

废尼龙短纤维/丙烯酸酯橡胶复合材料的性能研究

马文石 吴绍吟

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要 对废尼龙短纤维/丙烯酸酯橡胶复合材料中短纤维的分布状态和复合材料的性能进行了研究。结果表明, 废尼龙短纤维能较好地分散在丙烯酸酯橡胶中; 随短纤维用量的增大, 复合材料的定伸应力和撕裂强度增大, 抗溶胀性能提高, 但拉伸强度减小。

关键词 废尼龙短纤维, 丙烯酸酯橡胶, 复合材料, 抗溶胀性能

短纤维补强技术自 70 年代初开始受世人瞩目, 国内在这方面也做了大量的工作, 已涉及到纤维种类、预处理、粘合、取向、表征、流变和动态性能及补强机理等许多方面^[1~7]。

短纤维/橡胶复合材料具有独特而优良的力学性能和加工性能, 已广泛应用于胶管、V 带、轮胎及其它橡胶制品中。

丙烯酸酯橡胶(ACM)具有优异的耐热油性能, 但其拉伸强度仅为 2 MPa 左右, 抗撕裂性能也差, 必须对它进行补强才可使用。虽然高耐磨炭黑对 ACM 具有较好的补强效果, 但当其用量较大时, 硫化胶的耐老化、抗溶胀性能下降, 抗撕裂性能仍然很差。

本试验采用废尼龙短纤维与高耐磨炭黑复合对 ACM 进行补强, 并考察复合材料中短纤维的分布状态和复合材料的力学性能, 具体情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

ACM, Acron AR-801 型, 硫化活性单体为活性氯型, 日本东亚油漆公司产品; 废尼龙 6 短纤维, 直径约为 20 μm , 模量为 46.7 MPa, 黑龙江省富锦市预处理短纤维厂产品; 三聚硫氰酸(TCY), 日本东京化成株式会社产品; 其余均为工业级橡胶原料。

作者简介 马文石, 男, 36 岁。博士, 讲师。1996 年毕业于华南理工大学高分子材料专业。主要从事聚合物电化学、橡胶加工等应用基础研究。已发表论文 10 余篇。

1.2 基本配方

ACM 100; 硬脂酸 1.5; 高耐磨炭黑 40; 白矿油 1.0; 防老剂 D 1.0; 硫化剂和硫化助剂 4.1; 废短纤维 变量。

1.3 试样制备

生胶在开炼机上塑炼 2~3 min, 包辊后先加入小料, 然后加入高耐磨炭黑, 混炼均匀得到母炼胶; 在母炼胶中加入一定量的废短纤维, 混炼 3~5 min, 再加入硫化剂及硫化助剂, 交替打三角包并薄通 2~3 次, 最后反复同向压延 6 次, 以使短纤维取向。

采用 LH-II 型硫化仪确定胶料的正硫化点, 再在平板硫化机上于 145 $^{\circ}\text{C}$ 下将胶料硫化至正硫化点(混炼胶均严格按硫化模型尺寸裁片, 以保证最大限度地减少纤维取向的变化)。

1.4 性能测试

硫化胶的力学性能均按相应国家标准进行测试, 其中拉伸和撕裂试样分别沿平行和垂直于压延的方向裁取, 使短纤维分别沿平行和垂直于试样受力的方向排列, 分别记为 L 和 T 。

将尺寸为 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 2 mm 的试样在室温下浸入 200 $^{\circ}\text{C}$ 汽油与甲苯(体积比为 1:1)的混合溶剂中 24 h, 以试样溶胀前后的尺寸变化来衡量溶胀性能。

L_0 , T_0 和 H_0 分别为原始试样的长、宽和高; L_1 , T_1 和 H_1 分别为溶胀后试样的长、宽和高。体积溶胀比为 $(V_1 - V_0)/V_0$; 平行纤维方向(L)的溶胀比为 $(L_1 - L_0)/L_0$; 垂直纤维方向(T)的溶胀比为 $(T_1 - T_0)/T_0$; 厚度方向(H)的溶胀比为 $(H_1 - H_0)/H_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 尼龙短纤维在复合材料中的分布

在复合材料的加工过程中, 尼龙短纤维在橡胶基质中的分散及分布受短纤维长度、表面性质、橡胶粘度、硬度、混炼时间、辊温和辊距等因素的影响。尼龙短纤维在 ACM 混炼胶中的分布见图 1。

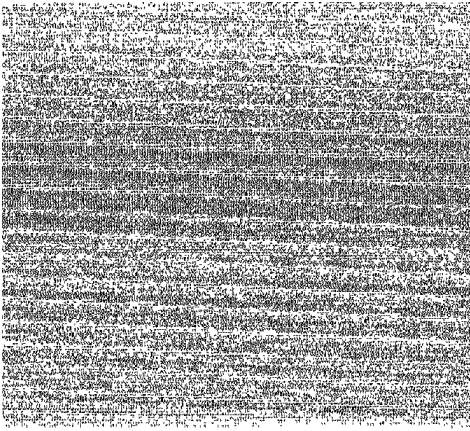


图 1 短纤维在 ACM 混炼胶中的分布
短纤维未经预处理, 复合材料中未加粘合剂

从图 1 可以看出, 废尼龙短纤维虽然未经预处理, 也没有使用粘合剂, 但与 ACM 混炼后, 短纤维仍然分散得比较好, 每根纤维基本上由 ACM 包裹。

由于尼龙是强极性高分子, 表面有大量的酰胺基, 与 ACM 有较好的亲和性, 在高剪切力的作用下, 容易达到良好的分散。并且混炼胶经多次定向压延后, 短纤维基本上沿压延方向取向。硫化胶片的力学性能因纤维取向而呈现各向异性, 见表 1。

表 1 尼龙短纤维的取向方向对硫化胶片力学性能的影响

性能	纯胶片	尼龙短纤维补强
拉伸强度/MPa		
L 向	14.2	11.8
T 向	13.5	9.5
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		
L 向	16.6	38.7
T 向	15.7	32.1

注: 短纤维用量为 12 份。

从表 1 可以看出, 由于短纤维取向方向的不同, 使试样的拉伸强度和撕裂强度在平行与垂直于压延方向上的差别明显大于没有添加短纤维的试样。

2.2 短纤维用量对复合材料力学性能的影响
短纤维用量对复合材料力学性能的影响见图 2。

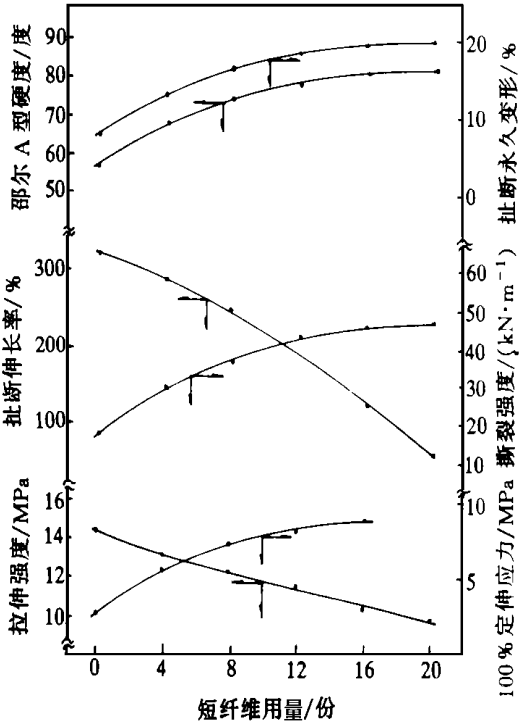


图 2 短纤维用量对复合材料力学性能的影响
注同图 1

从图 2 可以看出, 随短纤维用量的增大, 硫化胶的硬度、100%定伸应力、扯断永久变形和撕裂强度均增大, 拉伸强度和扯断伸长率下降。

撕裂强度随短纤维用量增大而升高的原因是由于纤维用量增大时, 纤维与基质脱开的面积增大, 并且纤维能有效阻止撕裂裂口的发展, 使撕裂所需能量增大。

拉伸强度随纤维用量增大而减小的原因是由于试样在拉伸过程中, 纤维与橡胶之间的界面层受到破坏, 发生脱离, 形成大量孔洞, 造成许多应力集中点, 而且单位面积上承受应力的橡胶基质的量小于未加短纤维的硫化胶。因此, 短纤维用量越多, 试样中应力集中点越多, 单位横断面上承受应力的橡胶基质的量越少, 故拉伸强度越小。

复合材料拉伸断裂断面的扫描电镜照片见图 3 和 4。

由图 3 和 4 可以看到试样断裂后断面上抽出的纤维和纤维抽出后留下的孔洞。在应力的作用下, 抽出的短纤维以及短纤维与橡胶基质

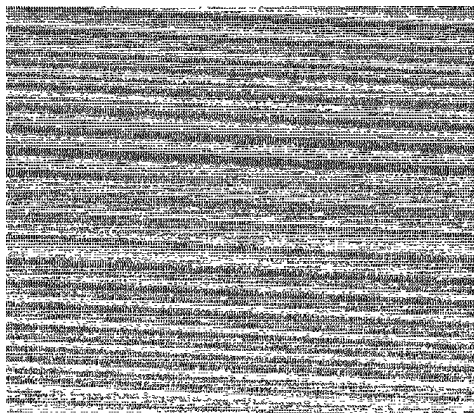


图3 复合材料的拉伸断裂断面的扫描电镜照片

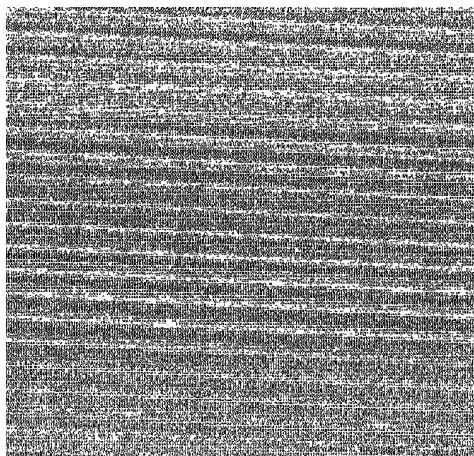


图4 图3的局部放大照片

接触处发生了较大的形变,这说明尽管对废尼龙短纤维没有进行表面处理,也没有使用粘合剂,但短纤维与 ACM 的作用仍然比较强。但从复合材料的断裂形态和拉伸强度随短纤维用量变化的趋势看,光靠两者界面极性亲和力还是不够的,对废尼龙短纤维进行表面处理或添加粘合剂是完全必要的。

2.3 复合材料的抗溶胀性能

对于短纤维/橡胶复合材料,若纤维与橡胶间有良好的粘合作用,则会约束橡胶的体积膨胀。尼龙短纤维用量对短纤维/ACM 复合材料抗溶胀性能的影响见图5和6。

从图5可以看出,尼龙短纤维/ACM 复合材料的抗溶胀能力随短纤维用量的增大而增大。这说明在 ACM 胶料中添加废尼龙短纤维,可以有效地提高胶料的抗溶胀能力。当短纤维用量低于16份时,胶料体积溶胀比与短纤维用量的变化关系比较明显;短纤维用量超过16份,体积溶胀比的变化趋于缓慢。

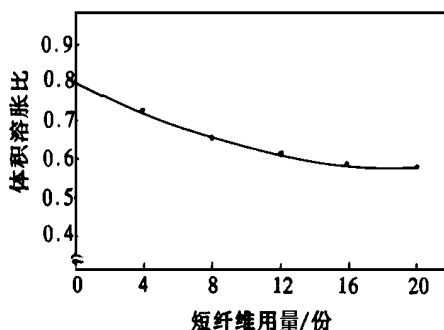


图5 短纤维用量对复合材料溶胀性能的影响

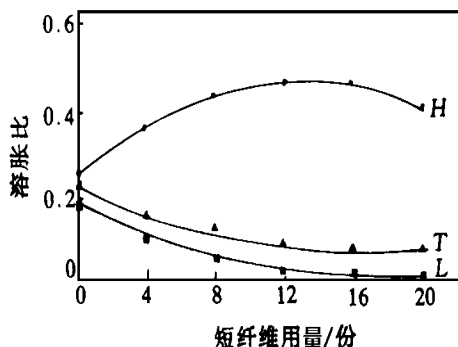


图6 短纤维用量对复合材料不同方向溶胀性能的影响

从图6可以比较试样在3个不同方向上溶胀比的变化。由于绝大部分纤维沿压延方向取向,限制溶胀的能力大,则试样在平行压延方向上的溶胀尺寸变化最小;在垂直压延方向上,有纤维缠结和未完全取向纤维的作用,可以约束溶胀,其尺寸变化次之;而在试样厚度方向上,溶胀时无纤维约束,再加上其它方向的溶胀对它的影响,导致厚度方向上的溶胀最大。

3 结论

(1)废尼龙短纤维能够在 ACM 胶料中较好地分散。

(2)废尼龙短纤维/ACM 复合材料具有较高的定伸应力、撕裂强度和抗溶胀性能,但短纤维与 ACM 之间的界面作用还有待进一步提高。

参考文献

- 周彦豪,李晨.短纤维/橡胶复合材料的研究进展.合成橡胶工业,1990,13(5):350
- 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.橡胶工业,1995,42(3):169
- 王卫东,王梦蛟,张涛.含短纤维硫化橡胶的拉伸破坏

研究. 橡胶工业, 1989, 36(8):491

4 王卫东, 王梦蛟, 张 涛. 含短纤维硫化橡胶的撕裂破坏研究. 橡胶工业, 1989, 36(9):553

5 周彦豪, 李 晨, 李东红, 等. 尼龙短纤维丁苯橡胶复合材料力学性能的研究. 橡胶工业, 1993, 40(3): 173

6 冯英晖, 陈福林, 周彦豪, 等. 废尼龙短纤维增强废 PP/ 胶粉复合材料的性能研究. 橡胶工业, 1998, 45(9): 520

7 张立群, 刘 力, 耿海萍, 等. 废短纤维/ 橡胶复合材料的力学和疲劳性能. 橡胶工业, 1995, 42(9): 515

收稿日期 1999-02-25

Study on Properties of Waste Nylon Short Fiber/ ACM Composite

Ma Wenshi and Wu Shaoyin

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The dispersion of the short fiber in waste nylon short fiber/acrylate rubber (ACM) composite and properties of the composites were studied. The results showed that waste nylon short fiber was finely dispersed in ACM; the modulus, tear strength and anti-swelling of the composites improved, but the tensile strength decreased as the short fiber level increased.

Keywords waste nylon short fiber, ACM, composite, anti-swelling

橡胶行业将继续扩大出口和调整结构

继续开拓国内国际两个市场、努力调整产品结构将是今年橡胶行业的头等大事。

橡胶行业去年的总体状况: 一是生产稳定发展, 全行业保持盈利。经初步测算, 全行业总产值可超过 600 亿元, 100 家重点企业实现利润 7 亿元; 主要产品轮胎全年生产 8 585 万条, 增长 23 %; 避孕套增长 35. 3 %; 自行车轮胎、输送带也分别增长 8 %和 9 %。二是出口增幅较大, 主要橡胶产品的出口创汇创历史最好水平, 有效缓解了国内市场的压力。去年出口交货总值达到 64 亿元, 占大中型橡胶企业销售总额的 17 %以上; 轮胎出口量为 1 244 万套, 增长 46. 5 %, 占总产量的 14. 5 %; 橡胶配件也打入国际市场, 去年出口增长 88. 4 %。三是结构调整取得明显成效。去年子午线轮胎总产量达到 1 821 万条, 占轮胎总产量的 23 %, 提高了 3 个百分点。

橡胶行业目前存在的困难: 一是库存和应收货款大幅增加。去年大中型企业轮胎、胶管、胶带、炭黑等产品的库存和应收货款都有较大幅度增长。二是利润下降幅度大, 去年重点企业完成利润同比下降 29. 1 %。三是企业规模小, 布局分散, 不但形不成竞争优势, 有时还会

竞相压价, 扰乱市场。以 9. 00—20 轮胎为例, 大厂的价格一般比中小型企业高出 100 ~ 200 元左右。这些小厂没有密炼机、四辊压延机等关键设备, 也没有必要的检测手段, 很难保证产品的质量。另外, 轮胎企业还存在一个政策上的竞争劣势, 即需缴纳 10 %的消费税。

由于以上问题的存在, 橡胶行业 1999 年将面临更严峻的挑战。今年橡胶行业要讲增长速度, 更要讲增长质量。当务之急的任务是搞好压库、追债、限产保价并扩大出口。除了争取国家政策扶持外, 橡胶行业要靠自身发展求得生存。国内市场饱和, 就要千方百计开拓国际市场, 有条件的企业可以到国外办厂, 把国产品牌、技术和设备打出去。要调整产品结构, 开发满足用户需要的高质量、上档次产品。

(摘自《中国化工报》, 1999-03-29)

双星牌旅游鞋市场占有率名列前茅

从全国商业信息中心获悉, 双星集团生产的双星牌旅游鞋在 1998 年旅游鞋市场综合占有率排行榜中遥遥领先, 市场综合占有率为 11. 8 %, 名列第 1 位。这一调查结果表明, 双星仍然是中国旅游鞋市场的主导品牌。

(摘自《中国化工报》, 1999-03-13)