

微纳米混杂短纤维增强 HNBR 复合材料的性能

蔡维婷, 张立群, 田明*

(北京化工大学先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 本工作将天然针状硅酸盐 (FS) 与氢化丁腈橡胶 (HNBR) 机械共混, 同时利用硅烷偶联剂原位改性 FS 制备出 HNBR/FS 纳米纤维复合材料, 研究了偶联剂种类和用量、FS 用量对复合材料性能的影响和复合材料的微观结构, 同时探讨了硅酸盐纳米纤维与尼龙短纤维(DCAF)的协同增强效果。研究表明, 改性 FS 在 HNBR 中分散良好, 能够解离为纳米纤维, 纤维-橡胶界面结合良好。FS 的加入显著提高了 HNBR 的硬度、拉伸强度、100%定伸应力和撕裂强度, γ - (甲基丙烯酰氧基) 丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 改性 FS 对 HNBR 增强效果最好, 适宜用量为 6phr; HNBR/FS 复合材料具有短纤维增强橡胶复合材料的应力应变特性和力学性能各向异性, 在高温下压缩模量变化很小; 芳纶短纤维的加入进一步提高 HNBR/FS 复合材料小应变下定伸应力和压缩模量, 降低损耗因子。

关键词: 硅酸盐纳米纤维, 芳纶短纤维, 氢化丁腈橡胶, 复合材料, 力学性能

短纤维增强橡胶复合材料(SFRC)具有高刚性、高强度、高撕裂等性能特点^[1], 广泛应用于汽车同步带底胶、履带挂胶、密封件和胶管等。传统的聚酯、尼龙合成纤维的直径一般为 10~20 μm , 要达到很好的增强效果, 纤维的原始长度必须保持在 0.5~5mm, 以保证高的形状系数比, 结果导致橡胶的加工性能差, 而且制品表面粗糙。其次, 有机合成纤维具有温度响应性, 复合材料在动态使用过程中引起的温升造成增强纤维的模量下降, 以致复合材料的高温模量下降。纳米纤维增强聚合物最早由 Ajayan 等人开始研究^[2], 集中在碳纳米纤维或碳纳米管/聚合物复合材料^[2-5]。然而, 使纳米纤维在聚合物中形成良好分散始终是一个非常棘手的问题。作者利用天然针状硅酸盐(FS), 如坡缕石或凹凸棒石, 通过与丁苯橡胶(SBR)机械混合, 或者与 SBR 乳液共混共凝制备出硅酸盐纳米纤维增强 SBR 纳米复合材料^[6]。氢化丁腈橡胶 (HNBR) 具有优良的力学性能, 国外已将氢化丁腈橡胶 (HNBR) 用于汽车同步带, 其使用寿命与汽车同步^[7]。本文研究了硅酸盐纳米纤维增强 HNBR 复合材料的性能, 探讨纳米纤维与芳纶短纤维(DCAF)的协同增强效果。

1 实验部分

基本配方(单位: phr, per hundred rubber): HNBR 100, 抗氧化剂 1010 1.5, 防老剂 RD 1.5, 防老剂 MB 1, 酚醛树脂 201 20, 碱式碳酸锌 2, 邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 10, 硅烷偶联剂 KH570 3, FS 40。

复合材料制备: 将 FS 置于烘箱中, 120 $^{\circ}\text{C}$ 下鼓风干燥 2 h。在双辊开炼机上放入氢化丁腈橡胶, 使其包辊, 辊距调至最小, 依次加入活性剂、抗氧化剂和防老剂, 然后分数次加入 FS、偶联剂 KH570

与橡胶混炼均匀。在 140℃ 高温开炼机上热处理 5min，得到 HNBR/FS 母胶。将 HNBR/FS 母胶冷却，加入 DOP 及溴化酚醛树脂混炼均匀，形成 HNBR/FS 混炼胶，在 180 °C 硫化得到复合材料。

采用 LLOYD LR30K PLUS 万能材料试验机(英国 LLOYD 公司)测试复合材料的拉伸和压缩力学性能；采用美国 FEI XL-30 场发射环境扫描电子显微镜（ESEM）和日本 Hitach T-800 电子显微镜（TEM）观察复合材料拉伸断面的断裂形貌。

2 结果与讨论

从表 1 看出，与未改性 FS 增强 HNBR 复合材料相比，硅烷偶联剂改性 FS/HNBR 复合材料表现出更高的拉伸强度和撕裂强度，断裂伸长率和永久变形却下降。KH570 改性 FS 对复合材料的增强效果最明显。由表 2 可见，随着 KH570 用量增加，复合材料的拉伸强度、100%定伸应力和硬度增加，断裂伸长率和永久变形下降，KH570 适宜用量为 6phr。由图 1 观察到改性 FS 被解离成纳米纤维分散在 HNBR 中，纳米纤维没有被拔出，表明纤维与橡胶结合良好。

Table 1 Mechanical properties of HNBR/FS composites with various silane coupling agent (3phr)

Type of coupling agent	None	KH570	A172	A151	VTPS
Stress at100%/MPa	6.9	17.3	11.2	13.2	10.7
Tensile strength/MPa	23.8	27.4	26.6	25.6	24.2
Elongation at break/%	415	178	322	273	358
Tensile set/%	60	16	36	32	36
Tear strength/kN.m-1	64.6	72.9	64.3	67.1	71.6

Table 2 Mechanical properties of HNBR/FS composites with various KH570 contents (40phr FS)

Amount of KH570/phr	1	2	4	6	10
Stress at100%/MPa	15.1	15.2	18.6	18.9	13.7
Tensile strength/MPa	25.5	28.3	30.2	30.8	26.8
Elongation at break/%	235	238	233	200	226
Permanent set/%	24	24	16	16	12
Shore A hardness	83	86	86	87	86

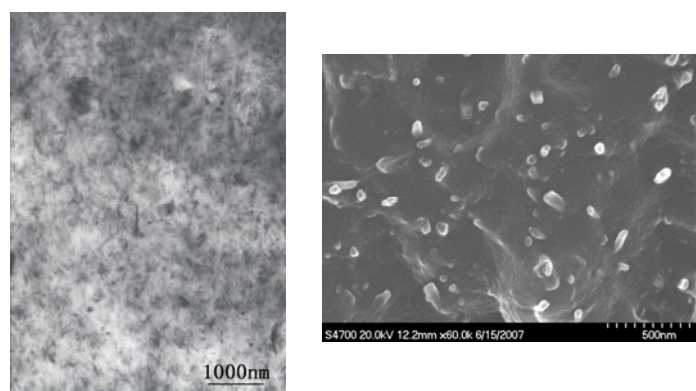


Fig 1 TEM and ESEM micrographs of HNBR/FS composites with 40 phr FS contents

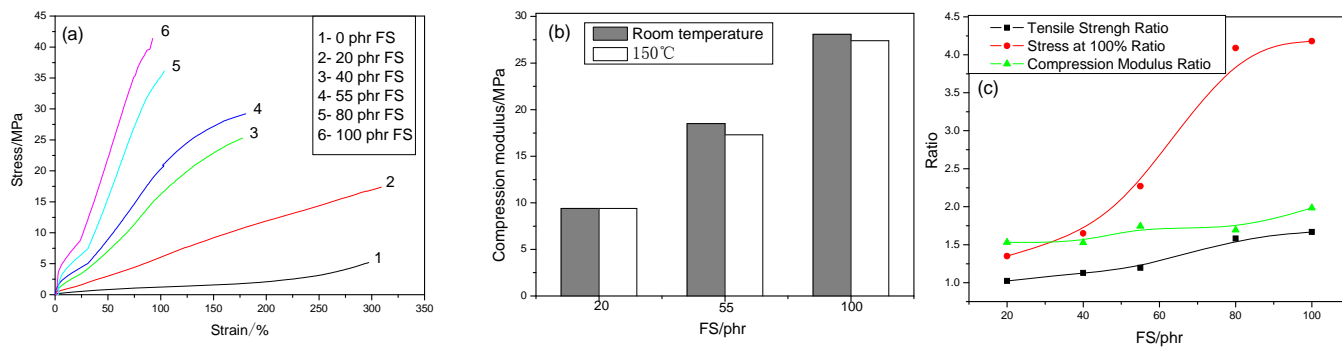


Fig 2 mechanical properties (a,b) and the ratio of mechanical properties in parallel/ perpendicular fiber orientation and (c) of HNBR/FS composites with various FS contents

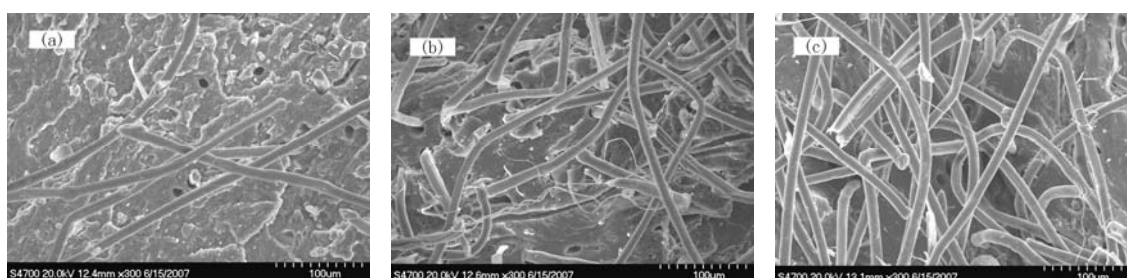


Fig 3 ESEM micrographs of HNBR/DCAF/FS composites with various DCAF contents(40phr FS) (a:3phr; b:9hr; c:15phr)

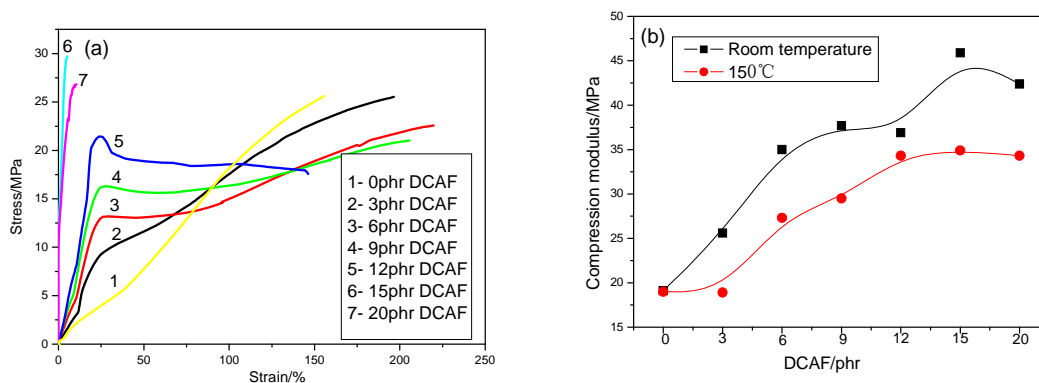


Fig 4 Mechanical behavior of HNBR/DCAF/FS composites with various DCAF contents

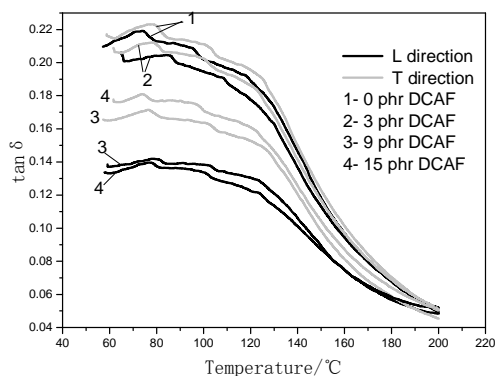


Fig 5 Loss factor of HNBR/DCAF/FS composites as a function of temperature with various amount of DCAF

由图 2(a)表明, 在 FS 用量超过 40phr 后, 复合材料呈现短纤维增强橡胶(SFRC)的拉伸应力-应变特性。由图 2(b)显示复合材料的压缩模量随 FS 用量增加而递增, 150℃高温下模量几乎没有下降。由图 2(c)表明复合材料的力学性能在纤维取向和垂直纤维取向方向表现出明显的各向异性。由图 3 说明芳纶短纤维(DCAF)与 HNBR 界面结合差, DCAF 纤维拉伸过程中被拔出留下空洞, 表面光滑。

由图 4(a)可见, 少量 DCAF 加入, 复合材料表现出拉伸屈服, 小形变下应力显著增加; DCAF 用量到 15phr 后, 复合材料出现脆性断裂。由图 4(b)可见, HNBR/DCAF/FS 压缩模量随 DCAF 用量增加而增加, 但在 150℃高温下压缩模量下降。图 5 为拉伸模式下 HNBR/DCAF/FS 复合材料损耗因子($\tan \delta$)与温度的关系, DCAF 用量的增加降低了复合材料的损耗因子。复合材料在平行纤维取向方向(L)比垂直纤维取向方向(T) 具有更低的 $\tan \delta$ 。

3 结论

硅烷偶联剂 KH570 改性 FS 对 HNBR 增强效果最好, 适宜用量为 6phr; HNBR/FS 复合材料具有短纤维增强橡胶复合材料的应力应变特性和力学性能各向异性, 在高温下压缩模量变化很小; 芳纶短纤维(DCAF)的加入进一步提高 HNBR/FS 复合材料小应变下定伸应力和压缩模量, 降低损耗因子。

参考文献:

- [1] Coran Y, Hamed P, Goettler L A. *Rubber Chem Technol*, 1976, 49: 1167-1181
- [2] Ajayan P, Astephan O, Colliex C, et al. *Science*, 1994, 265:1212-1214
- [3] Romero D B, Carrard M, W H de Heer, et al. *Adv Mater*, 1996, 8: 899-902
- [4] Lozano K, Barrera E V. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(1):125-133
- [5] Yang Y L, Gupta M C, Dudley K L, et al. *Adv Mater*, 2005, 17:1999-2003
- [6] Tian M, Qu C D, Feng Y X, Zhang L Q. *J Mater Sci*, 2003, 38: 4917-4924
- [7] 吴贻珍. 橡胶工业, 2002, 49(4): 215~221