

改性锦纶66短纤维/天然橡胶复合材料性能研究

盛翔, 任慧, 牟成乾, 李建勋, 许俊龙, 刘自光

(通力轮胎有限公司, 山东 济宁 272000)

摘要: 对锦纶66 (PA66) 短纤维进行紫外光照射和浸渍液体橡胶物理改性, 以及接枝化学改性共同处理, 制备改性PA66短纤维/天然橡胶 (NR) 复合材料, 并研究PA66短纤维改性方式对复合材料性能的影响。结果表明: 与未改性的PA66短纤维/NR复合材料相比, 改性PA66短纤维/NR复合材料的拉伸强度降低、撕裂强度提高; 其中先接枝再紫外光照的PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力变化不大, 300%定伸应力提高, 拉断伸长率变化不大; 先紫外光照再接枝的PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力明显提高, 拉断伸长率明显降低。综合来看, 经紫外光照4 min+接枝乙烯基三甲氧基硅烷+浸渍2 g液体橡胶处理的改性PA66短纤维/NR复合材料的物理性能、粘合性能和尺寸稳定性最好。

关键词: 锦纶66; 短纤维; 化学改性; 物理改性; 天然橡胶; 复合材料; 粘合性能; 尺寸稳定性

中图分类号: TQ330.38⁺9; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)07-0417-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.07.0417



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶 (NR) 是不饱和橡胶, 具有优异的综合性能, 在常温下具有良好的弹性, 至今仍是重要的四大工业原料之一, 在国民经济和国防建设中占有重要的地位。但由于NR的硬度、强度、模量等性能较低, 严重制约了其应用。研究^[1-5]发现, 在橡胶基体中加入适量的短纤维, 可使橡胶制品具有高硬度、高模量、抗切割、抗撕裂、抗刺扎等优良性能。由于锦纶66 (PA66) 含有大量的极性酰胺基团, 分子间作用力大, 在NR基体中, PA66往往以纤维束形式存在于介质中难以分散。此外, NR为非极性聚合物, 因此PA66与NR之间的作用力主要为极性纤维与非极性橡胶基体之间的色散力和诱导力, 都是较弱的范德华力, 因此这两相之间的作用力非常弱, 受力时容易由于应力集中而使橡胶复合材料的力学性能降低^[6-8]。

为了改善PA66短纤维与橡胶的界面结合力, 提高PA66短纤维在NR中的分散性以及混炼过程中PA66短纤维长度的保持率, 需对PA66短纤维进行表面改性, 以改善其与NR的界面相容性。界面区起传递应力作用, 若界面粘合不好, 将变成复合材料的薄弱部分。因此一般对PA66短纤维表面接

枝改性以增强其与NR的界面粘合性能。PA66短纤维的改性一般包括两种方法^[6-7]: 一是化学改性, 即采用共聚、接枝、交联等方法, 改变PA66短纤维的分子结构; 二是物理改性, 即通过超声处理、高能射线辐射等方法处理PA66短纤维。

本工作对PA66短纤维进行紫外光照射和浸渍液体橡胶物理改性, 以及接枝化学改性共同处理, 制备改性PA66短纤维/NR复合材料, 并研究PA66短纤维改性方式对复合材料性能的影响, 为制备高性能橡胶材料提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 海南中化橡胶有限公司产品; PA66短纤维 (长度为2 mm, 直径为0.2 mm), 杭州钱海纤维科技有限公司产品; 丙酮, 分析纯, 重庆川东化工有限公司产品; 端羧基液体橡胶, 淄博齐龙化工有限公司产品; 乙烯基三甲氧基硅烷, 曲阜晨光化工有限公司产品; 甲基丙烯酸, 济南汇丰达化工有限公司产品。

1.2 配方

NR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 4, 防老剂 SP-C 1.5, 硫黄 1.71, 促进剂 MBT 2.21, 促进剂 D 0.5, 促进剂 MBTS 1.96, 促进剂

作者简介: 盛翔 (1991—), 男, 山东枣庄人, 通力轮胎有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶和轮胎分析测试工作。

E-mail: 349651741@qq.com

TMTD 0.32, PA66短纤维 4。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品; $\Phi 160 \times 320$ 型双辊开炼机,东莞市昶丰橡塑机械有限公司产品;MD-3000A型无转子硫化仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;平板硫化机,青岛学青橡胶机械有限公司产品;Inspekt table 10 kN型万能材料试验机,德国惠博材料测试公司产品;JEOL-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品;Q800型动态热机械分析(DMA)仪,美国TA仪器公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 PA66短纤维的改性

(1)将PA66短纤维加入丙酮中,用超声波处理3 h,洗涤3次后烘干,分为5组,每组8 g。

(2)将第2和第3组PA66短纤维加入100 mL质量分数为0.1的甲醛溶液中,再在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中于 80°C 下加热2 h,用去离子水洗涤2次,烘干备用。

(3)将经过第2步处理的第2组PA66短纤维加入质量分数为0.3的甲基丙烯酸溶液中,处理2 h后取出,经去离子水洗涤3次后烘干备用。将经过第2步处理的第3组PA66短纤维加入质量分数为0.15的乙烯基三甲氧基硅烷乙醇水溶液(水/乙醇的体积比为1/1)中,在 80°C 下处理2 h,取出后用去离子水洗涤3次,烘干备用。

(4)将经过第3步处理的第2和第3组PA66短纤维浸渍液体橡胶,并在紫外灯下辐照4 min。

(5)将第4和第5组PA66短纤维在紫外灯下辐照4 min。

(6)将经过第5步处理的第4和第5组PA66短纤维加入100 mL质量分数为0.1的甲醛溶液中,然后在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中于 80°C 下加热2 h,再用去离子水洗涤2次,烘干备用。

(7)经过第6步处理后,第4组PA66短纤维加入质量分数为0.15的乙烯基三甲氧基硅烷,在乙醇水溶液(水/乙醇的体积比为1/1)中,在 80°C 下处理2 h,取出经去离子水洗涤3次后,烘干备用;第5组PA66短纤维加入质量分数为0.3的甲基丙烯酸

溶液中,在 80°C 下处理2 h,取出经去离子水洗涤3次,烘干备用。

(8)将经过第7步处理后的第4和第5组PA66短纤维浸渍液体橡胶,并用手动预压和平板硫化机挤压工艺排除多余的液体橡胶,使液体橡胶质量恒定为2 g左右。

PA66短纤维编号:1[#]—未改性;2[#]—接枝甲基丙烯酸+浸渍2 g液体橡胶+紫外光照4 min改性;3[#]—接枝乙烯基三甲氧基硅烷+浸渍2 g液体橡胶+紫外光照4 min改性;4[#]—紫外光照4 min+接枝乙烯基三甲氧基硅烷+浸渍2 g液体橡胶改性;5[#]—紫外光照4 min+接枝甲基丙烯酸+浸渍2 g液体橡胶改性。

1.4.2 改性PA66短纤维/NR复合材料的制备

改性PA66短纤维/NR复合材料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行。密炼机初始温度为 130°C ,转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将部分NR、改性PA66短纤维等按顺序加入到密炼机中混炼7 min,得到改性PA66短纤维预分散母炼胶。

二段混炼在开炼机上进行。将母炼胶与剩余NR在开炼机上混炼,加入配合剂,薄通8次,混炼7 min后下片,得到PA66短纤维按压延方向取向的混炼胶,停放24 h。

用无转子硫化仪在 143°C 下测试 t_{90} ,胶料在平板硫化机上硫化($1.3t_{90} \times 143^\circ\text{C}$)制备硫化胶,再在室温下停放24 h制备试样。

1.5 性能测试

(1)物理性能。按照GB/T 528—2009进行测试。测试温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照GB/T 529—2008(直角形试样)进行测试。

(2)动态力学性能。采用RPA2000橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,测试条件为:频率 2 Hz,温度 60°C ,应变范围 0.01%~100%。

(3)微观形貌。将改性PA66短纤维和复合材料拉伸断裂面经喷金处理后,用SEM观察试样断面形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

改性PA66短纤维/NR复合材料的物理性能见

表1。

表1 改性PA66短纤维/NR复合材料的物理性能

项 目	PA66短纤维				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	65	66	66	66	66
100%定伸应力/MPa	3.70	3.78	3.99	5.02	4.81
300%定伸应力/MPa	6.89	8.73	9.02	11.68	10.87
拉伸强度/MPa	24.12	21.83	21.52	18.25	18.92
拉断伸长率/%	693	691	643	443	487
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	74	71	66	69

从表1可以看出:不同处理方法对改性PA66短纤维/NR复合材料的硬度影响不大,对定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度有一定影响;与1[#]未改性PA66短纤维/NR复合材料相比,2[#]—5[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的拉伸强度降低,这是由于PA66短纤维经物理和化学改性后,自身发生破坏所致;2[#]—5[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的撕裂强度提高,说明改性PA66短纤维能更有效地阻止裂纹扩展。

与1[#]未改性PA66短纤维/NR复合材料相比,先接枝再紫外光照的2[#]和3[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力变化不大,300%定伸应力提高,拉断伸长率变化不大;先紫外光照再接枝的4[#]和5[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力明显提高,拉断伸长率明显降低。

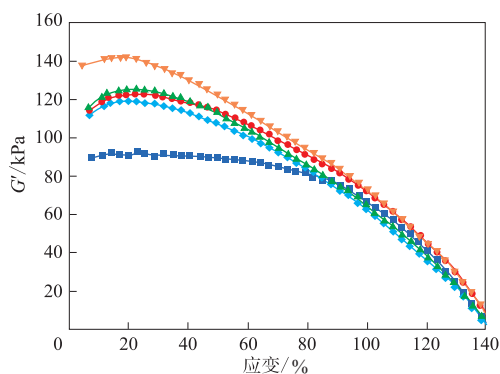
轮胎等橡胶制品胶料主要在定伸应力不大于300%的状态下工作,在保证必要拉伸强度(一般为18 MPa)的前提下,300%定伸应力尤为重要。在5种复合材料中,4[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力最大,说明此改性PA66短纤维与橡胶的粘合性能最好,当橡胶复合材料受到拉力时,PA66短纤维能很好地承载应力。

2.2 RPA分析

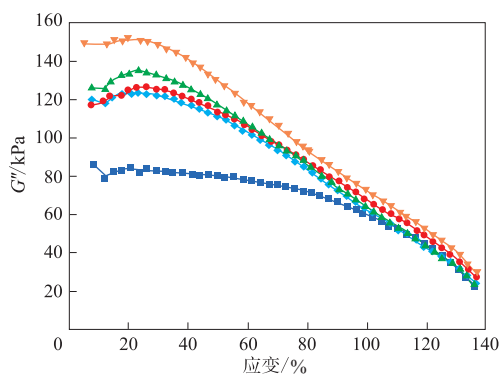
胶料在形变过程中的粘弹性可以反映其加工性能。对炭黑补强橡胶施加周期性的高振幅应力会破坏炭黑在橡胶基体中的互穿网络结构。混炼胶的应变扫描结果见图1。

从图1可以看出:5种混炼胶的储能模量(G')与损耗模量(G'')都随着应变的增大而降低;在小

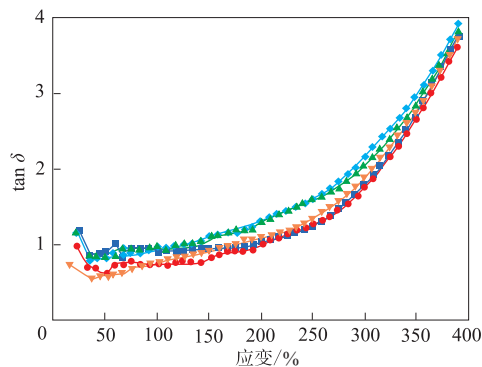
应变下,混炼胶的网络结构在动态应变过程中不断被打破和重建, G' 和 G'' 变化缓慢;当应变较大时, G' 和 G'' 急剧下降;与1[#]未改性PA66短纤维/NR复合材料相比,2[#]—5[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的 G' 和 G'' 较大,其中4[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的 G' 和 G'' 最大。



(a) G' -应变曲线



(b) G'' -应变曲线



(c) $\tan\delta$ -应变曲线

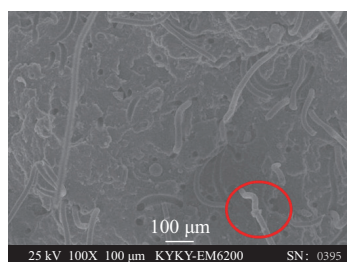
PA66短纤维: 1[#]—■; 2[#]—●; 3[#]—▲; 4[#]—▼; 5[#]—◆。

图1 混炼胶的应变扫描

从图1还可以看出,在应变为0~140%范围内,与1[#]未改性PA66短纤维/NR复合材料相比,2[#]—5[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的损耗因子($\tan\delta$)总体较小,其中4[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的 $\tan\delta$ 最小。 $\tan\delta$ 越小,混炼胶的塑性越大,在挤出过程中变形越小,说明改性PA66短纤维对橡胶分子链的运动约束较高,在挤出加工时橡胶制品外形尺寸保持较好。

2.3 微观形貌

4[#]改性PA66短纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片见图2。



(a) 放大100倍



(b) 放大500倍

图2 4[#]改性PA66短纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片

从图2可以看出:当复合材料拉伸断面放大100倍时,可以看到有少量的孔洞,被拉出的短纤维表面附着橡胶颗粒;当复合材料拉伸断面放大500倍时,发现短纤维有被拉断的痕迹,断面分层较明显,说明短纤维与橡胶基体界面粘合较好。当受到局部外力时,短纤维能很好地承受外力,直到短纤维拉断后,橡胶基体才开始发生破坏。

3 结论

(1) 与未改性的PA66短纤维/NR复合材料相

比,改性PA66短纤维/NR复合材料的硬度变化不大,拉伸强度降低、撕裂强度提高。

(2) 与未改性的PA66短纤维/NR复合材料相比,先接枝再紫外光照的改性PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力变化不大,300%定伸应力提高,拉断伸长率变化不大;先紫外光照再接枝的改性PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力明显提高,拉断伸长率明显降低。

(3) 与未改性的PA66短纤维/NR复合材料相比,改性PA66短纤维/NR复合材料的 G' 和 G'' 较大, $\tan\delta$ 较小;其中4[#]改性PA66短纤维/NR复合材料的 G' 和 G'' 最大, $\tan\delta$ 最小,说明其与NR基体的界面粘合力大幅提高,混炼胶在挤出过程中变形最小。

(4) 改性PA66短纤维/NR复合材料的拉伸断面孔洞减少,短纤维有被拔断的痕迹且表面有橡胶颗粒,说明短纤维与橡胶基体粘合性能好。

(5) 综合来看,经紫外光照4 min+接枝乙炔基三甲氧基硅烷+浸渍2 g液体橡胶处理的改性PA66短纤维/NR复合材料的物理性能、短纤维与橡胶基体的粘合性能及尺寸稳定性最好。

参考文献:

- [1] 鲁学峰,郝智,罗筑,等.天然短纤维/橡胶复合材料研究进展[J].化工新型材料,2016(11):17-19.
- [2] Naohiko K. Tires Made of Short Fiber Reinforced Rubber[J]. Rubber World, 1996, 214(3): 31-21.
- [3] Hirano S. Light-weight Pneumatic Safe Tire[P]. JPN:JP 11 348 512, 1999-12-21.
- [4] Masake T, Kanenari D, Yamakawa K, et, al. Pneumatic Radial Tires Containing Fiber-dispersed Rubber Sheets with Less Road Noise[P]. JPN:JP 1 199 806. 1999-04-13.
- [5] 朱玉俊.弹性体的力学改性-填充补强及共混[M].北京:北京科学技术出版社,1992:184.
- [6] 王留阳,吕文华,龚方红,等.尼龙材料的表面接枝改性[J].合成技术及应用,2009,24(1):40-43.
- [7] 边慧光,李海涛,刘洁,等.芳纶短纤维补强天然橡胶复合材料性能研究[J].橡胶工业,2018,65(8):901-905.
- [8] 潘宝柱,余乃梅.尼龙6自润滑材料的物理改性[J].工程塑料应用,1995(5):1-4.

收稿日期:2020-02-16

Study on Properties of Modified Nylon 66 Short Fiber/Natural Rubber Composite

SHENG Xiang, REN Hui, MU Chengqian, LI Jianxun, XU Junlong, LIU Ziguang

(Tongli Tire Co., Ltd., Jining 272000, China)

Abstract: The nylon 66 (PA66) short fiber was treated by ultraviolet irradiation, physical modification via liquid rubber impregnation and chemical modification such as grafting. The modified PA66 short fiber/natural rubber (NR) composite was prepared and the influence of modified PA66 short fiber on the properties of the composite was studied. The results showed that compared with the NR composite filled with unmodified PA66 short fiber, the tensile strength of modified PA66 short fiber/NR composite decreased and the tear strength increased. When the short fiber was chemically grafted first and then treated by ultraviolet light, the modulus at 100% elongation and elongation at break did not change much, while the modulus at 300% elongation increased. When the short fiber was pretreated by ultraviolet light and then chemically grafted, the modulus at 100% and 300% elongation increased significantly, and the elongation at break was significantly reduced. The optimized treatment process of short fiber was as follows: irradiated by ultraviolet light for 4 min, then grafted with vinyl trimethoxysilane, and finally impregnated with 2 g liquid rubber. With the optimized treatment, the composite had the best physical property, adhesion property and dimensional stability.

Key words: nylon 66; short fiber; chemical modification; physical modification; natural rubber; composite; adhesive property; dimensional stability

大连橡塑研发新规格密炼机组

日前,大连橡胶塑料机械股份有限公司(简称大连橡塑)与国内某大型轮胎企业签订合同,为用户研制国内首台套440E+800ET规格串联密炼机组。

作为国内首台套产品,该密炼机组在研发设计上采用多项国内前沿技术和大连橡塑最新的科技创新成果,将以复合作用方式取代传统密炼机单一作用方式炼胶,采用上位机升温混炼与下位机恒温硅烷化反应的独特工艺,适合生产高白炭黑含量的高性能胶料,可提高白炭黑胶料的分散性和均匀性,制造低滚动阻力轮胎,以满足欧盟、美国等市场日趋严格的乘用车排放标准。

该机组可实现一次完成终炼和母炼,减少混炼段数,从而减小占地面积,取消了胶料中间停放和反复热炼环节,可提高炼胶效率和胶料质量,同时减小能耗,降低生产成本。与大连橡塑前期为客户研制的320E+580ET规格串联密炼机组相比,此次研制的440E+800ET规格串联密炼机组单条

生产线产能可提高30%以上。

(摘自《中国化工报》,2020-05-08)

一种耐沟底裂的载重用轮胎

由中策橡胶集团有限公司申请的专利(公布号 CN 110588248A,公布日期 2019-12-20)“一种耐沟底裂的载重用轮胎”,涉及的轮胎胎冠部位包括胎面、1#带束层、2#带束层、3#带束层、两层0°带束层、胎体和胎肩垫胶。胎面至少设置3条花纹沟;胎肩垫胶设置在带束层与胎体之间。胎冠部位还包括胎体胶片,设置在胎体与胎肩垫胶之间,1#带束层端点与胎肩垫胶内端点的距离为5~10 mm,胎肩垫胶内端点与胎体胶片端点的距离为5~10 mm,1#带束层包边胶宽度为24~28 mm,厚度为0.5~0.8 mm,胎体胶片宽度为100~110 mm,厚度为0.5~0.8 mm。本发明从轮胎结构设计角度提高轮胎沟底的抗撕裂性能,延长轮胎使用寿命。

(本刊编辑部 储 氏)