

尼龙纤维增强纺织废胶吸声复合材料的性能

姜生*

(江苏工程职业技术学院 纺织工程学院, 复合材料实验室, 南通 226007)

摘要: 为了提高纺织废胶粉(TWRP)的回收利用的价值, 首先, 利用 TWRP 和单孔中空尼龙纤维(NF)制备了一系列 NF/TWRP 吸声复合材料。然后, 通过动态热机械分析仪(DMA)、扫描电镜(SEM)、吸声仪及电子织物拉伸仪等仪器对复合材料的性能和微观结构进行了测试及分析。结果表明: NF 的加入导致复合材料的阻尼损耗因子峰值及峰值对应的玻璃化转变温度下降; 随 NF 含量的增加, 阻尼损耗因子的峰值继续下降, 而玻璃化转变温度变化不大。NF 构成的中空纤维网络结构赋予了复合材料吸声性能, 复合材料的刚强性得到了明显改善; NF 含量越高, 纤维网络结构越完善, 复合材料的吸声性能就越高; 复合材料的应力越大, 应变越小。当 NF 含量为 50wt% 时, 1 mm 厚的 NF/TWRP 复合材料在 2 500 Hz 下的吸声系数高达 0.476; 当 NF 含量从 10wt% 增加到 50wt% 时, NF/TWRP 复合材料的应力从 112.1 MPa 增大到 161.6 MPa, 而对应的应变从 136.6% 变化到 13.2%。所得结论为使用 TWRP 进行功能化开发吸声材料提供了理论基础。

关键词: 纺织废胶粉; 单孔中空尼龙纤维; 阻尼性能; 吸声性能; 纤维网络结构; 力学性能

中图分类号: TQ327.1⁺1; TQ316.6⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)06-1567-06

橡胶是仅次于塑料的一大类应用最为广泛的高分子聚合物^[1]。中国是橡胶生产和消费大国, 也是产生废橡胶的大国。橡胶在生产过程必须使用硫化工艺, 使橡胶内的链状分子交联成三维网络结构, 从而确保其具有工程应用所需的强度、硬度、抗老化及弹性等性能。绝大部分经交联成三维网络结构的橡胶制品难以进行生物降解处理, 而焚烧将产生大量的废气及废烟, 随意丢弃将滋生蚊虫, 这些都将造成严重的环境污染。在早期使用橡胶的阶段, 由于橡胶的使用量较少, 橡胶废弃物主要通过焚烧和填埋的方法加以处理, 对环境的影响较小。但目前橡胶制品触及工程领域的各个方面, 每年报废的橡胶固体废料数量庞大, 无法利用焚烧和填埋等方法加以处理。因此, 如何有效并合理地处理这些废料正日益成为各国所共同面临的难题, 再生利用和功能开发将是绿色利用橡胶的有效方法。

目前, 废橡胶中的废轮胎主要处理成颗粒或粉末形式, 广泛应用于建筑和土木工程领域^[1-5], 如与水泥混合制成含胶混凝土^[6-7]以提高材料的抗疲劳

性、防裂性能以及改善其脆性。这一方法广泛应用于建筑和交通的土方工程中, 取得了较好的经济和社会效益。而有关纺织废胶功能开发的文献和报道尚不多见^[8]。

中国是纺织大国, 每年报废的胶辊及胶圈数量庞大, 其中的链状分子以三维网络结构的形式存在, 不易生物降解。如进行脱硫处理可去除三维网络结构达到循环使用的目的, 但脱硫过程中形成的废气和废烟将造成环境污染。从资源的充分利用角度来看, 将由其直接粉碎处理得到的胶粉作为基体开发功能复合材料会是一种潜在的创新利用。

笔者以由报废的纺织胶辊和胶圈直接粉碎成粉末的纺织废胶粉(Textile Waste Rubber Powder, TWRP)为基体, 向其加入单孔中空尼龙纤维(Nylon Fiber, NF), 旨在开发一种新型高效的阻尼吸声功能材料, 通过动态热机械力学分析仪(Dynamic Thermo-Mechanical Analysis Apparatus, DMA)、扫描电镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)和

收稿日期: 2014-12-10; 录用日期: 2015-02-15; 网络出版时间: 2015-04-17 13:54

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150417.1354.002.html

基金项目: 江苏南通市科技局应用研究(BK2013064); 中国纺织工业联合会科技指导性项目(2013115); 江苏省“青蓝工程”项目(苏教师(2014)23号); 江苏省高校优秀科技团队项目(苏教科(2013)10号)

通讯作者: 姜生, 博士, 教授, 研究方向为功能材料。 E-mail: jiangsheng2437@126.com

引用格式: 姜生. 尼龙纤维增强纺织废胶吸声复合材料的性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1567-1572. Jiang S. Properties of textile waste rubber sound absorption composites reinforced with nylon fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1567-1572.

吸声仪等对 NF/TWRP 复合材料进行测试分析, 研究复合材料的阻尼吸声性能及力学性能等, 并探讨其吸声作用机理, 对功能利用纺织废胶进行探索, 以期进行工业化生产。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料有: TWRP, 由江苏镇江新宇橡塑有限公司提供, 是将胶辊及胶圈直接进行粉碎处理得到的, 主要成分为丁腈橡胶和聚氯乙烯, 质量比为 100 : 80, 除此之外还有少量的增强剂、增塑剂、硬脂酸及颜料等; 单孔中空 NF, 由日本东丽株式会社提供, 牌号为 28T 12-2H9B, 线密度为 2.8 tex/12 F, 中空率为 25vol%, 单孔中空 NF 横截面的形态如图 1 所示, 使用时将其切成长为 60 mm 的短切纤维。

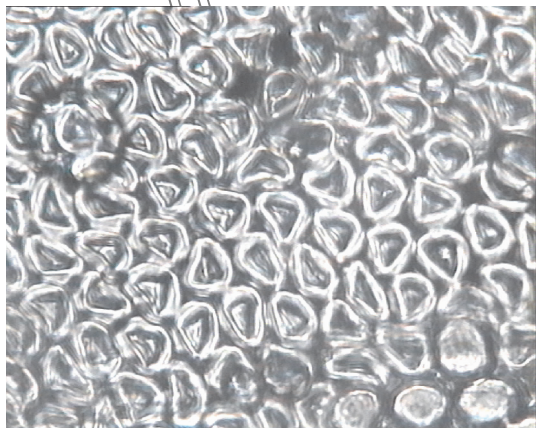


图 1 单孔中空 NF 横截面的形态

Fig. 1 Morphology of single-hole hollow NF cross-sections

1.2 制备方法

将 NF 和 TWRP 按 90 : 10、80 : 20、70 : 30、60 : 40 和 50 : 50 的质量比进行混合。复合材料的制备过程如下: 首先, 将 TWRP 粉体在 SK-160B 型双辊筒炼塑机上以一定的隔距于 60 °C 下进行混炼 30 min; 然后, 将单孔中空 NF 按配比加入 TWRP 中进行混炼, 采用与 TWRP 混炼相同的工艺条件借助切刀进行辅助混合, 以使纤维均匀分布于基体中, 混合 40 min 后将其取下, 得备用膜; 最后, 将各膜平铺于模具内腔, 放入温度为 155 °C 的平板硫化机内, 先于卸载条件下预熔 20 min, 再于 15 MPa 的压力下热压 30 min 后取出, 立即在冰水中快速冷却, 形成所需的复合材料。

1.3 测试与表征

用美国 Perkin Elmer 公司生产的 DMA 7e 型分析仪测试复合材料的阻尼性能随温度的变化。采用膜-拉伸模式, 频率为 1 Hz, 温度范围为 -30 ~ 120 °C, 升温速率为 5 °C/min, 试样尺寸约为 12 mm × 4 mm × 1 mm。

采用北京声望公司的 SW230 型阻抗管, 参照 GB/T 18696.2—2002^[9] 进行测试。SW230 型阻抗管吸声测试装置如图 2 所示。测试时将试样安装在图 2 中的试样位置, 后部用可移动墙紧贴。

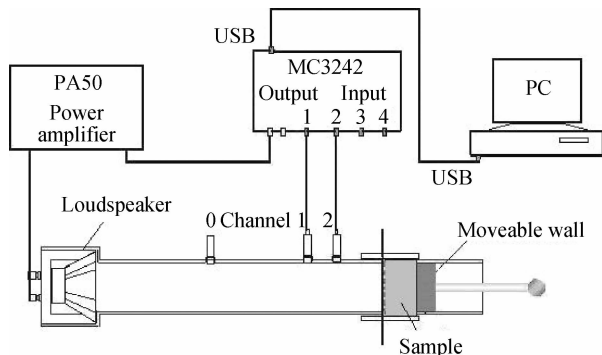


图 2 SW230 型阻抗管吸声测试装置

Fig. 2 Sound absorption testing device of SW230 impedance tube

将 NF/TWRP 复合材料置于液氮中脆断, 在高真空中进行碳一级复型, 再作喷金处理, 用 JSM-5600LV 型 SEM 观察脆断面中纤维的微观分布状况, 以便于分析其吸声机理。利用数字式三维视频测量系统 (HI SCOPE) 对纤维在 NF/TWRP 复合材料中的分布状态进行观察。测试仪器为美国科视达公司的 KH-1000 型显微镜, 放大倍数为 50 ~ 600 倍, 此处采用的放大倍数为 50 倍。

采用山东莱州电子仪器有限公司的 YG065 型电子织物强度仪参照 GB/T 528—1998^[10] 进行测试, 样品用狗骨头类型 I 模具进行裁剪, 长度为 115 mm, 宽度最宽处为 25 mm、最狭处为 6 mm 左右, 初始标距为 25 mm, 拉伸速率为 500 mm/min。每组样品测试 5 次, 取测试结果的平均值对材料进行力学表征。

2 结果与讨论

2.1 NF 含量对阻尼性能的影响

不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料的阻尼损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化曲线如图 3 所示。可以清晰地看到, 纤维加入后, NF/TWRP 复合材料的阻尼损耗因子峰值比纯 TWRP 的低, 并且随着

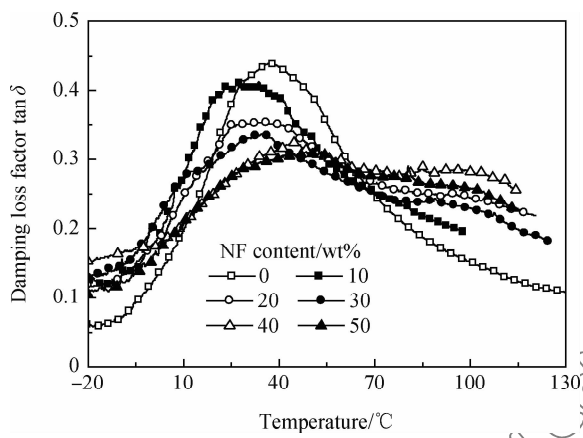


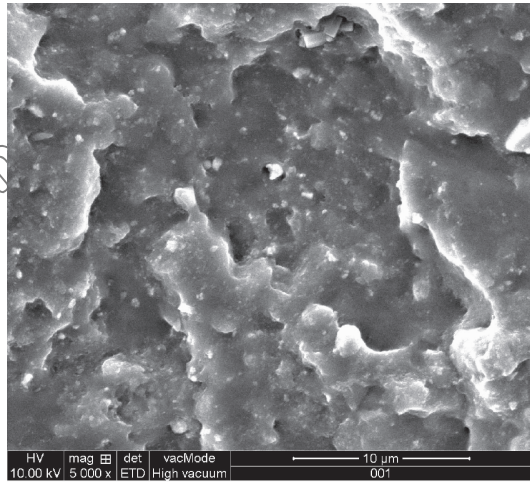
图3 不同NF含量的NF/TWRP复合材料的
阻尼损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化曲线
Fig. 3 Changing curves of damping loss factor $\tan \delta$ for NF/TWRP
composites with different NF contents versus temperatures

NF含量的增加，其峰值对应的温度波动很小，可以认为对应温度不受NF含量的影响；阻尼峰值对应的温度就是材料的玻璃化转变温度。随NF含量的增加，复合材料的阻尼损耗因子峰值下降。这是因为一方面，纤维增强复合材料的阻尼特性是由基体所决定的，NF的加入使TWRP基体大分子链的自由体积下降，降低了TWRP基体大分子的活力，对材料的阻尼性能产生负作用；另一方面，纤维与TWRP基体的界面在交变应力的作用下将产生移位摩擦，导致能量损耗，对阻尼性能又产生正影响^[11-12]。阻尼性能的下降说明前一方面的原因占据了主导地位。随NF含量的增大，将进一步降低基体大分子链的自由体积，从而导致复合材料的阻尼损耗因子峰值进一步下降。

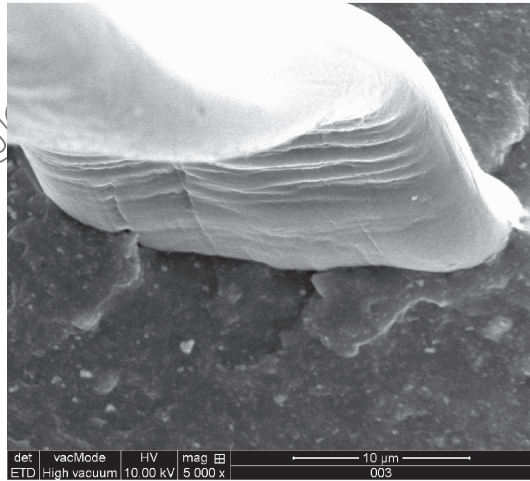
从图3中还可以看出，纤维复合材料的玻璃化转变温度低于纯TWRP的，随纤维含量的增加，对应的玻璃化转变温度略有差异，呈现先下降后上升的趋势，但差异值较小。玻璃化转变温度下降的现象与以往研究中所观察到的现象正好相反^[10]。玻璃化转变温度与基体、纤维本身的性能以及交联网络结构的交联程度密切相关。纤维的加入一方面使基体的自由体积减少，阻碍了基体大分子链的运动，导致复合材料的玻璃化转变温度升高；另一方面，由于细纤维的比表面积大，纤维的存在尤其是细纤维的加入将更有效地破坏基体材料的连续性；此外，纤维加入后，混炼过程中不断发生的剪切作用削弱了三维网络结构，这些都将引起玻璃化转变温度的下降。复合材料玻璃化转变温度的下降说明基体连续

性的破坏和三维网络结构的削弱对玻璃化转变温度的负贡献远大于阻碍大分子链的运动对其的正贡献。

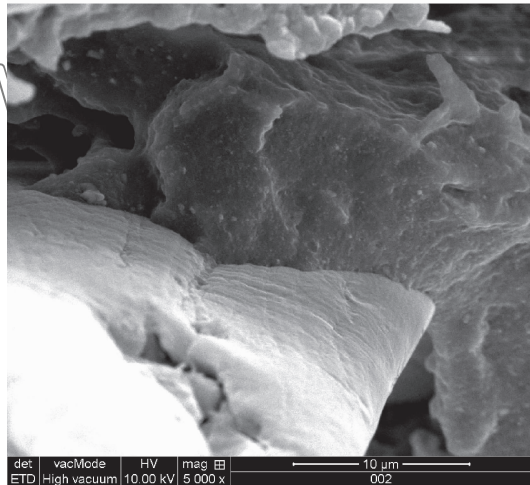
图4为不同NF含量的NF/TWRP复合材料的



(a) NF content is 0



(b) NF content is 10wt%



(c) NF content is 50wt%

图4 不同NF含量的NF/TWRP复合材料的SEM照片
Fig. 4 SEM photographs of NF/TWRP composites with
different NF contents

SEM 照片。可以看到,随着 NF 含量的增加,复合材料中基体 TWRP 的翻滚云朵状结构变小了,取而代之的是削弱了的云朵状结构和纤维与基体的分离态并存的微观结构,这也证实了纤维加入直接改变了基体的微观结构;同时,从图 4(c)中可以清晰地看到,NF 破坏了基体的连续性,这些可能是造成复合材料的玻璃化转变温度比纯 TWRP 的要小得多的主要因素之一。

2.2 NF 含量对吸声性能的影响

不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料的吸声系数如图 5 所示。

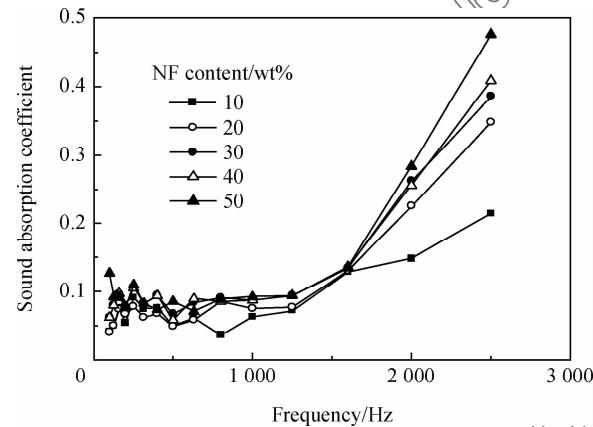


图 5 不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料的吸声系数
Fig. 5 Sound absorption coefficients of NF/TWRP composites with different NF contents

由图 5 可以看到,随着 NF 含量的增加,复合材料在 1 250~2 500 Hz 频段内的吸声系数增加。当 NF 含量从 10wt%增加到 50wt%时,复合材料在 2 500 Hz 处的吸声系数从 0.214 增加到 0.476。

一般来讲,纤维增强高分子聚合物基复合材料的吸声性能不仅与材料自身的阻尼性能成正比^[13-14],也与材料中贯穿的空气量多少成正比^[15-16]。根据这一理论,随着 NF 含量的增加,NF/TWRP 复合材料的吸声性能应该是下降的,而测试实际情况却正好相反,这说明复合材料吸声性能的改善与引入复合材料中的单孔中空 NF 有密切关系。

单孔中空 NF 与 TWRP 在双辊筒混炼机上进行混炼时,受双辊的剪切作用,被剪切成更短的、长短不一的纤维散布于基体材料中,不可能形成连续贯穿的空气层。从这方面看,纤维的加入很难改善复合材料的吸声性能。但是,在 NF 含量较高的复合材料中,长短不一的纤维的两端可能会相互搭接纠缠,从而在基体中形成纤维网络结构^[12, 16],在声波的作用下,振动作用力在纤维间相互传递,而纤维中空结构内的空气就会发生压缩与舒展,同时引起空气与中空壁间的摩擦,导致声能的耗散,从而形成吸声意义上的空气层贯穿。

图 6 为三维电子显微镜下不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料照片。

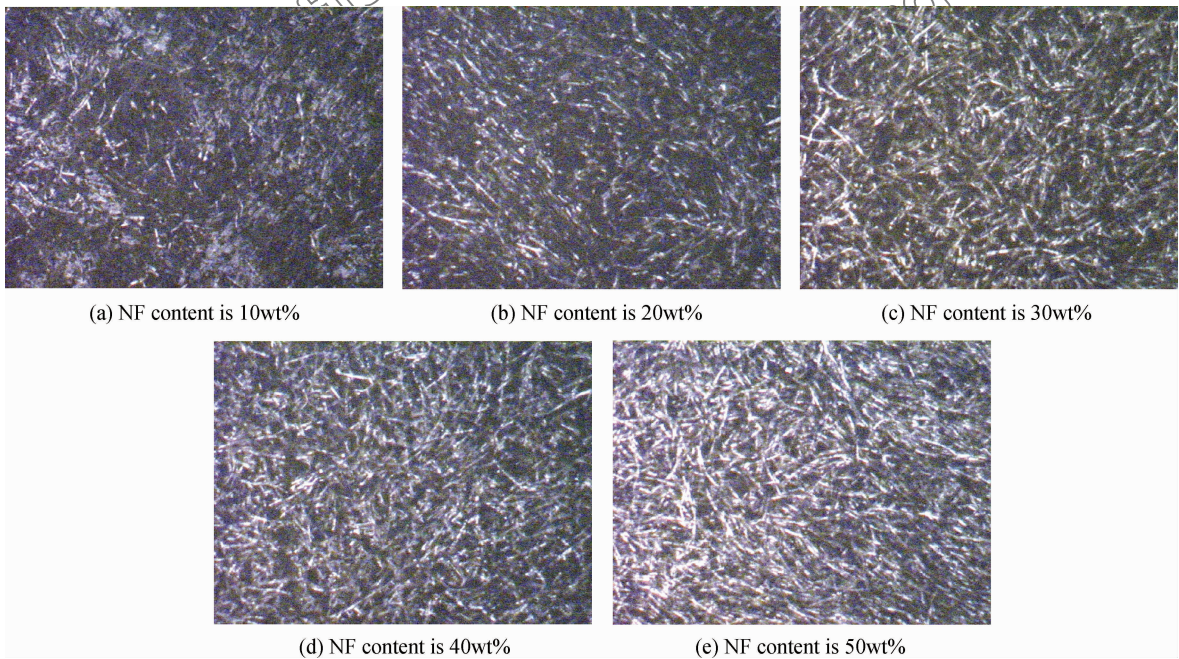


图 6 三维电子显微镜下不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料照片

Fig. 6 Micrographs of NF/TWRP composites with different NF contents under three-dimensional electron microscope

由图 6 可以看到, 当 NF 含量为 10wt% 时, 白色亮条(即纤维)在复合材料中已初步建立了纤维网络, 但网络结构稀疏; 当 NF 含量增加到 20wt%, 复合材料中纤维网络结构化程度比 NF 含量为 10wt% 的复合材料中的程度有所增加; 而随 NF 含量的持续增加, 复合材料中纤维网络结构的程度也持续增加, 且 NF 含量越高, 其纤维网络结构越完善。这证实了复合材料吸声性能的改善是由纤维网络结构形成了具有吸声意义的贯穿空气层所致的猜测。

2.3 NF 含量对力学性能的影响

图 7 为不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料的拉伸应力-应变曲线。

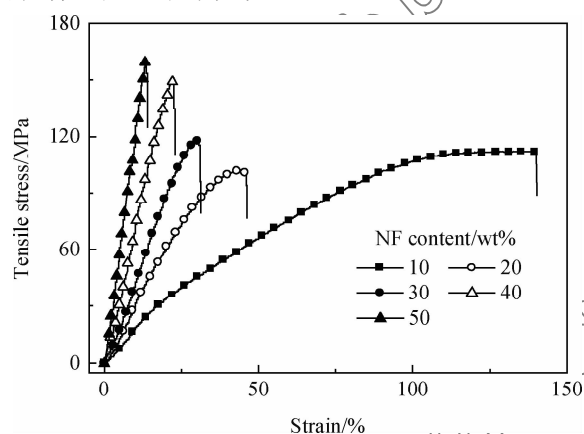


图 7 不同 NF 含量的 NF/TWRP 复合材料的拉伸应力-应变曲线
Fig. 7 Tensile stress-strain curves of NF/TWRP composites with different NF contents

在图 7 中可以看到, 随着 NF 含量的增加, 复合材料的力学性能获得了较大改善。当 NF 含量为 10wt% 时, 复合材料的最大拉伸应力为 112.09 MPa, 相应的应变为 136.6%, 此时复合材料还保留有基体的弹性体特征。随着 NF 含量的持续增加, 复合材料的拉伸应变急剧下降, 拉伸应力不断上升。当 NF 含量为 50wt% 时, 复合材料的最大拉伸应力为 161.6 MPa, 相应的应变为 13.2%。由此可见, 随着 NF 含量的增加, 基体的弹性体特征迅速削弱, 材料的刚强性得到改善。这从力学性能上为材料进入工程应用领域提供了有力的保障。

3 结 论

(1) 单孔中空尼龙纤维(Nylon Fiber, NF)的存在使纺织废胶粉(Textile Waste Rubber Powder, TWRP)基体的微观结构发生了显著变化。受混炼

时的剪切作用的影响, TWRP 的三维交联网络结构含量有效减少, 导致复合材料的玻璃化转变温度向低温方向偏移, 同时使得阻尼峰值下降。

(2) NF 的存在使复合材料中形成了纤维网络结构。随着 NF 含量的增加, 纤维网络结构更加完善, 从而形成了吸声意义上的空气层贯穿, 有效增强了 NF/TWRP 复合材料的吸声性能。

(3) NF 的加入有效改善了复合材料的刚强性, NF 含量为 50wt% 的 NF/TWRP 复合材料的最大拉伸应力比 NF 含量为 10wt% 的 NF/TWRP 复合材料的提高了 44%, 最大拉伸应变降低了 90.3%。NF 显著提高了 NF/TWRP 复合材料的力学性能。

参考文献:

- [1] Warith M A, Evgin E, Benson P A S. Suitability of shredded tires for use in landfill leachate collection systems[J]. Waste Management, 2004, 24(10): 967-979.
- [2] Fattuh N I, Clark L A. Cement-based materials containing shredded scrap truck tyre rubber[J]. Construction and Building Materials, 1996, 10(4): 229-236.
- [3] Topcu I B, Avcular N. Collision behavior of rubberized concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(12): 1893-1898.
- [4] Chung K H, Hong Y K. Introductory behavior of rubber concrete[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72(1): 35-40.
- [5] Siddique R, Naik T R. Properties of concrete containing scrap-tire rubber: An overview[J]. Waste Management, 2004, 24(6): 563-569.
- [6] Long G C, Xie Y J, Li J. Modification cement concrete mixed with waste rubber grain and its application in engineering[J]. Coal Ash China, 2005(2): 3-4 (in Chinese).
龙广成, 谢友均, 李建. 废旧橡胶颗粒改性水泥混凝土及其工程应用[J]. 粉煤灰, 2005(2): 3-4.
- [7] Kang J F, Ren H B, Zhang P Z. Cracking resistance and flexural property of rubberized concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 158-162 (in Chinese).
亢景付, 任海波, 张平祖. 橡胶混凝土的抗裂性能和弯曲变形性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 158-162.
- [8] Jose J, Satapathy S, Nag A, et al. Modification of waste polypropylene with waste rubber dust from textile cot industry and its characterization[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2007, 85(4): 318-326.
- [9] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 18696.2—2002 Acoustics—Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes—Part 2;

- Transfer function method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002 (in Chinese).
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 18696. 2—2002 声学 阻抗管中吸声系数和声阻抗的测量 第2部分: 传递函数法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [10] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 528—1998 Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of tensile stress-strain properties[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [11] Wu C F. Effects of a hindered phenol compound on the dynamic mechanical properties of chlorinated polyethylene, acrylic rubber, and their blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13): 2468-2473.
- [12] Jiang S. Effect of seven-hole hollow polyester fibers on microstructure and properties of CPE-AO 2246[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 21-27 (in Chinese).
- 姜生. 七孔涤纶纤维对 CPE-AO 2246 微观结构和性能的影响[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 21-27.
- [13] Ma G B, Zhu Z H, Xia X G. Development of a new type of medium and low frequency sound absorption material[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(5): 168-170 (in Chinese).
- 马广斌, 朱正吼, 夏小鸽. 一种新型中低频吸声材料的研制[J]. 功能材料, 2008, 39(5): 168-170.
- [14] Meng Y, Yu X Q, Li H T, et al. Studies on sound absorption coefficient on polymer damping materials[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(2): 391-393 (in Chinese).
- 孟岩, 于小强, 李宏途, 等. 聚合物阻尼材料的吸声系数研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(2): 391-393.
- [15] Wang S S, Liu J L, Liu J, et al. Sound absorption property study of sandwich sound absorber made of non-woven materials[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2013, 41(12): 56-60 (in Chinese).
- 王双闪, 刘建立, 刘健, 等. 非织造材料基三明治结构吸声体的吸声性能[J]. 上海纺织科技, 2013, 41(12): 56-60.
- [16] Jiang S, Yan X. Acoustical absorption property of elastomer composites consisting of chlorinated polyethylene and seven-hole hollow polyester fibers[J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(3): 32-35 (in Chinese).
- 姜生, 晏雄. CPE/涤纶七孔短纤弹性体复合材料的吸声性能[J]. 纺织学报, 2010, 31(3): 32-35.

Properties of textile waste rubber sound absorption composites reinforced with nylon fiber

JIANG Sheng*

(Composites Laboratory, School of Textile and Dyeing, Jiangsu College of Engineering and Technology, Nantong 226007, China)

Abstract: In order to improve the value of recycling utilization of the textile waste rubber powder (TWRP), a series of nylon fiber (NF)/TWRP sound absorption composites were prepared using TWRP and single-hole hollow NF firstly. Then, the properties and microstructure of the composites were measured and analyzed by instruments of dynamic thermo-mechanical analysis apparatus (DMA), scanning electron microscopy (SEM), absorption instrument and electronic fabric tensile tester et al. The results illustrate that the addition of NF leads to the decreasing of the peak value of damping loss factor and the corresponding glass transition temperature of peak value. With the NF content increasing, the peak value of damping loss factor continues to decrease, whereas the glass transition temperature changes little. The hollow fiber network structure formed by NF makes the composite endowed with sound absorption property, and the rigidity and strength of composites have been obviously improved. The higher the NF content is, the more perfect the fiber network structure will be, and the sound absorption properties of composites improve; the higher the stress of composites is, the lower the strain is. When the NF content is 50wt%, the sound absorption coefficient of NF/TWRP composites with the thickness of 1 mm will be up to 0.476 under the frequency of 2 500 Hz. When the NF content increases from 10wt% to 50wt%, the stress of NF/TWRP composites increases from 112.1 MPa to 161.6 MPa, and the corresponding strain varies from 136.6% to 13.2%. The obtained conclusions provide theoretical basis for functional development of sound absorption materials by using TWRP.

Keywords: textile waste rubber powder; single-hole hollow nylon fiber; damping property; sound absorption property; fiber network structure; mechanical property