

短纤维-橡胶和废胶粉-橡胶复合材料流变性能研究的进展

周彦豪

(广东工业大学材料科学与工程系 510090)

赵素合 张立群 周文

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

研究聚合物的流变性能,对合成加工性能优良的聚合物,正确选择加工条件和配方,合理使用、设计和创新加工机械均有重要指导意义^[1]。目前,流变学理论在短纤维-橡胶复合材料(SFRC)的挤出等方面得到了成功的应用^[2]。近几年来,在SFRC方面,对短纤维预处理、界面粘合、取向及其表征、流变性能与测定方法、动态力学性能、力学性能预测等进行了较系统的研究,取得了短纤维预处理方法的发明专利^[3],并已投产应用。在废胶粉-橡胶(并用胶料)复合材料方面,我们设计研制了胶粉活化处理的主要设备——高速混合试验机,研究了活化改性剂和改性机理、活化工艺条件、胶粉填充胶料的流变性能和加工性能以及力学性能、胶料的结构形态,并与工厂合作,将活化改性胶粉成功地应用于轮胎胎面胶和翻胎胎面胶中。本文把近几年对SFRC和废胶粉-橡胶复合材料流变性能研究的一些结果作简单的介绍^[4-10]。

1 流变学测量与表征方法的进展

1.1 夹心式流变仪的研制^[11]

用毛细管流变仪等模拟挤出、注射等加

工过程,在较高的切变速率($\dot{\gamma}$)下测试 SFRC 等复合材料的流变行为已有不少报道,甚至最近还有人研究废胶粉填充低密度 PE 的流变性能^[12]。然而,在超低 $\dot{\gamma}$ 下的流变行为,如零切粘度(ζ_0)却极少有研究,可是这与 SFRC 等复合材料加工中成品和半成品的挺性关系密切。在国内我们首先研制成功了夹心式流变仪,并将其应用于 SFRC 的流变性能研究之中。

这种流变仪由 3 块夹板和附属部件所组成,将两片试样夹在 3 块夹板之间,用电子拉力机牵引夹心板,从而产生剪切作用,可测极低 $\dot{\gamma}$ 下 (10^{-3} s^{-1}) 的流变行为。试样尺寸为 $203.2 \text{ mm} \times 25.4 \text{ mm} \times 0.65 \text{ mm}$, 因长度和厚度之比很大(约为 313),故可忽略边缘效应。利用有关公式可求出切应力 e_{12} , $\dot{\gamma}$ 和表观粘度 ζ 。应当指出,剪切力和剪切面积均为时间的函数。

1.2 恒速拉伸测定瞬时拉伸粘度方法的建立^[2, 7, 13]

瞬时拉伸粘度(ζ)的测定有恒拉伸速率(\dot{X})法(测拉伸应力 e_{11})、恒拉伸应力法(测 \dot{X})等方法^[4]。在恒拉伸速率法中,由于拉伸比是时间的指数函数,故测试装置比较复杂^[15]。我们提出了一种与上述方法不同的简便易行的方法,可用普通拉力机恒拉伸速度来拉伸试片,按下述方程进行数据处理而得到瞬时拉伸粘度

SFRC 试样用平板硫化机在约 160°C 下

作者简介 周彦豪,男,57岁。教授,系副主任。已在国内外发表论文 70 余篇。主要著作有《聚合物加工流变学基础》,与其它作者合著(译)作品共 11 部。主持研究“改性硅铝炭黑”项目,于 1992 年获国家科委星火奖三等奖,1990 年和 1996 年先后获化工部、农业部、中国石化总公司三等奖各 1 项。

压制,在压力下冷却后裁成哑铃状

Z , $\dot{\lambda}$ 和 ϵ_{11} 有如下关系:

$$Z = \epsilon_{11} / \dot{\lambda} \quad (1)$$

$$\epsilon_{11} = F(t) / A(t) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \dot{\lambda} &= \partial v_1 / \partial X_1 \\ &= v / (L_0 + vt) \end{aligned} \quad (3)$$

式中 v —— 拉力机拉伸速度;

L_0 —— 试样起始长度;

$F(t)$ —— 作用力(时间 t 的函数);

$A(t)$ —— 瞬时截面积

假设拉伸过程中试样的体积不变,则试样的起始截面积是瞬时面积的 λ 倍(拉伸比)。由于 L_0 已知, v 可选定,可以利用上式确定某些拉伸速度 $\dot{\lambda}$ 下的拉伸时间,根据这个时间,按照拉伸过程中拉力机记录的作用力与时间的关系、拉伸比与时间的关系,可确定 $F(t)$ 与 $A(t)$ 。这样,便可计算出某一时间的瞬时拉伸粘度

2 SFRC的流变性能研究

SFRC中短纤维可以是纤维素短纤维、尼龙、聚酯和聚乙烯醇等,橡胶可以是 NR、SBR、NBR和 CR等

2.1 SFRC在很宽 $\dot{\gamma}$ 范围内的流变行为研究^[7,13]

我们用上述夹心式流变仪(极低 \dot{V} , \dot{V} 小于 10^{-1} s^{-1})、改装的多速加压门尼粘度计(MPMV) (\dot{V} 为 $10^{-2} \sim 10 \text{ s}^{-1}$, 转速为 $0.05 \sim 3 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 和孟山都加工性能测定仪(MPT) (\dot{V} 为 $1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$) 进行 SFRC 的流变学测量。研究表明,3种仪器所测结果均可连成一条光滑的曲线,即 Z 与 \dot{V} 的函数关系不依赖于所用的测量仪器,服从幂律流体的规律,即 $Z \propto K \cdot \dot{V}^n$, 且 $n < 1$, 说明 SFRC 混炼胶料属于假塑性流体,这一规律保证了 SFRC 在较高 \dot{V} 下具有良好的加工性能,其原因有: 基质胶具有假塑性行为,随 \dot{V} 的升高短纤维的相互作用减弱且阻流影响降低,壁面滑移效应随取向增加而增强等。值得指出的是,

SFRC 的假塑性不随温度的改变而变化。

2.2 短纤维的预处理对 η_a 的影响^[7,16,17]

短纤维的表面特征和预处理对 SFRC 的 Z 有重要的影响。对于有机短纤维(尼龙和聚酯等)^[18]和玻璃短纤维,由于其表面光滑且呈现一定的化学惰性,因而常采用表面处理的方法增大纤维表面的粗糙度^[16],提高纤维与基质胶之间的粘合强度,从而使 SFRC 的 Z 增大^[7,17]。

对于纤维素短纤维、棉纤维和再生胶中的废纤维,其表面较粗糙,通过预处理可以减小纤维之间、纤维与基质胶之间的摩擦力,从而改善胶料的流动性,同时预处理后纤维的分散性也得到改善,也使胶料的流动性提高。

2.3 短纤维用量对 η_a 的影响

一般随着短纤维用量增大,体系的 Z 逐渐增大,且随 \dot{V} 的降低而增幅加大。在高 \dot{V} 下,不同纤维用量的流动曲线呈聚敛状^[7]。这种流变行为既为 SFRC 半成品提供了良好的挺性(在很低 \dot{V} 条件下, Z 很大,所以挺性好),也满足加工时流动性好(低 Z)的要求,同时为无芯编织胶管连续硫化提供了有利的条件。

然而,对于表面较粗糙且经过适当表面预处理的纤维素短纤维,如果其长度较小(平均长度为 1.5mm, 平均长径比 120),则在一定的 \dot{V} 范围内 ($1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$),当纤维素短纤维在胶料中的体积分数不大于 0.2 时,短纤维的用量对 Z 胶料流动性的影响很小^[13]。其原因可能是,这种短纤维是由硬木纤维素和其它预处理剂组成,硬木纤维素由其它预处理添加剂涂覆,能增大 Z ,而预处理剂可降低 Z ,另外胶料中纤维的剪切迁移、胶料的滑移以及纤维的取向等因素,都有可能导导致胶料的 Z 比预期的要低一些。类似的还有玻璃纤维填充 IR、NBR、CR 和 SBR 体系^[19]。当碳纤维或玻璃纤维长度很小时,体系的 Z 可能会降低到基质胶的 Z 值以下,而且会出现 Z 随纤维用量增大而下降的趋势。

2.4 温度对 η_a 的影响

温度升高, Z 下降, 这是一般规律。温度对 SFRC 流变性能的影响, 是通过基质大分子的运动能力来体现的。有研究结果表明^[6, 13], 对于聚乙烯醇-SBR 体系, Z 对温度的敏感性随 \dot{V} 的提高而减小, 温度越高, Z 越低。当温度较低时, 基质胶分子运动能力变差, 其 Z 升高, 从而导致纤维与基质胶之间的摩擦明显加强, 纤维的阻流作用加大, 因此体系的 Z 升高。随着 \dot{V} 的升高, 纤维之间及纤维与基质胶之间的作用被削弱, 壁面滑移效应加强, 致使温度的影响减弱。Roy 等^[20] 1993 年对短碳纤维与苯乙烯-戊二烯-苯乙烯 (SIS) 体系流变性能的研究结果也进一步证实了上述观点。

2.5 拉伸流变性能^[7, 13]

在 SFRC 的加工过程中, 拉伸流场对产品质量与产量均有很大影响, 故研究其拉伸流变性能既有理论意义又有实际意义。我们对纤维素短纤维、维纶短纤维等填充橡胶体系的研究表明, 加炭黑与否, 拉伸流场均无稳态行为, 即拉伸粘度 (Z_e) 与拉伸时间 (t) 的关系曲线向上翘, 而且随短纤维用量增大和拉伸速率的升高而升高。这是由于短纤维和基质胶大分子链在拉伸过程中产生取向, 引起应力上升和应变硬化所致。

3 废胶粉橡胶复合材料的流变性能^[9, 10, 21~24]

3.1 流动性

我们曾研究胶粉活化改性及胶粉用量 (5~50 份) 对共混胶料流动性的影响, 结果表明: ① 体系具有假塑性流体的性能, ② 加入未改性胶粉的共混胶料, 其粘度比不加胶粉的胶料略高些, 但增幅不大, ③ 加入活化改性胶粉的共混胶料, 在 \dot{V} 较低时 ($\dot{V} \leq 4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$), 其 Z 随活化改性胶粉用量增大而有所升高。在 \dot{V} 较高时 ($\dot{V} > 4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$), 活化改性胶粉用量对共混胶料流动性的影响减弱。这是由

于在 \dot{V} 较低时, 胶粉显示普通固体填料的特征, 而在 \dot{V} 较高时, 胶粉主要显示弹性体填料的特点, 即在剪切场中能产生形变。不过, 胶粉粒子的变形程度比基质胶的变形程度小, 因此胶料的 Z 和切应力均有所增大; ④ 胶粉改性与否, 其用量对胶料流动性的影响规律变化不大^[23]。

3.2 弹性记忆效应

我们研究了活化改性胶粉用量对胎面胶料挤出膨胀比 (B) 的影响, 结果表明, 随着 \dot{V} 的增大, B 增大; 而且加有活化改性胶粉胶料的 B 值比未加胶粉胶料的要小一些。在同一 \dot{V} 条件下, 随着胶粉用量的增大 (0~50 份), B 值减小。这是因为在外力作用下, 胶粉可发生弹性形变, 外力除去后, 胶粉的弹性网络迫使弹性形变快速恢复, 而与之相邻的基质胶的线性大分子链在网络回缩力的带动下, 松弛收缩也加快, 故 B 值减小。由此可见, 加入胶粉可提高半成品胶料的尺寸稳定性和准确性。

3.3 挤出物外观

加入活化改性胶粉会使挤出物的外观发生一些变化。加入 10~20 份时, 胶料挤出物外观比较粗糙, 当用量达 30 份以上时, 挤出物外观更加粗糙, 但在 \dot{V} 在 $1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 范围内未发现熔体破裂现象。而未加胶粉的胎面胶在 \dot{V} 为 $5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 时出现轻微的套锥破裂现象 (即振荡流动)。由此可见, 加入胶粉使胶料的弹性恢复加快, 减弱了胶料流动的不稳定性。

参考文献

- 1 周彦豪. 聚合物加工流变学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1988: 7~11
- 2 张立群, 周彦豪等. 短纤维-橡胶复合材料流变性能. 合成橡胶工业, 1996; 19(1): 5~10
- 3 张立群, 周彦豪等. 短纤维预处理方法. 中国发明专利, ZL9311726.1, 1996
- 4 周彦豪, 张立群等. 短纤维-橡胶复合材料的流变性能. 广东工学院学报, 1995; 12(4): 1~9

- 5 李 晨 . 短纤维-橡胶复合材料的性能研究 . 北京化工学院高分子系, 1988
- 6 陈 涛 . 短纤维预处理和尼龙短纤维-丁腈橡胶复合材料性能的研究 . 北京化工学院高分子系, 1990
- 7 吴卫东 . 短纤维预处理和短纤维-丁苯橡胶复合材料的性能研究 . 北京化工学院高分子系, 1991
- 8 张立群 . 尼龙、聚酯短纤维预处理和粘合及天然橡胶、氯丁橡胶复合材料研究 . 北京化工学院高分子系, 1993
- 9 吴友平 . 废胶粉的活化改性及其机理研究 . 北京化工学院高分子系, 1994
- 10 周 文 . 废胶粉的活化改性及其机理研究 . 北京化工学院高分子系, 1995
- 11 周彦豪, 张立群等 . 牵引型平行板流变仪原理及应用 . 合成橡胶工业, 1995; 18(4): 235~ 237
- 12 Mayadunne A *et al.* Rheological behavior of particulate rubber filled LDPE. 21st Chem. Eng. Conf., Austin USA, 1993 109~ 114
- 13 Zhou Yanhao, White J L *et al.* Rheological characteristics of short cellulose fiber filled elastomer. 4th Annual Meeting of International Polymer Processing Society, Orlando Florida USA, 1988
- 14 周彦豪 . 聚合物加工流变学基础 . 西安: 西安交通大学出版社, 1988 103~ 114
- 15 Cotten G R and J L White. Influence of carbon black on processability of rubber stocks(III) extension viscosity. Rubber Chemistry and Technology, 1979; 51(4): 749~ 763
- 16 张立群, 周彦豪等 . 短纤维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~ 394
- 17 张立群, 周彦豪等 . 尼龙和聚酯短纤维预处理方法及其对复合材料的影响 . 橡胶工业, 1994; 41(3): 132~ 137
- 18 张立群, 周彦豪等 . 尼龙和聚酯短纤维填充胶料的流变性能 . 橡胶工业, 1994; 41(12): 708~ 712
- 19 ЛУЧКОВ М С ФРДМАН И Д. Реологические свойства аластомеров, Наполненных стекловолокном. Качук и Резина, 1978; (1): 10~ 14
- 20 Roy D Gupta B R. Rheological behavior of short carbon fiber-filled thermoplastic elastomer based on styrene-isoprene-styrene block copolymer. J. Appl. Polym. Sci. 1993; 49: 1475~ 1482
- 21 Zhao Suhe and Zhou Yanhao *et al.* Study on the rheological-mechanical properties and morphology of waste rubber powder-SBR compounds. Macromolecular Reports, 1994; A31(Suppl 1, 2): 73~ 84
- 22 赵素合, 周彦豪等 . 废胶粉-丁苯橡胶共混胶料流变性能的研究 . 橡胶工业, 1993; 40(6): 358~ 362
- 23 赵素合, 周彦豪等 . 废胶粉-SBR共混胶料流变形态-力学性能的研究 . 合成橡胶工业, 1993; 16(3): 152~ 156
- 24 吴友平, 周彦豪等 . 改性胶粉-丁苯橡胶共混胶料的流变形态性能研究 . 橡胶工业, 1996; 43(1): 3~ 8

收稿日期 1996-08-27

低硬度热塑性弹性体

美国《橡胶世界产品新闻》1996年 214卷 7期 15页报道:

Advanced Elastomer Systems 有限公司开发了邵尔 A 型硬度为 35 度的 111-35 型 Santoprene 热塑性橡胶, 它具有很大的市场潜力且用途广泛. 据称, 这是目前工业用硬度最低且完全硫化的热塑性弹性体. 除定伸应力和应力松弛性能更低, 手感更柔软外, 还具有 Santoprene 橡胶所具有的其它性能. 111-35 型 Santoprene 热塑性橡胶是为满足工业生产急需具有橡胶性能的低硬度热塑性弹性体 (TPE) 而研制的, 它大量用于密封, 如流体输送的密封、橡胶工业制品和家用电器的密封. 另外, 它还适用于柔软的夹持面. 该产品最初为黑色, 专门设计成受用户欢迎的注塑

型品种, 结果扩大了该公司提供的材料在橡胶领域的应用. 据称, 该产品具有易加工和可循环使用的特点.

(黄家明译 涂学忠校)

胶管脱芯棒剂

美国《橡胶世界产品新闻》1996年 214卷 7期 15页报道:

Franklynn 工业公司为水基脱芯棒剂系列产品增加一个新品种. 该公司称, 其无溶剂的水基配方是为胶管的连续成型生产设计的, 能很好地替代传统的硬脂酸和硅油脱模剂, 特别是能增加芯棒的顶出长度和减少胶管的脱模缺陷. 用户反映, 在胶管的成型生产中, 该产品的脱模效果十分优异.

(黄家明译 涂学忠校)