第 15 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 4
1998 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1998

麻纤维增强软木橡胶非石棉密封材料的制备及性能研究

谢苏江 蔡仁良
(华东理工大学化机所流体密封研究室, 上海 200237)

摘 要 采用模压成型方法研制了麻短纤维增强软木橡胶基复合密封材料, 并研究了该材料的主要性能及其与组成和成型工艺的关系。结果表明, 纤维的加入有利于提高该材料的拉伸强度、耐油性、耐热老化性能和抗蠕变松弛性能, 纤维含量、长径比和纤维的表面处理及合理的成型工艺对材料的主要性能有较明显的影响, 该材料是一种理想的新型非石棉密封材料。

关键词 密封材料, 软木, 橡胶, 纤维增强, 复合材料
中图分类号 TQ 336 42

密封垫片在石油化工、交通运输、航天航空等诸多领域中有着广泛的应用, 是各种容器、管道和机械设备不可缺少的部件。近年来, 随着传统的含石棉密封材料在国内外被部分禁用, 寻找替代石棉材料已成为现代密封材料领域的一个重要研究方向[1]。本文中介绍了作者研制的一种用短纤维增强软木橡胶的复合密封材料, 以替代车用进口非石棉密封材料。

1 材料的主要组成和制备方法

1.1 主要组成

本研究的主要目标是研制一种替代进口的车用非石棉密封垫片材料。根据用户的技术性能要求和使用特点, 作者选用丁腈-26作为该复合垫片材料的基体材料, 并结合具有较好综合性能的低硫配方体系; 增强材料采用与橡胶的粘合性较好、价格较低的黄麻短纤维[2], 为了提高纤维与橡胶的界面结合性能, 对纤维进行了适当的表面处理[3]; 以软木粒状填料改进材料的耐油性和压缩回弹性能, 同时以其它无机矿物材料调节垫片的比重、灼烧损失率, 降低成本。根据正交试验方法得到了本材料的组成如表1[4]。

表1 研制材料的组成

Table 1 Components of material

成份	NBR-26	麻纤	软木	无机填料	硫化配合剂	加工助剂	处理剂
含量/wt%	15	15	25	39	3.0	1.5	1.5

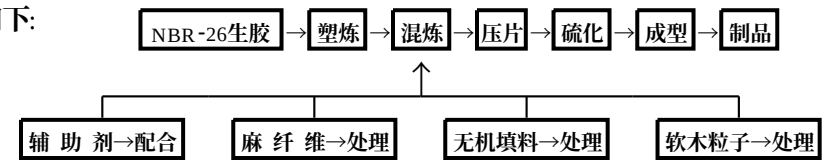
1.2 制备方法

我们采用传统软木橡胶板的生产工艺[5], 即模压成型方法制备了该密封材料, 其生产工艺

收修改稿、初稿日期: 1997-09-07, 1997-03-20

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

流程大致如下:



主要制备工艺为: (1) 原材料的预处理。包括原料的干燥、纤维的活化以及纤维或橡胶表面电位的调节, 目的是使纤维能均匀分散在基体材料中并与其有良好的界面结合; (2) 橡胶的塑炼及混炼。目的是使生胶从强韧弹性状态变成柔软塑性状态, 并让配合剂、增强纤维、软木粒子等能均匀地分散在胶料中; (3) 胶料的模压硫化。混炼胶需经一昼夜的停放再进行模压成型, 以使各种配合剂继续在胶料中均匀分布。根据正交试验研究表明采用模压成型方法, 当硫化温度、硫化压力、硫化时间和后处理时间分别取140℃、5～7MPa、15～20MPa 和45min 时, 材料有较好的综合性能[4]。

2　试验结果和分析

根据国内外有关试验方法标准对所研制的密封材料的主要性能进行了测试(DIN 52910, ASTM F38-95, ASTM F36-95, ASTM F146-95, ASTM F586-95), 研究了材料性能与纤维的含量、长径比、分散状况、纤维与橡胶的界面粘合状况、纤维取向等关系。

2.1　纤维含量和长径比对材料性能的影响

2.1.1　拉伸强度 f_{PK}

(1) 纤维含量的影响　　在纤维增强橡胶密封材料中, 纤维的模量通常是基体橡胶的1000倍以上, 当不考虑纤维的取向、纤维粘合不良等因素时, 其拉伸强度可由式(1)估算[6]

$$f_{PK} = f_{PB} + f_{PM}(1 - V_B) \tag{1}$$

式中, f_{PK}、f_{PB}、f_{PM} 和 V_B 分别为复合材料、纤维、基体橡胶的拉伸强度和纤维在复合材料中的体积含量。

通常 f_{PB} 远大于 f_{PM}, 因此增加纤维含量, f_{PK} 也应增大。但是, 实际材料受纤维取向、纤维与基体粘合等影响, 复合材料最终的拉伸强度随纤维用量的变化还受板材中缺陷多少及应力集中状况的制约, 其中以纤维分散不均或板材薄弱点数量的增加影响尤大。

由图1可见, 在纤维含量低于某一临界值(3%)时, 纤维对基体的增强作用不明显, 只有当纤维含量超过这个临界值时, 才能显示出明显的增强效果, 且随着含量的增加, 拉伸强度也增

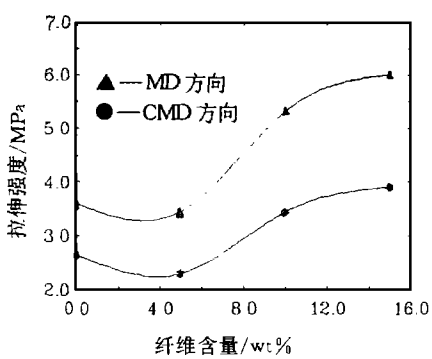


图1　纤维含量和拉伸强度的关系

Fig. 1　Tensile strength *vs* concentration of fiber

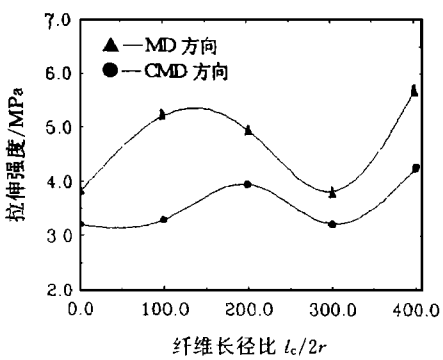


图2　纤维长径比与拉伸强度的关系

Fig. 2　Tensile strength *vs* aspect ratio of fiber

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

加; 当纤维含量约在10% 时, 拉伸强度已增加较少。由于制备过程中纤维的取向性, 材料的纵向(MD)拉伸强度主要由纤维提供, 而横向(CMD)拉伸强度则主要由基体材料等提供, 因此MD方向的拉伸强度变化比CMD 方向的拉伸强度的变化大, 这表明纤维含量和分布对拉伸强度的变化影响是主要的。本研制材料的强度比未经纤维增强的材料提高近2倍, 这与一般认为纤维增强橡胶复合材料强度提高为1～2倍的报道基本一致[6]。

(2) 纤维长径比的影响　本研究表明只有当纤维长径比超过某个临界值时才能显示其补强效果[7], 也就是说纤维存在一个临界长度 l_c, 其大小同长径比及纤维和基体橡胶的粘结剪切强度有关。在临界长度下, 破坏载荷在剪切力与拉力之间恰好达到平衡, 即

$$f_{PK}\pi r^2 = 2\pi r l_c \tau \tag{2}$$

故

$$l_c/2r = f_{PK}/4\tau \tag{3}$$

式中, f_{PK}、r、l_c 和 τ 分别为纤维拉伸强度、纤维半径、纤维临界长度和剪切强度。

由式(3)可见, 当纤维强度较低, 但纤维与基体材料界面结合较好, 即剪切强度较高时, 临界长径比($l_c/2r$)可以较小。如图2所示, 对于黄麻短纤维, 虽其强度较低, 但与基体橡胶的界面结合较好, 因而剪切强度较大, 其临界长径比相应较低, 表现出拉伸强度随长径比的提高而增加较快。当长径比约在100～200内, 拉伸强度达到最高。但当长径比过高, 由于纤维分布不均及发生缠结致使强度反而降低, 当长径比超过300后, 纤维表现出长纤维的增强特征, 拉伸强度趋向增加。

2.1.2　耐油性能

在基体中加入短纤维通常可明显降低复合板材在油中的溶胀性能, 其降低程度与纤维和基体界面粘着力以及纤维含量有关。

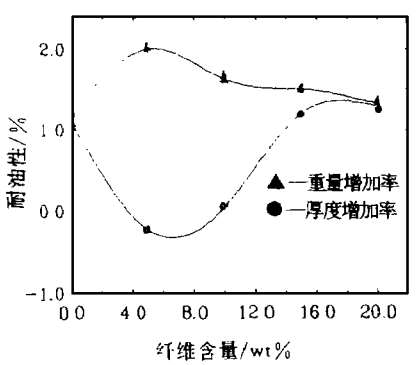


图3　纤维含量与耐油性的关系

Fig. 3　Oil resistance *vs* content of fiber

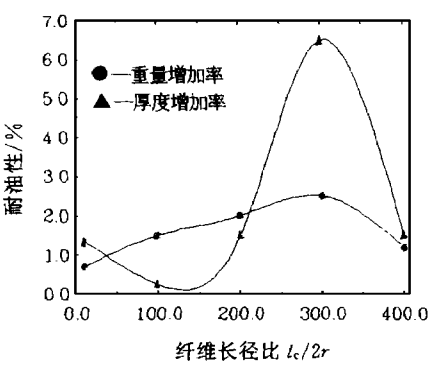


图4　纤维长径比与耐油性的关系

Fig. 4　Oil resistance *vs* aspect ratio of fiber

由图3可见, 材料浸油溶胀后的厚度增加率开始随着纤维含量的增加而减少, 但随纤维含量的进一步提高而增加, 并在纤维含量达到15% 时大体保持不变; 材料的重量增加率则与此相反, 随纤维含量的提高先增加, 在达到某一临界含量(5%)时, 随纤维含量的进一步增加而有所减少, 但变化比较平缓。由图4可见, 随纤维长径比的增加, 材料的厚度增加率减少, 在达到120后开始增大, 并约在300时又开始减少; 材料的重量增加率随长径比的提高而增大, 在约到达300后趋于下降。因此, 本研制材料对ASTM 3号油的重量增加率一般因纤维的补强有所增大, 厚度增加率则也因纤维的补强而增大, 增大的效果取决于纤维的临界体积含量和纤维的分散程度。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.1.3　压缩回弹性能

由图5可见, 由于纤维的加入对基体材料的变形有一定约束作用, 因此随纤维含量的增加, 材料的压缩率显著减少, 但当纤维含量超过10%后, 纤维含量的进一步增加对压缩率的影响减弱; 同样, 虽然纤维抑制了基体材料在压缩下产生的塑性变形, 但同时也阻碍了具有高弹性的软木粒子的回弹性, 故材料的回弹性能随纤维含量增加有所下降。

图6表明了材料的压缩回弹性能随纤维长径比的改变呈现与对强度相似的影响, 这是材料的压缩回弹性能与力学性能内在联系的一种反映。

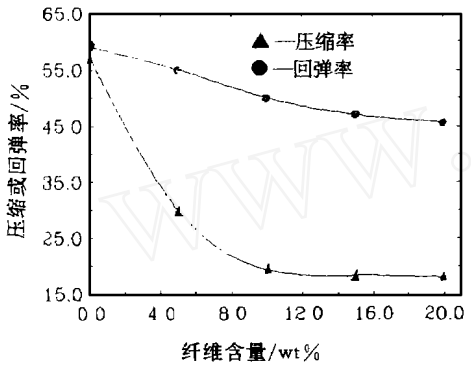


图5　纤维含量与压缩回弹性能的关系

Fig. 5　Compressibility and recovery *vs* content of fiber

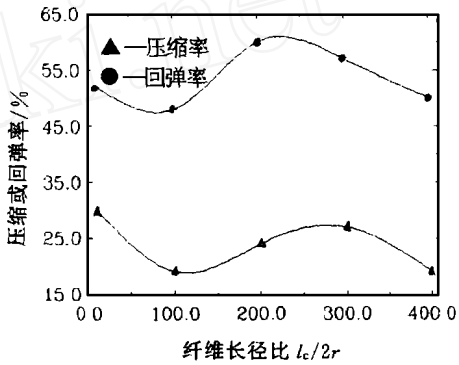


图6　纤维长径比与压缩回弹性能的关系

Fig. 6　Compressibility and recovery *vs* aspect ratio of fiber

2.1.4　蠕变松弛性能

由图7可见, 随纤维含量的增加本研制材料的蠕变松弛率变大, 这与一般短纤维增强复合

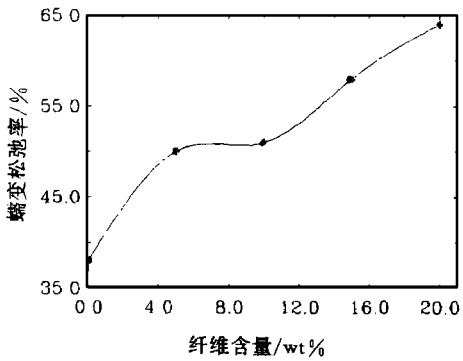


图7　纤维含量与蠕变松弛性能的关系

Fig. 7　Creep relaxation *vs* content of fiber

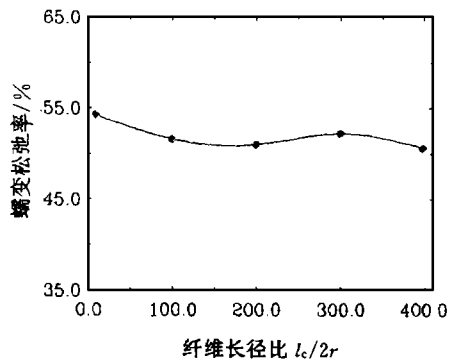


图8　纤维长径比与蠕变松弛性能的关系

Fig. 8　Creep relaxation *vs* aspect ratio of fiber

材料发生的情况不尽相同[8], 这种现象与黄麻纤维、软木的自身特性以及填料等的影响有关。图8也示出, 蠕变松弛率随纤维长径比的改变情况, 它与长径比的改变对纤维补强效果的影响也相似, 即随着补强作用的提高, 蠕变松弛率降低, 但变化幅度不大。因此, 从材料抗蠕变松弛率的要求考虑, 本研制材料的纤维用量宜适当, 纤维的长径比控制在100～200范围内。

2.2　纤维预处理对材料性能的影响

对于纤维增强复合材料, 纤维与基体材料的界面结构和性能对复合材料的结构和性能起着十分重要的作用, 因此为了改善纤维与基体材料的界面结构, 改善两者的复合性能, 需要对纤维进行适当的表面处理[3]。因本研究采用的纤维为天然有机纤维素纤维, 分子中含有大量羟

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

基, 羟基间隔也很小, 因此具有的表面活性高于其他有机或无机纤维, 而且其活性基团与基体橡胶具有较好的相容性, 故若不经处理仍具有较好的结合力。当纤维经树脂处理后, 由于树脂分子中的羟甲基很容易与纤维素分子中的羟基反应, 结成牢固的粘结键, 同时树脂分子与橡胶分子一方面有很好的相容性, 另一方面可以与橡胶分子发生交联反应, 所以纤维与橡胶之间的界面结合作用得到进一步增强, 以致拉伸强度等力学性能得以有较大的提高。表2示出了不同处理方式对材料主要性能的影响。

表2 纤维预处理方法对板材性能的影响

Table 2 The effect of fibers with different pretreatments on properties of sheet

性 能	硬度/邵尔A	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	蠕变松弛率/%	压缩率/%	回弹率/%	耐油性/%	
							重量变化率	厚度变化率
未处理	88.7	2.53	32.5	40.04	31	52	3.42	1.37
HRH 处理	88.3	5.83	20.0	55.7	19	57	1.59	1.02
RFL 处理	92.4	3.46	26.3	56.7	66	34	6.92	7.75
PF 处理	89.8	3.49	25.0	46.8	30	43	1.99	0.38

注: (1) HRH 指间苯二酚、六次甲基四胺和白碳黑的共混物; (2) RFL 指甲醛、胶乳和间苯二酚的共聚物; (3) PF 指改性酚醛树脂。

(a) 经处理的纤维(×500) (b) 未经处理的纤维(×100)

图9 研制材料拉伸断面的 SEM 照片

Fig. 9 Scanning electron photomicrographs of the fracture surface of the sheet

表3 混炼时间对材料性能的影响

Table 3 The effect of mixing time on properties of sheet

混炼时间/min	拉伸强度/MPa		重量增加率/%		厚度增加率/%		断裂伸长率/%	
	MD 方向	CMD 方向	ASTM 3号油	ASTM B 号油	ASTM 3号油	ASTM B 号油	MD 方向	CMD 方向
10	5.59	2.22	9.34	1.86	12.8	1.60	23	28.6
20	4.34	2.76	9.30	1.69	9.49	1.59	25.6	35

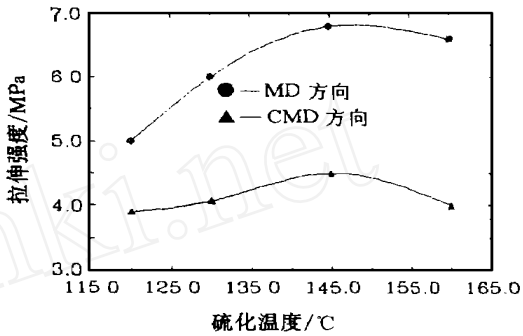
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

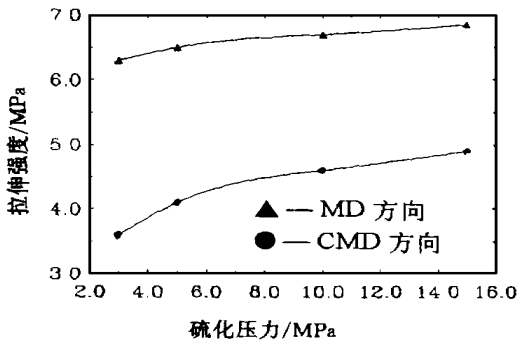
由图9也可以看出, 经表面处理后的纤维表面附有一层基体橡胶, 纤维与基体橡胶具有较好的界面结合; 相反, 未经处理的纤维表面几乎无粘层存在。

2 3　成型工艺对材料性能的影响

对于纤维增强复合材料, 纤维在基体中的分布和长度保持率直接影响材料的性能和其均匀性, 而且与材料的成型工艺有较大的关系。同时, 以橡胶为基体的复合材料, 橡胶的硫化工艺也必然影响材料的性能。因此, 本研究对研制材料的制备工艺及对材料的性能的影响进行了研究。图10显示了硫化温度、压力和硫化时间对材料性能的影响, 表3为不同混炼时间对材料性能的影响。

由图10可见, 硫化温度偏低或偏高, 硫化时间过长或过短, 都会导致材料拉伸强度的降低, 而硫化压力对材料的拉伸强度影响不明显。因此, 当硫化温度在140℃± 5℃, 压力为3～10MPa, 时间为15～ 25min 范围时, 本研制材料可以具有较好的拉伸强度。由表3可见, 混炼时间过长, 由于纤维的长度保持率降低导致拉伸强度降低, 但由于纤维分布均匀, 材料性能的各向异性有一定改善, 同时由于混炼提高了纤维的活性表面, 增强了纤维与橡胶的结合, 故耐油性能也有所提高。





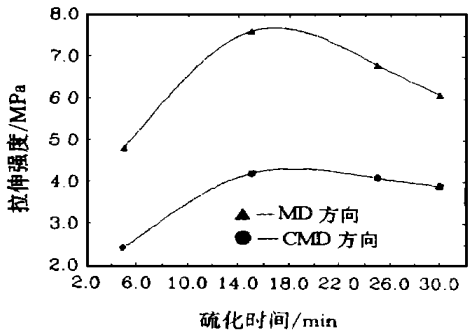


图10　成型工艺对材料性能的影响

Fig. 10　The effect of manufacturing technology to the properties of the sheet

2 4　纤维增强对材料耐热老化性能、密封性能的影响

传统的软木橡胶在100℃以下具有较好的密封性能, 但其耐热老化性能较差, 同时由于拉伸强度较低, 一般仅适用于温度和压力较低的油密封场合[9]。本研制的纤维增强软木橡胶材料由于纤维的增强作用提高了材料的耐热极限, 使材料的耐热老化性能比传统软木橡胶材料有较大改进, 特别是当短纤维与基体橡胶之间生成牢固的化学键时, 由于这类键的热稳定性明显高于多硫交联键, 材料耐热老化性能则可以明显提高。纤维本身的热稳定性对材料耐热性能有影响, 但与制造过程中纤维的长度保持率的关系更直接。因此, 只有当纤维达到一定的补强效果时 , 才对材料耐热老化性能有明显影响。本研制材料经送德国吕布罗公司的测试表明(见表4), 研制材料可耐到160℃[10]。

通过对本研制材料的密封试验表明(见表5), 在室温下传统软木橡胶密封材料和本研制材料都能满足使用要求, 但在100℃老化100小时后, 传统软木橡胶材料不能耐100℃热油的密封, 而纤维增强的软木橡胶材料则仍具有良好的密封性能, 能耐150℃的热油密封。此外, 传统软木

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

橡胶材料经100℃时效22小时后, 其残余载荷几近消失; 反之, 纤维增强软木橡胶材料还有相当的残余载荷, 即其抗蠕变松弛性能也优于软木橡胶材料。

表4 研制材料的主要性能 Table 4 The results of sheet properties

性能	压缩率	永久变形	压缩应力/MPa 0.1mm	压缩应力/MPa 0.7mm	耐热密封性/℃	耐油性*/% 重量变化率	耐油性*/% 厚度变化率	热老化后热变形**/%
指标值	≥45	≤35	≥1	≤30	160	≤70	≤10	≤35
实测值	47.6	14	1.69	11.42	160	1.77	3.86	29.89

注: 本检验按吕布罗技术条件99060000013进行; * (ASTM 2# 油, 150℃×5小时) ** (100℃×60小时)

表5 研制材料的密封试验 Table 5 The results of tightness test

试验条件	室温 1	室温 2	100℃ 1	100℃ 2	150℃ 1	150℃ 2	备注
A	+	+	+	+	+	+	试验气体: N2; 气体压力: 0.25MPa 介质: 10号机油
B	+	+	+	+	+	+	+: 合格(30秒内无气泡); -: 不合格
C	+	+	+	-	-	-	1: 未经热老化处理
D	+	+	+	+	+	-	2: 100h×100h 老化处理

注: A——德国进口 EWP706; B——本研制黄麻纤维增强软木橡胶材料;
C——国内生产的软木橡胶材料; D——本研究中制备的软木橡胶材料。

3 结 论

(1) 在软木橡胶中加入的麻纤维提高了材料的拉伸强度、耐油性、耐热老化性能和抗蠕变松弛性能; 纤维含量、长径比对材料的主要性能有较明显的影响, 控制纤维用量在15%、长径比100～200、软木含量约25%的材料具有较好的综合性能。

(2) 采用HRH对纤维进行表面处理改善了纤维在橡胶中的分布及纤维与橡胶的界面结合性能; 正确控制混炼和硫化工艺参数对材料性能有较大影响。

(3) 采用模压成型方法制备麻纤维增强软木橡胶密封材料, 工艺简单, 生产成本低, 便于实现工业化生产。

(4) 本材料经过德国吕布罗公司检验, 其性能已达到国外规定的技术要求, 并可替代进口车用非石棉耐油密封材料。

参 考 文 献

1 Peter Childs. Non-asbestos Gaskets. Engineering, 1988(11): 1～3

2 冯嘉春. 低成本黄麻纤维增强塑料. 化工新型材料, 1993(10): 7～9

3 谢苏江, 蔡仁良. 非石棉压缩纤维密封垫片材料用纤维及其与橡胶的复合. 化工新型材料, 1994(2): 12～16

4 谢苏江, 蔡仁良. 纤维增强软木橡胶密封材料硫化及配方的正交设计试验. 流体工程, 1995(1): 9～13

5 Rogers J, Richard P, Kimberly L, *et al*. Considerations in the formulation of gasket materials. J Tappi, 1991(9): 127～132

6 芦田道夫. 增强纤维(短纤维). 橡胶译丛, 1992(4): 38～45

7 周颜豪, 李晨, 李东江, 等. 尼龙短纤维-丁苯橡胶间复合材料力学性能的研究. 橡胶工业, 1993, 40(3): 173～179

8 蔡仁良, 谢苏江. 非石棉压缩纤维密封垫片的研究与开发. 石油化工设备, 1994, 23(4): 42～46

9 祝振鹏. 变压器用软木橡胶密封垫片的研制. 特种橡胶制品, 1993, 14(1): 34～36

10 德国吕布罗公司检验报告(内部资料), 1995

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDY ON MANUFACTURE AND PERFORMANCE OF FIBER-REINFORCED CORK AND RUBBER SHEET GASKET MATERIALS

Xie Sujiang　　Cai Renliang
(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract　In this paper, the no-asbestos fiber reinforced cork and rubber gasket material was made by the jute fiber instead of asbestos. The effects of the composition and manufacturing technology on the properties of the gasket were discussed in detail. The results show that fiber can improve the tensile strength, oil resistance, heat resistance and creep relaxation resistance of the sheet. And it was found that the main properties of the gasket material depend on aspect ratio, content of fiber, fibre-matrix adhesion and manufacturing technology. The new material could be used in a wide range of industries as asbestos substitute.

Key words　gasket material, cork, rubber, fiber-reinforced, composites

飞机用ACM 的低成本成型方法

I　低成本成型方法的总体动向

天冈和昭*　　泷　敏美**

1　低成本复合材料结构技术的总体动向

1.1 前言

复合材料市场自1980年代持续飞速发展, 而以1990年为界来了个急刹车(参见图1), 最大的原因在于成本壁垒。伴随冷战终结的军需预算缩减和其后民航机市场价格竞争的激化, 潮流变化: 由性能最优先改为重视性能/成本的平衡。如果复合材料的结构得以实现低成本化而复合材料的强度优越性并不改变, 那就会"再现昨日辉煌", 这种技术定会席卷市场。

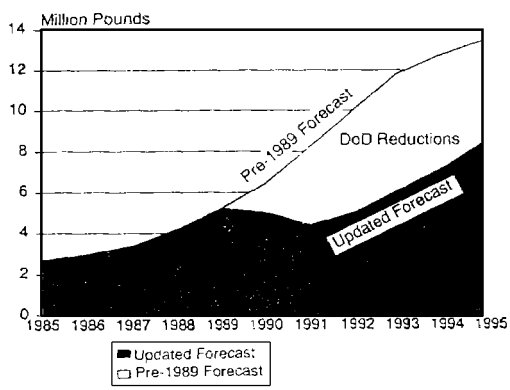


图 1　美国CF 市场1990年以后相对长期预测激减[1]

在此背景之下, 从4～5年前开始, 低成本复合材料结构的开发在世界范围内活跃起来。在欧洲, 复合材料低成本结构在运输机主翼上的适用性研究处于最终阶段; 在美国, 空军及NASA 的各种计划, 以国家的规模在进行着。其有代表性的是ACT 计划, 相对现有铝结构, 开发目标是降低25% 的成本。该目标非常之高, 如以原有复合材料价格为标准, 成本降低超过50%。

下面将介绍美国这些研究开发的概况和复合材料低成本技术的现状和动向。这些内容都以4年前(1993年)的调查报告为基础。

Amaoka Kazuaki: 富士重工业(株)宇都宫制作所第2技术部(320宇都宫市阳南1-1-11)
Taki Toshimi: 川崎重工业(株)航空宇宙事业部技术部(504各务原市川崎町1)

(下转第19页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net