

尼龙和聚酯短纤维填充胶料的流变性能*

张立群 周彦豪** 张宇东 耿海萍 钦焕宇

(北京化工大学 100029)

摘要 研究了尼龙和聚酯短纤维填充胶料的流变性能,探讨了预处理、温度、短纤维用量等因素对流变性能的影响,分析了短纤维自身特性与胶料流变性能之间的依赖关系。

关键词 尼龙,聚酯,短纤维,复合材料,流变性能

目前,对短纤维填充胶料流变性能的研究无论从深度还是广度上都很不够。Goettlar^[1]曾介绍了三元乙丙橡胶(EPDM)与纤维素短纤维复合时的粘度变化情况。Setua^[2]和 Murty^[3]分别发表了对黄麻短纤维和短丝纤维填充天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和氯丁橡胶(CR)的流变行为试验结果。Vershche等^[4,5]对石棉短纤维胶料的流变行为作了研究。周彦豪等^[6]对纤维素短纤维填充SBR时,剪切参数、纤维用量、温度等对体系的剪切流变特性的影响作了细致的研究,也讨论了体系的拉伸流变特性。由于这些研究成果并未与实际生产紧密结合,并且研究体系又较为单一和特定,从而使工厂缺少全面系统的理论指导,仍处于依据传统经验调整配方的阶段。为此,对尼龙和聚酯短纤维填充弹性体的流变性能及其制约因素进行了研究,作为对前人工作的补充,并结合实际生产中的一些问题进行讨论。

1 实验

原材料、短纤维处理方法、加工工艺参见文献7。所用短纤维长度均为5mm。

混炼胶料的流变性能用孟山都加工性能试验仪(MPT)来测定:毛细管直径 $D=1.506\text{mm}$,长径比 $L/D=20/1$;操作程序为

03;柱塞速率分别选取0.508,5.08,15.24和50.8 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$;测试温度(T)分别为85,100和115 $^{\circ}\text{C}$ 。数据处理按仪器说明书所示公式进行,并用Rabinowitsch-Mooney方程进行非牛顿校正。粘流活化能的求取见文献8。

2 结果与讨论

2.1 预处理对短纤维填充胶料流变性能的影响

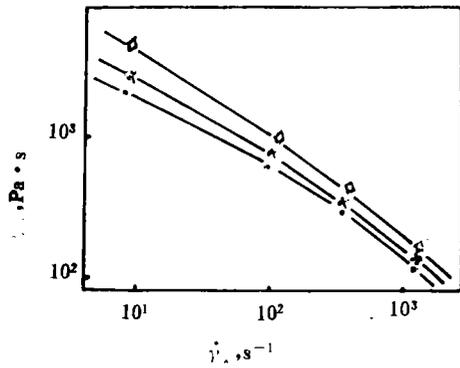
对短纤维进行预处理可以有效地改善短纤维在橡胶基质中的分散,并增进两者的粘合,且由于预处理后短纤维表面状况发生变化以及预处理剂的作用,因而预处理对流变性能也有一定的影响。

预处理对短纤维填充胶料的剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 与表观粘度(η_a)关系的影响见图1。

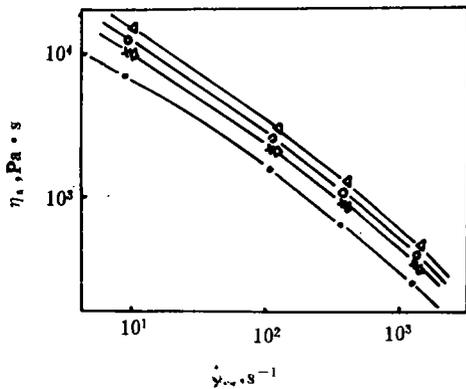
从图1可以看出,在炭黑混炼胶中填充20重量份尼龙短纤维后,无论短纤维是否经预处理,其表观粘度均比纯炭黑混炼胶有所提高,而对于预处理短纤维,其提高幅度更大一些。但含短纤维的胶料仍保持良好的假塑性,从而保证了易加工性,即可通过提高剪切速率而得到满意的粘度值。值得指出的是,填充短纤维能够提高胶料粘度,可以大大改善胶料的挺性,克服其“冷流”及蠕变现象。短纤维增强胶管在硫化前停放时,在一段时间内能够保持稳定的形状,并可进行热蒸汽硫化及连续硫化,这足以证明上述结论。可以预

* 化工部项目;

** 现在广东工学院材料科学与工程系,510090。



(a) 尼龙短纤维/NR 炭黑混炼胶(短纤维含量 20 份)



(b) 聚酯短纤维/CR 炭黑混炼胶

图 1 预处理对短纤维填充胶料流变性能的影响 ($T=100^{\circ}\text{C}$)

△—短纤维预处理, 40 份; ○—短纤维未处理, 40 份;
◇—短纤维预处理, 20 份; ×—短纤维未处理, 20 份; ·—纯炭黑混炼胶

测, 使用含短纤维胶料作编织胶管时, 有可能进行无芯编织或仅需比较温和的冷冻条件或较低的充气压力。

图 1 中的聚酯/CR 体系同样表现出了上述规律, 含 20 份预处理聚酯短纤维胶料的曲线与未处理的重合在一起, 而填充量达 40 份时, 预处理短纤维胶料的粘度要高于未处理短纤维胶料。而鲍续进等^[9]的研究表明: 对纤维素短纤维预处理后, 其胶料流动性会大大改善。如何解释上述现象呢?

笔者认为, 短纤维加入橡胶中后, 由于流动过程中纤维的动态缠绕和摩擦以及短纤维与基质分子之间的摩擦和缠绕会阻碍橡胶分

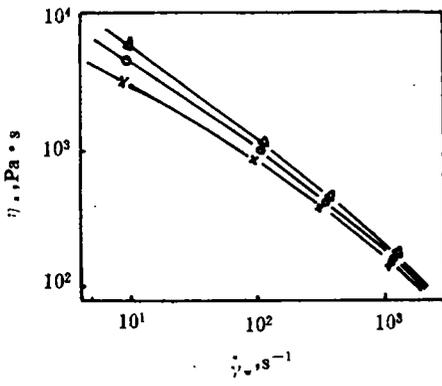
子的流动, 故纤维用量、长度及表面粗糙度是影响体系粘度的 3 个最主要因素(当混炼时间足够长时, 分散度的影响可以忽略)。对于尼龙和聚酯等有机纤维而言, 因其表面较光滑, 预处理会使纤维表面的粗糙度增大, 因而增大了短纤维之间及短纤维与基质分子间的摩擦, 从而使粘度有所提高。D 法预处理尼龙短纤维的界面粗糙度要较 D 法预处理聚酯短纤维更大一些^[10], 所以, 聚酯短纤维只有在填充量较高时, 预处理和未处理短纤维填充胶料的粘度差别才表现出来。而对于纤维素短纤维、棉纤维、再生胶中废纤维等来说, 其表面很粗糙, 经过预处理后, 纤维表面的“沟壑”被填平变得平滑, 反而降低了纤维之间及纤维与基质间的摩擦力, 从而改善了胶料的流动性, 另外, 这些纤维大都很难分散, 而预处理后胶料中纤维团及纤维“密集带”减少所产生的良性作用也不容忽视。总之, 预处理作用的体现形式不但依赖于纤维特性, 还与处理方法和目的有密切关系。当仅从改善分散的角度进行预处理时, 所引入的处理剂和短纤维预处理后的表面将有利于降低胶料的粘度。

2.2 温度对短纤维填充胶料流变性能的影响

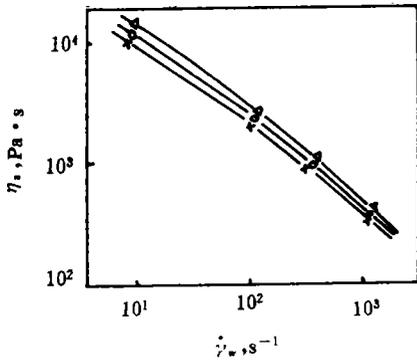
尼龙/NR 炭黑混炼胶和聚酯/CR 炭黑混炼胶在不同温度下的流变曲线见图 2, 所用短纤维均经过预处理。

从图 2 可以看出, 在较低的剪切速率条件下, 温度对表观粘度的影响较显著, 在剪切速率较高时, 表观粘度对温度的敏感性随剪切速率的提高而下降。这与前人的研究结果是一致的^[6]。未处理短纤维填充胶料的变化规律也一样。粘流活化能(E_v)曲线可以更直观地反映这一规律(见图 3)。

在较高的剪切速率下, 短纤维取向而削弱了纤维(可能是纤维带或纤维网)与基质及它们彼此间的作用, 而这种作用是随着温度的降低、基质粘度的增大而加强的。鉴于短纤



(a) 尼龙/NR 炭黑混炼胶



(b) 聚酯/CR 炭黑混炼胶

图2 不同温度下的短纤维填充胶料的流变曲线(纤维含量为20份)

△—温度 85℃; ○—温度 100℃; ×—温度 115℃

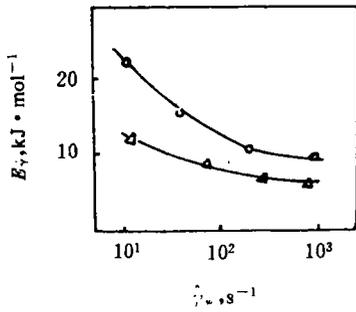


图3 尼龙/NR 和聚酯/CR 体系的粘流活化能曲线

○—尼龙/NR 炭黑混炼胶; △—聚酯/CR 炭黑混炼胶

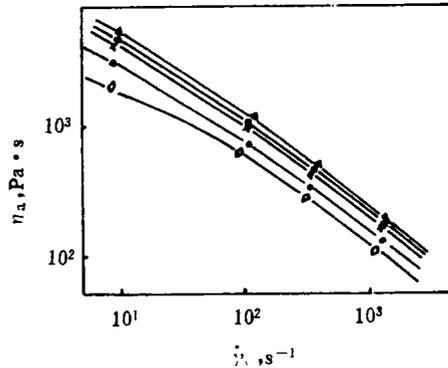
纤维填充胶料流变性能与温度的这种依赖关系,笔者认为,在做短纤维补强制品时(比如胶管),特别是对于所用成型机头的流道易使短纤维取向的制品,为改善胶料的流动性,应主要从改变挤出机的剪切参数入手。如果挤

出机的剪切效果不理想,会造成胶料粘度过大,胶料流动不畅而发生返胶现象,进而发生焦化。所以,对于一些陈旧的挤出机,不适合挤出短纤维胶料(但含纤维量较少或纤维较短时尚可),不得用于挤出短纤维胶料时,最好能提高胶料的温度和机身温度。

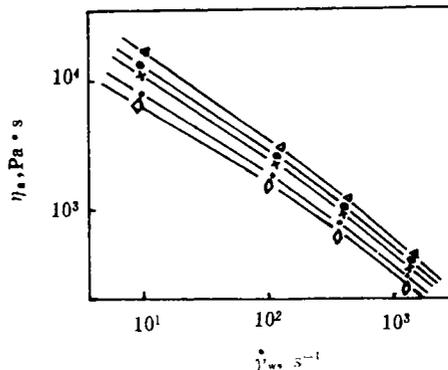
值得注意的是,螺杆头部与口型定型部位之间的剪切速率较小,如果这一段存在着流道收缩(如某些取向机头)部分,那么胶料很容易因粘度大而发生阻塞现象,导致焦化,所以建议这一段的温度保持在 85—110℃。

2.3 短纤维用量对胶料流变性能的影响

不同短纤维用量对尼龙/NR 炭黑混炼胶和聚酯/CR 炭黑混炼胶流变性能的影响见图4。



(a) 尼龙/NR 炭黑混炼胶



(b) 聚酯/CR 炭黑混炼胶

图4 短纤维用量对胶料流变性能的影响

(T=100℃;短纤维经预处理;长度为5mm)

△—40份;○—30份;×—20份;·—10份;◇—0份

从图 4 可以看出,当短纤维用量为 10 份时,这两种胶料的粘度均有所提高;当短纤维用量增加到 20 份以上时,曲线随用量增加的变化不大,在较高剪切速率下,曲线有聚敛的趋势。

短纤维用量对胶料流变性能的影响依赖于短纤维长度和种类(表面粗糙度、刚性)。当短纤维较长时(如短纤维长度为 5mm),纤维易弯曲缠绕,不易在毛细管中取向,因而彼此间的作用以及与基质大分子间的作用力较强,所以在用量较少时,就有阻碍流动的效果;当用量增至一定份数后,这种阻碍流动的作用趋于稳定,因为短纤维浓度较高已构成“动态网状”结构体系;在较高剪切速率时,由于纤维的取向大大削弱了彼此间的缠绕和摩擦,纤维含量高时,取向度也高,所以不同纤维用量的流变曲线趋于收敛。文献 6 中,所用 Santoweb-Dx 短纤维长度较小(长度为 1.5mm),不易缠绕弯曲,而易取向,同时预处理剂既能降低纤维表面的粗糙度,又有助于改善胶料的流动性,从而导致胶料的剪切粘度变化很小。文献 11 介绍,玻璃短纤维刚性大,不易弯曲、缠绕而易取向,且其表面光滑,所以胶料的剪切粘度在一定短纤维用量范围内保持不变。显然,随纤维含量进一步提高,纤维缠绕的作用增强,粘度提高。文献 6 和 11 中介绍的试验结果证实了这一点。另外,当剪切速率较低时,纤维不易取向而缠绕较多,同时由于粘度较大也加强了纤维与基质大分子间的摩擦作用,这样即使短纤维很短,在足够低的剪切速率下,也会提高胶料的粘度,文献 6 中的试验结果(如停放时)与此分析相符。

在短纤维补强橡胶制品的生产过程中,为使制品具有一定的物理机械性能,常需提高短纤维含量,这会出现:(1)割刀打卷困难,分散时间长。其原因是胶料粘度大,纤维排列密集,阻碍进刀。(2)由于纤维的缠绕形成许多独立的纤维密集带而使胶片出辊时受力不

均,导致出片性能不好(V 带生产)。(3)纤维用量较大,而纤维与胶料的收缩性能又不一致,导致挤出物表面不够光滑。可以采用如下解决措施:提高粘合效果,从而减少短纤维用量;在保证长径比的前提下,尽量选用较细、较短的短纤维,当然胶料强度可能要比使用等量的较粗较长的短纤维差一些;提高粘合效果,从而缩短短纤维使用长度;使用模量高刚性强的纤维,也可以在粘合效果较好的前提下,缩短短纤维的使用长度或减少短纤维用量。还有如强化分散效果、提高混炼温度、复合挤出、原位生成短纤维等其它方法。建议要根据制品性能和工艺要求选择不同长度和粘合水平的预处理短纤维。

3 结论

(1)尼龙/NR 炭黑混炼胶和聚酯/CR 炭黑混炼胶的流体具有假塑性,而且温敏性随 γ_w 的增加而减小。

(2)短纤维用量对胶料流变性能的影响依赖于纤维的长度、表面特性和刚性;随着剪切速率的降低,短纤维用量对提高粘度的作用加强。

参考文献

- 1 Goettlar I A *et al.* Rubber Chem. Technol., 1981; 54: 277
- 2 Setua D K. Int. J. Polymeric Mater., 1985; 11(1): 67
- 3 Murty V M *et al.* Plast. Rubber Process Appl., 1985; 5(4): 307
- 4 Vershche A A *et al.* Soviet Rubber Technol., 1971; 30: 20
- 5 Вешев А А, Шанин Н Р. Каучук и Резина, 1970; (8): 28
- 6 周彦豪等. 纤维素短纤维填充弹性体的流变特性. 橡胶工业, 1987; 34(8): 16
- 7 张立群等. 尼龙和聚酯短纤维新预处理方法及其对复合材料性能的影响. 橡胶工业, 1994; 41(3): 132
- 8 张立群. 尼龙、聚酯短纤维的预处理和粘合及其天然橡胶、氯丁橡胶复合材料研究(硕士研究生论文). 北京化工学院, 1993
- 9 鲍续进. 纤维素短纤维-NBR 复合材料的研究(硕士研

- 研究生论文). 华南工学院, 1986
- 10 张立群等. 短纤维新预处理方法对短纤维橡胶复合材料界面结构的影响及粘合机理. 橡胶工业, 1994; 41 (7): 388
- 11 Лучкий М С, Фридман И Д. Каучуки Резина, 1978; (1): 10
- 收稿日期 1994-05-14

Rheological Properties of Nylon and Polyester Short Fibre-filled Compounds

Zhang Liqun, Zhou Yanhao, Zhang Yudong, Geng Haiping and Qin Huanyu

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract A study was made on the rheological properties of nylon and polyester short fibre-filled compounds. The influence of the factors, such as pretreatment, temperature, short fibre level etc., on the rheological properties was discussed. The relationship between the characteristics of the short fibre and the rheological properties of the compound was analysed.

Keywords nylon short fibre, polyester short fibre, composite, rheological properties

1995 年《轮胎工业》征订通知

《轮胎工业》是化工部橡胶工业信息总站轮胎分站出版发行的国内唯一的轮胎工业综合性专业刊物。本刊创刊于 1981 年, 现经国家科委批准, 公开发行。

《轮胎工业》的办刊方针: 坚持“以技术为主, 经济为辅; 国内外并举; 强调针对性、适用性和及时性; 注意普及与提高相结合”。设有结构设计、原材料配方、工艺设备、专论综述、市场信息、技术讲座、问题讨论、使用与保养、轮胎翻新、英语学习、会议报道、国内消息、国外动态、相关行业、统计资料及国内外简讯、题录精选等十几个栏目。

《轮胎工业》是轮胎行业广大技术人员、干部和工人以及大专院校师生必不可少的综合性专业读物, 也是翻胎行业, 轮胎原材料和橡机行业, 公交、汽车和拖拉机等相关行业的良师益友。

本刊为月刊(每期约 10 万字), 每份全年收费 120 元。欲订阅者, 请来函索取订单。但轮胎分站成员单位未交纳活动经费者不予订阅。现在交纳活动经费的通知已发给各成员单位, 如有未收到者, 请速向《轮胎工业》编辑部索取。

地 址 北京西郊半壁店化工部北京橡胶工业研究设计院

邮 编 100039

联系人 张 川

轮胎分站
《轮胎工业》编辑部