

废短纤维/橡胶复合材料的力学和疲劳性能*

张立群 刘力 耿海萍 陈松 周彦豪**

(北京化工大学 100029)

摘要 考察了橡胶再生废短纤维的表面特性和长度分布,研究了橡胶再生废短纤维/橡胶复合材料(WSFRC)的力学性能以及纤维表面预处理对它的影响,探讨了它在橡胶工业中应用的可能性。对WSFRC的动态拉伸和压缩疲劳性能也进行了考察。结果表明:随着纤维用量的增加,WSFRC的拉伸和压缩疲劳性能下降;与同样硬度的纯炭黑胶料相比,WSFRC的疲劳温升更低,WSFRC的疲劳性能还随纤维排列方向的不同而变化。

关键词 短纤维,橡胶,复合材料,疲劳性能

橡胶再生废纤维是在含纤维骨架材料的废橡胶制品再生过程中(制造再生胶或胶粉)产生的。据粗略估算,我国每年约有2万t的废短纤维产生^[1]。再生废短纤维的表面一般污染较重且又掺杂着胶粉和胶渣,因此,国内外许多地方仍采取焚烧的办法将废短纤维处理掉。随着能源的紧张和环保问题的提出,人们开始逐渐重视对橡胶再生废短纤维的再开发利用。目前,人们已尝试了将其应用在建筑材料(如混凝土、防水油毡、跑道铺地材料等)和橡胶制品(轮胎垫带、低档胶管、防震胶板等)中,也研究了将其热塑化——挤出造粒的技术,探讨了将其分解回收单体或低聚物的可能性。

最近几年,短纤维/橡胶复合材料(SFRC)在我国橡胶工业中的应用发展很快,因而研究橡胶再生废短纤维在橡胶中的再利用有着很好的基础和很大的潜在实用性。本文研究了废短纤维/橡胶复合材料(WSFRC)的力学性能及其与纤维本身特性、表面预处理等的关系,同时研究了报道甚少的SFRC的动态疲劳性能^[2,3]。

1 实验

1.1 原材料和配方

废短纤维由银川前进橡胶厂、秦皇岛成功橡胶粉有限公司、北京橡塑制品厂提供。橡胶基质包括丁苯橡胶、氯丁橡胶。基质胶(非炭黑胶)配方见文献4,短纤维为变量。短纤维的预处理采用D法^[4]。

1.2 短纤维的长度测定

用读数显微镜随机测取100—200根短纤维的长度,然后作出相应的长度分布曲线。

1.3 扫描电镜观察测试

用S-250-Ⅲ型扫描电镜观察硫化胶(纵向)拉伸断面及短纤维表面形态。

1.4 废短纤维表面的红外光谱分析

将废短纤维用环己酮和丙酮多次冲洗,去掉其表面粘附的微细胶粉和杂质。再将废短纤维用40℃左右的环己酮浸泡20min左右,将短纤维取出干燥,除去环己酮,用美国尼高公司FTIR-5DXC型傅立叶红外光谱分析仪对短纤维和最终无色的环己酮浸泡进行分析。

* 国际聚合物复合材料疲劳、断裂会议论文,1994年9月28—30日,青岛。

** 现在广东工学院材料科学与工程系,邮编510090。

1.5 WSFRC 的加工方法及物理性能测试

WSFRC 的加工方法及物理性能测试见参考文献4。

1.6 拉伸疲劳性能测试

将 WSFRC 硫化胶试片用宽度 6.0mm 的哑铃形裁刀按图1中的两种方向进行制样。然后用北京化工机械厂生产的拉伸疲劳试验机进行测试。样品的静态预应变为 6%，动态应变振幅分别为 8.5% (纵向) 和 18% (横向)，频率为 5Hz，测试温度为 23℃。每一种样品取 5 个试样测试，最终的结果 (拉伸疲劳至断裂时的次数) 取平均值。

1.7 压缩疲劳测试

压缩疲劳测试是在 50℃ 下用上海橡胶机械厂生产的 YS-25 型压缩疲劳试验机进行的，试样的形状和纤维取向见图1，尺寸按仪器标准制定。频率 25Hz，压力 1.5MPa。

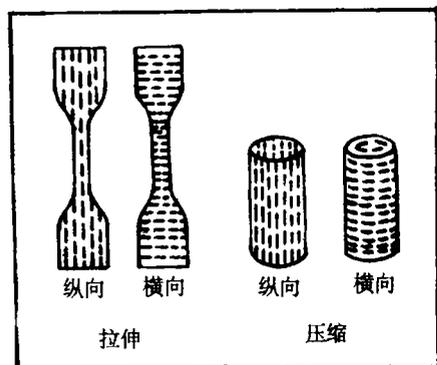


图1 疲劳测试样品的形状和纤维取向

2 结果与讨论

2.1 废短纤维表面的扫描电镜观察

含纤维的废橡胶在破碎过程中，在不同的阶段所分离出来的废纤维的长短、表面状况和破坏程度是不一样的。图2是废橡胶在破碎中期和最后阶段所分离出来的废纤维的表面扫描电镜照片。纤维中的胶渣事先已用适当的技术进行了分离。

从图2可以看出，尽管已采用适当的技术对橡胶再生废纤维进行了分离胶渣的处理，

但纤维的表面仍粘附有微小的胶粉粒子，如果在混炼过程中，这些胶粉不能完全被基质“洗”掉，有可能会影响界面的粘合作用。还可看出，经过破碎过程，废纤维受到严重的破坏，表面出现裂纹，严重者由于受强烈的拉伸剪切作用而直径变小，甚至出现竹节状。这些因素均有降低 WSFRC 物理机械性能的作用。然而，废纤维的表面均较未破碎 (也未经增粘处理) 的纤维表面粗糙^[5]，这与竹节状结构一起又对短纤维与基质间产生“机械粘合”起着积极的作用。将图(a)、(b)与图(c)、(d)相比可以看出，破碎中期分离的废纤维表面更粗糙一些，直径更均匀一些，外损伤也较轻 (但进一步的混炼加工足以使它断裂)；另外，该阶段的纤维含杂质和纤维合股线较多。

2.2 废短纤维的长度

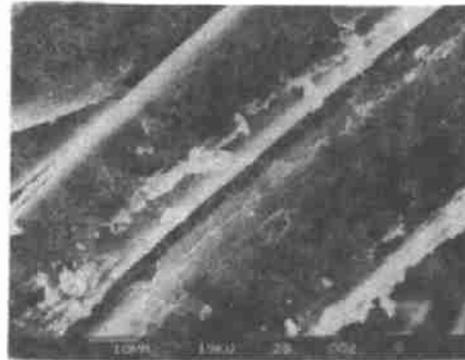
长纤维经过强烈的破碎过程，长度骤减，并且呈现为一种特殊的分布，图3即为废橡胶破碎最后阶段的废纤维的长度分布曲线。图3中，3mm 左右的纤维比例最高，短纤维平均长度为 2.67mm 左右，3mm 以下的短纤维占 70%—80%。结合图2中废纤维的直径尺寸，废短纤维的长径比均在 60—250 范围内，平均长径比为 130 左右。破碎中期分离废纤维的长度要大一些，但由于损伤问题，最终 WSFRC 中纤维的长度保持率也很低。

2.3 废短纤维表面的红外光谱分析

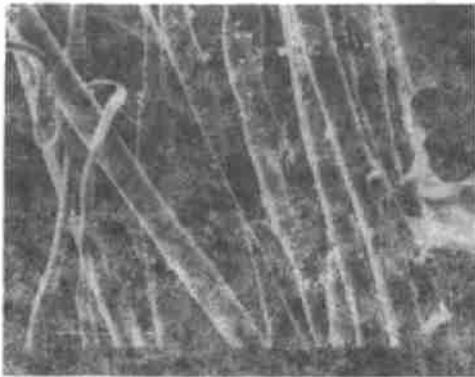
我们将按 1.4 节方法得到的短纤维的红外光谱与纯尼龙纤维的红外光谱作了对比，结果表明二者的谱图完全一致。而环己酮洗液的谱图与纯环己酮溶剂对比，则在 1054cm^{-1} 处出现了更强烈的吸收峰，表明有较多的醚键存在，同时在 3400cm^{-1} 左右出现了较强的吸收峰，表明了羟基的存在。尼龙帘布、帘线一般采用间苯二酚-甲醛-丁吡胶乳三元混合体系进行处理，因而我们可以认为废纤维的表面仍残留着这种结合组分。只是由于废橡胶破碎过程中纤维表面的粘合剂层遭到严重的破坏，已变得极薄并且支离破碎。



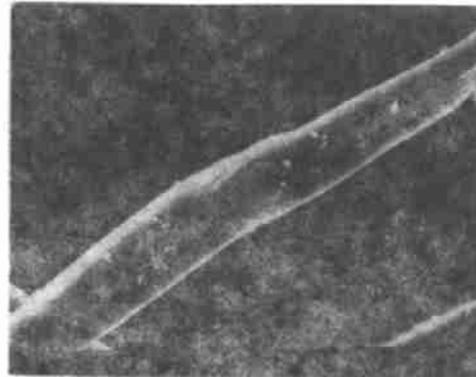
(a) 破碎中期



(b) 图(a)的局部放大



(c) 破碎的最后阶段



(d) 图(c)的局部放大

图2 废纤维表面的扫描电镜照片

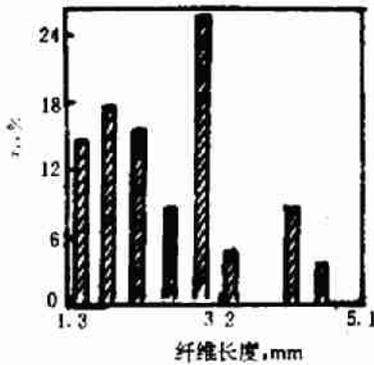


图3 废短纤维的长度分布

从扫描电镜上较难观察到它的存在,但它或许对纤维表面的粗糙有贡献。值得指出的是,这个粘合组分已参与了硫化反应(粘合反应也已完成),所以它的活性已经很低,已不能再为废纤维与基质间的粘合作贡献了。

2.4 WSFRC 的力学性能

我们用破碎最后阶段的废短纤维与

SBR 非炭黑胶复合体系考察废短纤维用量、表面预处理等因素对 WSFRC 力学性能的影响,结果见图4。

图4中,随短纤维用量的增加,SFRC的

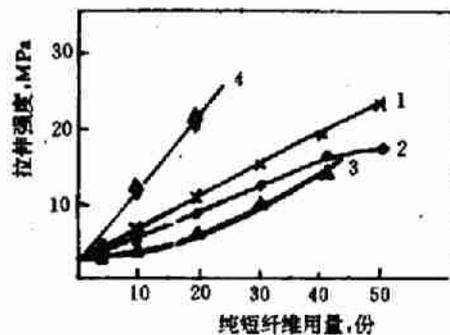


图4 短纤维用量对 SFRC 力学性能的影响

- 1 预处理废短纤维/SBR; 2 未处理废短纤维/SBR;
- 3 Santoweb-Dx/SBR; 4 预处理5mm 尼龙短纤维/SBR

拉伸强度提高(这是低强度基质的特性);废短纤维表面经过预处理后,所得 WSFRC 的强度高于未处理的;不论废短纤维预处理与否,WSFRC 的拉伸强度均高于相同用量下的 Santoweb-Dx/SBR 体系的拉伸强度,这主要是由于废短纤维的平均长径比虽然与 Santoweb-Dx 相同,但其中存在着 20%—30% 较长的短纤维,它们对强度的贡献较大;预处理 5mm 尼龙短纤维/SBR 的强度最高。

从表1可以看出,破碎中期分离出来的短纤维其 SFRC 的强度稍高于破碎终期的。破碎中期分离出来的短纤维长径比高达 750,但由于混炼时断裂严重,且杂质较多,并含有许多合股线,同时缺乏与基质间良好的粘合,因此最终的性能并无太大优势。

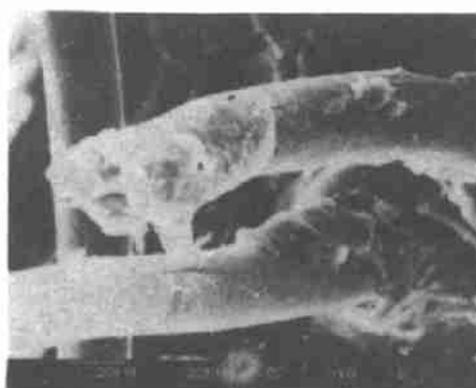
表1 废短纤维的长度对 WSFRC 力学性能的影响

基质	性能指标	破碎中期	破碎终期
SBR	拉伸强度,MPa	9.6	9.3
	扯断伸长率,%	25	30
CR	拉伸强度,MPa	13.3	11.2
	扯断伸长率,%	30	36

注:短纤维未经预处理,其用量为 20 份。

图5是预处理废短纤维/SBR 体系的拉伸断裂面的扫描电镜照片之中的两幅,可以看出,预处理后废短纤维与 SBR 的粘合还是令人满意的;有些纤维上存在着裂纹[图(a)];有些很细的纤维存在于体系中[图(b)];断裂面较脏,说明有许多杂质[图(b)];有些短纤维没有垂直于断裂面取向。根据图5,WSFRC 的拉伸破坏由纤维断裂而引起的可能性较小,而由纤维的失取向以及杂质的存在所引起界面破坏的可能性较大。这方面的机理仍需进一步探讨。

综合 2.1—2.4 节的结果,我们认为要提高废纤维的补强效果,首先必须通过适当的技术将废短纤维中所带的杂质(包括胶渣、大目数胶粉、灰尘等)完全或大部分分离出来;其次,废短纤维必须进行增粘处理。由于废短



(a)



(b)

图5 WSFRC 的拉伸破坏断面

纤维自身的弊病(纤维损伤严重、长度保持率低、杂质不能除净、弱纤维存在较多等),它不能用在高性能的制品上,而且填充量必须很大。尽管如此,在合理的工艺和配方条件下,它的使用还是有一定潜力可挖的。银川前进橡胶厂与我们的实验表明,在短纤维高填充时,所制得的短纤维增强胶管的爆破压在 1.4—1.5MPa 范围内(内直径 25.4 和 15.2mm,壁厚 3.5mm,外胶厚 1mm)。马培瑜等^[6]将废短纤维应用在钢丝铠装吸引胶管上,也取得了较好的结果。

2.5 WSFRC 的拉伸疲劳性能

表2列出了废短纤维/SBR 体系的拉伸疲劳性能。

可以看出,随着废短纤维用量的增加,

表2 废短纤维/SBR 体系的拉伸疲劳性能

废短纤维用量,份	拉伸疲劳至断裂的次数	
	纵向	横向
10	90000	140000
20	60000	90000
30	25000	32000
40	11000	15000
50	6000	6000

注:废短纤维系破碎最后阶段的产物,并经预处理。

WSFRC 的纵向和横向拉伸疲劳性能迅速下降。短纤维的存在严重地限制了基质大分子的活动能力,特别是在界面区域附近。这就导致了较为明显的粘弹滞后现象,体系生热增大。同时,界面区域特别是纤维末端附近存在着较高的应力集中,因而在动态拉伸过程中极易产生破坏点和裂纹。这两方面共同作用的结果是 WSFRC 的拉伸疲劳性能较非填充体系差,并且随着短纤维用量的增加,疲劳性能下降。当短纤维排列方向与测试方向的夹角增大时,短纤维束缚大分子运动的能力以及短纤维末端的应力集中均相应减弱,WSFRC 的耐拉伸疲劳性能提高。在高填充废短纤维时,横向试片中纵向排列的纤维比例增大,恶化了拉伸疲劳性能。

2.6 WSFRC 的压缩疲劳性能

表3显示了废短纤维/SBR 体系的压缩疲劳性能。可以看出,随着短纤维用量的增加,WSFRC 的压缩疲劳温升逐渐增大,这仍归因于 WSFRC 中废短纤维所引起的较高的粘弹滞后效应。从表3还可以看出,横向的 WSFRC 的温升要高于纵向的,特别是在填充量超过20份后。这可用图6来解释,显然纵向的 WSFRC 中的短纤维在动态压缩过程中能够随外力而及时地弯曲、伸张,从而使 WSFRC 对压缩变形显示出较强的弹性响应。当然,定负荷下纵向 WSFRC 的变形较小也是一个原因。

表3中,将硬度为67度的 WSFRC 的温升与纯SBR 炭黑胶相比,可以看出,虽然硬度相同,但前者的温升远小于后者。炭黑胶料中

表3 废短纤维/SBR 体系的压缩疲劳性能¹⁾

废短纤维用量,份	温升,℃		邵尔 A 型硬度,度
	纵向	横向	
5	5.0	5.0	54
10	6.5	7.0	61
20	7.5	9.2	67
30	9.0	10.2	74
40	9.5	11.5	78
50	10.5	12.5	82
纯 SBR 炭黑胶 ²⁾	12.0		67

注:1)废短纤维系破碎最后阶段的产物,并经预处理;

2)配方见文献4。

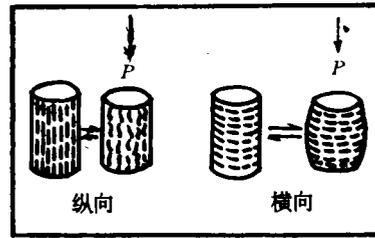


图6 SFRC 在压缩时的变形情况

炭黑聚集体的存在以及其较大的比表面积导致了较为严重的粘弹滞后效应,另外 WSFRC 的高模量使得它比炭黑胶的变形小,这些都是 WSFRC 的温升较炭黑胶低的原因。文献7的 SFRC 与炭黑胶料的内耗值($\text{tg}\delta$)的比较可以进一步证实我们的分析。

WSFRC(以及 SFRC)的拉伸和压缩疲劳特性在应用到 V 带底胶上时显示出了很大的优越性,它保证了 V 带在传动方向上的较高的耐疲劳性(受拉),也在增强 V 带侧向刚度及底胶硬度的同时,保证了带侧在运动中产生较少的生热(受压)。

3 结论

废纤维在从废胶再生过程中分离时,已受到较为严重的损伤,并带有许多杂质,表面残余的粘合组分无助于与基质间的化学键合。如经过适当的杂质分离工序,并对废短纤维进行预处理或添加直粘体系,废短纤维仍然有应用的价值,其力学性能甚至超过美国 Santoweb-Dx 系列短纤维。随着废短纤维用

量的增加,WSFRC的拉伸和压缩疲劳性能下降;与同样硬度的纯炭黑胶料相比,WSFRC的疲劳温升更低;WSFRC的疲劳性能随纤维排列方向的不同而变化。

参考文献

- 1 范仁德.废橡胶的综合利用技术.北京:化学工业出版社,1989:356
- 2 Kwon Y D *et al.* Fatigue endurance and viscoelastic hysteresis of short fiber/rubber composites. *Rubber World*, 1990;202(2):29
- 3 Mashimo S *et al.* Stress decay and surface temperature

distribution of short fiber/rubber composites under dynamic fatigue. *Rubber World*, 1989;200(1):28

- 4 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
- 5 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
- 6 马培瑜等.废短纤维-橡胶复合体钢丝铠装吸引胶管的研制. *橡胶工业*, 1994;41(9):529
- 7 张立群等.短纤维-橡胶复合材料动态力学性能研究. *橡胶工业*, 1994;41(9):538

收稿日期 1995-04-03

Mechanical Properties and Fatigue Endurance of Waste Short Fiber/Rubber Composite

Zhang Liqun, Liu Li, Geng Haiping, Chen Song and Zhou Yanhao

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The surface characteristics and the length distribution of the waste short fiber from reclaimed rubber were investigated. The mechanical properties of WSFRC (the waste short fiber/rubber composite) and the influence of the surface treatment of waste short fiber on them were studied. The potential applications of WSFRC to the rubber industry were discussed. The fatigue endurance of WSFRC was measured through the dynamic extension and compression test. The results showed that the extension and compression fatigue endurance decreased as the short fiber level increased; the fatigue temperature rise of WSFRC was lower than that of conventional black compound with the same hardness; the fatigue endurance of WSFRC varied with the orientation of short fiber.

Keywords short fiber, rubber, composite, fatigue endurance

热塑性聚酯橡胶材料投放市场

国家受力结构工程塑料工程技术研究中心研制的年产300t热塑性聚酯弹性体装置近日完成了试车。热塑性聚酯弹性体又称聚酯橡胶,它是聚酯、聚醚的嵌段共聚物,通过调整各嵌段的组成和比例,可制得从柔软的橡胶至坚硬的塑料之间的一系列产品,目前已生产了3个系列20多个牌号的产品。热塑性

聚酯弹性体具有橡胶的许多特性,但可用热塑工艺加工,它的结构强度高,使用温度范围宽,抗冲击、抗屈挠,弹性好,耐磨,耐油及多种非极性溶剂的浸蚀,可满足不同用途、不同档次的需要。产品已在汽车、电缆、电器、机械、制鞋、塑料改性等领域获得广泛的应用。

(成都有机硅研究中心 余裕廷供稿)