

PA66 短纤维/天然橡胶复合材料的制备及性能研究

郝 智^{1,2} 宋位华^{1,2} 盛 翔^{1,2} 沈俊奇^{1,2} 罗 筑^{1,2}

(1.贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025;2.贵州省橡胶复合材料工程实验室,贵阳 550025)

摘 要 尼龙 66(PA66)短纤维具有质轻、强度高、耐热性强等优良性能,是橡胶复合材料中常用的增强材料。为改善纤维和橡胶的界面粘结,首先采用高效环保的紫外光辐照纤维表面,在此基础上接枝端羧基液体橡胶进行改性,制备了 PA66 短纤维/天然橡胶复合材料,考察了紫外光辐照时间对纤维及复合材料性能的影响。结果表明,紫外光辐照 PA66 短纤维表面 4min,浸渍 2g 液体橡胶后,PA66 短纤维/天然橡胶复合材料的 100% 定伸应力提高了 11.3%,300% 定伸应力提高了 9.23%,PA66 短纤维与天然橡胶复合材料的界面粘结效果得到明显改善。

关键词 尼龙短纤维,紫外辐射,天然橡胶

Study on the preparation and property of PA66 short fiber/NR composite

Hao Zhi^{1,2} Song Weihua^{1,2} Sheng Xiang^{1,2} Shen Junqi^{1,2} Luo Zhu^{1,2}

(1.College of Materials and Metallurgy,Guizhou University,Guiyang 550025;
2.Guizhou Province Engineering Laboratory for Rubber Composites,Guiyang 550025)

Abstract Nylon 66(PA66) short fiber is a common reinforcing material in rubber composites because of its light weight,high strength and high heat resistance.In order to improve the interfacial bond between fiber and rubber, the fiber was modified by UV radiation with high efficiency and environmental protection, and then modified by secondary grafting of carboxyl group liquid rubber. The effects of ultraviolet lamp radiation treatment time on the properties of the fiber and its composites were discussed.It was found that when the surface of nylon 66 short fiber was irradiated by ultraviolet light for 4min,and 2g liquid rubber was impregnated,modulus at 100% tensile stress of rubber composite increased by 11.3% and modulus at 300% tensile stress increased by 9.23%.The interfacial bond effect between nylon 66 short fiber and natural rubber composite was improved obviously.

Key words nylon short fiber,ultraviolet radiation,natural rubber

近年来,短纤维补强作为橡胶补强的一种新方式备受关注。短纤维/橡胶复合材料不仅具有高模量、高硬度,而且兼具耐切割、低生热、抗蠕变等优异性能,目前在航空航天、汽车和轮胎工业中得到广泛应用^[1-6]。尼龙 66(PA66)短纤维是聚酰胺纤维的一种,具有较高的强度和结晶度,密度仅次于聚丙烯;同时它还具有很多优异的性能,其耐磨性能是棉花的 10 倍,羊毛的 20 倍^[7];耐疲劳性高于大部分化学纤维和天然纤维,是复合材料中一种较为重要的增强材料^[8]。界面层是决定短纤维/橡胶复合材料性能的重要因素。PA66 短纤维含有大量的极性酰胺基团,分子间作用力大,在天然橡胶(NR)基体中分散

困难,往往以纤维束形式存在。因此,为了改善纤维与橡胶的界面结合力,提高 PA66 短纤维在 NR 中的分散程度,需要对 PA66 短纤维进行表面改性^[9-10]。

本研究通过紫外光辐射对 PA66 短纤维表面进行改性,一方面刻蚀纤维表面,增加纤维的表面粗糙度,增大纤维与橡胶之间的接触面积,提高 PA66 短纤维/NR 复合材料的力学性能;另一方面通过辐射接枝增加纤维表面的极性基团数量,从而提高 PA66 短纤维的润湿性和粘合性,改善界面状况^[11-13]。在此基础上,采用端羧基液体橡胶(CTPB)进一步接枝改性,增加 PA66 短纤维和橡胶基体间的粘合程度,从而提高复合材料的力学性能。

基金项目: 贵大自青基合字(2013)13 号;国家自然科学基金(51763004)

作者简介: 郝智(1978-),女,副教授,主要从事高聚物共混改性研究工作。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

NR(烟片胶, RSS1 型, 炭黑 50 份), 贵州轮胎厂提供; PA66 短纤维(直径 $3D \times 20\text{mm}$), 杭州钱海纤维科技有限公司; CTPB, 淄博齐龙化工有限公司; 甲苯、丙酮、无水乙醇, 均为分析纯, 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), 2-硫醇基苯骈噻唑(M), 2,2'-二硫代二苯并噻唑(DM), 二硫化四甲基秋兰姆(TMTD); 防老剂苯乙烯化苯酚(SPC); 硫磺, 工业级, 由贵州轮胎厂提供。

双辊开炼机(XSM-500 型, $\Phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$, 转速比 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; 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。

扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7500 型), 日本电子株式会社; X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Powder 型), 荷兰帕纳科公司; 万能材料试验机(Inspekt table 型, 10kN), 德国惠博材料测试公司; 橡胶加工分析仪(RPA2000 型), 美国 Alpha 科技有限公司; 动态分析仪(Q800 型), 美国 TA 公司。

1.2 PA66 短纤维的表面处理

(1) 将 8g 长度 20mm 的 PA66 短纤维加入丙酮溶液中, 用超声波清洗 2h, 烘干备用。

(2) 将用丙酮处理过的 PA66 短纤维放在紫外灯下辐照, 辐照时间分别为 0min、2min、4min、6min、8min、10min。

(3) 浸渍处理: 将紫外辐照后的 PA66 短纤维浸泡在液体橡胶之中, 放入超声装置超声 1h 使液体橡胶分散更均匀, 取出待用。

(4) 压榨处理: 通过手动预压方式将经过紫外光辐照的 PA66 短纤维中残余的液体橡胶压榨出去, 再通过平板硫化机进行多次压榨, 使残留的液体橡胶含量控制在 2g。

经过表面处理的 PA66 样品分别记作 1[#](未处理)、2[#](紫外光辐照 2min)、3[#](紫外光辐照 4min)、4[#](紫外光辐照 6min)、5[#](紫外光辐照 8min)、6[#](紫外光辐照 10min)。

1.3 PA66 短纤维/NR 复合材料的制备

(1) 母炼胶的制备: 将 100g NR 和改性 PA66

样品依次放入橡塑密炼机中, 在 140℃、转速 80 r/min 的条件下密炼 7min, 得到母炼胶样品 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]。

(2) 混炼胶的制备: 将 NR、SA、ZnO、母炼胶、SPC、M、DM、D、TMTD 依次加入双辊开炼机中混炼 7min, 最后加入硫磺混炼 3min, 出片, 得到混炼胶, 将混炼胶放置 24h 消除内应力待用。

(3) 硫化胶的制备: 将混炼胶片裁剪成与模具相匹配的片条, 用无转子硫化仪测定胶片的正硫化时间, 再根据测得的正硫化时间, 在平板硫化机中硫化制样, 得到 PA66 短纤维/NR 复合材料。

1.4 分析与测试

将复合材料拉伸断面喷金处理后, 用扫描电子显微镜观察 PA66 短纤维的分散情况及样品断面形貌特征。采用 X 射线衍射仪对 PA66 短纤维结晶度进行分析。

采用万能材料试验机根据 GB/T 528—1998 测定样品的拉伸性能, 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分别测试混炼胶和硫化胶的流变性能。混炼胶测试条件: 温度 60℃, 频率 1Hz, 应变扫描范围 0.1%~450%; 硫化胶测试条件: 温度 60℃, 应变为 0.7%, 频率扫描范围 0.1~30Hz。

采用动态分析仪测试样品的动态力学性能。测试条件: 双悬臂梁形变模式, 频率为 1Hz, 振幅为 8 μm , 温度扫描范围为 -70~80℃, 升温速率为 5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为 PA66 短纤维/NR 复合材料样品的力学性能。由图 1(a)可以看出: 随着紫外光辐照时间的延长, PA66 短纤维/NR 复合材料的拉伸强度提高; 紫外光辐照 4min 时, 复合材料 3 号样品的拉伸强度有所降低, 可能是由于在制备复合材料过程中纤维的分散差及应力集中造成的。紫外光辐照 10min 时, 6 号样品的拉伸强度最大, 达到 25.33MPa。从图 1(b)可以看出: 随着紫外光辐照时间的延长, 复合材料的断裂伸长率呈先减小后上升的趋势; 紫外光辐照时间为 4min 时, 3 号样品的断裂伸长率最小, 说明紫外光辐照 4min 后纤维与胶料界面粘结强度最大; 而辐照时间为 10min 时, 纤维最容易发生断裂和脱粘, 6 号样品断裂伸长率最大, 为

672.09%。100%定伸应力和 300%定伸应力是试样拉伸到一定状态下的应力,各种缺陷和应力集中对定伸应力影响较小,所以常用 100%定伸应力和 300%定伸应力来描述纤维与橡胶之间的界面粘合情况。从图 1(c)和图 1(d)可以看出:随着紫外光辐照时间的延长,复合材料 100%定伸应力和 300%定伸应力均呈现先增大后减小的趋势;紫外光辐照时间为 4min 时,3 号样品的 100%定伸应力和 300%定伸应力均达到最大值,分别为 4.398MPa 和 10.852MPa,说明此刻纤维与橡胶之间的粘结能力最好。橡胶的撕裂一般是裂纹沿着分子链较少、内部结构较弱的地方延伸,最终形成撕裂破坏。从图 1(e)可以看出,随着紫外光辐照时间的延长,复合材料撕裂强度整体呈降低趋势。这是因为纤维的强度遭到刻蚀破坏,纤维强度降低,所以复合材料撕裂强度下降。

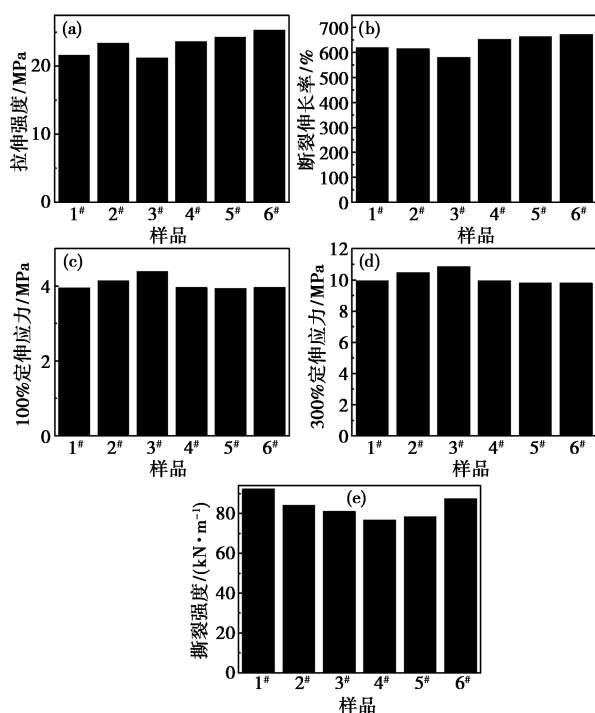


图 1 PA66 短纤维/NR 复合材料样品的力学性能

2.2 动态流变性能研究

PA66 短纤维/NR 复合材料样品应变与损耗因子、储能模量、损耗模量关系曲线图见图 2。橡胶在形变过程中同时具有弹性效应和粘性效应,通过测量其粘弹性质可以预测加工过程中材料的性能。对含有炭黑的橡胶施加周期性的高振幅应力会破坏炭黑在基体中的互穿网络结构。从图 2(a)可以看出:应变较小时,损耗因子也比较小;随着应变的增大,损耗因子快速增大。这是因为此时填料网络已经被

破坏,填料间的内摩擦作用起主导作用。随着紫外光辐照时间的延长,纤维表面结晶度降低,破坏程度有所改变,填料间的内摩擦加剧,因此损耗因子增加。随着紫外光辐照时间的延长,PA66 短纤维/NR 复合材料的损耗因子升高,损耗因子越大越有利于加工,有利于纤维与橡胶基体的充分浸润和分散。从图 2(b)和图 2(c)可以看出,复合材料样品的储能模量和损耗模量均随着应变的增大而减小。由于纤维数量相对于炭黑数量少,起主导作用的是炭黑形成的网络结构,在小应变条件下,网络结构在动态应变过程中不断地被打破和重建,样品的储能模量和损耗模量变化缓慢;纤维的刚性大于橡胶基体的刚性,因此可以制约橡胶的流动,使橡胶黏度增大。从图 2 还可以看出,随着紫外光辐照时间的延长,复合材料样品的储能模量降低,说明紫外光辐照时间的延长伴随着纤维表面的破坏,纤维强度下降后其刚性下降,降低了对橡胶分子链的束缚,所以样品储能模量减小。

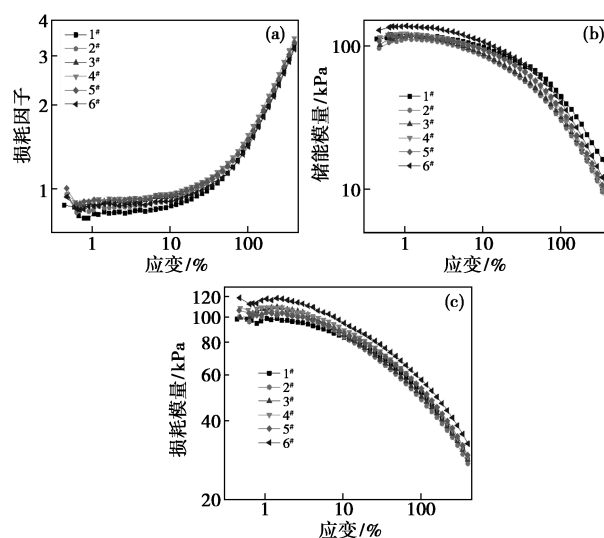


图 2 PA66 短纤维/NR 复合材料样品应变-损耗因子(a)、应变-储能模量(b)、应变-损耗模量(c)关系曲线图

2.3 SEM 分析

图 3 为紫外光辐照时间不同的 PA66 短纤维样品的 SEM 图。由图 3(a)可知,未经过紫外光辐照的 PA66 短纤维表面很光滑,未出现被刻蚀的痕迹,说明纤维没有遭到破坏。由图 3(b)可知,紫外光辐照 4min 后,PA66 短纤维表面存在不同程度的沟槽和条纹,有明显的被刻蚀的痕迹。当紫外光辐照时间为 10min 时,可以看出 PA66 短纤维表面被破坏的程度加剧[见图 3(c)和图 3(d)],高能射线产生的能量被转移到纤维表面,电离辐射导致分子电离和

激发,纤维表面外观形貌出现了剥离现象,纤维遭到了严重的刻蚀,导致纤维强度下降。

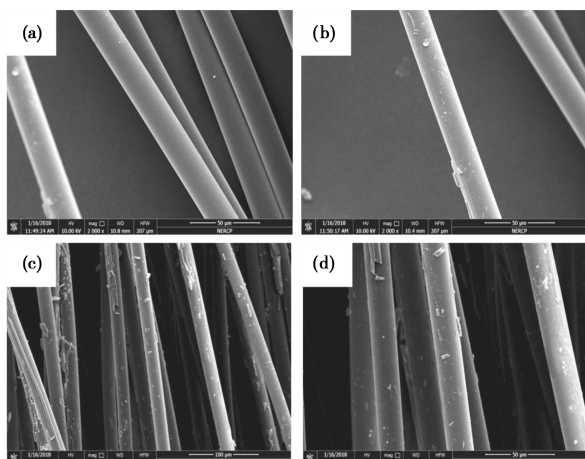


图 3 紫外光辐照时间不同的 PA66 短纤维样品的 SEM 图

[(a) 未经紫外光辐照($\times 2000$ 倍);(b) 紫外光辐照 4min($\times 2000$ 倍);(c) 紫外光辐照 10min($\times 1000$ 倍);(d) 紫外光辐照 10min($\times 2000$ 倍)]

图 4 为 PA66 短纤维/NR 复合材料样品拉伸断面的 SEM 图。未经紫外光辐照时,从 PA66 短纤维/NR 复合材料样品拔出的纤维长度较长,很少出

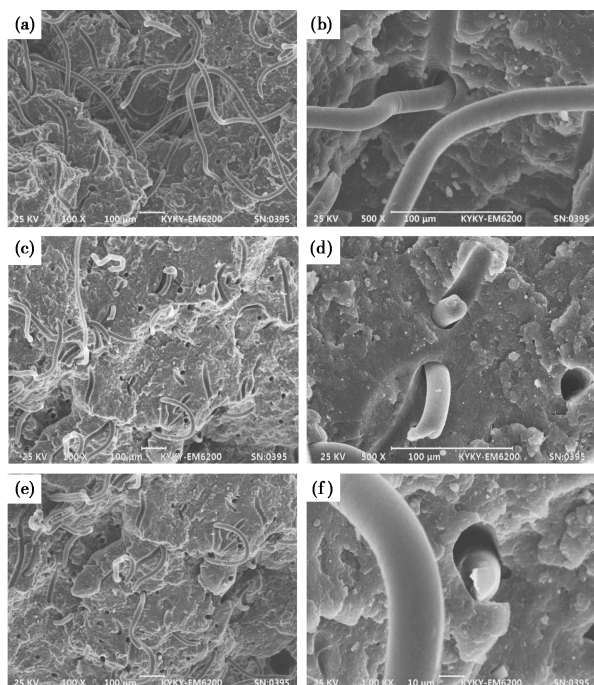


图 4 PA66 短纤维/NR 复合材料样品拉伸断面的 SEM 图

[(a) 未经紫外光辐照($\times 100$ 倍);(b) 未经紫外光辐照($\times 500$ 倍);(c) 紫外光辐照 4min($\times 100$ 倍);(d) 紫外光辐照 4min($\times 500$ 倍);(e) 紫外光辐照 10min($\times 100$ 倍);(f) 紫外光辐照 10min($\times 1000$ 倍)]

现拔断的现象,纤维脱粘引起的断面凹槽和孔洞明显;拔出的纤维表面非常光滑,未发现粘结的橡胶粒子[见图 4(a)和图 4(b)]。紫外光辐照 4min 后,从复合材料样品拔出的纤维数量减少,拔出的长度也略有缩短,纤维更多的是从橡胶基体中拔断,纤维与橡胶基体间的粘结效果比较好(见图 4(c)和图 4(d))。紫外光辐照 10min 后,从复合材料样品拔出的纤维数量进一步减少,纤维表面有被刻蚀的痕迹,纤维多数断裂在橡胶孔洞中[见图 4(e)和图 4(f)]。这是因为纤维强度遭到破坏,在受到应力时更多的纤维被拔断。

2.4 动态力学性能研究

图 5 为 PA66 短纤维/NR 复合材料样品的动态力学性能。由图 5(a)可知,紫外光辐照 4min 的 3[#] 复合材料样品其储能模量比未经辐照的 1[#] 样品的储能模量高。PA66 短纤维/NR 复合材料是一种多相体系,其中橡胶是连续相,纤维是分散相,PA66 短纤维的模量比橡胶模量高,纤维可以限制 NR 的变形,PA66 短纤维经过改性,与 NR 形成的界面层越牢固,PA66 短纤维/NR 复合材料的储能模量就越大。在低频小应变条件下,PA66 短纤维/NR 复合材料的内耗主要来自 NR 的损耗,纤维与橡胶之间的界面粘结程度越好,NR 发生变形就越困难,橡胶大分子链运动就越受阻,橡胶分子的运动跟不上外力作用频率的变化,NR 的损耗就减小,所以损耗因子也比较小[见图 5(b)]。此外,PA66 短纤维与 NR 相互作用强,界面脱粘现象减少,破坏的内耗也减少,因此复合材料的损耗因子也越小。因此经过改性的 PA66 短纤维/NR 复合材料损耗因子较小。

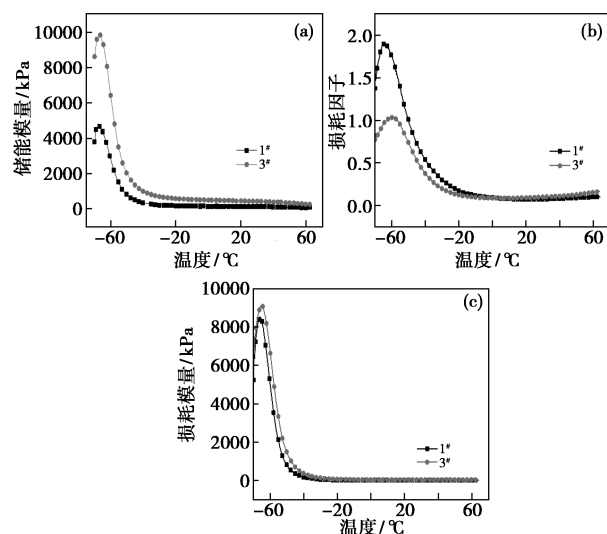


图 5 PA66 短纤维/NR 复合材料样品的动态力学性能

从图 5(c)可以看出,PA66 短纤维经过改性后其表面的粘附胶增加,使填料的有效体积增大,自由胶的流动性受阻,表现出损耗模量的增加。

2.5 XRD 分析

图 6 为紫外光辐照时间不同时 PA66 短纤维样品的 XRD 谱图。从图可以看出,PA66 短纤维在衍射角 $2\theta=21^\circ$ 和 23° 处出现 2 个衍射峰;PA66 短纤维经过紫外光辐照后,衍射峰的位置没有发生明显变化,说明紫外光辐照没有改变 PA66 短纤维的结晶形态。紫外光辐照时间不同时,衍射峰的宽窄和高度变化明显,随着紫外光辐照时间的延长,纤维结晶度越低;紫外光辐照 6min 后,纤维结晶度下降更为明显,说明纤维表面破坏比较严重,纤维强度遭到破坏。

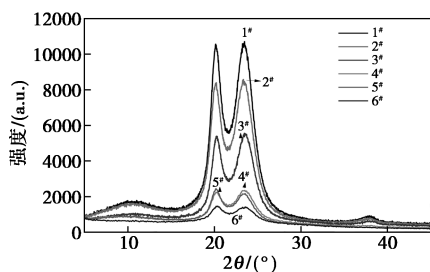


图 6 紫外光辐照时间不同时 PA66 短纤维样品的 XRD 谱图

3 结论

(1)对 PA66 短纤维进行适当的超声处理可以有效改善 PA66 短纤维/NR 复合材料的综合性能,实验测试发现纤维超声处理 2h、浸渍液体橡胶 2g 时,复合材料的定伸应力和断裂伸长率最大,损耗因子最小,说明经过改性处理后,纤维与橡胶之间的界面粘结能力最好,其拉伸断面拔出的纤维长度缩小,产生的孔洞少且较为粗糙,有部分纤维断在孔洞,说明纤维与橡胶的界面力增加,液体橡胶的浸渍有利于纤维表面与橡胶的相容性,有利于纤维发挥强度。同时,利用超声处理可以提高纤维活性,与液体橡胶的端羧基发生亲和反应,从而使界面粘结强度提高。

(2)对 PA66 短纤维进行适当的紫外光辐照可以有效的提高 PA66 短纤维/NR 复合材料的综合性能,PA66 短纤维表面被紫外光辐照 4min 且浸渍 2g 液体橡胶后,PA66 短纤维与 NR 的界面粘结明显得到改善,PA66 短纤维/NR 复合材料的 100% 定伸应力提高了 11.3%,300% 定伸应力提高了

9.23%,储能模量和损耗模量均有所提高。动态力学性能测试结果表明,紫外光辐照提高了纤维与橡胶基体界面的粘结效果,限制了橡胶分子链的运动,增加了纤维对橡胶分子链的束缚,复合材料表现出良好的动态力学性能。

参考文献

- [1] 刘洪涛,周彦豪,张兴华,等.有机短纤维增强橡胶复合材料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2004(3):41-45.
- [2] Unterweger C, Brüggemann O, Fürst C. Synthetic fibers and thermoplastic short-fiber-reinforced polymers: properties and characterization[J]. Polymer Composites, 2014, 35(2): 227-236.
- [3] Fischer G, Schwaz P, Mueller U, et al. Measuring spatial fiber orientation—a method for quality control of fiber reinforced plastics[J]. Advances in Polymer Technology, 2003, 10(2): 135-141.
- [4] Shibulal G S, Naskar K. RFL coated aramid short fiber reinforced thermoplastic elastomer: mechanical, rheological and morphological characteristics [J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(6): 2295-2306.
- [5] Saujanya C, Radhakrishnan S. Structure development and properties of PET fibre filled PP composites [J]. Polymer, 2001, 42(10): 4537-4548.
- [6] Naik D, Sankaran S, Mobasher B, et al. Development of reliable modeling methodologies for fan blade out containment analysis part I: experimental studies[J]. International Journal of Impact Engineering, 2009, 36(1): 1-11.
- [7] 谭珏,文江福,俞强.尼龙 66/聚醚氧共混体系的共混形态和力学性能[J].现代塑料加工应用,2017,29(6):5-8.
- [8] 王海军,王帅毅.尼龙 6 短纤维/聚丁二酸丁二醇酯复合体系的结晶行为[J].陕西科技大学学报,2017,35(2):82-85.
- [9] Chandran A S, Narayanankutty S K. An elastomeric conducting composite based on polyaniline coated nylon fiber and chloroprene rubber[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7): 2418-2429.
- [10] Dong Z, Liu M, Jia D, et al. Synthesis of natural rubber-g-maleic anhydride and its use as a compatibilizer in natural rubber/short nylon fiber composites[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(8): 1127-1138.
- [11] Wang J, Liang G, Wen Z, et al. Studies on surface modification of UHMWPE fibers via UV initiated grafting [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 668-673.
- [12] 戴骏,熊玉竹,崔凌峰,等.紫外辐照改性芳纶纤维的研究[J].人工晶体学报,2016,45(11):2705-2710.
- [13] Ji Q, Wang X, Song R, et al. Graft and fixation of modified cationic dye onto cotton fiber via ATRP and UV method [J]. Journal of Fiber Science and Technology, 2017, 73(5): 114-121.

收稿日期:2018-07-09

修稿日期:2019-08-14