邵氏硬度值见图 2，图 2(a) 中 A 为 2 mm CF，可以看出随着 CF 填充量从 0 增加到 25 份，曲线 A 和曲线 B 均呈上升趋势，当 CF 填充量在 0~15 份之间填充 2 mm CF 的硬度大填充 5 mm CF 的硬度，填充量继续增大 15 份到 25 份之间，曲线 B 大于曲线 A 的值，但总体上 A 和 B 对 CR 硬度值的影响规律一致，数值相差不大。

图 3 给出了 CR 中填充 CF (2 mm, 5 mm) 所得复合材料的撕裂强度(曲线 A 为 2 mm CF, B 为 5 mm)，从图 3(a) 中可知 CF 的添加增大了橡胶材料的撕裂强度值，而且随着碳纤维量的增加，曲线 A 填充量 5~10 份时撕裂强度增大明显，当填充量 15 份后趋于平缓，曲线 B 可以看住随着碳纤维量从 0 到 15 份增加明显，继续增大到 20 份趋于平缓，添加 25 份时撕裂强度值有所降低，从这两个曲线可知添加 CF15 份时所得复合材料的撕裂强度较高。撕裂强度的增加可能因为 CR 中填充的 CF 具有较好的纤度和强度引起的。

CF 填充剂对 CR 的拉伸性能也有明显的影响中，图 4 (曲线 A 为 2 mm CF, B 为 5 mm) 给出了复合材料的拉伸性能随添加量的变化情况，从图 4(a) 中可知复合材料的拉伸强度均随着碳纤维量的增加而减小，当 CF 填充 5~20 份曲线 A 降低较小，曲线 B 降低的较大，表明添加 5 mm CF 能对 CR 的拉伸强度的影响较大。

图 5(a) 给出了 CF 填充量对 CR 所得 CR 的 300% 定伸应力的影响(曲线 A 为 2 mm CF, B 为 5 mm)，从图 5(a) 中可知随着 CF 填充量的增加，复合材料定伸应力趋于增大，当 5 mm CF 的填充量在添加 15 份时复合材料定伸应力最大，继续增加碳纤维量，定伸应力曲线稍有下降(曲线 B)，但仍高于未填充 CF 的定伸应力。



Figure 1. Scheme of process flow
图 1. 工艺流程图

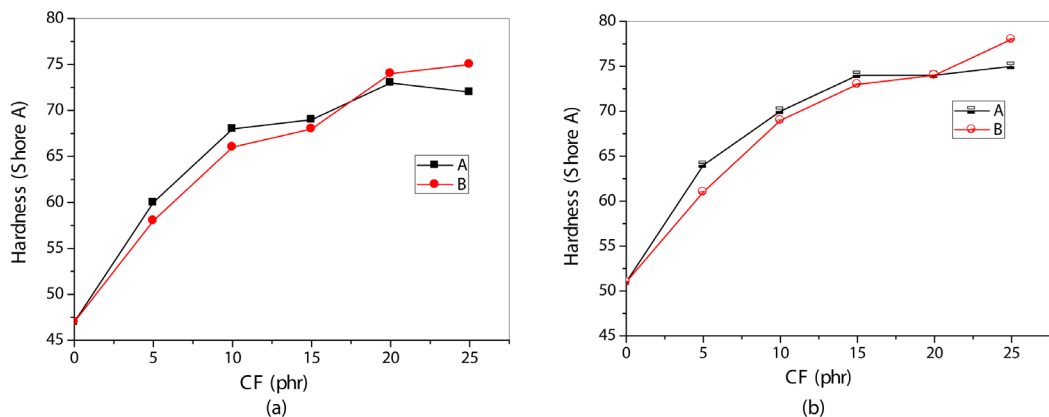


Figure 2. Effect of CF (A 2 mm, B 5 mm) on the hardness of CR before (a) and after (b) thermal aging
图 2. CF (A 2 mm, B 5 mm)填充量对 CR 邵氏 A 硬度的影响(老化前为(a), 老化后为(b))

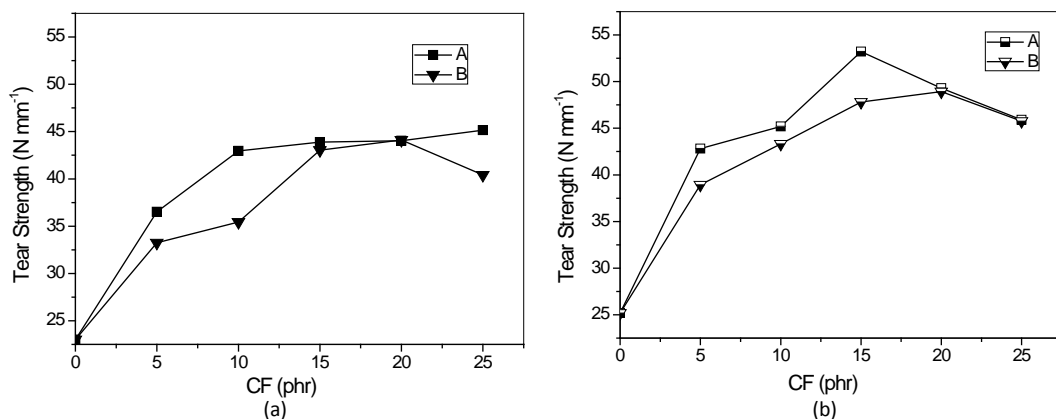


Figure 3. Effect of CF (A 2 mm, B 5 mm) on the tear strength of CR before (a) and after (b) thermal aging
图 3. CF (A 2 mm, B 5 mm)填充量对 CR 撕裂强度的影响(老化前为(a), 老化后为(b))

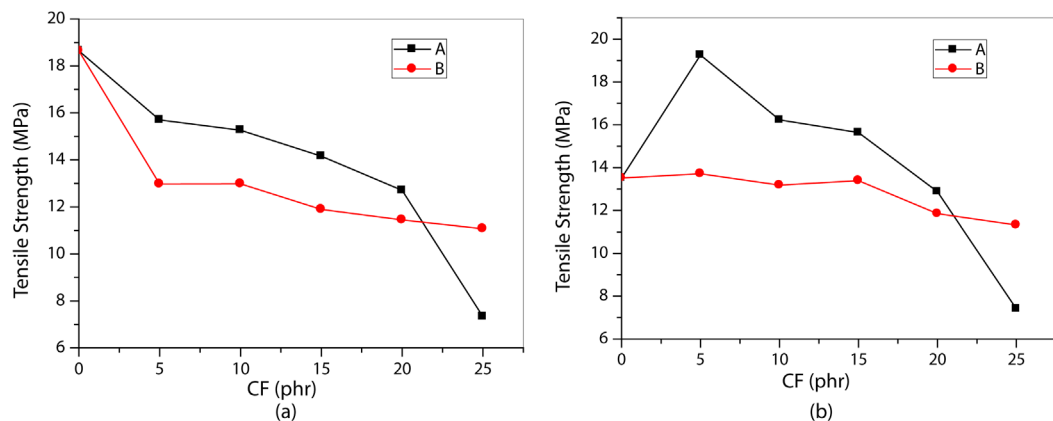


Figure 4. Effect of CF (A 2 mm, B 5 mm) on the tensile strength of CR before (a) and after (b) thermal aging
图 4. CF (A 2 mm, B 5 mm)填充量对 CR 拉伸强度的影响(老化前为(a), 老化后为(b))

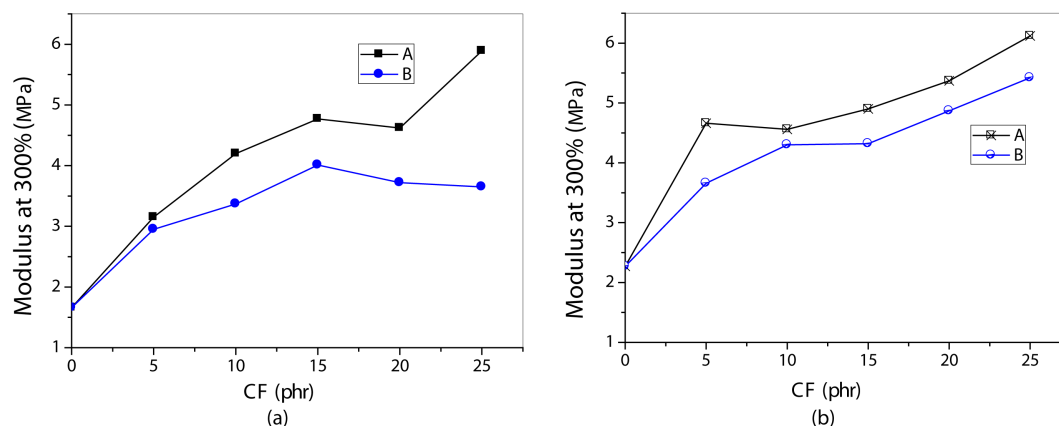


Figure 5. Effect of CF (A 2 mm, B 5 mm) on the modulus at 300% of CR before (a) and after (b) thermal aging
图 5. CF (A 2 mm, B 5 mm)填充量对 CR 的 300%定伸应力的影响(老化前为(a), 老化后为(b))

Table 2. Changes of physical and mechanical properties of CR filled with different CF before and after hot aging
表 2. 添加不同 CF 对 CR 在热老化前后物理机械性能的变化

CF 用量 (份)	硬度(邵氏 A) (A/B)	撕裂强度 A/B (%)	拉伸强度 A/B (%)	300%定伸应力 A/B (%)
0	4	9	-28	37
5	4/3	17/17	23/6	48/24
10	2/3	5/22	6/2	9/28
15	5/5	21/11	10/13	3/8
20	1/0	19/11	1/4	16/31
25	3/3	2/13	1/2	4/48

3.2. 老化后碳纤维种类和用量对橡胶复合材料物理机械性能的影响

填充 CF 和未填充 CF 的 CR 在 100℃热空气中老化 72 h 后测试得到物理机械性能分别见图 2(b), 图 3(b), 图 4(b), 图 5(b), 物理机械性能变化见如表 2 所示。

图 2(b)中曲线 A, B 可知, 老化后的橡胶材料无论是否添加碳纤维, 其邵氏硬度大于老化前橡胶材料的硬度, 硬度增加不大, 相差最大的 5 邵氏 A (见表 2), 而且增加规律同老化前一致。

图 3(b)中可以看出, 添加碳纤维的 CR 经过热老化后的撕裂强度均大于老化前的性能, 而且添加了 2 mm 碳纤维 15 份时 CR 的撕裂强度增加得更为显著, 增加值高达 21% (表 2)。碳纤维的加入使得橡胶老化后的撕裂强度增加, 而不添加碳纤维的 CR 老化后的撕裂强度仅增加 9%, 可见碳纤维的加入明显提高了 CR 抗撕裂性能。

图 4(b)给出了老化后 CR 的拉伸性能的变化, 从图中曲线可见老化后未添加 CF 的 CR 拉伸性能明显减低(-28%), 而填充了 5 份 2 mm CF 时拉伸强度明显提高, 提高了 23% (表 2), 而且填充其它份量时拉伸强度也都相对增强, 填充 CF 为 10~15 份, 老化后拉伸强度大于(A)或接近(B)于老化后的 CR 拉伸性能。表明 CF 的填充能够提高 CR 的拉伸强度, 尤其是添加 CF5 份是, 橡胶的抗老化性能优异。

图 5(b)给出了老化后 CR 的 300%定伸应力变化曲线, 从图中可见, 老化后橡胶材料的定伸应力均高于老化前测试结果, 增值最高达 48% (表 2), 填充碳纤维的 CR 的定伸应力均高于 CR 的值, 与老化前的变化趋势一致。

4. 结论

1) 碳纤维的加入增大了 CR 的邵氏 A 硬度、撕裂强度及 300% 定伸应力, 而且随着碳纤维填充量的增加而增大: 两种碳纤维对 CR 硬度影响的变化趋势一致, 无明显区别; 填充剂 2 mm CF 对 CR 的撕裂强度和定伸应力比 5 mm 的影响明显, 而且当填充 CF (2 mm, 5 mm) 15 份时所得橡胶材料的撕裂强度和定伸应力均较高; 随着 CF 填充量的增加, CR 的拉伸强度降低, 而且 5 mm CF 对 CR 的拉伸强度降低比较多;

2) CF 填充大大改善了 CR 的耐热老化性能, 老化后橡胶材料的邵氏 A 硬度、撕裂强度、拉伸强度、定伸应力等物理机械性能均大于老化前的相应性能; 尤其是材料的撕裂强度和拉伸强度。

基金项目

江苏省科技厅自然科学基金项目(BK20161166); 徐州市社会发展项目基金(KC15SH003); 徐州工业职业技术学院博士重点项目(1115088801040140)江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015B181)。

参考文献 (References)

- [1] 翁国文, 杨慧, 刘琼琼, 沈慧, 王艳秋. 共聚氯醚再生胶/氯丁橡胶并用胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(3): 197-201.
- [2] 孔明明, 刘浩, 王玉杰, 张振亚, 何素芹, 刘文涛, 朱诚身. 氯丁胶的研究现状与发展趋势[J]. 中国粘接剂, 2017, 26(5): 56-58.
- [3] 李进卫. 特种橡胶的性能特点及其应用[J]. 化学工业, 2014, 32(9): 38-43
- [4] Fahma, F., Hori, N., Iwata, T. and Takemura, A. (2014) Preparation and Characterization of Polychloroprene Nanocomposites with Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches as a Nanofiller. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 40159 <https://doi.org/10.1002/app.40159>
- [5] 孙举涛, 姚彬彬, 王丽丽, 刘尧. 多功能橡胶助剂TPM的制备及其在溶聚丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2017, 64(4): 228-231.
- [6] 辛华, 赵星, 任庆海, 张雯汐. 改性石墨烯/天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 精细化工, 2017, 34(5): 513-518.
- [7] 翁国文. 橡胶材料简明读本[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [8] 武卫莉, 王骏. 短切碳纤维/氟橡胶复合材料性能研究[J]. 弹性体, 2015, 25(2): 33-38.
- [9] 刘肖英, 何雪涛, 张金云, 杨卫民, 张阁, 丁玉梅. 碳纤维材料在航空轮胎上的应用, 弹性体, 2014, 4(4): 27-32.
- [10] 闫丽丽, 乔妙杰, 雷忆三, 王富强, 王东红, 陈佳. 化学镀镍碳纤维/环氧树脂复合材料电磁屏蔽性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 44-49.
- [11] 沈典宇, 虞锦洪, 江南, 詹肇麟. 碳纤维@石墨烯/环氧树脂复合材料的制备和导热性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(7): 98-102.
- [12] 张硕, 程俊梅, 赵树高. 沥青基短切碳纤维氧化改性及其天然橡胶复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(2): 136-140.
- [13] 张华知, 陈建, 龚勇, 邓乙川, 王涛, 谢纯. 螺旋纳米碳纤维对天然橡胶补强性能的研究[J]. 弹性体, 2014, 24(1): 6-8.
- [14] 王强, 齐英杰. 短切碳纤维与工程机械翻新轮胎胎面胶复合强化技术[J]. 中国公路学报, 2014, 27(12): 120-126.