

尼龙 66 短纤维增强丁苯橡胶复合材料性能研究

沈俊奇 郝智* 盛翔 宋位华

(贵州大学材料与冶金学院高分子材料与工程系, 贵阳 550025)

摘 要 在丁苯橡胶基体(SBR)中添加了不同份数的尼龙 66(PA66)短纤维制成 PA66/SBR 复合材料,并对其力学性能、导热性能进行研究,使用扫描电子显微镜(SEM)观察拉伸试样的断裂形貌。结果表明:添加了 10 份 PA66 短纤维的 PA66/SBR 复合材料 100%定伸应力和撕裂强度提升幅度最大,分别提高了 264.7%和 48.47%;添加 4 份 PA66 短纤维的 PA66/SBR 复合材料导热系数提高幅度最大,提高了 11.69%。

关键词 尼龙 66 短纤维,丁苯橡胶,复合材料,力学性能,导热系数

Study on property of PA66 short fiber reinforced SBR rubber composite

Shen Junqi Hao Zhi Sheng Xiang Song Weihua

(College of Materials Science and Metallurgy Engineering Polymer Materials and Engineering,
Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract Different PA66/SBR composites were prepared by adding different proportions of nylon 66 (PA66) short fiber to the styrene-butadiene rubber matrix (SBR), and its mechanical properties and thermal conductivity were studied. The fracture morphology of the tensile specimen was observed using a scanning electron microscope (SEM). Experimental results shown that the 100% tensile stress and tear strength of the composite with 10 parts of nylon 66 (PA66) short fiber increased the most, increased by 264.7% and 48.47% respectively. The thermal conductivity of the composite with 4 parts of PA66 short fiber increased the most, increased by 11.69%.

Key words PA66 short fiber, styrene butadiene rubber, composite, mechanical property, thermal conductivity

橡胶是一种性能优异的高弹性材料。丁苯橡胶是橡胶工业的主要产品,是应用最为广泛的通用合成橡胶品种。但其作为热的不良导体限制了使用领域,纯胶强度较低,撕裂性能差。大部分丁苯橡胶被用作轮胎的制造原料,要想适应汽车轮胎所处的应力变化环境而且还要能够耐受长期摩擦带来的热量就需要用各种补强材料补强后使用。

聚酰胺纤维(尼龙)是世界上出现的第一种合成纤维,时至今日它也是一种应用非常广泛的材料。尼龙 66 具有力学强度高、耐磨耗性能突出、原料易得和成本低等优点^[1],十分适合应用于轮胎产业。而且尼龙 66 短纤维对丁苯橡胶补强性能良好,复合材料力学、导热等方面的性能都有显著改进^[2]。

本研究探讨了不同尼龙 66 纤维添加份数对尼龙 66 丁苯橡胶复合材料力学性能和导热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丁苯橡胶(SBR, 1500 型),东莞市环亚橡胶有限公司;尼龙 66 短纤维(PA66, 3mm×20mm),杭州钱海纤维科技有限公司;丙酮(分析纯),重庆市川东化工有限公司。

橡胶助剂:氧化锌(ZnO);硬脂酸(SA);促进剂二苯胍(D);促进剂 2-硫醇基苯并噻唑(M);促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM);防老剂:苯乙烯化苯酚(SP-C);促进剂:二硫化四甲基秋兰姆(TMTD);防老剂:苯乙烯化苯酚(SP-C);硫磺(S, 工业级),贵州轮胎厂。

双辊开炼机(Φ160mm×320mm, 速比 1:1.22),东莞市昶丰橡塑机械有限公司;橡塑密炼机(XSM-500 型),上海科创橡塑机械设备有限公司;

基金项目:国家自然科学基金(51763004)

作者简介:沈俊奇(1994-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料的改性研究。

联系人:郝智。

无转子硫化仪(MD-3000A 型),台湾高铁检测仪器(东莞)有限公司;平板硫化机,青岛学青橡胶机械有限公司;万能材料试验机(Inspekt table 10KN 型),德国惠博材料测试公司;扫描电镜(SEM, KYKY-2800B 型),北京中科科仪发展有限责任公司;橡胶加工分析仪(RPA, 2000 型),美国 Alpha 科技有限公司。

1.2 试样制备

PA66 预处理:将纤维分散至疏松状态,再将纤维放入烧杯中加入丙酮,放入超声设备中处理 2h,取出后用丙酮清洗 2~3 次,放入 80℃ 烘箱烘干待用。

母炼胶制备:将 100g SBR 和预处理后的 PA66 依顺序放入到橡塑试验密炼机中,不同组分纤维加入量分别为 0 份、2 份、4 份、6 份、8 份和 10 份。密炼室温度 140℃,转子转速 80r/min,共混时间 7min,即得到母炼胶。

混炼胶制备:将上述母炼胶与另外 200g SBR 于双辊开炼机上进行开炼,配合剂的加料顺序为 SBR、SA、ZnO、母炼胶、SP-C、M、DM、D、TT,最后再加入 S,下片,放置 24h 消除内应力。

硫化胶制备:在 143℃ 下,将裁剪的胶片用无转子硫化仪测定正硫化时间 T_c90 后,143℃ 下在平板硫化机上硫化压制成薄片,硫化完成后胶片置于室温存放 24h 后,按要求制备标准实验样条。

表 1 列出了复合材料的组成成分。

表 1 复合材料的组成成分

编号	SBR/g	PA66/份	炭黑/g
1 [#]	200	0	100
2 [#]	200	2	100
3 [#]	200	4	100
4 [#]	200	6	100
5 [#]	200	8	100
6 [#]	200	10	100

1.3 分析测试

1.3.1 导热性能测试

使用 TC3000E 热线法在室温下测量橡胶制品导热系数,具体步骤如下:将硫化胶每组裁剪相同大小两片试样(3cm×3cm),将特制热电偶传感探头针平坦放置于两片试样中间利用砝码(500g)让探针与样品充分接触,旨在减少空气间隙对温升数据采集的影响;选择 2V 做为测量电压,每个试样测试 3 个导热系数点,最后取其平均值。

1.3.2 静态力学性能测试

在室温下,拉伸强度性能按照 GB/T 528—1998 用万能材料试验机进行测试,拉伸速率为 550mm/min。每组复合材料测试 5 个纵向(MD)拉伸试样,求平均值;撕裂强度按照 GB/T 529—1999 (直角)测定,每组硫化胶测试 4 个纵向(MD)撕裂试样,求平均值。

1.3.3 复合材料断面形貌分析

复合材料拉伸断裂面形貌通过 SEM 进行表征分析,观察不同体系下制备的试样拉伸断面形貌,在简单的喷金处理后选择 25kV 电压(100μm 标尺)进行观察。

1.3.4 动态流变性能测试

采用橡胶加工分析仪对 6 组不同份数的混炼胶试样进行检测。混炼胶的应变扫描:温度 60℃,频率 1Hz,应变扫描范围为 0.1%~450%;频率扫描:温度为 60℃,应变为 0.7%,频率扫描范围为 0.1~30Hz。

2 结果与讨论

2.1 PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响

PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响见图 1。

由图可见,不同份数的 PA66 对丁苯橡胶复合材料拉伸强度的影响较小。2[#] 和 3[#] 由于纤维添加份数较少不能很好地起到分散应力的作用,所以提升效果较不明显,而 4[#] 拉伸强度上升幅度最高,此时 PA66 承载很大部分的载荷,分担了丁苯橡胶复合材料所承受的拉力。6[#] 则由于 PA66 添加份数过多,使纤维之间更容易发生缠结,在材料达到一定变形程度时,基体与纤维脱粘产生损伤形成缺陷增多,而且由于较差的粘结性造成了缺陷,使拉伸强度降低^[3]。

从图中还可以看出,丁苯橡胶复合材料断裂伸长率呈下降趋势,这是因为大分子链的柔性是材料断裂伸长率的主要依据,柔性越好,断裂伸长率也就越大。PA66 是刚性大分子链,所以向丁苯橡胶基体中加入越多的 PA66 纤维,丁苯橡胶复合材料大分子链的柔性就变得越差,断裂伸长率也就越小。

从定伸应力来看丁苯橡胶复合材料的定伸应力随纤维添加份数的增加呈阶梯式升高,6[#] 的 100% 定伸应力提高最大,相比纯胶提高了 264.7%。300% 定伸变化整体低于纯胶,只有 4[#] 略高于纯胶,

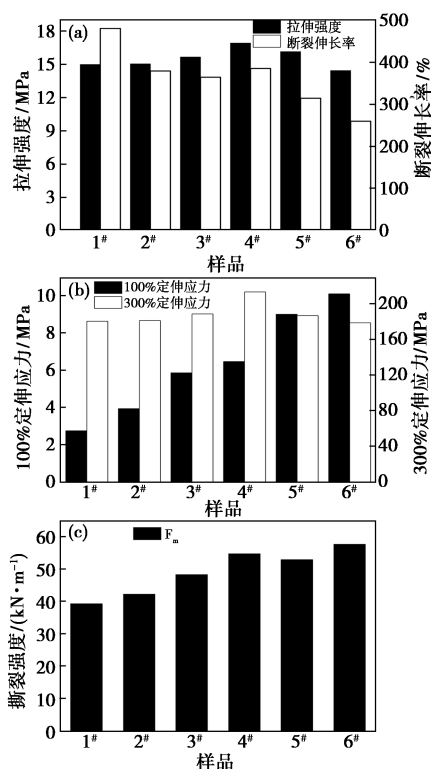


图 1 PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响

[(a) 拉伸强度和断裂伸长率; (b) 100% 定伸应力和 300% 定伸应力; (c) 撕裂强度]

呈先升后降的趋势。

综上, PA66 的加入明显提高了丁苯橡胶复合材料的撕裂强度, 随着 PA66 份数的增多, 缠结的纤维可以在一定程度上防止裂纹的扩散, 通过阻碍裂纹并改变其生长方向, 向纤维取向方向发展, 使丁苯橡胶复合材料的撕裂强度提高^[4-5], 添加了 10 份 PA66 短纤维的 PA66/SBR 复合材料撕裂强度提升幅度最大, 提高了 48.47%。

2.2 PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料 RPA 的影响

PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料 RPA 的影响见图 2。

由图可见, 在最开始的低应变区域储能模量并没有多少变化, 在应变升高后储能模量开始逐渐下降, 应变升高到 20% 时曲线突然开始快速下降, 这种变化非常符合 Payne 效应^[6]。Payne 效应即填充橡胶的动态模量会随着应变的增加而急剧下降的现象。Payne 效应带来的这种变化本质上是由于填料网络之间的破坏与重建导致了储能模量随应变逐渐下降的变化^[7]。PA66 作为刚性大分子, 使丁苯橡胶复合材料刚性提升。而随着 PA66 添加份数的

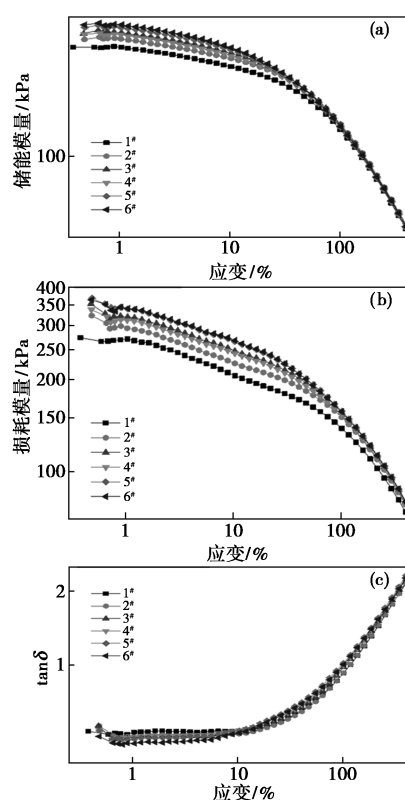


图 2 PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料 RPA 的影响

[(a) 储能模量; (b) 损耗模量; (c) 损耗因子]

增加, 纤维之间缠结交叉, 对于丁苯橡胶分子链运动的阻碍也变得越来越强, 丁苯橡胶的流动性被大幅削减, 丁苯橡胶复合材料变形也越来越困难, 同时也导致了丁苯橡胶分子在剪切作用力下运动所受到的阻力逐渐变大, 表现为储能模量升高。

由图还可见, 与储能模量类似, 损耗模量在开始的低应变区域没有多少变化, 在应变上升到接近 2% 处损耗模量开始逐渐下降。可以明显看出添加 PA66 后, 丁苯橡胶复合材料的损耗模量都高于纯胶, 随着 PA66 添加份数的增加, 纤维在丁苯橡胶基体中分散阻止材料发生形变, 丁苯橡胶复合材料内耗变高, 其黏性变大, 即丁苯橡胶复合材料整体发生形变时损耗的能量更大, 表现为损耗模量升高。

损耗因子在小应变时也并没有多少变化, 此时 PA66 添加份数越多的丁苯橡胶复合材料损耗因子越低, 这是由于纤维提升了丁苯橡胶复合材料的阻尼性能。当应变到 5% 时填料的网络结构被破坏, 此时纤维与丁苯橡胶基体之间的内摩擦作用占主导, 而随着 PA66 添加份数的增加, 丁苯橡胶复合材料内摩擦加剧表现为损耗因子升高。

2.3 SEM 分析

图 3 为 1#—6# 的拉伸断面 SEM 图。

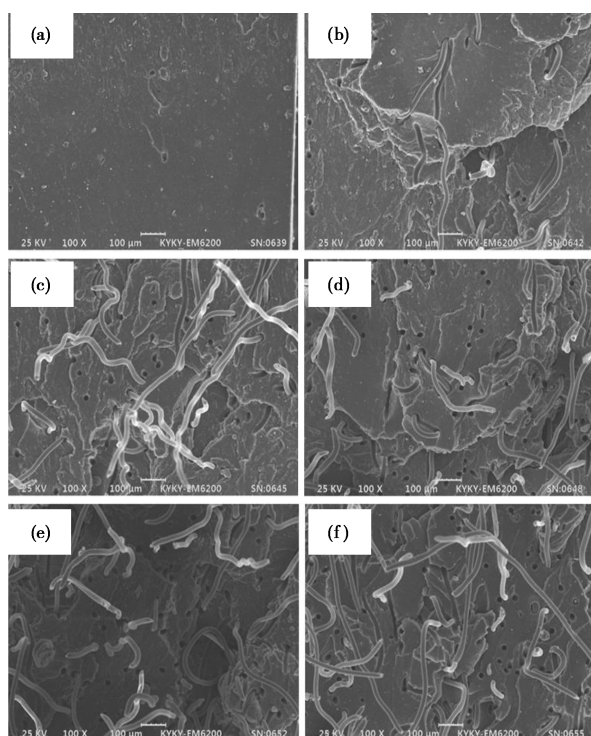


图 3 1[#](a)、2[#](b)、3[#](c)、4[#](d)、5[#](e)和 6[#](f)的拉伸断面 SEM 图

由图可见,纯胶的断面非常平整光滑;而加入 PA66 后,丁苯橡胶复合材料中可以看到有纤维拔出留下的孔洞和一些拉断的纤维残留在橡胶上^[8]。从残余纤维和孔洞的分布来看,随着 PA66 添加份数的增加纤维在基体材料中的分散会变得更加杂乱无章,但在纤维过多时整个体系充满了纤维,在一定程度上反而可以更好地阻碍裂纹生长。但由于未改性纤维与橡胶粘结性较差,PA66 添加份数提高,虽然没有断裂的纤维会变多,但纤维拔出留下的孔洞也变多了,这就造成了缺陷使丁苯橡胶复合材料拉伸强度降低。

2.4 PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料导热性能的影响

PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料导热性能的影响见图 4。

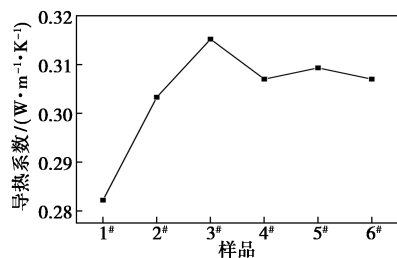


图 4 PA66 添加量对丁苯橡胶复合材料导热性能的影响

由图可见,添加 PA66 后,复合材料的导热系数均比纯胶 $[0.282\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})]$ 有所提升,导热能力均高于纯胶,说明添加 PA66 确实可以增加丁苯橡胶导热的能力,其中添加了 4 份 PA66 的 PA66/SBR 复合材料的导热系数能达到最大 $[0.315\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})]$,提高了 11.69%。2[#] 只有少量纤维存在时,纤维与纤维之间相互接触的几率不大,形成不了导热通路^[9],另一方面由于 PA66 纤维未经改性处理表面比较光滑无法与橡胶基体很好地粘合在一起,因而存在一些孔洞,这些孔洞中会存在空气^[10],使热量除了通过纤维与纤维之间、纤维与橡胶之间的接触传导外,还要通过空隙层传递^[11],由于空隙层中空气的导热系数 $[0.020\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})]$ 小于纤维与橡胶的导热系数,形成接触热阻,使导热系数降低;3[#] 导热系数上升非常明显,达到 $0.315\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$,归因于此时较少的纤维份数在复合材料中造成的纤维拔出孔洞较少,但纤维含量大于 2[#] 时,使纤维之间接触的机会增加,得以接触形成网络贯通体系,疏导热量,丁苯橡胶复合材料的导热效果也就提升地更加明显。3[#] 之后纤维添加份数达到一定程度,纤维之间容易缠结形成集合体,很大一部分热量会从纤维与纤维之间径向传递^[12],但纤维之间的接触热阻较大,导致导热系数降低;添加更多的 PA66 后(高组分纤维含量),虽然在丁苯橡胶中加入了更多的热导率更高的物质,但在接触热阻与材料内孔隙等相互作用下,导热系数变化并不是很大。纤维含量增大,纤维与橡胶基体相容性变差,从而使纤维与基体之间的接触热阻进一步增大,降低了复合材料的导热性能。

3 结论

未改性纤维与橡胶基体粘合性较差,纤维与橡胶之间的填料网络结构不紧密,表现出明显的 Payne 效应,力学性能也较差,纤维添加份数越多复合材料断裂伸长率越低,但还是在一定程度上可以起到增强橡胶的作用。PA66 的添加份数对拉伸强度的提升呈先升后降的趋势,当 PA66 含量为 6 份时,丁苯橡胶拉伸强度提升最为明显,添加了 10 份 PA66 虽然拉伸强度相较纯胶有所降低,但明显提高了丁苯橡胶复合材料的撕裂强度和 100% 定伸应力,并且还有继续上升的空间。随着 PA66 添加份数的提高,丁苯橡胶复合材料的黏性开始上升,当 PA66 添加份数达到 8 份时,丁苯橡胶复合材料的

(下转第 78 页)