

加工助剂对棉短纤维/三元乙丙橡胶 复合材料性能的影响

岑 兰,李福强,陈福林,张雪青

(广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006)

摘要:研究加工助剂 TKM-80、60NSF 和蒎烯树脂对棉短纤维/三元乙丙橡胶复合材料性能的影响。结果表明:3种加工助剂对复合材料 t_{s1} 、 t_{10} 和 t_{50} 影响不大,加入蒎烯树脂的复合材料 t_{90} 延长,而加入 60NSF 的复合材料 t_{90} 缩短;随着加工助剂用量的增大,复合材料的 M_L 减小,加工性能改善;加入 6 份 60NSF 的复合材料剪切储能模量低于未加入加工助剂的复合材料,其综合物理性能优于加入 TKM-80 或蒎烯树脂的复合材料。

关键词:加工助剂;棉短纤维;三元乙丙橡胶;复合材料;加工性能;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)04-0217-06

短纤维/橡胶复合材料能够将橡胶的柔性与短纤维的刚性有机结合,具有高强度、高模量和高抗刺扎性等优点^[1]。然而短纤维的主要成分是纤维素,其表面含有大量羟基基团,与疏水性的橡胶基质界面粘合弱,相容性差;纤维素大分子间易形成氢键结合,短纤维相互团聚,难以在橡胶基质中均匀分散,导致短纤维/橡胶复合材料的加工性能变差^[2],并削弱了短纤维的补强效果。

加工助剂具有多功能、高效低用量和多组分复合等特点,在特定加工温度下,能加快橡胶基体与填料之间的渗透与扩散,从而促进填料的分散,提高橡胶基体与填料间的相容性,改善聚合物复合材料的加工性能和物理性能^[3-4]。本工作选用几种结构各异的加工助剂,尝试通过加工助剂的隔离、润滑、增塑和促进填料分散等作用,提高棉短纤维(SCF)/三元乙丙橡胶(EPDM)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,加热减量(105℃)不大于

8%,纤维长度为 0.6~0.8 mm,直径为 25~30 μm ,初始模量约为 225 $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$,黑龙江富锦市橡胶有限责任公司产品;加工助剂 TKM-80、60NSF 和蒎烯树脂,广州金昌盛科技有限公司提供。

1.2 基本配方

EPDM 100,炭黑 N330 60,SCF 10,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,加工助剂变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

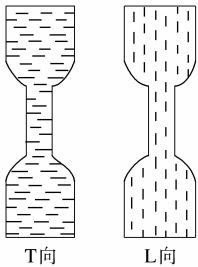
X(S)K-160 型开炼机和 QLB-400 $\times$ 400 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CMT4204 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;P3555B2 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XL-30FEG 型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞利浦公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

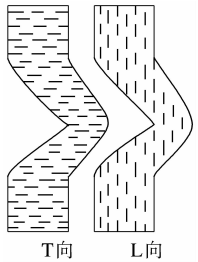
混炼胶的制备:在开炼机上按 EPDM、氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂、炭黑 N330、石蜡油的加料顺序制成母炼胶,再根据配方要求加入 SCF 和加工助剂,最后加入硫黄,薄通并打 5 次三角包,放大辊距出片。

SCF/EPDM 复合材料的取向:取向时保持压

延方向不变,在 0.5 mm 辊距下将混炼胶薄通,然后在 1 mm 辊距下对折贴合,再在 2 mm 辊距下对折下片。试样取向如图 1 所示。



(a) I 型试样



(b) 直角形试样

T 向表示 SCF 取向与压延方向垂直;L 向表示 SCF 取向与压延方向平行。虚线代表纤维方向。

图 1 试样取向示意

硫化胶的制备:将混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃/10 MPa× t_{90} ,然后按取向方向裁样。

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;拉伸应力应变性能按 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,I 型试样,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》进行测试;直角形试样,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹。

1.5.2 SEM 分析

常温下,将拉伸试样断面喷金,采用 SEM 进行观察。

1.5.3 RPA 分析

采用 RPA 对混炼胶进行温度扫描,测试条

件为:频率 1.65 Hz,应变 5%。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

加工助剂 60NSF、蒎烯树脂和 TKM-80 用量对 SCF/EPDM 复合材料(L 向)硫化特性的影响分别如表 1~3 所示。

从表 1~3 可以看出,加入不同品种、不同用量加工助剂的复合材料 t_{s1} , t_{10} 和 t_{50} 变化不大,而 t_{90} 变化明显。与未加入加工助剂的复合材料相比,加入蒎烯树脂的复合材料 t_{90} 延长,TKM-80 用量超过 6 份时复合材料的 t_{90} 有所延长,而加入 60NSF 的复合材料 t_{90} 缩短。分析认为,TKM-80

表 1 60NSF 用量对 SCF/EPDM 复合材料硫化特性(160 ℃)的影响

项 目	60NSF 用量/份				
	0	3	6	9	12
$M_L/(dN \cdot m)$	6.63	5.01	4.54	4.07	3.87
$M_H/(dN \cdot m)$	57.45	38.81	35.84	32.87	29.91
t_{s1}/min	0.50	0.62	0.62	0.60	0.65
t_{10}/min	0.67	0.68	0.72	0.73	0.77
t_{50}/min	1.18	1.35	1.05	1.08	1.17
t_{90}/min	4.27	3.73	2.95	3.30	3.35

表 2 蒎烯树脂用量对 SCF/EPDM 复合材料硫化特性(160 ℃)的影响

项 目	蒎烯树脂用量/份				
	0	3	6	9	12
$M_L/(dN \cdot m)$	6.63	5.31	5.11	4.78	4.69
$M_H/(dN \cdot m)$	57.45	57.48	52.99	52.17	44.99
t_{s1}/min	0.50	0.52	0.52	0.53	0.58
t_{10}/min	0.67	0.72	0.73	0.75	0.80
t_{50}/min	1.18	1.45	1.37	1.40	1.42
t_{90}/min	4.27	6.33	5.25	4.98	4.72

表 3 TKM-80 用量对 SCF/EPDM 复合材料硫化特性(160 ℃)的影响

项 目	TKM-80 用量/份				
	0	3	6	9	12
$M_L/(dN \cdot m)$	6.63	5.81	4.76	4.47	4.21
$M_H/(dN \cdot m)$	57.45	55.24	48.03	46.93	43.89
t_{s1}/min	0.50	0.48	0.48	0.50	0.53
t_{10}/min	0.67	0.67	0.67	0.68	0.70
t_{50}/min	1.18	1.25	1.20	1.27	1.32
t_{90}/min	4.27	4.08	4.50	4.80	5.87

为烷基酚与甲醛缩合而得的热塑性树脂,含醛基和酚基等极性官能团,易吸附极性促进剂,从而延缓硫化反应;而 60NSF 主要成分为脂肪烃树脂,分子中没有强极性基团,其与橡胶的相容性好,可充分渗透到橡胶分子内部,加强了橡胶分子间的扩散作用,有利于硫化反应的进行。

另一方面,随着加工助剂用量的增大,复合材料的 M_L 逐渐减小,说明加入加工助剂可提高胶料的塑性,对复合材料的加工性能有一定的改善作用。这是因为 3 种加工助剂均为热塑性树脂类物质,在加工温度下粘度较低,有利于降低 SCF 混炼胶的粘度,改善其加工流动性。

2.2 加工性能

加工助剂对 SCF/EPDM 复合材料剪切储能模量(G')与温度关系曲线的影响如图 2 所示。

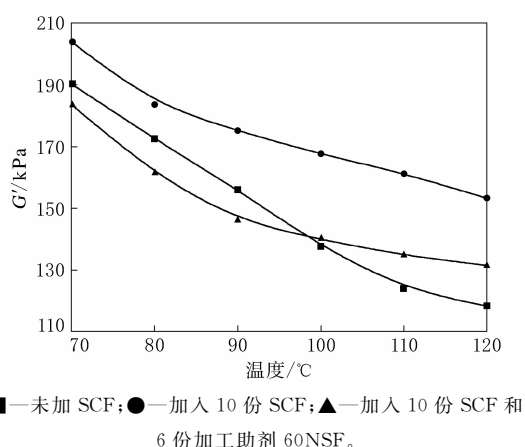


图2 加工助剂对SCF/EPDM复合材料(L向) G' -温度曲线的影响

从图2可以看出,SCF/EPDM复合材料的 G' 高于未加SCF的EPDM胶料,而加入6份加工助剂60NSF的SCF/EPDM复合材料 G' 明显下降,且远远低于SCF/EPDM复合材料。值得一提的是,当温度低于95℃时,加入6份加工助剂60NSF的SCF/EPDM复合材料 G' 比未加SCF的EPDM胶料还低。分析认为,一方面,混炼胶的 G' 减小有利于组分间的湿润,促进SCF的分散,并减小混炼能耗;另一方面,低温下 G' 的减小能达到预防焦烧、提高加工安全性的效果。加工助剂60NSF为脂肪族低聚树脂的混合物,在加工温度下处于粘流态,其流动性远高于橡胶,可减小橡胶分子间的摩擦力,起到润滑作用,并可降低

混炼胶的粘度,从而改善胶料的加工性能^[5]。

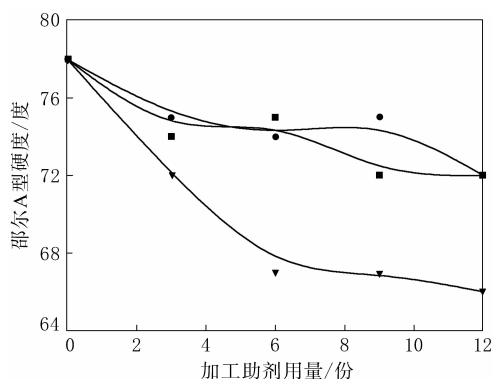
2.3 物理性能

加工助剂对SCF/EPDM复合材料邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度的影响分别如图3~6所示。

从图3可以看出,随着加工助剂用量的增大,SCF/EPDM复合材料的硬度总体呈下降趋势,其中加入60NSF的复合材料下降最明显,当60NSF用量为6份时,复合材料的硬度比未加入加工助剂时减小了11度,这可能是由于加工助剂的流动性好,易渗透到橡胶分子内部,使其膨胀而软化,从而削弱了橡胶基体的抗压能力。

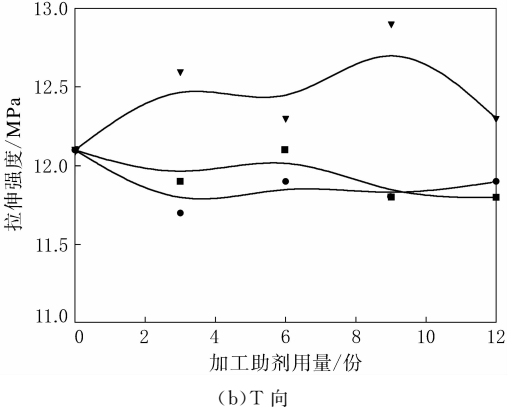
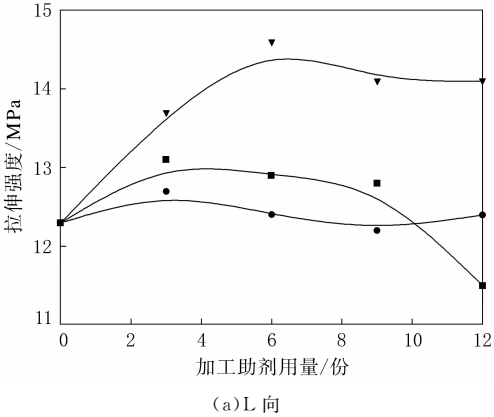
从图4~6可以看出:无论复合材料的取向是L向还是T向,加入TKM-80或蒎烯树脂对复合材料拉伸强度的影响均不大,而加入60NSF的复合材料拉伸强度明显增大;加工助剂对复合材料撕裂强度的影响也呈类似趋势;加入3种加工助剂均能提高复合材料的拉断伸长率,其中60NSF的提高效果最明显,当其用量超过9份时,复合材料的拉断伸长率大于700%。

分析认为,TKM-80所含的甲醛和烷基酚极性基团虽然能与SCF表面的羟基发生化学结合,但与非极性的EPDM相容性较差,因此对复合材料物理性能的改善效果有限;同理,蒎烯树脂的极性较大,不利于与EPDM的相容,因此对复合材料物理性能的影响不大。而60NSF分子中没有强极性基团,与EPDM的相容性较好,极易渗透进橡胶基体,减小了橡胶大分子的缠结程度,使胶料的粘度下降,有利于各组分在橡胶中的均匀混



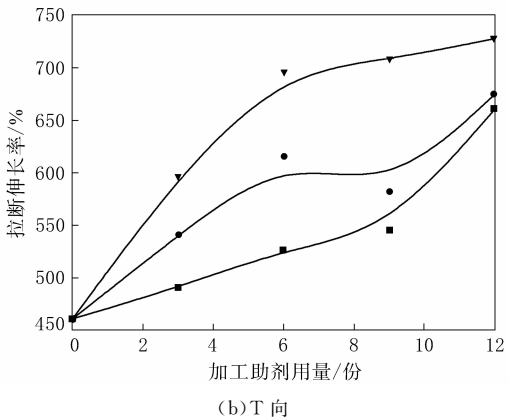
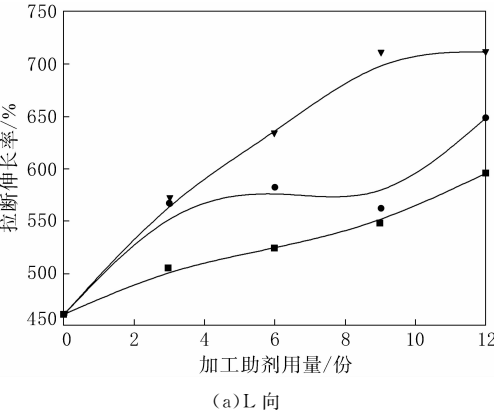
加工助剂品种: ■—TKM-80; ●—蒎烯树脂; ▼—60NSF。

图3 加工助剂用量对SCF/EPDM复合材料(L向)邵尔A型硬度的影响



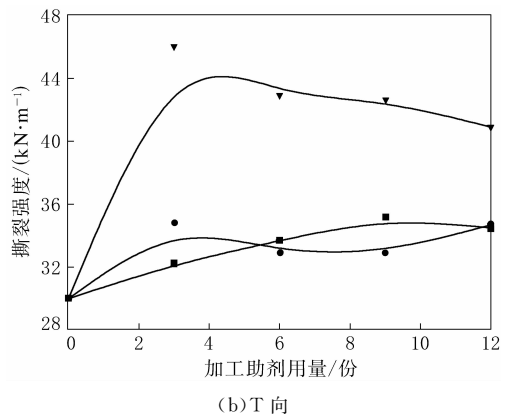
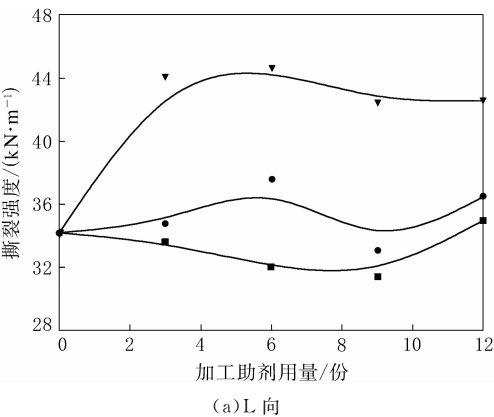
注同图 3。

图 4 加工助剂用量对 SCF/EPDM 复合材料拉伸强度的影响



注同图 3。

图 5 加工助剂用量对 SCF/EPDM 复合材料拉断伸长率的影响



注同图 3。

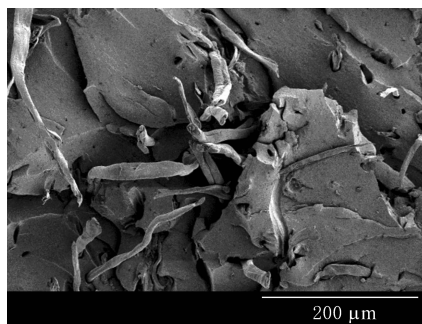
图 6 加工助剂用量对 SCF/EPDM 复合材料撕裂强度的影响

合。另外,由于 60NSF 分子间作用力小,在加工过程中易被吸附于 SCF 表面,起到隔离、润滑、增塑以及促进 SCF 分散和防止 SCF 团聚的作用,因此,加入 60NSF 可提高复合材料的物理性能。

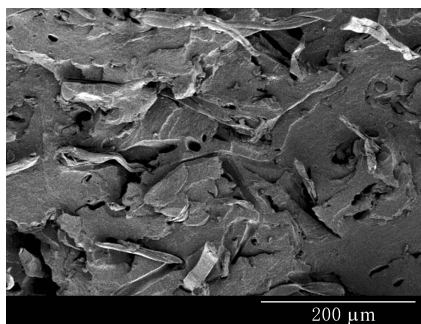
2.4 SEM 分析

SCF/EPDM 复合材料(L 向)拉伸断面的 SEM 照片如图 7 所示。

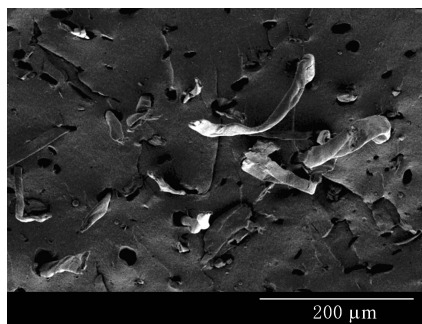
从图7可以看出:未加入加工助剂的复合材



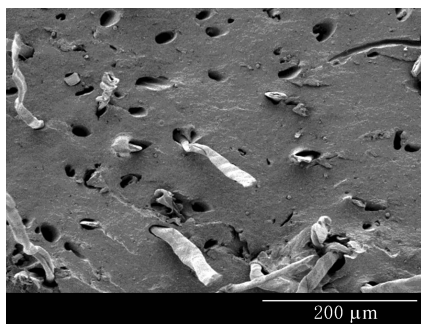
(a)未加入加工助剂



(b)加入 6 份 酞酐树脂



(c)加入 6 份 TKM-80



(d)加入 6 份 60NSF

放大 200 倍。

图 7 SCF/EPDM 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

料出现明显的 SCF 团聚,短纤维难以分散均匀;酞酐树脂基本没有改善 SCF 的分散性,断面处的 SCF 多保留完整,说明两相界面结合力弱;TKM-80 使 SCF 的分散性得到一定改善,小部分 SCF 被拉断;而加入 60NSF 后,SCF 均匀分散在橡胶基体中,较多 SCF 被拉断,部分 SCF 被抽出后留下的空洞变形较明显,表明 SCF 与橡胶基质的界面粘合得到很大改善,这与上述物理性能测试结果一致。

3 结论

(1)当加工助剂用量为 0~12 份时,3 种加工助剂对 SCF/EPDM 复合材料 t_{s1} , t_{10} 和 t_{50} 影响不大,加入酞酐树脂的复合材料 t_{90} 有所延长,TKM-80 用量超过 6 份时复合材料的 t_{90} 延长,而加入 60NSF 的复合材料 t_{90} 缩短。随着加工助剂用量的增大,复合材料的 M_L 逐渐减小,加工性能得到改善。

(2)当温度为 70~120 °C 时,SCF/EPDM 复合材料的 G' 高于未加 SCF 的 EPDM 胶料,而加入 6 份 60NSF 的 SCF/EPDM 复合材料 G' 低于

未加入加工助剂的 SCF/EPDM 复合材料。当温度低于 95 °C 时,加入 6 份 60NSF 的 SCF/EPDM 复合材料 G' 比未加 SCF 的 EPDM 胶料还低。

(3)随着加工助剂用量的增大,SCF/EPDM 复合材料的硬度呈下降趋势,拉伸伸长率呈增大趋势;加入 TKM-80 或酞酐树脂的复合材料拉伸强度和撕裂强度变化不大,而加入 60NSF 的复合材料拉伸强度和撕裂强度增大,其综合物理性能相对较优。

参考文献:

- [1] 田军涛,许炳才. 非炭黑橡胶补强填料的应用研究进展[J]. 橡胶工业,2006,53(1):52-61.
- [2] Mehdi Razzaghi Kashani. Aramid-Short Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,113(2):1355-1363.
- [3] 陈福林,雷芳,岑兰,等. 几种加工助剂在聚丙烯基木塑复合材料中的应用对比[J]. 工程塑料应用,2008,36(7):55-59.
- [4] 陈福林,王志远,岑兰,等. 加工助剂对炭黑填充丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2007,30(4):280-285.
- [5] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2002:982.

Effects of Processing Aids on Properties of Short Cotton Fiber/EPDM Composites

CEN Lan, LI Fu-qiang, CHEN Fu-lin, ZHANG Xue-qing

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effects of processing aid TKM-80, 60NSF and pinene resin on the properties of short cotton fiber/EPDM composites were investigated. The results showed that, three processing aids had little effect on the t_{s1} , t_{10} and t_{50} of composites, and the t_{90} was extended with pinene resin but shortened with 60 NSF. As the addition level of processing aid increased, the M_L of composites decreased, the processibility was improved. The storage shear modulus could be reduced by adding 6 phr of 60NSF, and the comprehensive physical properties with 60NSF were better than those with TKM-80 or pinene resin.

Key words: processing aid; short cotton fiber; EPDM; composite; processibility; physical property

大橡塑收购欧洲著名橡机生产商

中图分类号: TQ330.4

文献标志码: D

大连橡胶塑料机械股份有限公司(以下简称大橡塑)和天津机械进出口公司(以下简称天津机械)联合收购捷克布祖卢科公司的交割签字仪式于捷克当地时间2012年2月8日举行。此次收购,大橡塑收购布祖卢科公司90%的股权,天津机械收购布祖卢科公司10%的股权,大橡塑与天津机械共同出资1.1亿元人民币。

布祖卢科公司是欧洲著名的橡胶机械生产企业,也是捷克国内唯一的活塞供应商。该公司拥有多项先进的核心技术,其中大多数处于行业领先地位。2011年布祖卢科公司产值近2亿元人民币,2010年其产品的72%出口。布祖卢科公司在东欧、印度等市场具有一定的知名度,其产品在欧洲、美国、印度、韩国、巴西、阿根廷等地拥有稳定的客户群,特别是其压延机产品在全球范围内具有一定的影响力。

大橡塑负责人表示:公司将在布祖卢科公司现有管理及研发团队的基础上,尽快将该公司先进的压延机、开炼机技术及先进配套件应用到自身产品上,并开拓布祖卢科压延机在中国及东南亚地区的市场;充分利用捷克的地理位

置和欧盟成员国的地位,打开大橡塑品牌密炼机等橡胶机械产品在欧洲和印度的市场;将大橡塑销往印度、东欧等的橡胶机械产品转移到布祖卢科公司生产;将大橡塑海外公司的产品逐渐转移到布祖卢科公司加工生产,使其成为大橡塑海外产品加工基地。另外,大橡塑还将保持布祖卢科公司优势产品——活塞环部分的持续经营和发展,将其橡胶机械的部分产品零部件转移到大橡塑公司加工,以降低布祖卢科公司产品的成本,并探索和开拓其活塞环在中国市场的销售。

中国化工装备协会橡胶机械专业委员会秘书长陈维芳表示,在西欧经济陷入困境时,东欧的俄罗斯、乌克兰等国的市场却在崛起,近几年我国橡胶机械对东欧出口的增长幅度很大。东欧部分橡胶机械企业拥有一流的技术和成熟的销售渠道,在经济低潮期通过收购的方式进入东欧等潜力市场,可以达到事半功倍的效果。大橡塑收购布祖卢科公司,是继软控股份有限公司、福建华橡自控技术股份有限公司之后,我国橡胶机械企业深入欧洲市场的又一个影响深远的收购行为。

(摘自《中国化工报》,2012-02-28)