

相容剂对棉短纤维/三元乙丙橡胶 复合材料性能的影响

岑 兰, 李福强, 陈福林, 周彦豪

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:研究改性酚醛树脂(牌号 RM-1)、马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)和钴盐粘合剂 RC 作为相容剂对棉短纤维(SCF)/EPDM 复合材料性能的影响。结果表明:加入相容剂后,复合材料的 100% 定伸应力呈增大趋势,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小,其中相容剂 EPDM-g-MAH 的改善效果最好;当相容剂 EPDM-g-MAH 用量为 6 份时,随着 SCF 用量的增大,复合材料的邵尔 A 型硬度和拉断永久变形逐渐增大,定伸应力呈增大趋势,拉伸强度略有减小,撕裂强度先增大后减小,耐热空气老化性能变化不大。

关键词:相容剂;棉短纤维;三元乙丙橡胶;复合材料;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺7/⁺9;TQ333.4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2012)10-0587-05

短纤维/橡胶复合材料将短纤维作为增强体分散于橡胶基质中,能够把橡胶的柔性和短纤维的刚性很好地结合在一起,从而赋予材料高模量、高抗刺扎性和高撕裂强度等特点。

随着资源危机和生态问题越发严重,以棉短纤维(SCF)为主的天然纤维补强橡胶复合材料的研究成为热点^[1-6]。但是由于 SCF 在橡胶中分散困难以及界面粘合性能不良等问题,因此相容剂的选择对于制备高性能复合材料显得尤为重要。

改性酚醛树脂(牌号 RM-1)和钴盐粘合剂 RC 具有增粘和提高相容性能作用,是广泛用于橡胶与金属帘线等含骨架橡胶制品的热硫化粘合剂^[7-8];马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)可提高极性相差悬殊的高聚物的相容性^[9],应用于纤维补强橡胶复合材料时极有可能起到提高界面粘合力 and 相容的作用。因此,本工作选择 RM-1,EPDM-g-MAH 和 RC 作为相容剂,研究其用量对 SCF/EPDM 复合材料物理性能的影响以及 SCF 与 EPDM 基质的界面粘合状况,以期改善 SCF 与 EPDM 的界面粘合性能,提高复合材料的综合性能。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,型号 Buna EP G3850,第三单体 ENB 质量分数为 0.08,德国朗盛公司产品。SCF,棉纤维质量分数不小于 0.95,纤维长度为 0.6~0.8 mm,直径为 25~30 μm ,初始模量约为 225 $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$,加热减量(105 $^{\circ}\text{C}$)不大于 8%,黑龙江富锦市橡胶有限责任公司产品。相容剂:RM-1,浅黄色粉末,熔点不低于 81 $^{\circ}\text{C}$,青岛博丰化学有限公司产品;EPDM-g-MAH,接枝率为 1.2%,广州金发科技股份有限公司提供;RC,白色粉末,陕西邦兴化学有限公司产品。

1.2 基本配方

EPDM 100,炭黑 N330 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 20,防老剂 RD 2,防老剂 MB 1,硫黄 1.8,促进剂 M 0.5,促进剂 TRA 0.75,促进剂 BZ 1.5,SCF 变量,相容剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机和 QLB-400 $\times$ 400 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;XL-100A 型冲片机,上海化工机械四厂产品;CMT4204 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;401A 型老化试验箱,上海试验仪器总厂产品;LX-A 型邵尔 A 型橡胶硬度计,上海六中量

基金项目:广东省部产学研结合项目(2010B090400227)

作者简介:岑兰(1968—),女,广西北海人,广东工业大学副教授,硕士,从事高聚物改性及高聚物复合材料的研究。

仪厂产品;百分测厚仪,上海六菱仪器厂产品;XL-30FEG型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利浦公司产品。

1.4 试样制备

先将EPDM塑炼,再加入SCF和相容剂,然后依次加入防老剂、氧化锌、硬脂酸、石蜡油和炭黑,最后加入促进剂和硫黄,在0.5 mm辊距下将混炼胶薄通5次,再在2 mm辊距下对折下片,停放24 h。

将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃/10 MPa×10 min。硫化胶拉伸试样按照拉伸方向与出片方向平行(L向)进行裁取,撕裂试样按照拉伸方向与出片方向垂直(T向)进行裁取。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样,拉伸速率为500 mm·min⁻¹;耐热空气老化性能按GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化条件为80 ℃×72 h。

1.5.2 SEM分析

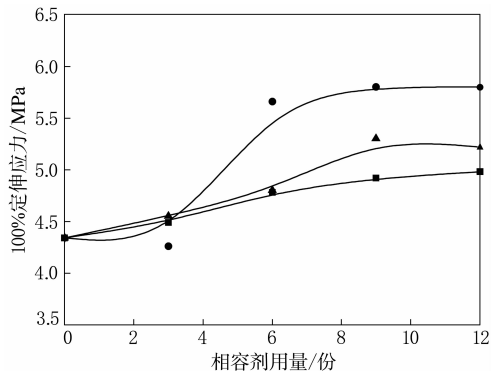
常温下用切片刀将拉伸试样断面切成厚度约为0.5 mm、宽度为2~3 mm的样品,然后将其表面喷金,采用SEM进行观察。

2 结果与讨论

2.1 相容剂品种和用量对SCF/EPDM复合材料物理性能的影响

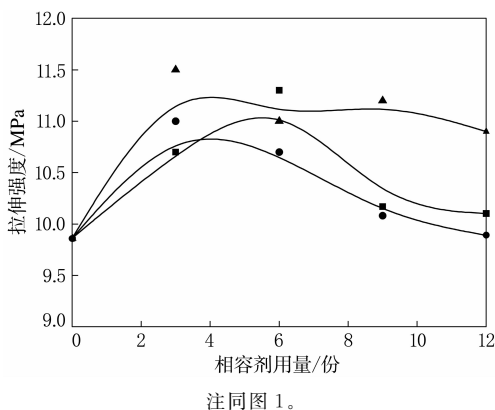
当SCF用量为20份时,相容剂品种和用量对SCF/EPDM复合材料物理性能的影响如图1~4所示。

从图1可以看出,随着相容剂用量的增大,SCF/EPDM复合材料的100%定伸应力呈增大



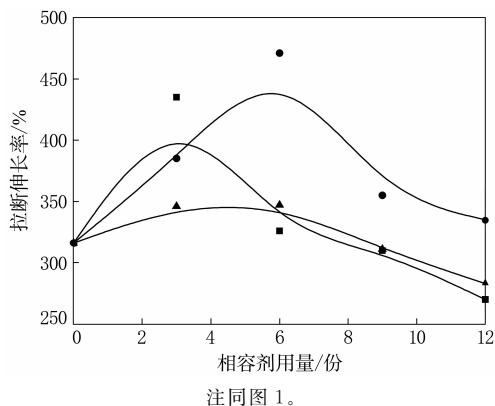
相容剂品种: ■—RM-1; ●—EPDM-g-MAH; ▲—RC。

图1 相容剂品种和用量对SCF/EPDM复合材料100%定伸应力的影响



注同图1。

图2 相容剂品种和用量对SCF/EPDM复合材料拉伸强度的影响



注同图1。

图3 相容剂品种和用量对SCF/EPDM复合材料拉伸伸长率的影响

趋势,当相容剂用量大于9份时,SCF/EPDM复合材料的100%定伸应力基本保持不变。对比3种相容剂的影响效果可见:当相容剂用量小于3份时,SCF/EPDM复合材料的100%定伸应力差别不大;而当相容剂用量大于3份时,加入相容剂

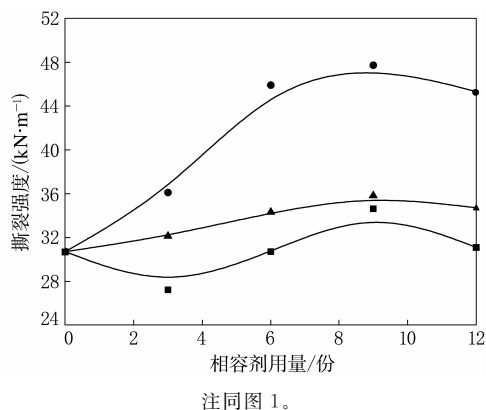


图 4 相容剂品种和用量对 SCF/EPDM 复合材料撕裂强度的影响

EPDM-g-MAH 的 SCF/EPDM 复合材料的 100%定伸应力明显大于加入相容剂 RM-1 或 RC 的 SCF/EPDM 复合材料。

从图 2 可以看出,3 种相容剂对 SCF/EPDM 复合材料的拉伸强度均有不同程度的改善,当相容剂用量为 3~6 份时,SCF/EPDM 复合材料的拉伸强度达到最大值,随着相容剂用量的继续增大,SCF/EPDM 复合材料的拉伸强度有所减小,但均大于未加相容剂的 SCF/EPDM 复合材料。分析认为:一方面,相容剂可以将 SCF 分散相与基体胶以“桥”的形式连接起来,增大了两相间的结合力^[10],有利于拉伸强度的提高;另一方面,由于 SCF 用量较大,影响了 EPDM 分子链的相互纠缠,不利于拉伸应力在橡胶分子链之间的传递和分散。

从图 3 可以看出:相容剂 RC 对 SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率影响不大;而随着相容剂 RM-1 和 EPDM-g-MAH 用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的拉断伸率先增大后减小。其中相容剂 EPDM-g-MAH 的加入可显著提高 SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率,当其用量为 6 份时,SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率达到最大值(470%);而后随着相容剂 EPDM-g-MAH 用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率小幅减小,但仍保持较高水平。

从图 4 可以看出:相容剂 RM-1 和 RC 对 SCF/EPDM 复合材料的撕裂强度影响不大;随着相容剂 EPDM-g-MAH 用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的撕裂强度明显增大;当其用量为 9 份

时,SCF/EPDM 复合材料的撕裂强度达到最大值(48 kN·m⁻¹),比未加相容剂的 SCF/EPDM 复合材料提高了 55.4%。

相容剂对 SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率和撕裂强度的影响主要由其结构和性质决定。一方面,相容剂 EPDM-g-MAH 的结构一端为聚烯烃,与 EPDM 具有相似的主链结构,两者有较大的亲和力,能降低界面表面张力,改善 SCF 在橡胶中的分散;另一端的 MAH 基团能与 SCF 表面的羟基发生化学作用,生成共价酯键^[11],改善了 SCF 与 EPDM 的界面相容性,SCF 通过相容剂 EPDM-g-MAH 与 EPDM 基体产生柔性的化学结合,增强了 SCF 对撕裂应力的屏蔽和分散作用,从而使 SCF/EPDM 复合材料的撕裂强度明显增大^[10],同时也有利于提高 SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率。另一方面,相容剂 RM-1 和 RC 的主要组成分别为改性酚醛树脂和三聚氰胺预聚体,极性和刚性较强,虽然其与 SCF 的相互作用较大,但与橡胶基体的作用较小,因此对 SCF/EPDM 复合材料的拉断伸长率和撕裂强度贡献不大。

2.2 SCF 用量对 SCF/EPDM 复合材料物理性能和耐热空气老化性能的影响

当相容剂 EPDM-g-MAH 用量为 6 份时,SCF 用量对 SCF/EPDM 复合材料物理性能和耐热空气老化性能的影响如表 1 和 2 所示。

从表 1 可以看出,随着 SCF 用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉断永久变形逐渐增大,定伸应力呈增大趋势,拉伸强度略有减小;撕裂强度先增大后减小,当 SCF 用量为 12.5 份时,撕裂强度达到最大值(52 kN·m⁻¹)。分析认为:当 SCF 用量较小时,EPDM-g-MAH 的相容作用有利于 SCF/EPDM 复合材料物理性能的提高;但当 SCF 用量增大到 15 份时,短纤维的团聚作用开始加剧,导致 SCF/EPDM 复合材料的物理性能下降。

从表 2 可以看出:经热空气老化后,随着 SCF 用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率变化不大,分别在 70%和 50%左右;撕裂强度保持率在 100%以上。综上所述,SCF 的加入对 SCF/EPDM 复合材料耐

表 1 SCF 用量对 SCF/EPDM 复合材料物理性能的影响

项 目	SCF 用量/份						
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15
邵尔 A 型硬度/度	68	70	73	76	80	82	84
100%定伸应力/MPa	2.48	2.84	3.18	4.52	4.21	4.37	4.81
300%定伸应力/MPa	4.80	5.07	5.39	6.84	6.74	4.93	6.22
拉伸强度/MPa	12.4	11.7	11.4	10.8	10.4	10.1	9.9
拉断伸长率/%	915	830	757	620	574	650	500
拉断永久变形/%	6	7	8	10	11	15	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	40	42	46	49	52	50

表 2 SCF 用量对 SCF/EPDM 复合材料耐热空气老化性能的影响

项 目	SCF 用量/份						
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15
邵尔 A 型硬度变化/度	+8	+8	+6	+4	+3	+8	+6
拉伸强度保持率/%	71	75	71	76	71	77	75
拉断伸长率保持率/%	48	41	48	53	53	44	45
撕裂强度保持率/%	104	108	107	112	114	118	105

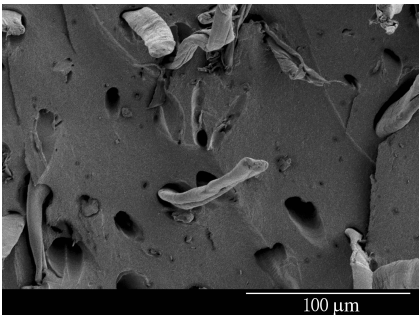
热空气老化性能的影响不大。

2.3 SEM 分析

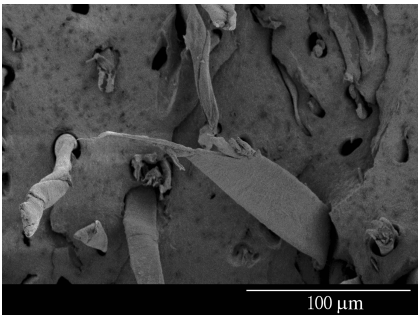
未加和加 6 份相容剂的 SCF/EPDM 复合材料拉伸断面的 SEM 照片如图 5 所示。

从图 5(a)可以看出,未加相容剂的试样拉断后大部分 SCF 被抽出,纤维表面光滑,且抽出后

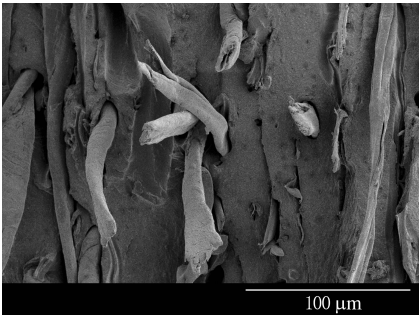
留下的孔洞也很光滑,这表明 SCF 易从橡胶基质中被抽出,SCF 与 EPDM 基质的粘合性能很差。从图 5(b)~(d)可以看出,加入相容剂后大部分 SCF 被拉断,且 SCF 表面粗糙不平,破损严重,这表明相容剂的加入可在一定程度上提高 EPDM 基体与 SCF 之间的粘合性能,使两者有机结合。



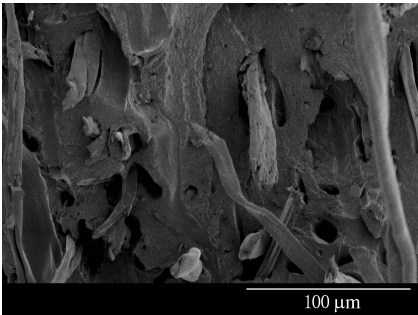
(a)未加相容剂



(b)加入相容剂 RM-1



(c)加入相容剂 EPDM-g-MAH



(d)加入相容剂 RC

放大 500 倍。

图 5 SCF/EPDM 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

因此,加入相容剂的 SCF/EPDM 复合材料在拉伸时 SCF 不易从橡胶基质中脱出,应力能有效传递到 SCF 上,从而达到良好的补强效果。这与上述 SCF/EPDM 复合材料的物理性能测试结果有较好的对应关系。

3 结论

(1)当 SCF 用量为 20 份时,加入相容剂 RM-1,EPDM-g-MAH 和 RC,SCF/EPDM 复合材料的 100%定伸应力呈增大趋势,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小,其中相容剂 EPDM-g-MAH 的改善效果最好。

(2)当相容剂 EPDM-g-MAH 用量为 6 份时,随着 SCF 用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉断永久变形逐渐增大,定伸应力呈增大趋势,拉伸强度略有减小,撕裂强度先增大后减小,耐热空气老化性能变化不大。

参考文献:

- [1] Wang H J,Zhang C Y,Rong M Z,et al. Interfacial Effects in Short Sisal Fiber/Maleated Castor Oil Foam Composites[J]. Composite Interfaces,2008,15(2):95-110.
- [2] Joshy M K,Mathew L,Joseph R. Influence of Fiber Surface Modification on the Mechanical Performance of Isora - Polyester

Composites[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2009,58(1):2-20.

- [3] Joshy M K,Mathew L,Joseph R. Effect of Alkali Treatment on the Mechanical Properties of Short Randomly Oriented Isora Fibre-Polyester Composites [J]. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology,2008,24(4):255-272.
- [4] Singha A S,Kumar T V. Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites [J]. Bulletin of Materials,2008,31(5):791-799.
- [5] Adil S,Hamid K,Etienne F,et al. Effect of the Fiber Size on the Physicochemical and Mechanical Properties of Composites of Epoxy and Date Palm Tree Fibers [J]. Macromolecular Materials and Engineering,2008,293(8):684-691.
- [6] Sreekumar P A,Albert F,Unnikrishnan G,et al. Mechanical and Water Sorption Studies of Ecofriendly Banana Fiber-reinforced Polyester Composites Fabricated by RTM[J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,109(3):1547-1555.
- [7] 吕海金,王玉琴,肖慧芝,等. RM-1 橡胶金属硫化胶粘剂[J]. 特种橡胶制品,1999,20(1):35-37.
- [8] 蒲启君,赵忠礼,黄品琴,等. 钴盐粘合剂 RC 系列的特性及其应用[J]. 橡胶工业,1991,38(5):260-266.
- [9] 黄伯芬,张国强,王樱. EPDM-g-MAH 对 PA6/ABS 合金性能的影响[J]. 工程塑料应用,2007,35(11):12-15.
- [10] 王炜,马国富. 相容剂对 EPDM/Kevlar 浆粕 SFRC 性能的影响[J]. 橡胶工业,2003,50(10):585-588.
- [11] 王新波. POE 马来酸酐接枝物增韧 PBT[J]. 合成技术及应用,2002,17(2):9-10.

收稿日期:2012-04-13

Effect of Compatibilizer on Properties of Short Cotton Fiber/EPDM Composites

CEN Lan,LI Fu-qiang,CHEN Fu-lin,ZHOU Yan-hao

(Guangdong University of Technology,Guangzhou 510006,China)

Abstract: The effect of compatibilizer on the properties of short cotton fibers (SCF)/EPDM composites was investigated, and the compatibilizers included modified phenolic resin (RM-1),EPDM-g-MAH and organic composite based on melamine prepolymer(RC). By adding compatibilizer, the modulus at 100% elongation of the composite generally increased, and the tensile strength, elongation at break and tear strength increased at first and then decreased. It was found that EPDM-g-MAH showed the best compatibilization effect. With 6 phr of EPDM-g-MAH, as the addition level of SCF increased, the Shore A hardness and tensile set at break of the composite increased gradually, the modulus increased, the tensile strength decreased slightly, the tear strength increased at first and then decreased, and the thermal aging property changed a little.

Key words: compatibilizer; short cotton fiber; EPDM; composite; physical property