

剑麻短纤维补强环氧化天然橡胶/PVC 复合材料的性能研究

刘惠伦, 张北龙

(华南热带农产品加工设计研究所, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究了剑麻短纤维用量和环氧化天然橡胶(ENR)/PVC 共混比对剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料性能的影响。结果表明, 该复合材料具有较高的硬度和纵向拉伸强度、较低的扯断伸长率和扯断永久变形、良好的耐油和耐老化性能。剑麻短纤维的用量宜为 30 份, ENR/PVC 的共混比宜为 70/30。

关键词: 环氧化天然橡胶; PVC; 剑麻短纤维; 复合材料

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ325.3 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)07-0392-04

由于 PVC 和环氧化天然橡胶(ENR)具有良好的相容性, 前人^[1~3]已研究过用 PVC 和 ENR 共混或制备共混型热塑性弹性体来提高 ENR 的性能。有研究结果表明^[4,5], 橡胶中加入短纤维可以提高其在小变形下的定伸应力, 使其具有高强度、高硬度、耐溶胀和耐老化等性能。

剑麻纤维是一种木质纤维素纤维, 剑麻短纤维对 NR 具有明显的补强作用^[6,7]。目前, 有关剑麻短纤维补强 ENR 或其共混物未见报道。本试验研究了剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料的性能, 旨在了解剑麻短纤维在复合材料中的形态、短纤维用量和 ENR/PVC 共混比对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR, 牌号为 ENR-50, 自制; PVC, 牌号为 S-1000, 齐鲁石化公司产品; 剑麻纤维, 化学成分质量分数分别为: 纤维素 0.78; 木质素 0.08; 半纤维素和果胶 0.10; 蜡 0.02; 灰分 0.01, 湛江剑麻及剑麻制品质量监督检验中心提供。

作者简介: 刘惠伦(1942-)男, 广东台山人, 华南热带农产品加工设计研究所研究员, 主要从事 NR 加工工艺与性能的研究工作。

1.2 基本配方

ENR 母炼胶基本配方为: ENR 100; 碱性物质及稳定剂 6。

PVC 母料基本配方为: PVC 100; 稳定剂 5; 邻苯二甲酸二辛酯 40。

剑麻短纤维和 RH 粘合体系基本配方为: 剑麻短纤维 100; 间苯二酚 25; 六亚甲基四胺 16。

剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料的基本配方为: ENR/PVC 共混物 100; 硬脂酸 2; 氧化锌 5; 促进剂 NS 2; 防老剂 D 1; 防焦剂 CTP 0.5; 高芳烃油 10; 高耐磨炭黑 30; 硫黄 1; 剑麻短纤维和 RH 粘合体系 变量。

1.3 试样制备

把剑麻纤维切成长度约为 10 mm 的短纤维, 并进行乙酰化处理^[7], 然后清洗和干燥。

在 $\Phi 160$ mm 开炼机上制备 ENR 母炼胶。
当 $\Phi 160$ mm 高温开炼机的辊筒温度达到约 170 $^{\circ}\text{C}$ 时, 将制备好的 PVC 母料加到辊筒上进行塑化, 然后加入 ENR 母炼胶, 共混后下片。将 ENR/PVC 共混物在开炼机上共混, 并加入所需的配合剂和剑麻短纤维。

将试样放在 0.5 MN, 400 mm $\times$ 400 mm 微机控制平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为: 143 $^{\circ}\text{C}\times 15$ min。

1.4 测试方法

用乙酸乙酯溶液浸泡未硫化的剑麻短纤维补强 EN R/ PVC 复合材料, 取出短纤维, 并用汽油漂洗, 最后晾干。采用 JLC 型测量显微镜对剑麻短纤维的直径进行测量。

拉伸性能试验采用 TDL-1 型电子拉力试验机进行测试, 试样为 1 型哑铃状。

热空气老化试验的试验条件为 $(100 \pm 1)^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$ 。

耐油试验采用 YB-N46 号抗磨液压油, 试验条件为 $(100 \pm 1)^\circ\text{C} \times 72\text{ h}$ 。

试样拉伸断裂表面用 XL-30 型 PHILIPS 扫描电镜 (SEM) 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 剑麻短纤维在复合材料中的形态

乙酰化处理前、后和混炼后剑麻短纤维的直径变化见表 1。

表 1 剑麻短纤维在处理过程中的直径变化

直径/mm	分布比例/ %		混炼后
	乙酰化 处理前	乙酰化 处理后	
0.10 以下	0	7.7	11.5
0.10~0.15	21.6	34.6	50.0
0.15~0.25	65.0	42.3	38.5
0.25~0.30	8.0	7.7	0
0.30~0.35	5.4	7.7	0

从表 1 可以看出, 乙酰化处理后, 剑麻短纤维发生了断裂, 混炼后纤维进一步断裂。在显微镜下可以看到, 乙酰化处理后的纤维表面更加洁白, 半透明度增大, 有一些纤维出现了细小的分支, 混炼后的短纤维表面有一层黑色粘结层, 这表明乙酰化处理和加入粘合体系有利于纤维与基质的粘合。

混炼使短纤维断裂, 从复合材料中取出短纤维的长度分布为: 2~3 mm 的短纤维约占 7%; 4~9 mm 的短纤维约占 79%; 10~12 mm 的短纤维约占 14%。大部分短纤维的长径比为 40~60, 小部分低于 40。

复合材料试样纵向 (沿压延方向) 和横向 (垂直于压延方向) 拉伸断裂面的 SEM 照片见图 1 和 2。

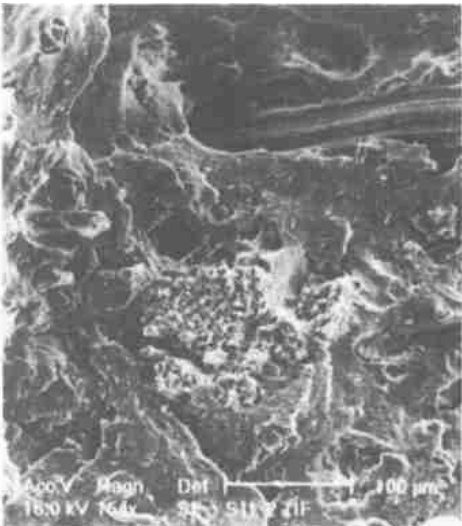


图 1 复合材料纵向拉伸断裂面 SEM 照片



图 2 复合材料横向拉伸断裂面 SEM 照片

从图 1 可以看出, 在复合材料纵向拉伸断裂面上有被拉断的纤维, 纤维由很多单位细胞组成, 条状单位细胞的直径约为 7 μm; 纤维的断裂面参差不齐, 纤维表面紧粘着胶层, 表明纤维与基质间的粘合性较好, 纤维承载了基质传递的拉伸负荷, 使复合材料的强度增大。

从图 2 可以看出, 在复合材料横向拉伸断裂面上, 由于纤维受到基质传递的负荷而轴向撕裂, 因此起不到提高材料强度的作用。

2.2 剑麻短纤维用量对复合材料性能的影响

剑麻短纤维用量对复合材料性能的影响见表 2。

表 2 剑麻短纤维用量对复合材料性能的影响

性 能	剑麻短纤维用量/ 份				
	0	10	20	30	40
邵尔 A 型硬度/ 度	82	85	88	92	94
拉伸强度/ MPa					
纵向	13. 5	14. 2	19. 6	23. 6	28. 8
横向	—	8. 0	8. 9	10. 2	10. 3
扯断伸长率/ %					
纵向	284	33	20	16	7
横向	—	176	107	72	58
扯断永久变形/ %					
纵向	24	4	4	5	5
横向	—	12	8	11	7
热空气老化后拉伸强度/ MPa					
纵向	13. 9	14. 8	19. 1	22. 8	26. 6
横向	—	8. 9	9. 3	9. 7	10. 3
浸热油后性能					
拉伸强度/ MPa					
纵向	7. 1	9. 8	12. 9	14. 8	16. 8
横向	—	8. 4	8. 8	9. 4	9. 6
硬度变化率/ %	3. 7	5. 9	4. 5	2. 2	0
质量变化率/ %	-1. 3	-2. 5	-2. 9	-3. 0	-2. 9

注: ENR/ PVC 的共混比为 80/ 20。

从表 2 可以看出,随着剑麻短纤维用量的增大,剑麻短纤维对基质的补强作用增强,复合材料的硬度和纵向拉伸强度迅速增大,横向拉伸强度略有增大;纵向和横向扯断伸长率都急剧下降。

剑麻短纤维补强 ENR/ PVC 复合材料具有各向异性,与 ENR/ PVC 共混物相比具有硬度和纵向拉伸强度高、扯断伸长率和扯断永久变形低以及耐油性能较好等特点。

剑麻短纤维用量对复合材料各向异性(以纵向与横向的拉伸强度比值表示)的影响见图 3。

从图 3 可以看出,随着剑麻短纤维用量增大,复合材料的各向异性增大。复合材料经过长时间热油浸泡后,由于纵向拉伸强度下降而横向拉伸强度变化较小,使复合材料各向异性明显下降。其原因在于长时间热油浸泡,降低了剑麻短纤维的强度和剑麻短纤维与基质的粘合性能,削弱了剑麻短纤维的补强作用。

2.3 ENR/ PVC 共混比对复合材料性能的影响

ENR/ PVC 共混比对复合材料性能的影响见表 3。

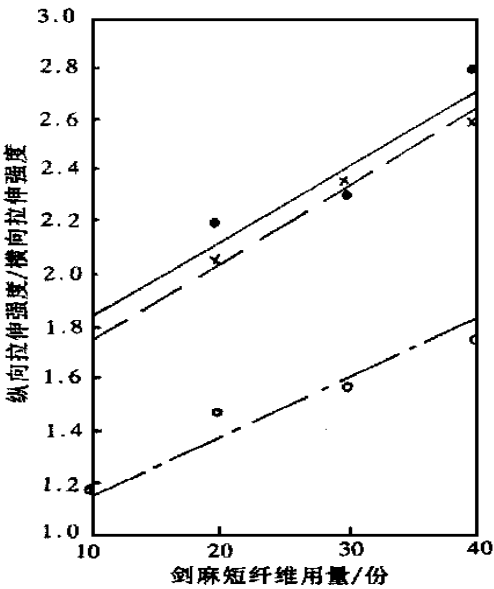


图 3 剑麻短纤维用量对复合材料各向异性的影响

● —老化前; × —老化后; ○ —浸热油后

表 3 ENR/ PVC 共混比对复合材料性能的影响

性 能	ENR/ PVC 共混比			
	100/ 0	80/ 20	70/ 30	60/ 40
邵尔 A 型硬度/ 度	90	88	92	91
拉伸强度/ M Pa				
纵向	18. 1	19. 6	22. 4	20. 9
横向	7. 8	8. 9	9. 3	14. 3
扯断伸长率/ %				
纵向	23	20	12	21
横向	109	107	83	93
扯断永久变形/ %				
纵向	2	4	4	4
横向	10	8	12	7
热空气老化后拉伸强度/ MPa				
纵向	17. 5	19. 1	20. 8	19. 5
横向	8. 3	9. 3	9. 7	10. 3
浸热油后性能				
拉伸强度/ MPa				
纵向	10. 2	13. 0	14. 3	14. 3
横向	6. 7	8. 8	9. 3	10. 5
硬度变化率/ %	-2. 2	4. 5	1. 1	4. 4
质量变化率/ %	3. 7	-2. 9	-3. 8	-4. 9

注: 剑麻短纤维用量为 20 份。

从表 3 可以看出, ENR/ PVC 共混物中 PVC 用量比例增大时, 复合材料的横向拉伸强度随之增大, 而纵向拉伸强度先增大后减小; 纵向和横向扯断伸长率均先减小后增大。这表明, PVC 对 ENR 有增强作用, 少量的 PVC 会

使基质胶的强度增大,但当共混比为 60/40 时,PVC 比例增大对剑麻短纤维与基质的粘合产生不利影响,导致纵向拉伸强度减小。

剑麻短纤维补强的 ENR/PVC 复合材料的老化前、后和浸热油后的拉伸强度均高于相应条件下不含 PVC 的剑麻短纤维补强的 NBR 胶料。

3 结论

(1)在剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料中,剑麻短纤维断裂,长度和直径均变小,大部分剑麻短纤维的长径比为 40~60,具有良好的补强作用。

(2)乙酰化处理和使用粘合体系,可使剑麻短纤维与基质的粘合性能提高。

(3)剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料具有各向异性,硬度和纵向拉伸强度较高,扯断伸长率和扯断永久变形较低,而且耐老化和耐油性优良。

(4)剑麻短纤维的用量宜为 30 份, ENR/

PVC 共混比宜为 70/30。

参考文献:

[1] Metherell C. Expanded rubber using ENR and blends with PVC[J] . Rubber Developments 1992, 45(4): 85.
[2] 张殿荣, 刘 刚, 杨清芝, 等. PVC/环氧化天然橡胶共混型热塑性弹性体的制备[J] . 橡胶工业, 1996, 43(4): 358.
[3] 张殿荣, 高 芳, 杨清芝, 等. 聚氯乙烯/环氧化天然橡胶共混型热塑性弹性体的配方研究[J] . 特种橡胶制品, 1996, 17(1): 1.
[4] Goettler L A. Short fibre reinforced elastomer[J] . Rubber Chem. and Technol. , 1983, 56(3): 619.
[5] 张立群, 金日光, 周彦豪, 等. 短纤维补强技术在橡胶工业中的应用[J] . 橡胶工业, 1995, 42(3): 169.
[6] Varghese S, Kuniakose B, Thomas S, *et al.* Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced natural rubber composites[J] . Indian Journal of Natural Rubber Research, 1992, 142(1/2): 18.
[7] Varghese S, Kuniakose B, Thomas S, *et al.* Rheological behaviour of short sisal fibre reinforced natural rubber composites Plastics Rubber and Composited Processing and Applications[J] , 1993, 20(2): 93.

收稿日期: 2000-01-28

Properties of sisal short fibre-reinforced ENR-50/PVC composites

LIU Hui-lun, ZHANG Bei-long

(South China Tropical Agricultural Products Processing Design and Research Institute, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: The influence of the loading level of sisal short fibre and the blending ratio of ENR-50/PVC on the properties of sisal short fibre-reinforced ENR-50/PVC composites was investigated. The results showed that the sisal short fibre-reinforced ENR-50/PVC had higher hardness and tensile strength in longitudinal direction, lower elongation at break and tensile set at break, good oil resistance and aging property; and the suitable loading level of sisal short fibre was 30 phr, and the suitable blending ratio of ENR-50/PVC was 70/30.

Keywords: ENR; PVC; sisal short fibre; composite

登录普创超长输送带记录

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

美国《橡胶和塑料新闻》2000 年 2 月 14 日 3 页报道:

英国法灵登登录普 Enerka 胶带公司向英国一家采矿公司提供了一条欧洲最长的输送

带。该输送带是为英国 RJB 采矿公司设计的,其长度超过了 24.9 km,宽 1.32 m,厚 2.79 cm。这条钢丝帘绳输送带是用耐火的 ST7000FR 胶料制造的,每小时可运送 3 200 t 煤炭,运行速度为 7.04 m·s⁻¹。

(涂学忠摘译)