第7卷 第4期　　复合材料学报　　Vol.7 No.1
1990年 12月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　December 1990

对尼龙短纤维-丁苯橡胶复合材料模量的影响因素及模量的预测

李晨　周彦豪

（北京化工学院高分子系）

摘要：本文讨论了几种因素对尼龙短纤维补强弹性体的杨氏模量的影响。在Halpin-Tsai方程的基础上提出了一个半经验方程，用来预测复合材料的模量，该方程的预测值与实验结果有较好的一致性。

关键词：模量预测，尼龙短纤维，丁苯橡胶，短纤维-橡胶复合材料

一、前　言

短纤维橡胶复合材料的显著优点是具有高模量、高硬度、各向异性、尺寸稳定、耐切割等性能，并能部分代替长纤维骨架材料，从而大大简化橡胶制品生产工艺。所以，近年来对该种复合材料的应用及理论研究都相当活跃[1-3]。人们已提出几种经验方程预测复合材料的力学性能，但至今还没有较为理想的理论方程[4]。一般说，关于短纤维橡胶复合材料的强度和模量的理论预测有两个途径：一种是对粒子填充高分子材料力学性能预测方法进行修正[5]，另一种是对长纤维增强高分子复合材料模型进行修正[6]。Abrate[7]总结了三种较为适合短纤维补强弹性体的模量预测方程。其中Halpin-Tsai方程是较为经典的方程，但所考虑的影响因素似乎过于简单。Mclean and Reed方程及Darlirgton方程较为细致地考虑到多种因素的影响。但由于方程较复杂，给实际应用带来很大困难。本文在此基础上提出一种修正Halpin-Tsai方程的半经验方法，引入一个综合表征纤维种类、长径比、长度分布及基质与纤维界面粘合效果的半经验常数。试图从常数的变化讨论纤维对复合材料的补强效果，并实现预测模量的目的。

二、实　验

1.实验样品及实验条件

实验样品为丁苯炭黑胶中填充5、10、15、20、30、40、50重量份尼龙短纤维的复合材料。其配方如表1所示。本文所用短纤维是北京合成纤维实验厂产尼龙纤维。长度1，3，5，

本文1989年8月24日收到，国家自然科学基金资助项目

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 样品配方

基本配方	丁苯橡胶100，硬脂酸1，硫黄2.0，促进剂DM1.5，促进剂D0.5，操作油5，炭黑HAF50，防老剂A1				
体系名称	纤维用量		粘合剂用量（重量份数）		预处理方法
	重量份	体积分数			
共沉预处理后加入粘合剂RS、RH	5	0.0303	RS1.35	RH3.2	将纤维与丁苯胶乳制成悬浮液，加助剂后成共沉纤维
	10	0.0588	RS1.35	RH3.2	
	20	0.111	RS2.5	RH4	
	30	0.158	RS3	RH4.5	
	40	0.200	RS3	RH4.5	
直加间甲白	5	0.0303	间苯二酚2.5		—
	10	0.0588	六次甲基四胺1.6		
	20	0.111	白炭黑5		
	30	0.158			
	40	0.200			
RFL预处理	5	0.0303	—		用RFL(天然胶乳，丁吡胶乳，间苯二酚、甲醛)处理液浸泡后，抽滤干燥。
	10	0.0588			
	20	0.111			
	30	0.158			
	40	0.200			

7mm，直径～11μm。所用粘合剂为常州化工厂产RS和RH粘合剂。

生胶、短纤维及配合剂在试验室6英寸开炼机上混炼，混炼加料顺序为生胶→小药→粘合剂→纤维→炭黑→油。为使纤维取向，将混炼胶在辊距0.5mm下薄通10次下片。

拉伸性能及杨氏模量测定在Instron-1185型电子拉力机上按GB0528—82标准方法进行。试样的纤维取向方向如图1所示。用小形变下定伸应力值计算复合材料的杨氏模量。

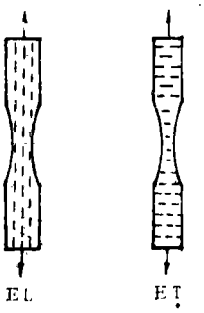


图1 试样中纤维的取向方向

$$E=\frac{\sigma}{\varepsilon}$$

式中：E—杨氏模量

ε—应变值，ε取0.03，0.05或0.10

σ—应变为ε下的应力值

2.数据处理原理及方法

Halpin—Tsai方程将复杂的载荷传递研究结果，转化为内插法，用来预测短纤维补强弹性体的性能，其公式为：

$$\frac{M_c}{M_m}=\frac{1+\zeta\eta V_f}{1-\eta V_f} \quad (1)$$

$$\eta=\frac{(M_g/M_m)-1}{(M_f/M_m)+\zeta} \quad (2)$$

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中M是要预测的性能，下标c、f、m分别表示复合材料，纤维和基质，ζ是纤维补强效果的量度，它可以从0变化到∞。η是推导用参数。V_f为纤维的体积分数。理论上用Halpin-Tsai方程预测短纤维补强弹性体的轴向模量（即L方向）时，取ζ=2L/D；预测横向模量时（T方向）时，取ζ=2，即

$$E_L/E_m=\frac{1+(2L/D)\eta_L V_f}{1-\eta_L V_f} \tag{3}$$

$$\eta_L=\frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+2(L/D)} \tag{4}$$

$$E_T/E_m=\frac{1+2\eta_T V_f}{1-\eta_T V_f} \tag{5}$$

$$\eta_T=\frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+2} \tag{6}$$

考虑到纤维的增强作用不仅与L/D有关，也受其它因素的影响，ζ简单地作为只与L/D有关的常数不能客观地反映纤维的补强效果，故需对上述Halpin—Tsai方程进行修正。本文将ζ作为与界面作用、长径比、纤维长度分布等主要影响因素有关的常数，为了用实验方法加以确定ζ，现作如下推导。

设ζ=K−1，当M_f/M_m很大时，（2）式变为

$$\eta=\frac{M_f/M_m}{(M_f/M_m)+\zeta} \tag{7}$$

将（7）式代入（1）

$$\frac{M_c}{M_m}=\frac{(M_f/M_m)+\zeta+(M_f/M_m)\zeta V_f}{(M_f/M_m)+\zeta-(M_f/M_m)V_f} \tag{8}$$

将（8）式对V_f求导有

$$\frac{d(M_c/M_m)}{dV_f}=\frac{(M_f/M_m)\zeta}{(M_f/M_m)+\zeta-(M_f/M_m)V_f}+\frac{[(M_f/M_m)+\zeta+(M_f/M_m)\zeta V_f]M_f/M_m}{[(M_f/M_m)+\zeta-(M_f/M_m)V_f]^2} \tag{9}$$

当$V_f\to 0$则式（9）变为：

$$\lim_{V_f\to 0}\frac{d(M_c/M_m)}{dV_f}=\frac{(M_f/M_m)\zeta}{(M_f/M_m)+\zeta}+\frac{(M_f/M_m)}{(M_f/M_m)+\zeta} \tag{10}$$

∵ζ=K−1

$$\therefore 上式=\frac{(M_f/M_m)(K-1)}{(M_f/M_m)+K-1}+\frac{(M_f/M_m)}{(M_f/M_m)+K-1}=\frac{(M_f/M_m)K}{(M_f/M_m)+K-1} \tag{11}$$

从推导可以看出，当M_f/M_m很大时，可将实验所测得的（M_c/M_m）对V_f作图，求出$V_f\to 0$时的斜率α，并用α值计算得到K值

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$\alpha=\lim_{V_f\to 0}\frac{d(M_c/M_m)}{dV_f}=\frac{(M_f/M_m)K}{(M_f/M_c)+K-1} \tag{12}$$

$$K=\frac{\alpha[(M_f/M_m)+1]}{(M_f/M_m)-\alpha} \tag{13}$$

本文对试验所测M_c/M_m与V_f数据进行多项式拟合，求出$V_f\to 0$时的斜率α，从而确定ζ值。

三、结果与讨论

（一）几种因素对复合材料定伸应力的影响。

1.短纤维用量对复合材料定伸应力的影响

尼龙短纤维用量对丁苯炭黑胶小形变及大形变下定伸应力的影响如图2所示。从图2可以看出，随短纤维用量增加，定伸应力呈单调上升趋势。这是由于随纤维用量增加，橡胶与基质的相对界面增大，界面摩擦力增加，从而使界面剪切力增加。界面剪切力是复合材料中外界所施力向纤维传递的主要途径[8]，也是除基质变形力之外复合材料中主要的附加应力。这种附加应力增大，使得复合材料的定伸应力增加。另外，在L方向上，纤维与基质间的相对运行界面比T方向大得多，故L方向上的定伸应力会高于T方向定伸应力几倍乃至几十倍，导致很明显的材料各向异性。

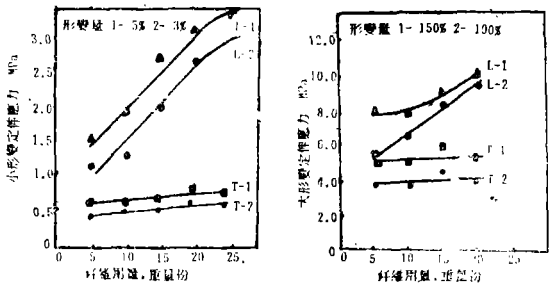


图2 未经处理尼龙短纤维用量对丁苯炭黑胶定伸应力的影响

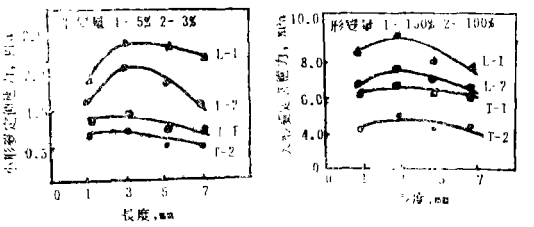


图3 未经预处理尼龙短纤维原始长度对丁苯炭黑胶定伸应力的影响(纤维10份)

2.纤维原始长度对复合材料定伸应力的影响

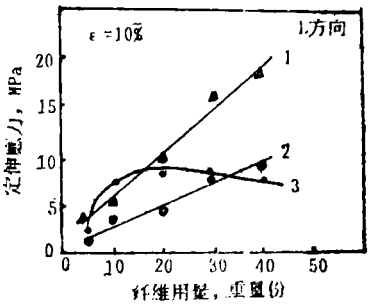
图3所示为尼龙短纤维的原始长度对丁苯炭黑胶定伸应力的影响。从图3可以看出，随尼龙短纤维原始长度从1mm增加到7mm，复合材料的定伸应力在3mm处出现最大值，并表现出较明显的各向异性。可以从经混炼后纤维的长度保持率及纤维分散状况两个角度考虑产生上述结果的原因。混炼时由于高剪切作用，纤维长度有所降低，用读数显微镜测量混炼后纤维长度，发现原始长度为7mm，5mm，3mm的尼龙短纤维经混炼后纤维平均长度相差不多，而原始长度为1mm的短纤维经混炼后，保留长度略小些[9]。纤维保留长度愈长，纤维补强效果愈好，定伸应力愈高，故原始长度3mm样品比原始长度1mm样品的定伸应力高。另一方面，纤维的原始长度愈长，混炼愈困难，纤维在胶中的分散度随之下降，其结果是原始长度3mm、5mm、7mm样品在纤维保留长度基本一样的条件下，受纤维分散度影响而导致随

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

原始长度增加定伸应力下降的结果，从而出现了图3所示在各种形变量下，L方向的定伸应力均在3mm处出现定伸应力最大值。另外，T方向上的定伸应力受纤维保留长度影响较小，主要受纤维分散度影响，所以随纤维原始长度提高，T方向定伸应力均有下降趋势。

3.不同粘合体系对复合材料定伸应力的影响

曾用三种方法（即共沉预处理后加粘合剂RS和RH；直接在混炼胶中加间甲白粘合体系；RFL预处理纤维）改善纤维与基质间的粘合状况，使复合材料的定伸应力发生变化。结果如图4所示。从图4可见，由于经共沉预处理后加粘合剂RS和RH的方法，使复合材料中纤维的分散效果及纤维与基质的粘合效果的较好[9]。因此所得到的复合材料的定伸应力较高。而RFL处理的纤维粘合效果较好，但很难分散，在高纤维用量下性能下降较多。



1—共沉预处理＋RS，RH；2—直加间甲白；3—RFL预处理

图4　不同粘合体系下纤维用量与复合材料定伸应力的关系

从以上讨论可以看出，纤维补强弹性体的定伸应力不仅受纤维长径比的影响，也受纤维的分散状况及纤维与橡胶间的粘合水平等多种因素的影响。因此，仅考虑纤维的长径比。确实不足以反映纤维对橡胶的补强效果，难以对复合材料的定伸应力及杨氏模量进行较准确的预测，故有必要对影响纤维补强效果的多种因素进行综合评定。

（二）用半经验方程预测短纤维橡胶复合材料的模量

在Halpin—Tsai方程基础上，引入半经验常数ζ，用来预测短纤维橡胶复合材料的模量。不同的体积分数V_f下短纤维补强丁苯炭黑胶的杨氏模量如表2所示。表2中将实验所测结果与前面推导的修正Halpin—Tsai方程后计算所得结果加以比较。表2中ζ和η值分别由式（12）通过α和K及式（7）计算得出。表2结果可见，将经验常数引入Halpin—Tsai方程后，杨氏模量的预测值与实验值较为接近。在所讨论的三种体系中，共沉预处理后加粘合剂RS和RH，使纤维与橡胶的粘合效果较好，纤维的分散效果也较好。因此，纤维对橡胶的补强效果最佳，ζ值最大。而在共沉预处理纤维体系中，纤维与橡胶的粘合效果较差，在直加粘合剂体系中纤维分散度较差，纤维长度保持率较低，均使ζ值有所下降。

从表2中还可见，所得到的经验常数ζ值在L方向上远小于2L/d，这可能是由于在纤维与橡胶复合材料体系中，纤维与橡胶基质间的模量相差很大，从材料连续性角度考虑，要求二者间存在的界面层，既要能使纤维与橡胶粘合良好，又要使二者模量合理过渡。这对界面层要求很高，是目前粘合技术很难实现的。因此在短纤维橡胶复合材料中，纤维的补强效果难达到Halpin—Tsai方程的理论值。从这一意义上讲，也需对Halpin—Tsai方程进行修正。

将本文所用经验常数ζ值与文献所用Takayangi模量预测方法[6]中经验常数值相比，发现本文所用ζ值有两个优点：（1）ζ值不包含纤维模量E_f的影响；（2）当粘合、取向、纤维分散度和纤维长径比变化时，ζ值波动有一定范围，可用来预测杨氏模量的变化范围。而Takayangi方程中经验常数包含的影响因素更多，使其变化规律及范围更难确定。故本文所提出的半经验方法可能更为实用。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 修正后Halpin—Tsai方程的杨氏模量预测值与实测值比较

E_c/E_m \ V_f		0.0303	0.0588	0.111	0.158	0.200	ζ	η	2L/D
共沉预处理后加粘合剂 RS和RH	E_L	3.67(3.18)	5.34(5.34)	9.56(9.62)	14.6(13.9)	15.98(18.04)	77.3	0.84	300～400
	E_T	1.01(1.09)	1.14(1.18)	1.39(1.37)	1.65(1.56)	1.89(1.74)	2	0.997	
共沉预处理	E_L	2.65(3.46)	6.14(5.29)	8.71(8.36)	9.90(10.7)	—	41.2	0.94	300～400
	E_T	0.84(1.09)	1.07(1.18)	1.26(1.37)	1.30(1.56)	—	2	0.997	
直加粘合剂	E_L	2.20(3.17)	4.0(5.38)	7.85(7.57)	9.84(9.72)	—	36.4	0.95	300～400
	E_T	0.87(1.09)	1.12(1.18)	1.21(1.37)	1.30(1.56)	—	2	0.997	

说明：括号中为计算值，E_c为复合材料模量，E_m为未加纤维的炭黑胶杨氏模量，$E_m=14.8$MPa，尼龙纤维的杨氏模量$F_f=7.36\times10^3$MPa

四、结 论

1.短纤维橡胶复合材料的定伸应力随纤维用量增加而提高。纤维的长度保持率、分散度、纤维与橡胶的粘合效果对定伸强度均有影响。

2.用半经验常数ζ修正Halpin—Tsai方程后，实验值与计算值较为接近，ζ值可反映纤维对基质的补强效果。

参 考 文 献

〔1〕周彦豪，化工进展，1988,(3),18

〔2〕Foldi,A.P.,Rubbercon'88, Paper No.64 "Rubber Compounds Reinforced with short Individual Fibers: A new kind of composite."(1988)

〔3〕De, S.K., Murty, V.M., Polym. Eng. Rev., 4,313(1980)

〔4〕Mashimo, S., et al., Rubbercon'87, 50A(1987)

〔5〕Eccersley, T., Rubbercon'81, G7.1—G7.12(1981)

〔6〕Hamed, P., et al., J. Elastomer and Plastics, 9, 395(1977)

〔7〕Abrate, S., Rubb. Chem. Technol., 59, 384(1986)

〔8〕Nielsen, L.E., Mechnical properties of polymer and composites, Marcel Dekker Inc, N.Y.(1974)

〔9〕李晨，"短纤维橡胶复合材料的性能研究"，北京化工学院硕士论文，1983

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

FACTORS EFFECTING ON THE ELASTIC MODULUS OF SHORT NYLON FIBRE-SBR RUBBER COMPOSITES AND THE PREDICTION OF ELASTIC MODULUS*

Li Chen and zhou Yanhao

Department of Polymer Science,
Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, China, 100013

ABSTRACT

The elastic modulus of short fibre reinforced rubber composites and the factors that influence them have been examined. A half-empiric equation describing the relation between the elastic modulus and the short fibre volume fraction is introduced to predict the modulus of composits. This equation is based upon Halpin-Tsai equation and approximately agrees with experimental results.

Key words: predication of modulus, short nylon fiber, SBR (styrene-butadiene rubber), short fibre-rubber composite

* The Project is supported the by National Natural Science Foundation of China

读者·作者·编者

复合材料学报第七卷（1990年）第四期已经出版。至此，学报已经出版25期。

从今年第二期起试进行了版面改进，明年将巩固改进成果。

作为改进之一，明年各期出版时间将由季末提前到季初，以加快稿件周转，并使学报早日到达订户手中。

今年是我国复合材料学术交流活动比较活跃的一年。11月份将召开第六届全国复合材料学术年会；会前，中国复合材料学会召开第二届理事会并举办“九十年代中国复合材料发展展望研讨会”。

欢迎作者投稿，欢迎读者提出建议，我们将继续努力，争取明年把学报办得更好。

·编辑部·

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net