

偶联剂KH171接枝改性锦纶66短纤维/天然橡胶复合材料的性能研究

盛翔¹,任慧²,高明¹,李伟²,郭衍成¹

(1. 济宁齐鲁检测技术有限公司, 山东 济宁 272000; 2. 通力轮胎有限公司, 山东 济宁 272000)

摘要:采用乙烯基三甲氧基硅烷(偶联剂KH171)对锦纶66(PA66)短纤维进行接枝改性,研究偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/天然橡胶(NR)复合材料的性能。结果表明:偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维提高了其与NR的界面粘合性;与未改性PA66短纤维/NR复合材料相比,偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料的定伸应力和撕裂强度明显提高,在改性偶联剂KH171溶液质量分数为0.15时提高幅度最大,且复合材料的损耗因子峰值降低。

关键词:锦纶66短纤维;偶联剂KH171;接枝改性;天然橡胶;复合材料;物理性能;界面粘合

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ332

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)11-0820-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.11.0820



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)作为四大工业原料之一,在国民经济和国防建设中占有重要地位。研究发现,在胶料中加入适量的短纤维,可使橡胶制品具有高模量、高硬度、抗切割、抗撕裂、抗刺穿、耐疲劳和抗蠕变等优良性能^[1-7]。锦纶66(PA66)短纤维/NR复合材料是一种多相体系,其中PA66短纤维为分散相,NR为连续相。两相界面层是决定PA66短纤维/NR复合材料性能的重要因素,起到传递应力、承受由于热收缩率不同而产生的应力作用^[8-9]。

有机硅烷偶联剂在轮胎制造行业中广泛应用,常见的硅烷偶联剂的分子式为RSiX₃,其中R为不能水解的反应性有机官能团,如环氧基、乙烯基、甲基丙烯酸酯基等;X为可水解基团,如卤素、烷氧基、酰氧基等^[10]。乙烯基三甲氧基硅烷(偶联剂KH171)水解后,既可以与经表面处理的PA66短纤维表面羟甲基发生反应,在纤维表面上接枝双键基团,又能与橡胶分子链作用,在胶料硫化过程中使PA66短纤维与橡胶发生共硫化,使两种不同性质的材料“偶联”,从而改善胶料性能。

本工作采用偶联剂KH171对PA66短纤维进行接枝改性,研究偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维

及PA66短纤维/NR复合材料的性能。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号SCRWF,海南中化橡胶有限公司产品;偶联剂KH171,曲阜晨光化工有限公司产品;PA66短纤维(长度为20 mm),杭州钱海纤维科技有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、2-巯基苯并噻唑(促进剂M)、二苯胍(促进剂D)、2,2'-二硫代二苯并噻唑(促进剂DM)、二硫化四甲基秋兰姆(促进剂TMTD)、苯乙炔化苯酚(防老剂SP-C)和硫黄,均为市售品;丙酮(分析纯),重庆川东化工有限公司产品。

1.2 基本配方

NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 4,防老剂SP-C 1.5,硫黄 1.71,促进剂M 2.21,促进剂D 0.5,促进剂DM 1.96,促进剂TMTD 0.32。

1.3 PA66短纤维的接枝改性

将PA66短纤维放入丙酮中,用超声波处理2 h,烘干备用。

将每组8 g丙酮处理过的PA66短纤维放入100 mL质量分数为0.1的甲醛中,并在浓度为0.5 mol·L⁻¹的NaOH溶液于80℃的温度下放置2

作者简介:盛翔(1991—),男,山东枣庄人,济宁齐鲁检测技术有限公司工程师,硕士,从事纤维改性及其增强橡胶方面的研究。

E-mail:349651741@qq.com

h,再用去离子水洗涤2次,烘干备用。

将上面处理过的PA66短纤维分别加入到不同质量分数(0.05, 0.1, 0.15, 0.2)的偶联剂KH171溶液中处理2 h后取出,经去离子水洗涤3次后,烘干备用。

未经偶联剂KH171溶液处理及经质量分数0.05, 0.1, 0.15, 0.2偶联剂KH171溶液处理的PA66短纤维编号分别为1[#]—5[#]。

1.4 PA66短纤维/NR复合材料的制备

1.4.1 母炼胶

将100 g NR和 8 g PA66短纤维放入XSM-500型橡塑试验密炼机(上海科创橡塑机械设备有限公司产品)中,在140 ℃和80 r·min⁻¹的条件下密炼7 min,制成母炼胶。

1.4.2 混炼胶

将母炼胶、硬脂酸、氧化锌、防老剂SP-C、促进剂M、促进剂DM、促进剂D和促进剂TMTD依次加入Φ160×320型两辊开炼机(东莞市昶丰橡塑机械有限公司产品)中混炼7 min(辊速比为1:1.22),最后加入硫黄混炼 3 min,出片。混炼胶放置24 h,以消除内应力。

1.4.3 硫化胶

混炼胶的硫化特性用MD-3000A型无转子硫化仪(中国台湾高铁检测仪器有限公司产品)测试,硫化在XLB型25 t平板硫化机(江都市明珠实验机械厂产品)上进行,硫化条件为143 ℃×*t*₉₀。

1.5 测试分析

(1)物理性能。硫化胶的拉伸应力应变性能按照GB/T 528—2009用Inspekt Table 10KN型万能材料试验机(德国惠博材料测试公司产品)测试,条件为:温度 (25±2) ℃,拉伸速率 500 mm·min⁻¹;撕裂强度按照GB/T 529—2009测试,条件为:直角形试样,温度 (25±2) ℃,拉伸速率 500 mm·min⁻¹。

(2)扫描电镜(SEM)分析。硫化胶的拉伸断裂面经喷金处理后,采用JEOL-7500F型SEM(日本电子公司产品)观察其形貌。

(3)动态力学性能分析(DMA)。硫化胶的动态力学性能采用Q800型DMA仪(美国TA公司产品)测试,条件为:双悬臂梁形变模式,频率 1 Hz,振幅 8 μm,温度扫描范围 -70~80 ℃,升

温速率 5 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

PA66短纤维/NR复合材料的物理性能如表1所示。

表1 PA66短纤维/NR复合材料的物理性能

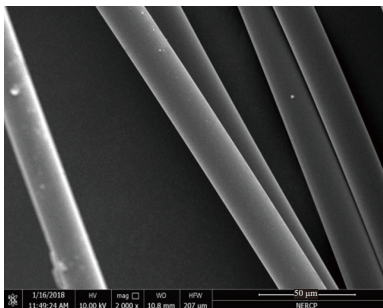
项 目	PA66短纤维编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
100%定伸应力/MPa	2.70	4.12	4.35	4.78	4.46
300%定伸应力/MPa	7.45	9.82	10.12	10.31	9.78
拉伸强度/MPa	24.51	19.82	21.82	20.50	22.85
拉断伸长率/%	812	623	615	632	646
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	79	78	88	82

由表1可以看出,与未改性的PA66短纤维/NR复合材料相比,偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率有所下降。这可能是由于改性处理后纤维表面比较粗糙,当复合材料达到一定程度变形时,纤维与橡胶基体脱离,复合材料形成缺陷,容易出现应力集中现象。

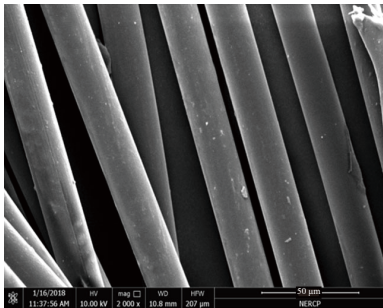
由表1还可以看出,偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料的定伸应力明显提高,且随着偶联剂KH171溶液质量分数的增大,复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力均呈现先提高的趋势,这说明纤维与橡胶在界面发生了粘合,限制了橡胶基体的变形,当偶联剂KH171溶液质量分数为0.15时,这种限制作用最强;当偶联剂KH171溶液质量分数为0.2时,复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力又略有下降,因此偶联剂KH171溶液质量分数为0.15较为合适。偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料的撕裂强度也明显提高,且当偶联剂KH171溶液质量分数为0.15时达到峰值。这主要是由于偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维的加入可以有效阻碍材料裂纹的扩展,当裂纹扩展遇到纤维时会改变原来的扩展方向,可能会从附近的橡胶基体或者界面层中绕行,甚至会沿纤维的取向方向发展,使裂纹的扩展由原来垂直于拉伸方向变为平行于拉伸方向,从而提高了复合材料的撕裂强度。

2.2 SEM分析

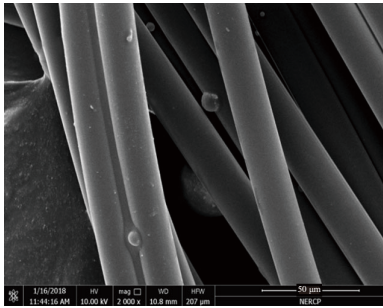
1[#]—4[#] PA66短纤维的SEM照片见图1。



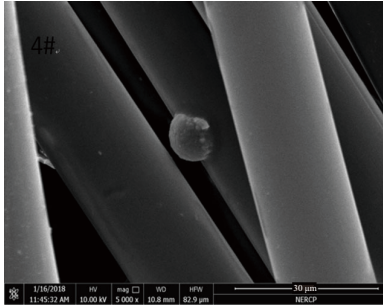
(a) 1[#]PA66短纤维(放大2 000倍)



(b) 2[#]PA66短纤维(放大2 000倍)



(c) 3[#]PA66短纤维(放大2 000倍)



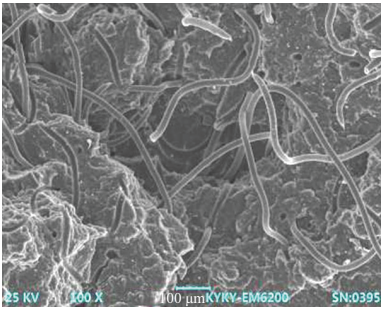
(d) 4[#]PA66短纤维(放大5 000倍)

图1 1[#]—4[#]PA66短纤维的SEM照片

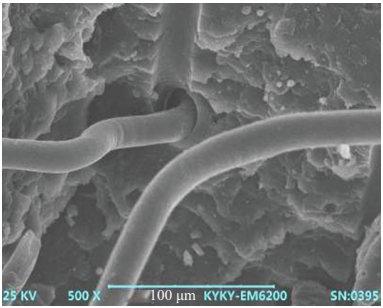
由图1可见: 未经偶联剂KH171改性处理的PA66短纤维表面很光滑,其未被破坏;经过质量分数为0. 05的偶联剂KH171溶液改性处理的PA66短纤维表面稍微粗糙,可以明显看到细小的接枝产物;经质量分数为0. 15的偶联剂KH171溶液改性

处理PA66短纤维表面有明显的接枝产物凝结在纤维表面。

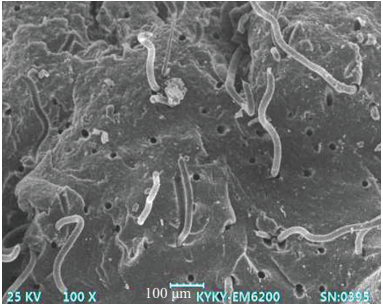
1[#]—4[#] PA66短纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片见图2。



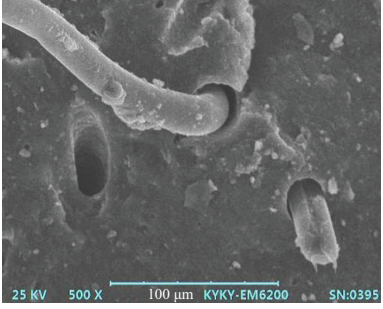
(a) 1[#]PA66短纤维(放大100倍)



(b) 2[#]PA66短纤维(放大500倍)



(c) 3[#]PA66短纤维(放大100倍)



(d) 4[#]PA66短纤维(放大500倍)

图2 1[#]—4[#]PA66短纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片

由图2可见:在1[#]PA66短纤维/NR复合材料断面上,纤维表面光滑,无附着物,大量纤维拔出留下的孔洞光滑,且被拔出纤维较长,孔洞较大,这表明纤维与橡胶的界面粘合力较小,纤维易从橡胶基体中被拔出;在4[#]PA66短纤维/NR复合材料断面上,纤维拔出留下的孔洞表面较粗糙,有部分纤维断在孔洞内,纤维拔出长度较小,表面粗糙度增大,表面粘有更多的橡胶粒子,说明纤维与橡胶的界面粘合力较大,有利于纤维与橡胶基体相容,更好地发挥纤维强度。

2.3 动态力学性能

PA66短纤维/NR复合材料的动态力学性能如图3所示。

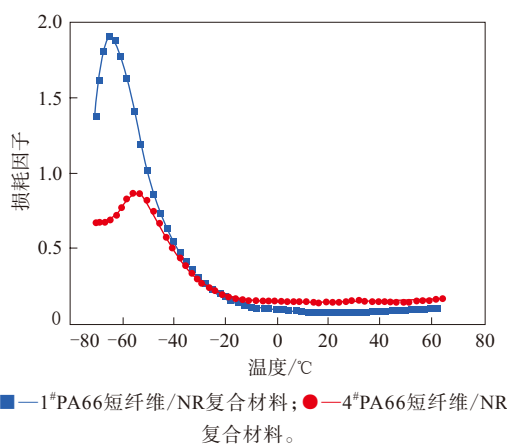


图3 PA66短纤维/NR复合材料的动态力学性能

在短纤维/橡胶复合材料中,由于橡胶基体与纤维的性能差异较大,两者界面粘合性从橡胶基体到纤维表面是逐渐变化的。通常认为,纤维与橡胶界面粘合效果越好,橡胶分子链的运动就越受限制,具体表现为复合材料的损耗因子($\tan\delta$)越小。因此可以用短纤维/橡胶复合材料的 $\tan\delta$ 来评估纤维与橡胶的界面粘合效果^[11-12]。由图3可见,4[#]PA66短纤维/NR复合材料的 $\tan\delta$ 最高峰低于1[#]PA66短纤维/NR复合材料,说明偶联剂KH171接枝改性增强了纤维与橡胶界面的粘合性,限制了橡胶分子链的运动,从而减小了 $\tan\delta$ 峰值。但偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料在0℃左右的 $\tan\delta$ 也相对较大,说明对纤维进行改性处理后复合材料的抗湿滑性能提高。

2.4 能谱分析

对1[#]和4[#]PA66短纤维表面元素进行能谱分析,

每组纤维进行10个点测试,取测试值的平均值,结果如表2所示。

表2 1[#]和4[#]PA66短纤维表面元素质量分数

PA66短纤维 编号	表面元素			
	碳	氮	氧	硅
1 [#]	0.631 0	0.212 5	0.157 4	0
4 [#]	0.635 8	0.116 8	0.223 9	0.236 0

由表2可以看出:1[#]和4[#]PA66短纤维表面的主要元素均为碳、氮、氧;经过偶联剂KH171接枝改性后,PA66短纤维表面的碳和氧元素质量分数增大,氮元素质量分数减小,且增加了硅元素。这说明偶联剂KH171经过水解与PA66短纤维表面上的羟甲基形成氢键,成功地在纤维上接枝了双键基团和硅元素,在偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料硫化过程中,改性PA66短纤维与NR发生共硫化,提高了两相的界面粘合力,从而提高了复合材料的定伸应力。

3 结论

采用偶联剂KH171对PA66短纤维进行接枝改性,并对偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料性能进行研究得出:与未改性PA66短纤维/NR复合材料相比,偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维/NR复合材料的100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度明显提高,且当偶联剂KH171溶液质量分数为0.15时提高幅度最大;经过质量分数为0.15的偶联剂KH171溶液改性处理后,PA66短纤维的表面有明显的接枝产物凝结,复合材料拉伸断面上有明显的纤维拔断痕迹,说明纤维与橡胶的界面粘合性能提高;偶联剂KH171接枝改性PA66短纤维与NR界面的粘合性增强,限制了橡胶分子链的运动,从而降低了复合材料的损耗因子峰值;经过偶联剂KH171改性处理后,PA66短纤维表面的碳和氧元素含量增大,氮元素含量减小,同时增加了硅元素。

参考文献:

- [1] Rijpkema B. The Use of Short Fiber to Deduce the Rolling Resistance of Tires[J]. *Plastomere Elastomere Duromere*, 1994, 47 (10): 748-752.
- [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]. JP:JPN 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]. JP:JPN 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, 1992:184-204.
- [6] 边慧光, 于本会, 田晓龙, 等. 短纤维取向对短纤维/天然橡胶复合材料性能的影响研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2):125-131.
- [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] 董智贤. 马来酸酐接枝改性天然橡胶的制备及应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- [9] 张冀岩. 芳纶短纤维/浆粕增强轮胎用天然橡胶复合材料的研究[D]. 天津:天津大学, 2007.
- [10] 梁诚. 硅烷偶联剂在橡胶工业中应用进展[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(19):14-15, 29.
- [11] 程俊梅, 于广水, 赵树高, 等. 动态热力学分析法评估短纤维/橡胶复合材料界面粘合效果[J]. 橡胶工业, 2006, 53(3):139-142.
- [12] 张立群, 周彦豪, 张宇东, 等. 短纤维-橡胶复合材料动态力学性能研究[J]. 橡胶工业, 1994, 41(9):538-542.

收稿日期: 2019-06-18

Study on Properties of Coupling Agent KH171 Grafting Modified Nylon 66 Short Fiber/NR Composites

SHENG Xiang¹, REN Hui², GAO Ming¹, LI Wei², GUO Yancheng¹

(1. Jining Qilu Testing Technology Co., Ltd, Jining 272000, China; 2. Tongli Tire Co., Ltd, Jining 272000, China)

Abstract: The nylon 66 (PA66) short fiber was modified by grafting of vinyl trimethoxysilane (coupling agent KH171), and the properties of KH171 grafting modified PA66 short fiber/natural rubber (NR) composites were studied. The results showed that the grafting modification of PA66 short fiber with KH171 improved the interfacial adhesion between PA66 short fiber and NR. Compared with unmodified PA66 short fiber/NR composite, the modulus and tear strength of KH171 grafting modified PA66 short fiber/NR composite increased obviously, and the maximum increase was obtained when the mass fraction of KH171 solution was 0.15, and the peak of the loss factor of the composite was reduced.

Key words: PA66 short fiber; coupling agent KH171; graft modification; NR; composite; physical property; interface adhesion

Maxam推出6种规格的MS503轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年7月15日报道如下。

Maxam轮胎北美有限公司的新MS503轮胎(见图1)设计用于需要大牵引力、苛刻道路行驶的越野车辆。



图1 MS503轮胎

MS503轮胎是为在恶劣条件下最大限度地延长使用寿命而专门设计,它采用了加强型胎肩、胎侧和胎圈结构,以获得最佳耐久性能。

Maxam称,MS503轮胎超抗切割胎面胶和全钢子午线结构最大限度地避免了物理损伤,并延长了使用寿命。

超深、不定向L5T牵引模式使MS503轮胎能够在任何情况下提供持久的性能和优化的操控能力。

Maxam称,MS503轮胎采用了具有可变空隙几何结构的开放式花纹块,具有良好的自清洁性能,可在任何情况下保持牵引力。

交错式胎面提供连续的地面接触,同时为驾驶员提供了更好的乘坐舒适性。MAXAM MS503轮胎目前有17.5R25, 20.5R25, 23.5R25, 26.5R25, 29.5R25和35/65R33六种规格。

(马晓摘译 吴秀兰校)