尼龙和聚酯短纤维用量对其与天然橡胶和氯丁橡胶复合材料性能的影响*

张立群　周彦豪**　李东红　李　晨
（北京化工学院　100029）

摘要　详细研究了尼龙和聚酯短纤维用量对尼龙-天然橡胶和聚酯-氯丁橡胶复合材料的20%定伸应力、拉伸强度及撕裂性能的影响。从理论上探讨拉伸强度的变化规律，其与粘合效果、基质类型等因素的依赖关系，拉伸强度的预测和拉伸破坏机理。同时提出了界面强度求解的看法。

关键词　短纤维，天然橡胶，氯丁橡胶，复合材料

短纤维用量对短纤维-橡胶复合材料（SFRC）物理性能的影响是较为复杂的，但又是非常重要的。学者们经过大量研究认为[1~8]，SFRC 的拉伸强度与短纤维用量的关系依赖于短纤维的分散状况、粘合效果及基质强度等许多因素，没有统一的解释，而 SFRC 模量和扯断伸长率与短纤维用量的关系则有较为确定的规律性。SFRC 撕裂性能与短纤维用量关系的研究结论也不一致[9~13]。De[14]认为可能是测试方法不同所致。

本文主要研究了尼龙-天然橡胶（NR）和聚酯-氯丁橡胶（CR）体系的20%定伸应力（$M20$）、拉伸强度（δ）与短纤维用量（L_f）的关系，对 SFRC 拉伸强度的预测及拉伸破坏机理作了一些探讨，并提出界面强度求解的看法。

1　实验

1.1　原材料和配方

本文所用原材料及非炭黑胶料配方见参考文献[15]，炭黑胶料配方：NR 非炭黑胶料再加25g 高耐磨炉黑（HAF）和5g 操作油；CR 非炭黑胶料再加20gHAF 和6g 邻苯二甲酸二丁酯（DBP）。另外，短纤维长度均为5mm。

1.2　短纤维预处理方法

短纤维采用 D 法预处理，操作方法见参考文献[15]。

1.3　物理性能测试

SFRC 的物理性能测试在 XLL-250型拉力机和 Instron 1185型电子拉力机上进行。拉伸试样受力方向与纤维取向方向关系图见参考文献[15]。

2　结果与讨论

2.1　短纤维用量对 SFRC 物理性能的影响

尼龙短纤维用量与其 SFRC 物理性能的关系见图1。

从图1中 a 图可以看出，加入尼龙短纤维后，无论短纤维预处理与否，T 向或 L 向拉伸，SFRC 的 $M20$ 大大高于基质，且随 L_f 增加而迅速提高，充分显示了 SFRC 低伸长下高模量的特点。这是由于短纤维限制基质形变的能力非常优异的缘故。模量或 $M20$ 不同于拉伸强度，只要短纤维分散性不很差，则随 L_f 的增加，短纤维与基质间的 L 向界面增大，限制基质形变的能力就会增大，从而使 $M20$ 增大。T 向拉伸下 SFRC 的 $M20$ 之所以

*化工部项目。

**现在广东工学院材料科学与工程系，510090。

不如L向拉伸的$M20$变化大，显然是由于界面受到严重的、垂直方向的剥离力，而短纤维本身呈T形排布对限制基质形变及对承担应力贡献很小的缘故。也正是因为如此，短纤维预处理与否对$M20$影响很小。

从图1中b图可以看出，T向δ随L_f增加而迅速下降，随后变化很小，预处理与否的影响也很小。其原因也是由于在这种界面垂直受力情况下，严重的应力集中而产生的界面应力已远远超过了界面强度，同时短纤维又无法有效地限制基质形变和承担应力，从而导致SFRC由于界面破坏而迅速破坏。故在这种方向下，短纤维的加入相当于引入了"杂质"。L向拉伸强度的变化规律对于未处理短纤维和处理短纤维是一致的，都有先下降再上升的趋势，但后者比前者表现得更突出。

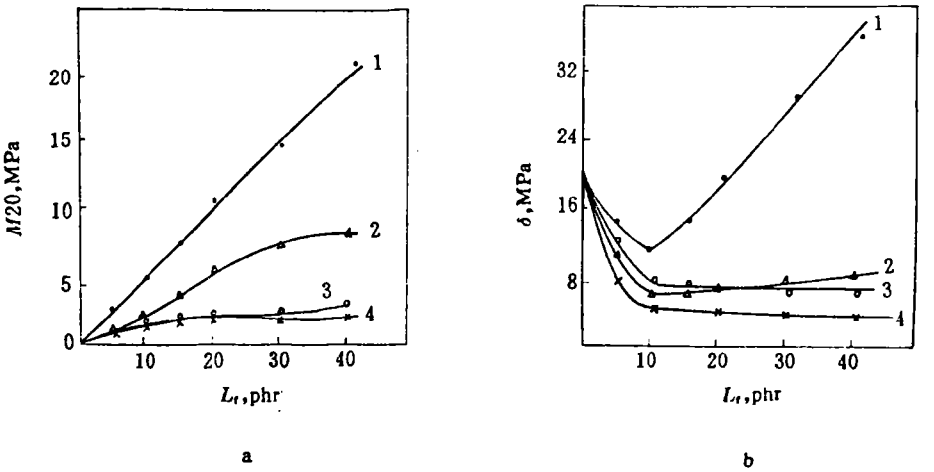


图1 尼龙短纤维-NR体系非炭黑胶料的物理性能与L_f的关系

1—D法处理短纤维的SFRC L向拉伸；2—未处理短纤维的SFRC L向拉伸；3—D法处理短纤维的SFRC T向拉伸；4—未处理短纤维的SFRC T向拉伸；a—$M20$与L_f性能关系；b—δ与L_f性能关系

聚酯短纤维用量与其SFRC物理性能的关系见图2。

从图2可以看出，无论聚酯短纤维是否经过处理，聚酯-CR体系的L与T向的$M20$和T向δ的曲线规律同尼龙-NR体系基本上是一致的。对于L向的δ，在变化曲线上也出现了最低点，但其上升过程较尼龙-NR体系的复杂。下面将对此作深入探讨。

2.2 SFRC的L向δ随L_f变化规律的理论分析

将尼龙-NR和聚酯-CR体系的炭黑胶料与非炭黑胶料进行对比讨论，其L向δ与D法处理短纤维的体积分数(V_f)的关系见图3。

不同短纤维用量的预处理聚酯-CR非炭黑胶料(L向)应力-应变曲线见图4。

从图3不难看出，尼龙-NR和聚酯-CR两种体系的炭黑胶料与非炭黑胶料的δ-V_f曲线均很相似，尼龙-NR体系的δ-V_f曲线可看成由两段直线组成，聚酯-CR体系的曲线则由3段直线组成。下面分别进行分析。

(1)第一段为"大形变"阶段，同图4中V_f为3.5%的情况。短纤维含量较少，由于稀释效应，短纤维作为"杂质"存在，不能有效地限制基质形变，使SFRC的形变和扯断伸长

率较大，故界面应力集中现象很严重，尽管界面粘合效果良好，界面层强度仍不足以承受界面应力，所以界面首先遭到破坏，短纤维与基质“脱胶”，产生滑动。由于基质强度较高，

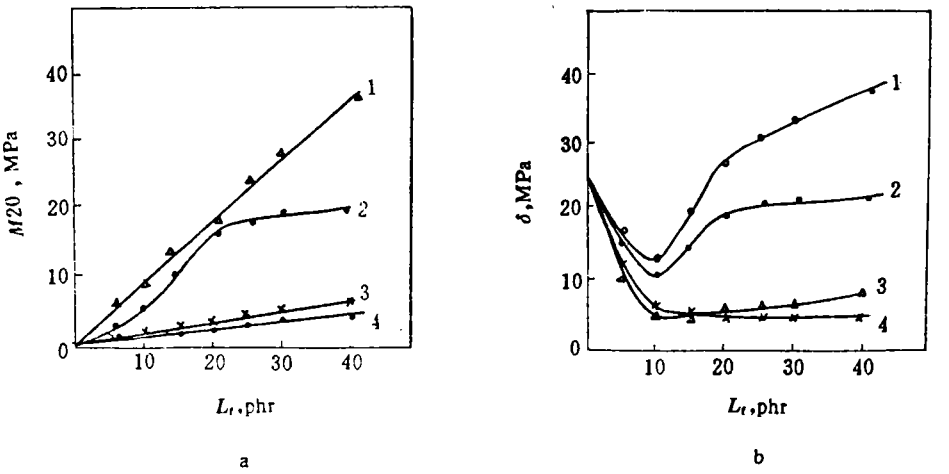


图2　聚酯短纤维-CR 体系非炭黑胶的物理性能与 L_f 的关系

1—D 法预处理短纤维 SFRC 的 L 向拉伸；2—未处理短纤维 SFRC 的 L 向拉伸；3—D 法处理短纤维 SFRC 的 T 向拉伸；4—未处理短纤维 SFRC 的 T 向拉伸；a—$M20$ 与 L_f 的关系；b—δ 与 L_f 的关系

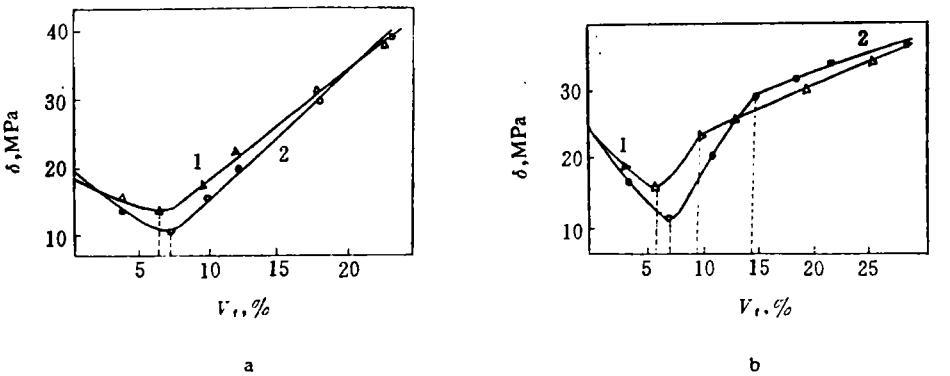


图3　SFRC 的 L 向 δ 与 V_f 的关系

1—炭黑胶料；2—非炭黑胶料；a—尼龙-NR 体系；b—聚酯-CR 体系

当界面破坏后，基体剩余截面积还可以支持全部负荷，只有当基体发生破坏后，SFRC 才最终被破坏。随着短纤维用量增加，SFRC 的“杂质”增多，故强度下降。我们认为：SFRC 在这一阶段的拉伸强度可用下式预测：

$$\delta = \delta_m - CV_f\delta_m$$

$$= \delta_m(1 - CV_f)$$

$$< \delta_m(1 - V_f) = \delta_m V_m$$

式中 δ——SFRC 的拉伸强度，MPa；

δ_m——基质强度，MPa；

V_f——短纤维体积百分数；

V_m——基质体积百分数；

C——破坏因子。

上式中 C>1。因为界面脱开后，基质是有缺陷的材料，在应力作用下，缺陷很容易发展，故此时基质强度要低于基质不含短纤维时的强度。C 是修正值项，表征基质内部破坏后的缺陷程度，可根据图4曲线的斜率求出。

(2)第二段为"屈服阶段"。这一段能否出现与基质和短纤维种类以及粘合水平有关，尼龙-NR 体系没有出现这一阶段，而在聚酯-CR 体系中表现出来。这一阶段的特点是：随

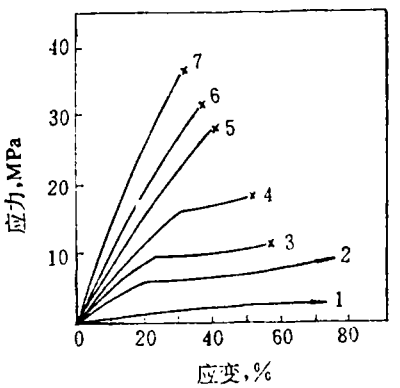


图4 不同短纤维用量的聚酯-CR 非炭黑胶料的应力-应变曲线

1,2,3,4,5,6,7—短纤维的 V_f 分别为0%,3.5%,8%,10.2%,14.6%,20.6%,26.7%

短纤维用量增加，界面应力分散，较多的短纤维可以形成密度较大的"纤维带"，从而能有效地限制基质形变，阻碍裂纹发展。因此，随着短纤维用量的增加，聚酯-CR 体系强度增加很快。但由于短纤维用量不很高或粘合性能不很好，由应力集中引起的界面破坏力超出了界面所能承受的应力，界面仍然首先遭到破坏。界面破坏后，基体剩余截面积已无法承担全部负荷，由于此时基体所受应力并不很大，裂纹和缺陷发展到破坏仍需一段时间，所以界面破坏和基体断裂不是同步出现，在应力-应变曲线上出现一小段屈服段(见图4中曲线4)。当粘合状况良好或基质强度较小时，由于界面破坏会引起基质破坏，或者由于基质阻碍裂纹扩展的能力较小，曲线的第二段就直接过渡为第三阶段(如预处理尼龙-NR 体系)，即曲线只有两 段，且第二段直线斜率较大。

第三段为"刚性"断裂阶段。此时短纤维含量较大，短纤维相互搭接形成"连续状态"，有效地削弱了末端效应和裂纹扩展。由于粘合状况良好，SFRC 的大部分负荷由短纤维承担，每根短纤维所承受的应力已固定(达到界面所能传递的最大应力)，SFRC 的形变很小。这时由于界面层破坏或短纤维破坏可能会导致 SFRC 破坏，由于体系的应力非常大，界面(或短纤维)破坏后裂纹瞬间贯穿基体，因而在应力-应变曲线上不出现屈服段，见图4中曲线5,6,7。我们可以根据连续短纤维补强时的混合定律来预测拉伸强度。

$$\delta = (\delta_f - \delta_m) \times V_f + \delta_m$$

式中 δ——SFRC 拉伸强度；

δ_f——短纤维断裂强度；

V_f——短纤维体积分数；

δ_m——基质强度。

短纤维的 δ_f 约为7000～8000MPa，而聚酯纤维模量大，δ_f 约为12000MPa。显然，在上式中直接代入 δ_f 是不合适的，根据 Rosen 的应力传递理论[16]，当短纤维长径比大于临界长径比时，主要是由界面层向短纤维传递剪切应力，而末端应力传递可以忽略，最终所有剪切应力以拉伸应力的形式加在短纤维上，因此我们用界面层的剪切强度(δ_j)来代替上式中的 δ_f，从而得出：

$$\delta = (\delta_j - \delta_m) \times V_f + \delta_m$$

通过对尼龙-NR 体系的第二段直线和聚酯-CR 体系的第三段直线进行计算机回归计算，可分别求出 δ_j 和 δ_m（见附表）。

附表　SFRC 的 δ_j 和 δ_m

体　系	δ_j, MPa	δ_m, MPa
尼龙-NR 非炭黑胶料	178.5	1.1
尼龙-NR 炭黑胶料	158.3	4.2
聚酯-CR 非炭黑胶料	85.0	18.1
聚酯-CR 炭黑胶料	94.1	14.2

从附表中可以看出，尼龙-NR 体系的界面剪切强度很高，而基质强度很低，这说明预处理尼龙短纤维与橡胶间粘合效果较好，短纤维承担了大部分应力，而基质贡献则较小。聚酯-CR 体系的 δ_j 要小一些，δ_m 也有一定数值，这是由于聚酯短纤维表面化学惰性，而粘合处理效果不够理想的缘故。所以，不同的体系以及不同的粘合效果，采用拉伸强度预测公式求得的 δ_j 和 δ_m 是不相同的。

在“刚性”断裂阶段，是界面破坏还是短纤维破坏呢？根据 SFRC 力学原理[16]，最终加在短纤维上的拉伸应力为：

$$\delta_f = 2\delta_j \times \frac{l}{d} \qquad (l \geqslant l_c)$$

式中　l_c——短纤维临界长度。

一般尼龙短纤维在混炼后的长度保持率较低，其 l/d 约为70（已大于 l_c/d，l 和 l_c 都是混炼后的尼龙短纤维长度），计算出的 δ_f 已为实际 δ_f 的2倍多。说明预处理尼龙-NR 体系在短纤维含量较高时，拉伸破坏可能是短纤维断裂所致，这与电镜照片结果相符合。对于聚酯-CR 体系，如果聚酯短纤维在其混炼后的 l/d 为100，计算出的 δ_f 比实际 δ_f 稍高一些。结合实验、计算误差以及公式的精确性、电镜照片等，我们分析认为，聚酯-CR 体系在纤维含量较高时的拉伸破坏是界面破坏所致。所以 δ_j 实际上也就是界面强度。

未处理短纤维的尼龙-NR 和聚酯-CR 两种 SFRC 的拉伸强度随纤维用量变化规律也符合上述的理论分析。未处理短纤维与基质间的界面作用很差，“杂化”效应显著，界面传递应力的能力较弱，因此，SFRC 的拉伸强度下降幅度大，而上升幅度小，且可由上述三段方程预测，因为界面层在不足以传递使短纤维断裂的应力时便遭到破坏，所以求出的 δ_j 即为界面强度。有时由于分散性较差，也会使未处理短纤维 SFRC 的变化规律出现紊乱，因而无法预测。

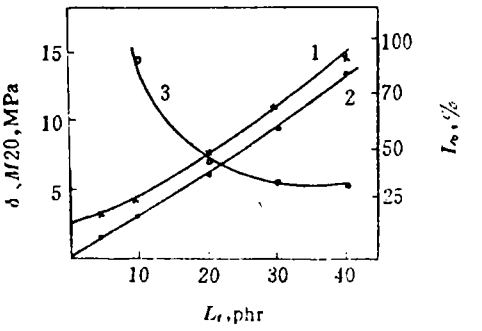


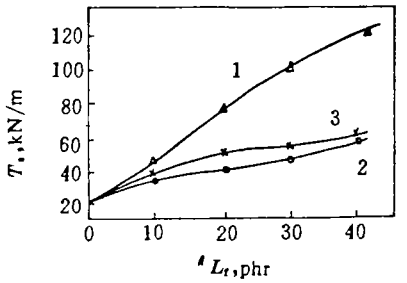
图5　Santoweb-D$_x$ 短纤维用量对 SBR 非炭黑胶料物理性能的影响

1—L_f 与 δ 的关系；2—L_f 与 $M20$ 的关系；3—L_f 与扯断伸长率（L_b）的关系

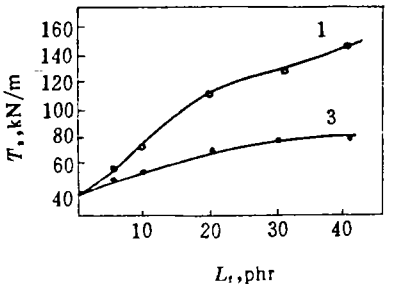
需要指出的是，图1中未处理尼龙-NR 体系的拉伸强度随纤维用量的变化规律与一般传统结论相悖[3]，这实际上是由于短纤维长度不同的缘故。短纤维越长，应力传递长度越长，短纤维也越易形成“连续纤维”状态，而界面应力集中和末端效应则相应减弱，所以拉伸强度有可能随短纤维用量增加而增大。

对于非自补强基质（也不用炭黑补强），其 SFRC 的拉伸强度的变化规律同样适合于上述理论分析。Santoweb-D$_x$ 系列短纤维的用量对 SBR 非炭黑胶料物理性能的影响见图5。从图5可以看出，随 L_f 增加，δ 呈上升趋势。未经补强的非自补强基质（如 SBR 和 BR 等），纯胶强度低，基质抵抗裂纹扩展的能力很差。加入短纤维后，即使界面粘合效果不理想，短纤维限制基质形变和阻碍裂纹扩展，仍可使 δ 呈上升趋势。若短纤维与基质粘合效果较好，其 δ 上升幅度更大。δ 也可用“刚性”

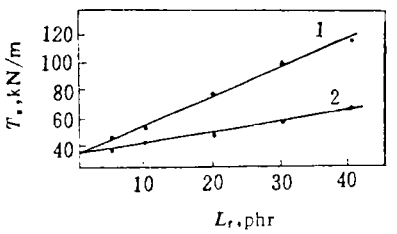
断裂阶段方程预测，只是在短纤维含量较低时(10份以下)，因其形变太大，会使 δ 值有所偏差。所求出的 δ_1 应为界面强度，当短纤维与基质粘合效果较好时，同样会发生短纤维



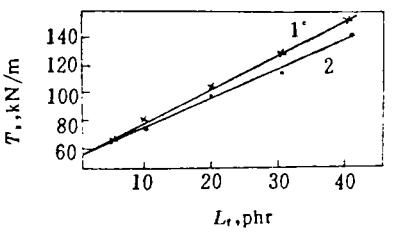
a



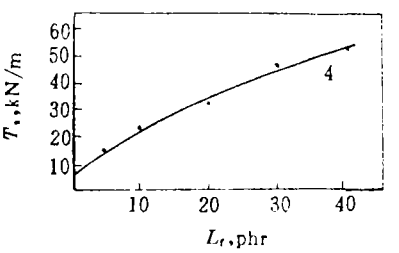
b



c



d



e

图6 短纤维用量对SFRC撕裂性能的影响

1 -D法处理短纤维SFRC的L向撕裂；2—未处理短纤维SFRC的L向撕裂；3—D法处理短纤维SFRC的T向撕裂；4—Santoweb-SBR非炭黑胶料L向撕裂；a—尼龙-NR非炭黑胶料；b—聚酯-CR非炭黑胶料；c—尼龙-NR炭黑胶料；d—聚酯-CR炭黑胶料；e—Santoweb-SBR非炭黑胶料

断裂，界面强度应较 δ_1 大。

对于经炭黑补强的非自补强基质，它的情况同NR和CR是一致的。

2.3 短纤维用量对撕裂性能的影响

由于短纤维取向对撕裂影响的各向异性，因此L向和T向撕裂机理并不一样。

在L向撕裂的情况下，短纤维的加入会阻碍裂纹扩展，拔出短纤维和剥离界面会消耗大量能量，因此短纤维的用量、长度和粘合效果对L向撕裂性能的影响最大。

在T向撕裂的情况下，裂纹顺短纤维取向方向发展，故界面能的高低是决定撕裂性能的最主要因素。不同体系短纤维用量对SFRC撕裂强度(T_s)的影响见图6。从图6可

以看出，对于 L 向撕裂而言，不管基质是否是自补强型，也不管短纤维是否经预处理，其 SFRC 的撕裂强度都随短纤维用量增加而呈上升趋势。这主要是因为短纤维阻碍了裂纹的扩展，需消耗大量撕裂能的缘故（见图7）。当然由于预处理短纤维与基质的粘合效果较好，撕裂过程中，短纤维拔出和界面剥离也会消耗大量能量。经过综合研究，认为 L 向撕裂强度与短纤维用量的关系曲线的形状与短纤维的长度和粘合水平及基质类型等因素密切相关。

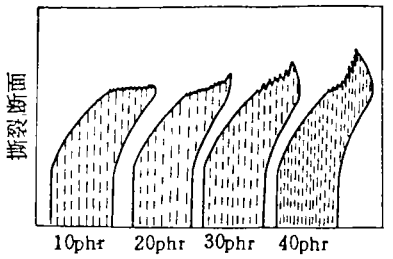


图7　不同短纤维含量的聚酯-CR 撕裂断面图

对于自补强基质和非自补强基质，无论短纤维是否经预处理，其长度较大时，SFRC 的 L 向撕裂强度呈上升趋势。短纤维长度较小时，非自补强基质的 SFRC 的撕裂强度也随短纤维用量增加而增加（如图6中 e 图所示）；对于自补强基质，SFRC 撕裂强度取决于粘合效果，当粘合效果好时，撕裂强度会随短纤维用量增加而先减小后增加，当粘合效果较差时，裂纹会顺界面发展，从而导致撕裂强度会随短纤维用量增加而减小，或结果更复杂一些[9]。我们认为，短纤维长度越大，其阻碍裂纹发展的能力就越强，就越能掩盖末端效应和界面缺陷等因素带来的负效应，粘合效果越好，末端效应和界面缺陷的影响就越可能被削弱。

预处理尼龙和聚酯短纤维 SFRC 的 T 向撕裂强度都随短纤维用量增加而呈上升趋势，但上升幅度很小（见图6），这是因为界面强度高，裂纹沿界面发展受到阻碍所致；上升幅度较小，则是因为短纤维在 T 向撕裂情况下阻碍裂纹扩展的能力很小。可以预测，如果粘合效果较差或短纤维较短，短纤维含量较大时 T 向撕裂的负效应会逐渐占居优势，从而出现 T 向撕裂强度随短纤维用量增加而减小的情况。有研究证实了这种预测和分析[9]。

3　结论

（1）SFRC 的20%定伸应力随短纤维含量增加而增大，拉伸强度的变化规律则依赖于粘合水平、基质类型和短纤维长度等因素。

（2）SFRC 的 L 向拉伸强度可分段预测。某些 SFRC 的界面强度可由拉伸强度预测方程求出。

（3）SFRC 的撕裂强度与短纤维用量关系曲线的特征取决于短纤维长度、粘合效果和基质类型。在我们研究的范围内，L 向撕裂强度随短纤维用量增加而增大，T 向撕裂强度在短纤维较长且粘合效果良好时也有这种趋势。

参考文献

1　林莲贞等，高分子学术报告会预印集，第三册，985（1989）。
2　Setua，D. K.，et al，Rubber Chem. Technol.，56，808（1983）.
3　王卫东等，橡胶工业，36[8]，491(1989)。
4　吴卫东，短纤维预处理和短纤维-丁苯橡胶复合材料研究，北京化工学院硕士研究生学位论文，内部资料，1990。
5　USP 3,697,364,(1972).
6　Mao Renjie，Compos. Sci. Technol.，36[3]，211(1989).
7　Boonstra，B. B.，Polymer，20，261(1979).
8　Folkes，M. J.，Short Fiber Reinforced Thermoplastics，Research Studies Press，1982.
9　王卫东等，橡胶工业，[9]，553(19889)。
10　Goettler，L. A. et al，ACS meeting，Rubber Div.，Chicago，October(1982).
11　Beaty，J. R. et al，Elastomerics，110，27(1978).
12　Murty，V. M. et al，J. Appl. Polym. Sci.，46[11]，27

(1982).
13 Sheeler, J. W., J. Elastomer. Plast., 9[3], 267(1977).
14 De, S. K., Polym. Eng. Rev., 4[4], 313(1984).
15 张立群等，橡胶工业，[3]，132(1994)。
16 宋焕成，聚合物基复合材料，400，国防工业出版社，北京，1986。

收稿日期 1993-08-09

Influence of Loading Level of Nylon and PET Short Fibres on Physical Properties of Nylon- NR and PET-CR Composites

Zhang Liqun, Zhou Yanhao, Li Donghong and Li Chen
(Beijing Institute of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the loading level of nylon and PET short fibres was studied on the physical properties of Nylon-NR and PET-CR Composites, such as 20% modulus, tensile strength and tear resistance. The regular pattern of the variation of the tensile strength, the dependence of the tensile strength on the adhesion between fibres and matrix and the type of matrix, the prediction of tensile strength and the mechanism of tensile break were discussed theoretically. A method was proposed to calculate the strength of the interfacial layer.

Keywords short fibres, NR, CR, composite

聚硫橡胶的应用技术

英国《欧洲橡胶杂志》1993年175卷11期11页报道：

Morton 国际公司提出了一种供应聚硫橡胶的新方式，据信它可以开辟橡胶并用和改性的全新领域。它供应的材料叫作 LP-S，是用硅烷改性的二氧化硅粒子包围着小块的聚硫橡胶制成的。该产品为白色颗粒粉料，臭味明显低于普通聚硫橡胶。

LP-S 混炼分散性极好，与丁腈橡胶、天然橡胶和氯丁橡胶等都有很好的共硫化性能。

由于聚硫橡胶非常耐石油燃料，所以用它改性的丁腈橡胶的耐燃油性优于未改性的丁腈橡胶，而且某些其它性能也获得明显改善。但是在60 C以上的耐压缩性能有所下降。

这两种弹性体能够共硫化是因为玻璃化温度(T_g)所致。一般来说，聚硫橡胶的 T_g 约为－40℃，而丁腈橡胶的 T_g 约为－10℃。当分析并用胶时，仅在－12℃左右出现一个峰。如果材料混炼不充分，则将以两个独立的相区交联，DMTA 扫描将在两个不同温度点出现两个独立的峰。实际上，LP-S 的优点是其混炼效率非常高。Morton 公司曾试图将二氧化硅与普通聚硫橡胶在开炼机上混炼以获得类似结果。尽管材料用量和成分相同，但只有 LP-S 在 DMTA 扫描仪上获得了理想的单峰。聚硫橡胶与二氧化硅粉料混合物显示出不希望有的两相体系的双峰。

（涂学忠译）