

改性芳纶纤维/天然橡胶复合材料的制备及性能表征

吴胜学¹ 熊玉竹^{1,2*} 王兵辉¹ 张清坡¹ 王倩¹ 江猛¹

(1.贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025;2.贵州省材料结构与强度重点实验室,贵阳 550025)

摘要 采用傅里德-克拉夫茨反应原理在芳纶纤维表面接枝环氧氯丙烷,用偶联剂二次改性,研究表面接枝对芳纶纤维结构与性能的影响,并测试了改性芳纶纤维/炭黑/天然橡胶的力学性能。结果表明:改性后芳纶纤维表面的含氧量增加,偶联剂成功引入到芳纶表面,明显增加了芳纶的表面粗糙度和表面活性,降低了芳纶纤维的结晶度,但是对芳纶纤维晶体结构的影响不大,接枝环氧氯丙烷-偶联剂改性的芳纶纤维/炭黑/天然橡胶复合材料相比于未改性芳纶纤维/炭黑/天然橡胶复合材料力学性能有明显提高,橡胶加工流变性能分析表明芳纶纤维接枝环氧氯丙烷-偶联剂二次改性增大了复合材料的储能模量和损耗模量,减小了损耗因子从而改善了芳纶纤维与橡胶基体的界面结合强度。

关键词 芳纶纤维,天然橡胶,傅里德-克拉夫茨反应,复合材料,力学性能

Preparation and characterization of modified aramid fiber/natural rubber composite

Wu Shengxue¹ Xiong Yuzhu^{1,2} Wang Binghui¹ Zhang Qingpo¹ Wang Qian¹ Jiang Meng¹

(1.College of Materials and Metallurgy,University of Guizhou,Guiyang 550025;

2.Guizhou Key Laboratory for Mechanical Behavior and Microstructure of Materials,
University of Guizhou,Guiyang 550025)

Abstract The epichlorohydrin was grafted on the surface of aramid fiber(AF) by principle of friedel-crafts reaction and secondary modification with coupling agent, and the effect of surface grafting on the structure and properties of AF was studied.The mechanical properties of modified AF/carbon black/natural rubber were tested.The results showed that the oxygen content of modified aramid fiber's surface was increased,and the coupling agent was successfully introduced into the surface of AF,which significantly increased the surface roughness and activity of AF, and reduced its crystallinity. The influence of fiber crystal structure was not great. The mechanics of the grafted epichlorohydrin-coupling agent modified AF/carbon black/natural rubber composites material was obviously increased compared with the unmodified composites.The rheological properties of rubber processing showed that the secondary modification of AF grafted epichlorohydrin-coupling agent increased the storage modulus and loss modulus of composites and reduced the loss factor. Thereby, the bonding strength of interface between AF and rubber matrix was improved.

Key words aramid fiber,natural rubber,friedel-krafts reaction,composite,mechanical property

对位芳纶纤维具有优良的热稳定性、良好的耐化学性和机械强度等性能,在航天、军事和轮胎等领域得到了广泛应用。纤维与基体间的界面粘合强度对复合材料的力学强度、模量、硬度和断裂行为均有

影响^[1],界面粘合强度通常取决于填料与基体间的化学键合和力学铆合作用^[2],芳纶纤维表面光滑且化学活性较低,导致与基体界面的附着力弱^[3],在复合材料中并没有发挥其潜在的作用。芳纶与聚合物

基金项目:国家自然科学基金(51663003);贵州大学研究生教育创新基地(CXJD[2014]008);黔科合支撑[2017]2301;贵大研 ZDKC[2014]004

作者简介:吴胜学(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物复合材料的结构与性能。

联系人:熊玉竹(1969-),女,博士,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为聚合物复合材料的结构与性能。

基体的界面控制着负载传递效率。因此,许多方法被用于提高纤维-基体的界面性能。化学氧化、紫外照射^[4-5]和等离子体照射^[6-8],都对改善界面有很好的效果。然而,由于大分子主链的断裂,纤维的力学性能会显著降低,从而导致复合材料的性能变差。所以非破坏性^[9-12]改性是一个重要的研究方向。偶联剂改性填料^[13-15]被普遍使用,芳纶纤维的表面惰性偶联剂很难吸附在表面或与之发生化学键合。本研究应用傅里德-克拉夫茨反应(傅克反应)原理^[16-19]先在芳纶表面引入活性基团,再用偶联剂(KH550、KH560、KH570、Si69)二次处理,来提高橡胶与芳纶纤维界面的粘合性能。

1 实验部分

1.1 原料

天然橡胶(NR,10[#]标准胶),西双版纳勐腊县关累制胶厂;芳纶纤维(AF,1500D,1670detx),美国杜邦公司;端羟基液体丁腈橡胶(HTBN,TL910型),靖江市通高化工有限公司;丙酮、环氧氯丙烷,均为分析纯,重庆市川东化工有限公司;无水氯化铝(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硅烷偶联剂(Si69、KH570、KH560、KH550),东莞市常平显信塑化经营部;助剂均为橡胶工业市售品。

硫化胶基本配方:NR 100份;HTBN 5份;氧化锌(ZnO) 5份、硬脂酸(SA)4份、促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)0.32份、促进剂二苯胍(D)0.5份、促进剂 2-硫醇基苯并噻唑(M)2.21份、防老剂 N-(1,3-二甲基)丁基-N'-苯基对苯二胺(4020)1.5份、促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM)1.96份、硫磺 1.71份。

1.2 AF 表面处理

将纤维用丙酮在 40℃下超声波清洗 4h,用去离子水清洗后,在 100℃下烘干备用。

接枝环氧氯丙烷:将干燥、清洁的 AF、二氯乙烷和环氧氯丙烷置于三口烧瓶内;在油浴中加热烧瓶至 60℃,加入催化剂(无水氯化铝);反应 3h 后将 AF 取出,用无水乙醇与去离子水清洗,在 60℃下烘干。

偶联剂处理:将表面接枝环氧氯丙烷的 AF 加到偶联剂浓度 5%(wt,质量分数,下同)的乙醇溶液中,在 60℃下恒温 5h,反应结束后,用去离子水清洗,烘干备用。

AF 的处理体系见表 1。

表 1 AF 的处理体系

1 [#]	AF(未处理)
2 [#]	AF-KH560
3 [#]	AF 表面接枝环氧氯丙烷
4 [#]	AF 表面接枝环氧氯丙烷-KH550
5 [#]	AF 表面接枝环氧氯丙烷-KH560
6 [#]	AF 表面接枝环氧氯丙烷-KH570
7 [#]	AF 表面接枝环氧氯丙烷-Si69。

1.3 AF/NR 复合材料的制备

母炼胶的制备:将 100g NR、10g HTBN 和 8g AF 依次放入橡塑试验密炼机(XSM-500 型,上海科创橡塑机械设备有限公司)中,在 80r/min,130℃下密炼 7min,即制成母炼胶。

混炼胶的制备:将 NR 与密炼好的母炼胶放入开炼机上开炼,待包辊后,依次添加 10 份 ZnO,8 份硬脂酸,3 份防老剂 4020,1 份促进剂 D,4.42 份促进剂 M,3.92 份促进剂 DM,0.64 份促进剂 TMTD,硫磺 3.42 份。混合均匀后,打包 7 次,再薄通 7 次,辊距调至 2mm 出辊制得混炼胶。将混炼胶在常温下放置 24h。

硫化胶的制备:裁剪适当的圆环形胶片,用无转子硫化仪(MD-3000A 型,台湾高铁检测仪器有限公司)测定胶片的硫化性能,再根据测得的正硫化时间,在平板硫化机(XLB,25t 型,江都市明珠实验机械厂)中 143℃下硫化。

1.4 测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,X'Pert Pro MPD 型,荷兰帕纳特公司)测试改性对 AF 结晶度的影响,CuK α 辐射,管电压 40kV,管电流 30mA,扫描范围 0~40°;采用扫描电镜(SEM,JEOL-7500F 型,日本电子公司)观察改性前后 AF 表面形貌的变化情况,喷金处理;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,Thermo Fisher K-Alpha 型,美国热电公司)对改性前后 AF 表面的元素进行定性定量分析,激发源为 AL K α 源,扫描区间 100~4000eV;通过热失重分析仪(TG,NETZSCH STA449F3 型,杜邦公司)测试改性 AF 的耐热分解性能,测试温度范围 35~780℃,天平灵敏度 1 μ g,升温速率 10℃/min;按照 GB/528—1998,采用万能材料试验机(Inspekt table 10KN 型,德国惠博材料测试公司)对标准橡胶样条进行拉伸性能测试,测试温度 25 $\pm$ 2℃,拉伸速率 500mm/min;撕裂强度按照 GB/T 529—1999(直角)测定;采用橡胶加工分析仪(RPA,RPA2000

型,美国阿尔法科技有限公司)对 7 个体系的混炼胶进行应变扫描,频率 1Hz,温度 60℃,应变范围 0.01%~400%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 1[#]、2[#]、3[#]、5[#] 和 7[#] 的 XRD 谱图。由图可知,2 θ =20.6°、22.9°、29.0°处为 AF 的特征峰,分别对应(110)、(200)和(004)的晶面。改性后,各峰的位置并没有发生变化,也没有出现新峰,即改性不影响 AF 的晶体结构。但是,改性后 AF 的结晶度有所降低。这是由于接枝环氧氯丙烷与偶联剂的改性,造成 AF 表面官能团发生变化,破坏了原有结构,使其分子链规整性被破坏,从而导致结晶度下降。

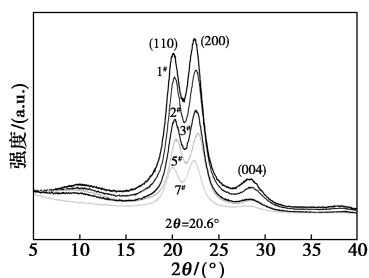


图 1 1[#]、2[#]、3[#]、5[#] 和 7[#] 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

1[#]、2[#]、3[#]、5[#] 和 7[#] 的 SEM 图见图 2。由图可知,1[#] 表面光滑,2[#] 表面也很光滑,表面几乎没有粘

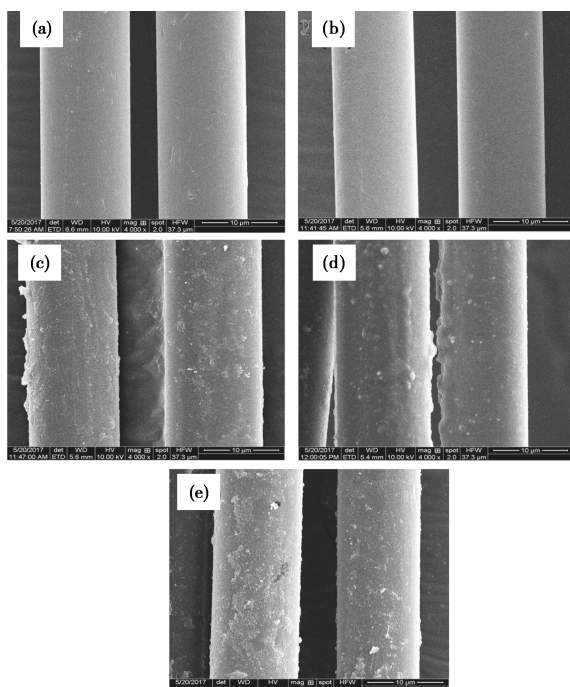


图 2 1[#] (a)、2[#] (b)、3[#] (c)、5[#] (d) 和 7[#] (e) 的 SEM 图

物,没造成表面形态的变化,而 3[#] 表面可观察到轻微的形貌改变,表面粗糙度明显有增加,但这种改变与传统化学方法所造成的物理损伤性破坏有很大区别,不会显著破坏 AF 的本体结构。而 7[#] 表面可以明显观察到有大量粘着物,表面形态变化较大,粗糙度大幅度增加,表明 AF 表面接枝环氧氯丙烷后偶联剂成功接枝在表面。

2.3 XPS 分析

表 2 列出了 1[#]、3[#] 和 5[#] 的表面化学组成情况。由表可知,3[#] 表面碳元素含量下降,氧元素含量比例大幅度增加,这是由于环氧氯丙烷中含氧比例高于 AF,因此环氧氯丙烷成功接枝在 AF 表面;5[#] 表面碳元素含量下降,氧元素含量进一步增加,O/C 明显增加,出现大量硅元素,这是由于 KH560 分子中有含氧官能团,而且氧元素含量远高于 AF,并且 KH560 中含有硅元素,证明 KH560 成功负载在 AF 表面。

表 2 1[#]、3[#] 和 5[#] 的表面化学组成

样品	含量/%				元素比 O/C
	C	N	O	Si	
1 [#]	72.48	7.44	16.16	2.36	0.223
3 [#]	55.35	5.00	27.25	2.68	0.492
5 [#]	52.27	3.84	29.71	6.96	0.568

2.4 TG 分析

1[#]、2[#]、3[#]、5[#] 和 7[#] 的 TG 曲线见图 3。由图可知,30~140℃之间的失重是小分子脱离与水分挥发,1[#] 的分解温度为 530℃,具有很好的耐高温性能;热分解后 2[#]、3[#]、5[#] 和 7[#] 的残留量高于 1[#],这是因为表面接枝物分解导致的剩余残渣;Si69 沸点为 250℃,当温度接近沸点时,7[#] 的热失重十分明显,进一步说明接枝环氧氯丙烷,偶联剂二次改性时成功接枝在 AF 表面。

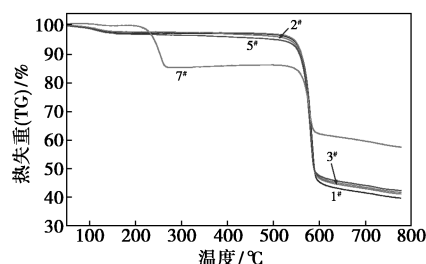


图 3 1[#]、2[#]、3[#]、5[#] 和 7[#] 的 TG 曲线图

2.5 力学性能

表 3 列出了 1[#]—7[#] 的力学性能。由表可知,

直接利用偶联剂改性芳纶纤维或者芳纶纤维表面接枝环氧氯丙烷后,改性 AF/炭黑/NR 复合材料与未改性 AF/炭黑/NR 复合材料相比,性能差异不大,这是由于 AF 表面高度结晶,偶联剂很难附着在 AF 表面,AF 表面接枝环氧氯丙烷后活性增加,但与 NR 的界面结合强度也不高,导致复合材料性能没有明显增加,说明表面接枝环氧氯丙烷或者偶联剂改性对于 AF 与 NR 界面粘合性有一定的增强作用,但由于界面结合强度较弱,所以力学性能的改变并不明显。

表 3 1[#]—7[#] 的力学性能

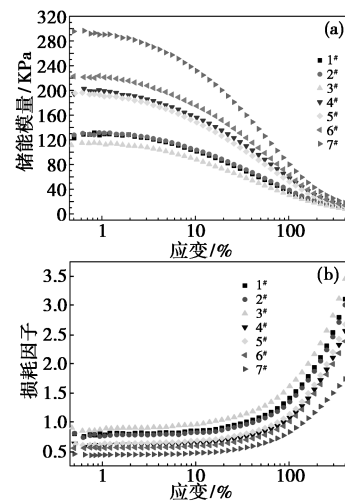
试样	拉伸 强度/MPa	断裂 伸长率/%	100% 定伸	300% 定伸	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)
1 [#]	22.91	456.36	5.152	15.392	75.09
2 [#]	22.81	440.12	5.431	15.836	76.21
3 [#]	21.75	432.54	5.182	15.432	75.75
4 [#]	25.74	476.86	5.751	16.583	78.63
5 [#]	26.46	494.15	6.111	17.634	85.55
6 [#]	23.01	460.17	5.589	16.690	75.21
7 [#]	22.83	397.50	6.086	17.865	67.18

而 7[#] 的 100% 定伸、300% 定伸相比于 1[#] 有了明显提高,产生这一趋势是因为,AF 表面接枝环氧氯丙烷-偶联剂二次改性后,引起 AF 表面粗糙度显著增加,并且 AF 通过偶联剂的作用键接到 NR 基体中,导致复合材料力学性能增强,其中 KH560 二次改性的效果最好,拉伸强度、100% 定伸、300% 定伸和撕裂强度分别提升了 15.49%、18.61%、14.57% 和 13.93%。

2.6 橡胶加工流变性能

1[#]—7[#] 的 RPA 图见图 4。由图 4(a) 中知,7 种体系的混炼胶都出现了明显的 Payne 效应,且随不同改性条件都呈增大趋势。低应变时,7 种体系的储能模量(G')呈上升趋势,说明 AF 经改性后储能能力在增加,AF 与 NR 基体的网络结构较强,界面结合较好,增大了复合材料的储能模量和损耗模量。其中 7[#] 最为明显。由图 4(b) 中知,7 种体系的损耗因子($\tan\delta$)差值较大,且均随应变增大, $\tan\delta$ 呈非线性增加,这是由于应变的增加使复合材料内部缺陷增多,从而使复合材料的滞后损失增大。在 100% 应变时,7 种体系的损耗因子差别增大,说明 AF 经过二次改性后复合材料的滞后损

失减小。

图 4 1[#]—7[#] 的 RPA 图

[(a) 储能模量; (b) 损耗因子]

3 结论

(1) AF 表面接枝环氧氯丙烷-偶联剂二次改性后,经 XPS 和 TG 分析可知,环氧氯丙烷与偶联剂已成功引入到 AF 表面,SEM 观察到 AF 表面接枝环氧氯丙烷后表面形态有轻微变化,粗糙度明显增加,偶联剂二次处理后表面粗糙度大幅度增加。

(2) AF 表面接枝环氧氯丙烷-偶联剂二次改性,增大了复合材料的储能模量和损耗模量,并减小了损耗因子从而改善了 AF 与 NR 基体的界面结合性能。相比于未改性 AF/炭黑/NR 复合材料,表面接枝环氧氯丙烷-偶联剂二次改性的 AF/炭黑/NR 复合材料的力学性能显著提高,表面接枝环氧氯丙烷-KH560 二次改性复合材料的效果最好,拉伸强度、100% 定伸、300% 和撕裂强度分别提升了 15.49%、18.61%、14.57% 和 13.93%。

参考文献

- [1] Katsiropoulos C V, Pantelakis S G, Meyer B C. Mechanical behavior of non-crimp fabric PEEK/C thermoplastic composites [J]. Theoretical & Applied Fracture Mechanics, 2009, 52(2): 122-129.
- [2] Vishkaei M S, Salleh M A M, Yunus R, et al. Effect of short carbon fiber surface treatment on composite properties [J]. Journal of Composite Materials, 2011, 45(18): 1885-1891.
- [3] An H J, Kim J S, Kim K Y, et al. Mechanical and thermal properties of long carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites [J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(11): 2355-2359.
- [4] 严岩. 芳纶纤维表面改性及其与橡胶粘合性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.

(下转第 69 页)