

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*

张立群 周彦豪**李东红 者东梅 陆熙瑜 黄毅 张宇东

(北京化工学院,100029)

摘 要

对尼龙、聚酯短纤维的几种预处理方法进行比较和优化,提出一种新的、有效的短纤维预处理方法。分析比较了预处理方法对尼龙、聚酯短纤维在胶料中的分散度、长度保持率、混炼功率、物理性能及溶胀性能的影响。认为采用新预处理方法处理的短纤维,其复合材料的各项性能均最佳,短纤维与橡胶间获得较好的粘合效果。同时提出用补强因子来定量评价预处理效果及粘合效果的方法。

关键词:短纤维,复合材料,预处理方法,粘合性能

1 前言

短纤维真正应用于橡胶制品的生产始于70年代。目前,短纤维-橡胶复合材料(英文缩写 SFRC)几乎可以应用于所有橡胶制品的生产,我国也已在 V 带^[1]、无级变速带^[2]、输水胶管^[3]、吸引胶管和矿工帽^[4]等制品中应用并取得了较大进展。自从短纤维开始在橡胶制品中应用,人们就对短纤维预处理技术进行了不断的探索^[5~11]。对短纤维进行预处理,可以有效增强短纤维与橡胶间的粘合,改善短纤维在橡胶中的分散性能,提高纤维混炼后的长度保持率等。目前,已经商品化的预处理短纤维主要是美国的 Santoweb 系列短纤维(国外 SFRC 生产厂家大都采用它,中国引进 SFRC 生产技术时,外方一般也要求使用它,其价格为3250美元/吨)。我国已于1992年通过了由石化总公司鉴定的预处理短纤维的共沉胶技术^[3]。

本项工作是通过共沉胶等预处理方法进行比较,提出一种新的短纤维预处理方法,并同 Santoweb-D_x短纤维进行了对比,同时提出用补强因子来定量评价预处理效果和粘

合水平的概念。

2 实验

2.1 原材料

生胶:国产天然橡胶烟片-1[#](NR)、氯丁橡胶-120(CR)、丁苯橡胶-1500(SBR)。短纤维:用尼龙长丝(直径20 μ m)和聚酯长丝(直径23 μ m)切割成3,5,7mm 长的短纤维;Santoweb-D_x由美国孟山都公司提供(其长径比为130)。短纤维处理剂:液体 W 粘合剂(自制);20%PR 粘合剂,由20%的 Pexul 即2,6-双(2,4-二羟基苯基甲基)-4氯苯酚的氨水溶液与30%的 RFL 配得;天然胶乳;氯丁胶乳;丁苯胶乳;粘合剂 RS/RH(2.7/6.4);直粘剂 H/R/H(1.6/2.5/5)。

2.2 配方

①SBR 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;促进剂 D 0.5;促进剂 DM 1.5;防老剂 RD 1.0;硫黄 2;纯短纤维 20。

②CR 100;氧化锌 5;硬脂酸 0.5;氧化镁 4;纯短纤维 20。

③NR 100;氧化锌 5;硬脂酸 2;促

* 化工部项目

** 现在广东工学院材料科学与工程系,510090

进剂 NOBS 0.7; 促进剂 DM 0.9; 防老剂 RD 1.5; 石蜡 1.5; 硫黄 2.1; 纯短纤维 20。

2.3 短纤维预处理方法

短纤维预处理方法有: L 法、LB 法、LF 法(分别为胶乳、胶乳加固体粘合剂、胶乳加液体粘合剂采用共沉胶技术处理^[11])、混炼时直接加粘合剂法、D 法(新预处理方法, 处理时将辅料、粘合剂、短纤维等在特别处理器中处理 6min, 取出后干燥, 即得均匀的粒状预处理短纤维)。用 D 法处理尼龙短纤维时采用 W 粘合剂, 处理聚酯短纤维时采用 PR 粘合剂, 具体实施方法见参考文献^[12]。

2.4 加工工艺

为使短纤维能够分散均匀, 在混炼时先将短纤维加入到具有一定塑性值的生胶中, 然后再加入其它配合剂。取向时, 在 0.5mm 辊距下将混炼胶薄通, 然后在 1mm 辊距下对折贴合, 再在 2mm 辊距下对折下片, 如图 1 所示。

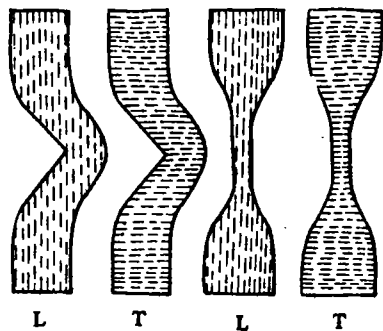


图1 试样取向示意图

(虚线为纤维方向)

2.5 纤维分散度的测定

在混炼过程中随机取混炼胶 0.5g, 置于聚酯薄膜间, 在热压机上(100℃)热压 1 min (压力为 4.9MPa), 观测热压胶片中的纤维微团个数和平均尺寸, 以此表征纤维的分散度。微团尺寸越小, 个数越少, 表明分散程度越好。

2.6 纤维长度保持率的测定

将混炼胶在甲苯溶剂中浸泡 48 h, 然后涂于载玻片上, 在读数显微镜下观测 100 根纤维的长度, 即得短纤维长度保持率的数值。

2.7 混炼特性测试

用 Brabender 塑性计测定短纤维混炼胶料的混炼特性。

2.8 拉伸性能测试

用补强因子 B 定量评价预处理效果和界面粘合水平, 其物理意义为预处理前后一定体积分数纤维试样的拉伸强度差值, 计算方法如下:

$$B = (\delta_2 - \delta_1) / (V_f \times 100)$$

式中 B ——补强因子, MPa;

δ_2 ——预处理短纤维 SFRC(L 向)拉伸强度, MPa;

δ_1 ——未预处理短纤维 SFRC(L 向)拉伸强度, MPa;

V_f ——纤维体积百分数。

处理与未处理短纤维的品种、规格、用量、基质配方必须一致。根据实验结果^[12], 在用量为 20g 纤维/100g 生胶时, 评价结果较可靠。

2.9 溶胀性能测试

在室温下, 将硫化胶试样浸泡于纯甲苯溶液中(CR、SBR 浸泡 72 h, NR 浸泡 24 h), 用线性溶胀率 E_l 和周长溶胀率 E_p 来表征 SFRC 的抗溶胀能力^[10,11]。 E_l 和 E_p 越小, 表明硫化胶的抗溶胀能力越强。

3 结果与讨论

3.1 预处理方法对短纤维分散程度的影响

各种预处理方法对短纤维在胶料中分散状况的影响见表 1 和 2。

从表 1 可以看出, 由于聚酯纤维极性小, 模量高, 不易弯曲, 因此未经处理的聚酯短纤维

表1 聚酯短纤维-CR 体系纤维分散程度

分散程度	混炼时间,min			
	4	8	12	16
未处理短纤维				
微团数,个	5	无	无	无
微团尺寸,mm	2	—	—	—
L 法处理短纤维				
微团数,个	5	2	无	无
微团尺寸,mm	2~4	2~3	—	—
D 法处理短纤维				
微团数,个	8	4	无	无
微团尺寸,mm	2~4	2	—	—
Santoweb-D _x 系列				
微团数,个	21	无	无	无
微团尺寸,mm	0.5~1	—	—	—

注:聚酯短纤维长度为3mm。

表2 尼龙短纤维-NR 体系纤维分散程度

分散程度	混炼时间,min				
	4	8	12	16	20
未处理短纤维					
微团数,个	10	8	10	7	5
微团尺寸,mm	2~4	2~3	2	2	2
L 法处理短纤维					
微团数,个	6	5	8	6	8
微团尺寸,mm	2~5	2~4	2	2	1~2
D 法处理短纤维					
微团数,个	6	2	无	无	无
微团尺寸,mm	2~3	1	—	—	—
Santoweb-D _x 系列					
微团数,个	40	20	4	无	无
微团尺寸,mm	0.5~1.5	0.5	0.5	—	—

注:尼龙短纤维长度为5mm。

分散效果理想。

3.2 预处理方法对混炼功率的影响

尼龙-NR 体系和聚酯-CR 体系的 Brabender 混炼功率曲线见图2(温度为70℃,转速为10r/min)。从图2可以看出,未处理尼龙体系的混炼功率最大,体系均化很困难。L 法尼龙体系的混炼功率虽稍低一些,但均化时间仍很长。D 法处理尼龙体系的混炼功率最低,也最易分散均匀。D 法聚酯体系的混炼功率最高,未处理聚酯体系次之,L 法聚酯体系稍低于未处理聚酯体系。几种预处理短纤维的 SFRC 混炼功率曲线的规律同其分散程度基本上是一致的。

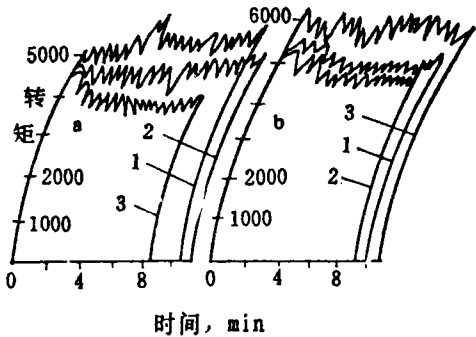


图2 预处理方法对 SFRC 混炼功率的影响

1—未处理;2—L 法处理;3—D 法处理;
a—尼龙-NR 体系;b—聚酯-CR 体系

3.3 预处理方法对短纤维长度保持率的影响

短纤维的最终长径比是决定 SFRC 物理性能的重要因素。在加工过程中,短纤维受到强烈的剪切和拉伸作用力,产生断裂,从而使最初的长径比减小。各种预处理方法的尼龙、聚酯短纤维2~5mm(短纤维可补强长度范围)的长度保持率如图3所示。从图3可以看出,L 法处理尼龙和未处理尼龙的长度保持率都低于 D 法处理尼龙。这是因为 D 法尼龙表面有较柔软的处理剂薄膜保护,并且混炼分散所需时间短的缘故。聚酯短纤维的长度保持率较高,受处理方法的影响较小,这与前

维最易分散。采用 D 法和 L 法处理后,由于增加了纤维之间的作用力,因而分散性要差些,但在允许的混炼时间内仍然能完全分散。
从表2可以看出,由于尼龙短纤维极性大,弯曲模量低,容易缠绕结团,因此未处理的尼龙短纤维在 NR 中分散性很差。尼龙短纤维经 L 法处理后,由于纤维表面胶膜硬度大,不能改善分散状况。而经 D 法处理后,纤维表面层较柔软,并有隔离剂的作用,故分散性有明显改善。Santoweb-D_x 短纤维在极性较强的 CR 中则不如 D 法处理的尼龙短纤维

人的研究结果相一致^[13],其原因在于聚酯短纤维的弯曲模量较高。

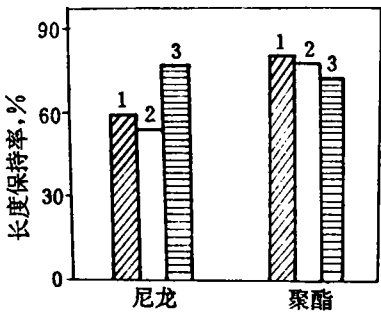


图3 各种预处理方法短纤维2~5mm
长度保持率(短纤维原长5mm)
1—未处理;2—L法处理;3—D法处理

3.4 预处理方法对物理性能的影响

不同预处理方法对 SFRC 物理性能的影响见表3,4,5所示。从表3可以看出,加入尼龙短纤维后,不管是否预处理都能显著提高 NR

表3 预处理方法对短纤维-NR 复合材料
物理性能的影响(试样取向为 L 向)

预处理方法	20%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	补强因子 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN/m
纯胶					
非炭黑胶	0.3	19.0	—	756	23.1
加入25gHAF					
25g 操作油	0.4	16.6	—	608	34.7
尼龙短纤维					
未处理	6.2	7.5	—	68	41.0
未处理加直粘剂	9.5	15.0	0.59	48	63.0
L 法处理	4.0	7.9	0.03	80	37.0
D 法处理	10.7	22.3	1.17	68	78.4
聚酯短纤维					
未处理	9.1	10.4	—	60	65.1
D 法处理	12.3	20.4	0.93	56	88.2
Santoweb-D _x 系列短纤维					
不加直粘剂	2.4	8.1	—	512	33.5
加直粘剂	3.1	10.2	0.145	328	49.0

注:尼龙和聚酯短纤维长度均为5mm。直粘剂为 RS/RH。

的 SFRC 的20%定伸应力和撕裂强度。采用 L 法处理后,由于尼龙短纤维的分散性和与基质的粘合性均未改善,因此其 SFRC 拉伸强度提高甚小,补强因子也很小。而用 D 法处理后,明显提高了尼龙短纤维与基质间的粘合力 and 分散程度,故其 SFRC 的补强因子最大,物理性能最佳。加入直粘剂后,其补强因子也有较大提高,说明直粘剂 RS/RH 对尼龙短纤维的确有提高粘合效果的作用。

表4 预处理方法对短纤维-CR 复合材料
物理性能的影响(试样取向为 L 向)

预处理方法	20%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	补强因子 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN/m
纯胶					
非炭黑胶	0.3	24.3	—	968	33.0
加入20gHAF					
6gDBP	0.5	24.4	—	672	55.5
尼龙短纤维					
未处理	14.7	15.0	—	40	67.0
未处理加直粘剂					
RS/RH	16.0	20.0	0.29	44	70.0
D 法处理	18.2	28.4	0.81	36	90.0
聚酯短纤维					
未处理	15.7	16.9	—	40	62
未处理加直粘剂					
RS/RH	17.0	17.9	0.06	32	63
未处理加直粘剂					
H/R/H	18.0	18.3	0.10	30	65
L 法处理	15.3	15.7	-0.08	36	58
LB 法处理					
(共沉 RS/RH)	13.7	14.1	-0.19	32	58
LF 法处理					
(共沉 PR)	14.6	15.7	-0.08	36	60
D 法处理	15.8	22.5	0.38	64	78
D 法处理加直粘剂					
剂 H/R/H	17.9	25.0	0.55	60	85
Santoweb-D _x 系列					
不加直粘剂	6.0	15.1	—/	728	52.7
加直粘剂					
RS/RH	6.5	8.9	-0.42	56	60.4

注:尼龙短纤维长度为5mm,聚酯短纤维长度为3mm。

从表4可以看出,经 D 法处理的聚酯短纤维 SFRC 的补强因子较各处理法高,加入

直粘剂 H/R/H 后,可使补强因子进一步提高。这说明 D 法处理聚酯短纤维的 PR 粘合剂与直粘剂 H/R/H 发生了明显的协同效应。L 法、LB 法、LF 法处理的聚酯短纤维 SFRC 的补强因子都为负值。这是由于氯丁胶乳的杂质难以清除干净,从而恶化了基质性能所致。另外在共沉处理时,粘合剂流失,造成粘合剂的最佳配比失调,因此我们认为对于天然胶乳和氯丁胶乳,不适于采用共沉胶技术处理短纤维。

表5 预处理方法对短纤维-SBR 复合材料物理性能的影响(试样取向为 L 向)

处理方法	20%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	补强因子 MPa	扯断伸长率 %	撕裂强度 kN/m
纯胶					
非炭黑胶	0.1	2.1	—	400	7.5
加入40gHAF	0.3	28	—	570	20.0
尼龙短纤维					
未处理	10.2	11.5	—	48	58.0
未处理加直粘剂					
RS/RH	13.8	14.3	0.21	38	62.0
L 法处理	10.1	11.6	0.01	40	59.2
LB 法处理					
(共沉 RS/RH)	12.6	14.3	0.21	42	62.1
D 法处理	13.2	22.2	0.80	44	72.8
聚酯短纤维					
未处理	13.3	14.7	—	36	69.3
D 法处理	12.8	20.9	0.54	48	79.4
Santoweb-D _x 系列					
不加直粘剂	6.2	6.4	—	44	30.6
加直粘剂	9.5	9.7	0.22	36	42.5

注:尼龙和聚酯短纤维的长度均为5mm。

从表5可以看出,L 法、LB 法处理短纤维都有一定的效果,这与前人的研究结果相符^[3,11]。D 法处理后的尼龙、聚酯短纤维的补强因子最大。上述试验表明,尼龙和聚酯短纤维在经过良好处理后,与 Santoweb-D_x 相比,SFRC 的物理性能都高出许多。对于同一种短纤维(如尼龙短纤维),经过同一种方法(如 D 法)处理后,在不同基质中的补强因子是不同的,说明其与基质间的粘合效果取

于基质类型。聚酯短纤维经 D 法处理后,解决了其不易粘合的问题,故其 SFRC 的补强因子和物理性能均有明显提高。

3.5 预处理方法对溶胀性能的影响

SFRC 具有很强的抗溶胀能力,并且具有溶胀的各向异性。限于篇幅,仅以尼龙短纤维的 SFRC 为例进行讨论。预处理方法对尼龙 SFRC 溶胀性能的影响见表6。从表6可以看出,D 法处理后的尼龙 SFRC 的 E_1 和 E_2 都很小,说明 D 法处理的尼龙短纤维与基质间产生了较大的粘合力,从而有效地限制了基质的溶胀变形。尼龙-CR 的 SFRC 的 E_1 为 0,说明在短纤维取向方向上,SFRC 不发生溶胀,这一点对于耐油制品来说是非常有益的。

表6 预处理方法对尼龙短纤维 SFRC 溶胀性能的影响

溶胀性能	$E_1, \%$	$E_2, \%$
基质为 NR		
尼 未处理	48.2	55.1
尼 未处理加直粘剂(RS/RH)	3.4	10.4
尼 D 法处理	2.0	15
基质为 CR		
尼 未处理	33.8	48.7
尼 未处理加直粘剂(RS/RH)	1.8	14.4
尼 D 法处理	0.0	13.5
基质为 SBR		
尼 未处理	56.1	57.4
尼 未处理加直粘剂(RS/RH)	50.8	51.5
尼 L 法处理	51.4	52.6
尼 LB 法处理(共沉 RS/RH)	40.5	41.7
尼 D 法处理	3.9	12.8
Santoweb-D _x 系列	29.6	36.1

注:尼龙短纤维长度为5mm。

4 结论

(1)采用 D 处理法对短纤维进行预处理,可以显著改善短纤维与基质间的粘合效果及其在基质中的分散性,同时提高短纤维的长度保持率。D 法对聚酯短纤维的处理效果较好。

(2)用补强因子评价短纤维的预处理效果和短纤维与基质间的粘合效果是可行的。

参考文献

- [1] 姜发启等, 橡胶工业, 39[11], 654(1992)。
- [2] 徐瑞珍等, 橡胶工业, 35[2], 71(1988)。
- [3] 周彦豪, 合成橡胶工业, 15[3], 129(1992)。
- [4] 马培喻, 橡胶工业, 38[10], 637(1991)。
- [5] US3697364 (1972)。
- [6] US4248743 (1981)。
- [7] US4263184 (1981)。
- [8] US4659754 (1987)。
- [9] 李晨, 短纤维橡胶复合材料研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1988(未公开发表)。
- [10] 陈涛, 短纤维预处理和尼龙-丁腈复合材料性能研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1990(未公开发表)。
- [11] 吴卫东, 短纤维预处理和短纤维-丁苯胶复合材料性能研究, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1991(未公开发表)。
- [12] 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, 北京化工学院硕士研究生学位论文, 1993(未公开发表)。
- [13] 野口徹等, 日本ゴム協会誌, 56[12], 768(1983)。

(收稿日期: 1993-08-09)

New Method of Pretreatment of Nylon and PET Short Fibres and Its Effect on Properties of SFRC

Zhang Liqun and Zhou Yanhao

(Beijing Institute of Chemical Technology, 100029)

Abstract

Comparison and Optimisation of various short fibre-pretreating methods were made to develop a new effective method. The influence of the pretreating methods was analysed on the dispersion of nylon and PET short fibres in the compound, the length retention of short fibres, power input of mixing, and physical properties and swelling of the compound. The result shows that the excellent properties can be obtained with the composite which contains the short fibre pretreated by the new method, and good adhesion between short fibre and rubber can also be obtained. A method is proposed to evaluate the effects of pretreatment and adhesion with reinforcement factor.

Keywords: short fibre, composite, pretreatment, adhesion.

(上接第150页)

processing aid with better comprehensive effects; the effect of the local zinc aliphate A is similar to that of imported A50p.

Keywords: unsaturated zinc aliphate, processibility, anti-reversion.