复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0047-07

短纤维增强发泡橡胶复合材料高低温拉伸性能

袁小红*

（闽江学院 服装与艺术工程系，福州 350108）

摘 要： 为开发新型耐高温和耐低温材料提供理论依据，对同一发泡率、不同纤维体积分数和同一纤维体积分数、不同发泡率的锦纶短纤维增强发泡橡胶复合材料(以下简称 SFRFRC)在 213～398 K 温度下的拉伸性能进行测试。结果表明：常温下，增大短纤维体积分数和减小发泡率均能提高材料的拉伸性能；在不同温度下，短纤维增强发泡橡胶复合材料的初始模量、断裂强度均随着温度的升高而减小，而断裂伸长率随着温度的升高先增大后减小，玻璃化转变温度在 213～233 K 之间。同时，短纤维的添加虽未改变 SFRFRC 的玻璃化转变温度，但使玻璃化转变温度范围变宽。温度为 398 K 时，SFRFRC 的初始模量、断裂强度、断裂伸长率均达到最低值，这与橡胶的硫化温度有关，橡胶的硫化温度为 423 K，越接近硫化温度，SFRFRC 的拉伸性能就越差。

关键词： 短纤维增强发泡橡胶；复合材料；短纤维体积分数；发泡率；拉伸性能

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Tensile property of short fiber reinforced foam rubber composite materials at high and low temperatures

YUAN Xiaohong*

(Fashion and Art Engineering Department, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: To provide a theoretical basis for developing heat-resisting material and cryogenic temperature material, the tensile properties of nylon short fiber reinforced foam rubber composite materials with the identical spongy rate but different short fiber volume fraction and with the identical short fiber volume fraction but different spongy rate were tested at 213～398 K. The results show that increasing the short fiber volume fraction and reducing spongy rate can improve tensile properties of the composite materials at ordinary temperatures. At different temperatures, the initial modulus and breaking strength of SFRFRC decrease with temperature increasing, and the elongation at break of SFRFRC increases at first and then decreases with temperature increasing. The glass transition temperature is between 213～233 K. At the same time, although the added staple fiber does not change the glass transition temperature of SFRFRC, it makes the range of glass transition temperature wider. The initial modulus, breaking strength and elongation at break of SFRFRC reached the lowest values at 398 K, which is related to the vulcanization temperature of rubber. The vulcanization temperature of rubber is 423 K. The closer to the vulcanization temperature, the worse the tensile properties of SFRFRC.

Keywords: short fiber reinforced foam rubber; composites; short fiber volume fraction; spongy rate; tensile property

橡胶的性能对频率、温度的强烈依赖性易导致其在一定的低温或高频范围内失去弹性，变成坚硬的材料而失去其使用价值。对橡胶结构进行改变，以便在更宽的温度频率范围内使之获得优良的力学性能成为研究的重点，这些方法包括开发新胶种、使用共聚物等化学方法，还有添加填料、橡胶共混、发泡等物理方法[1-5]。

短纤维增强发泡橡胶复合材料[6-8](Short fiber reinforced foam rubber composite materials，SFRFRC)是由橡胶基体与短纤维以及气体所组成的三相体系的新型复合材料，它是将短纤维作为增强体分散在橡胶基质中，使之与橡胶相互复合制成类似于聚合物共混体的补强性复合材料。由于它集中了发泡聚合材料体积密度低和纤维增强材料模量高、

收稿日期： 2008-10-07；**收修改稿日期：** 2008-12-22
通讯作者： 袁小红，讲师，主要从事服装材料与功能服装的研究与开发 E-mail：yxhong1981_2004@126.com

压缩模量高等优点，已经进入了结构材料的应用领域[9]。国内外已经有关于 SFRFR 的研究，如日本有专利[10-11]报道用纤维增强天然橡胶或二烯类合成橡胶的发泡体从而用于填充轮胎，据称这种轮胎具有很好的抗湿滑、缓冲等性能，同时价格大幅度下降，这种复合材料已经替代部分木材等结构材料[12-13]；用短切玻璃纤维增强聚氨酯发泡体已经成为研究热点[14]。有报道[15]称已将玻璃纤维增强环氧树脂发泡体运用在冲浪板等体育用品上。我国总后勤部军需装备研究所的张建春等[16]发现在发泡的橡胶中加入少量的短纤维，虽然对橡胶发泡体没有增强作用，但对于解决橡胶发泡体收缩率大的问题却很有效，研究开发了以短纤维增强发泡橡胶复合材料作为芯层主体材料的军靴中底。然而，对 SFRFRC 在高低温下的力学性能研究却鲜见报道。鉴于我国气温差异较大，对于耐高温和耐低温材料的需求也越来越大。因此，研究 SFRFRC 在高低温下的力学性能变化规律，建立工艺-结构-性能之间的关系，具有重要的理论和实际意义。

本文中采用锦纶短纤维作为增强材料，即以高强力、弹性好的锦纶短纤维混入橡胶中制成了不同纤维体积分数、不同发泡率的 SFRFRC，对其在高低温下的拉伸性能进行了研究。

1　实　验

1.1　实验样品的制备

实验样品的制备工艺如下：

生胶→塑炼→加入短纤维和各种配合剂混炼→停放→返炼→成型、称量→充模法模压、硫化。

先把生胶进行塑炼，使强韧而富有弹性的橡胶变为柔软且有一定塑性的塑炼胶。再与短纤维和发泡剂等配合剂混合进行混炼，制成混炼胶。将一定重量的混炼胶放入自制的模具中，在平板硫化仪上进行硫化，最终得到不同发泡率、不同纤维体积分数的复合材料。

1.2　实验用材料

按照以上工艺，制备了同一发泡率、不同纤维体积分数和同一纤维体积分数、不同发泡率的锦纶短纤维增强发泡橡胶复合材料若干块。短纤维增强发泡橡胶复合材料的具体规格如表 1、表 2 所示。在表 2 中，试样的单位体积密度代表了发泡率，单位体积密度越大，表明试样的发泡率越小。

表 1　不同纤维体积分数的 SFRFRC

Table 1　Different short fiber volume fractions of SFRFRC

No.	F1C3	F2C3	F3C3	F4C3	F5C3	F6C3	F7C3
Short fiber volume fraction/%	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.0	15.0

表 2　5%纤维体积分数不同发泡率的 SFRFRC

Table 2　Different spongy rates of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction

No.	F3C1	F3C2	F3C3	F3C4
Bulk density/(kg·m^{-3})	666.67	698.41	730.16	761.90

1.3　实验方案设计

将试样用锋利刀刃切成底面 20 mm×60 mm、厚 10 mm 的长方体状试样若干块，参照 GB/T 6344－1996 标准在英国产的 Instron5565 万能强力机上进行拉伸性能测试。试样夹持距离 25 mm，拉伸速度 25 mm/min，测试温度分别为：－60℃、－40℃、0℃、25℃、50℃、75℃、100℃、125℃。在 Instron5565 万能强力机的高低温箱中调整温度到设定温度，然后将试样放置 30 min 后进行测试。

2　实验结果与分析

2.1　常温下纤维含量对 SFRFRC 拉伸性能的影响

表 3 为常温 25℃(298 K)发泡率一定、不同纤维体积分数的发泡橡胶复合材料的拉伸性能测试结果。

表 3　不同纤维体积分数试样的力学性能

Table 3　Mechanical properties of SFRFRC with different volume fractions of nylon short fiber

No.	F1C3	F2C3	F3C3	F4C3	F5C3	F6C3	F7C3
Initial modulus/MPa	0.5900	0.9440	0.8741	1.1240	1.5730	1.8880	2.3600
Breaking strength/MPa	0.8289	0.8363	0.8909	0.9102	0.9271	0.9302	0.9459
Elongation at break/%	457.63	362.54	338.37	302.70	240.44	145.54	129.63

从表 3 可以看出，在同一发泡率下，未加纤维的橡胶发泡复合材料(纤维体积分数为 0%)其拉伸曲线特征为软而韧，模量低，伸长率大，表现为橡胶的拉伸曲线特征；随着纤维体积分数的增加，拉伸曲线也逐渐具有纤维的拉伸特性，橡胶发泡复合材料的初始模量和断裂强度均呈指数增长的趋势，而断裂伸长率呈指数下降的趋势。这主要是因为在拉伸时，纤维的加入对材料起到了增强的作用，纤维与橡胶基体结合良好，纤维强烈地限制了基体的变形，从而使材料的初始模量和断裂强度增大，而断裂伸长率降低。

对初始模量可以建立微分方程：

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V_{\mathrm{f}}} = KE \tag{1}$$

对其微分

$$\int \frac{\mathrm{d}E}{E} = \int K\mathrm{d}V_{\mathrm{f}} \tag{2}$$

可得

$$\ln E = KV_{\mathrm{f}} + C \tag{3}$$

由此推出

$$E = A + B\mathrm{e}^{KV_{\mathrm{f}}} \tag{4}$$

同理，对断裂强度建立微分方程：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{b}}}{\mathrm{d}V_{\mathrm{f}}} = K\sigma_{\mathrm{b}} \tag{5}$$

可得出

$$\sigma_{\mathrm{b}} = A + B\mathrm{e}^{KV_{\mathrm{f}}} \tag{6}$$

同理，对断裂伸长率建立微分方程：

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{b}}}{\mathrm{d}V_{\mathrm{f}}} = K\varepsilon_{\mathrm{b}} \tag{7}$$

可得出

$$\varepsilon_{\mathrm{b}} = A + B\mathrm{e}^{KV_{\mathrm{f}}} \tag{8}$$

式中：E 为初始模量(MPa)；σ_{b} 为断裂强度(MPa)；ε_{b} 为断裂伸长率(%)；V_{f} 为纤维体积分数(%)；K、A、B 及 C 均为常数。

由式(4)、(6)、(8)可知纤维体积分数和初始模量、断裂强度及断裂伸长率之间呈指数关系，利用 Origin 数学软件对其进行拟合，见图 1 所示，其回归方程可分别用下式表示：

$$E = 0.14922 + 0.49676\mathrm{e}^{0.0999V_{\mathrm{f}}} \tag{9}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{b}} = -1.09743\times10^{-7} + 1.09748\times10^{-7}\,\mathrm{e}^{-1.97329\times10^{-6}V_{\mathrm{f}}} \tag{10}$$

$$\sigma_{\mathrm{b}} = 0.98822 - 0.16719\mathrm{e}^{-0.0929V_{\mathrm{f}}} \tag{11}$$

其中，相关系数分别为 $\gamma=0.990$、$\gamma=0.986$ 及 $\gamma=0.968$。

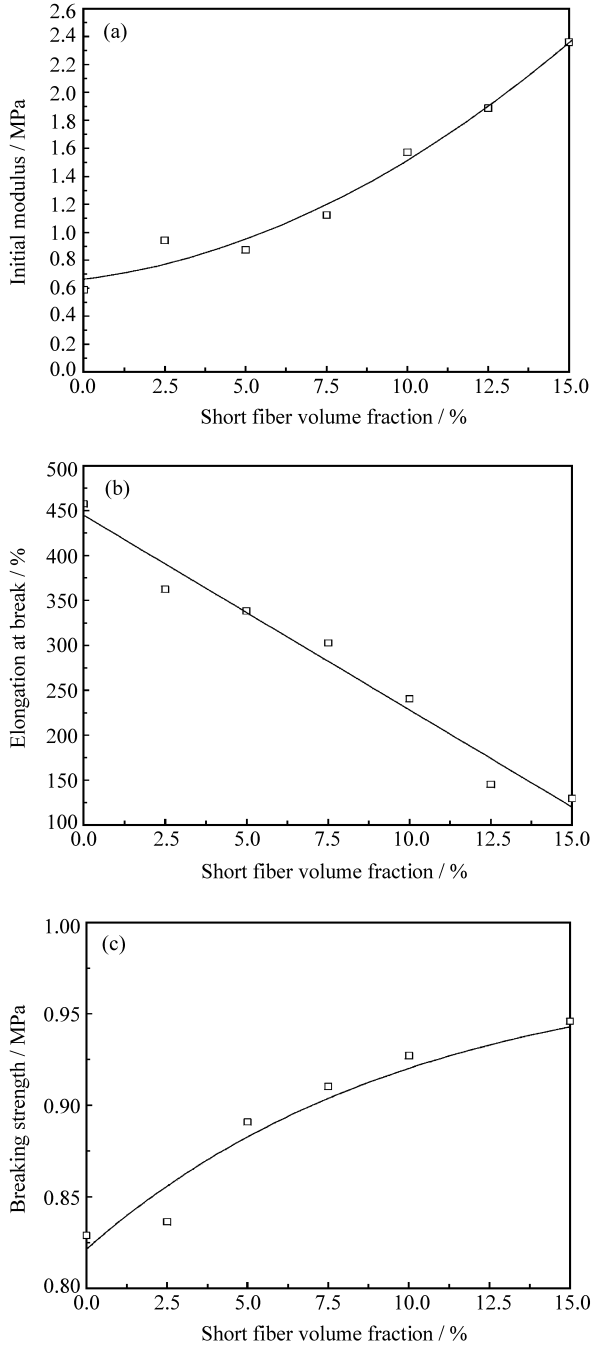

图 1　不同纤维体积分数试样的力学性能

Fig. 1　Mechanical properties of SFRFRC with different volume fractions of nylon short fiber

2.2　常温下发泡率对 SFRFRC 拉伸性能的影响

表 4 为常温 25℃(298 K)5%纤维体积分数、不同发泡率的 SFRFRC 的拉伸性能测试结果。

表 4　5%纤维体积分数不同发泡率试样的力学性能

Table 4　Mechanical properties of SFRFRC with 5% volume fraction fibers at different spongy rates

No.	F3C1	F3C2	F3C3	F3C4
Initial modulus/MPa	0.3933	0.7867	0.8741	1.3111
Breaking strength/MPa	0.5549	0.5966	0.7909	0.8159
Elongation at break/%	522.37	446.33	438.37	325.00

从表 4 中可以看出，在纤维体积分数一定时，材料的发泡率越小(单位体积密度越大)，其初始模量和断裂强度越大，断裂伸长率越小。其原因与材料的泡孔有关，发泡率越大，表明材料的单位体积密度越小，泡孔越大越多。在泡孔较大、泡孔较薄处容易产生缺陷，拉伸时，由于应力集中及界面粘合较弱等导致拉伸破坏，从而使初始模量、断裂强度降低，断裂伸长率提高。同理，5%纤维体积分数下，对初始模量、断裂强度及断裂伸长率建立微分方程，可得出

$$E = A + Be^{K\delta} \tag{12}$$

$$\sigma_b = A + Be^{K\delta} \tag{13}$$

$$\varepsilon_b = A + Be^{K\delta} \tag{14}$$

式中：δ 表示体积重量(即发泡率，kg/m^3)。

由式(12)、(13)、(14)可知发泡率和初始模量、断裂强度及断裂伸长率之间呈指数关系，利用 Origin 数学软件对其进行拟合，见图 2 所示。其回归方程可分别用下式表示：

$$E = -0.00653 + 9.27017 \times 10^{-5} e^{0.0125\delta} \tag{15}$$

$$\varepsilon_b = -249.5902 + 1.60999 \times 10^{6} e^{-0.013\delta} \tag{16}$$

$$\sigma_b = 0.50566 + 1.24838 \times 10^{-7} e^{0.01933\delta} \tag{17}$$

其中，相关系数分别为 $\gamma = 0.999$、$\gamma = 0.989$ 及 $\gamma = 0.999$。

2.3　温度对 SFRFRC 拉伸性能的影响

2.3.1　不同纤维体积分数的 SFRFRC 在不同温度下的拉伸性能

图 3 为不同纤维体积分数的试样在不同温度下的力学性能。从图 3 可以看出，温度的变化对不同纤维体积分数的 SFRFRC 的拉伸性能影响很大。初始模量与温度之间呈指数关系，即随着温度的升高，初始模量呈指数下降，而且在相同温度下，随着纤维体积分数的增加，初始模量值也随之增大。断裂强度随着温度的升高而减小，而且在相同温度下，随着纤维体积分数的增加，断裂强度随之增大。随着温度的升高，试样的断裂伸长率是先增大

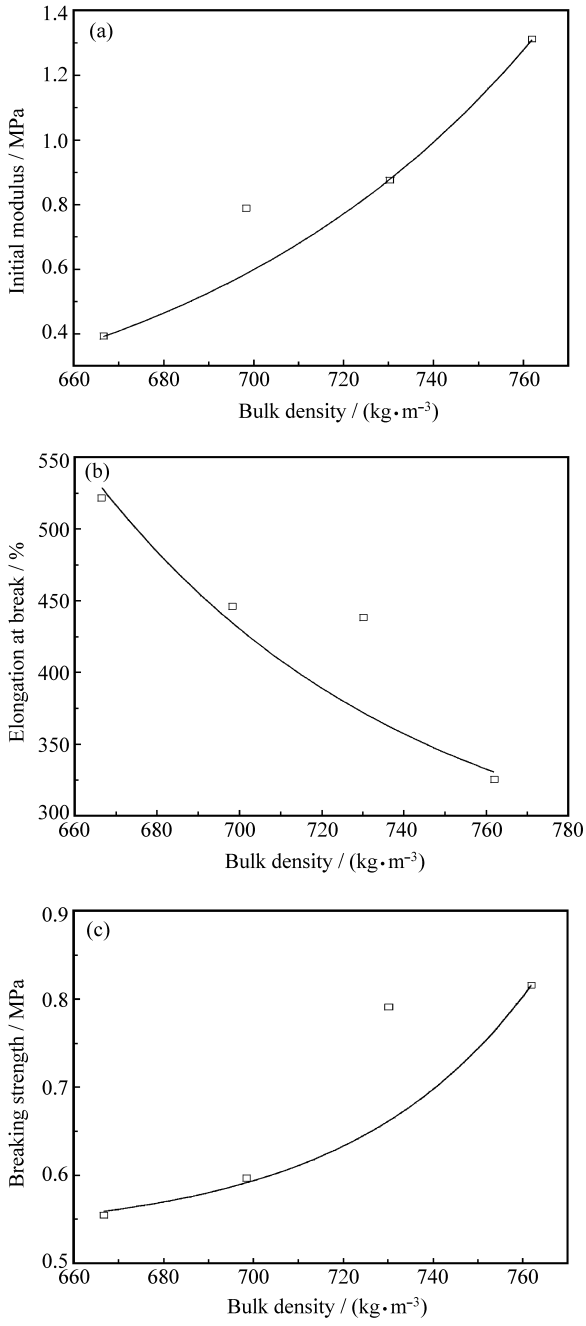

图 2　5%纤维体积分数下不同发泡率试样的力学性能

Fig. 2　Mechanical properties of SFRFRC with 5% volume fraction fibers at different spongy rates

后减小，分别在温度为 213 K 和 398 K 时断裂伸长率达到最小值。而且在相同温度下，随着纤维体积分数的增加，SFRFRC 的断裂伸长率均随之降低。这主要是因为，对于未加短纤维或短纤维体积分数较少的 SFRFRC，基体橡胶在高低温下的性能直接影响到 SFRFRC 的性能；然而随着纤维体积分数的增加，短纤维在高低温下的性能也将直接影响到

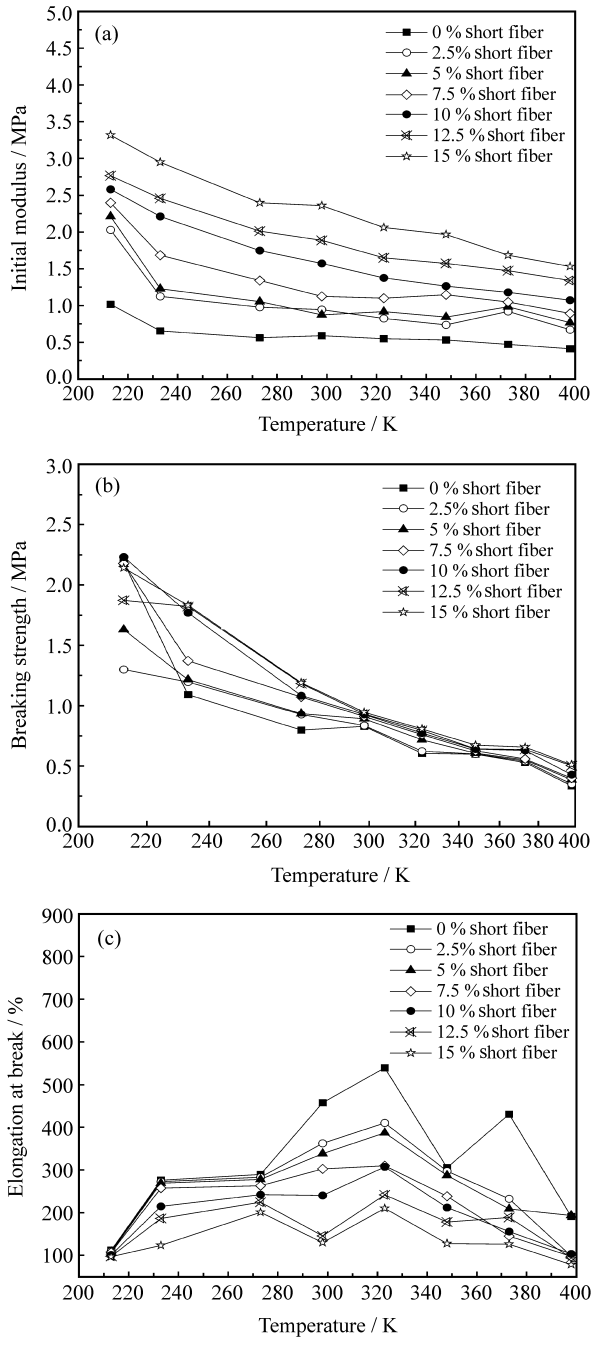

图 3　不同纤维体积分数的试样在不同温度下的力学性能

Fig. 3　Mechanical properties of SFRFRC with different short fiber volume fractions at different temperatures

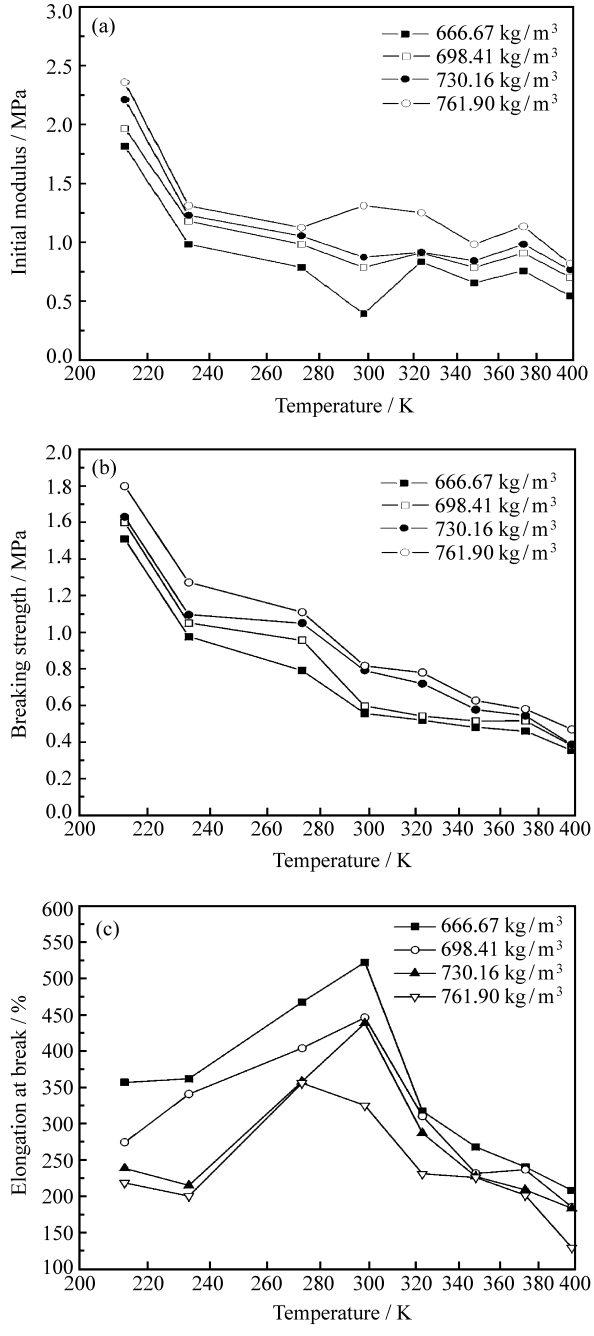

图 4　5%纤维体积分数下不同发泡率的试样在不同温度下的力学性能

Fig. 4　Mechanical properties of SFRFRC with 5% short fiber volume fraction at different spongy rates and at different temperatures

SFRFRC 的性能。由于锦纶短纤维在室温以下已经成为玻璃态，引起 SFRFRC 的拉伸性能的改变。因此，随着温度的降低，短纤维体积分数多的 SFRFRC 的初始模量、断裂强度的下降趋势明显大于短纤维体积分数少或未加短纤维的 SFRFRC。另外，在温度为 213 K 下，SFRFRC 的初始模量和断裂强度显著增大，断裂伸长率显著降低；特别是未加短纤维的发泡橡胶复合材料，其初始模量、断裂强度的增大率明显大于添加短纤维的 SFRFRC，同样断裂伸长率的减小率也明显大于添加短纤维的 SFRFRC。这主要是因为，在 213 K 时，可以认为 SFRFRC 已经转化为玻璃态，而玻璃化转变温度就在 213～233 K 之间，而短纤维的添加虽然没有改变 SFRFRC 的玻璃化转变温度，但它使得玻璃化

转变温度范围变宽，表现在关系曲线上就是曲线变化比较平缓。同样，温度越高，SFRFRC 的初始模量、断裂强度及断裂伸长率也越小，这主要是因为 SFRFRC 的硫化温度为 423 K(150℃)，越接近 423 K，SFRFRC 的拉伸性能也就越差。综合比较可以得出，在 233～373 K 下，SFRFRC 的拉伸性能比较好。

2.3.2　不同发泡率的 SFRFRC 在不同温度下的拉伸性能

图 4 为 5% 纤维体积分数下不同发泡率的 SFRFRC 在不同温度下的拉伸性能测试结果。从图 4 可以明显看出，温度对不同发泡率的 SFRFRC 的拉伸性能影响也很大。温度越低，SFRFRC 的初始模量和断裂强度越大，断裂伸长率越小。而断裂伸长率随着温度的升高是先增大后减小。在同一温度下，随着发泡率的增大，试样的初始模量、断裂强度均随之减小。在常温 298 K(25℃)时断裂伸长率达最大值。温度为 213 K(－60℃)时，试样的初始模量、断裂强度明显增大，断裂伸长率明显降低。这说明在 213 K 时，SFRFRC 已经变为玻璃态，因此拉伸性能有了明显改变。而玻璃化转变温度在 213～233 K 之间。同样在靠近硫化温度 423 K (150℃)时，SFRFRC 拉伸性能的变化也比较大，初始模量、断裂强度、断裂伸长率均降低。

3　结　论

(1) 纤维体积分数是影响 SFRFRC 拉伸性能的主要因素之一。在常温 298 K(25℃)下，对于发泡率相同的 SFRFRC，初始模量、断裂强度均随着纤维体积分数的增加而增大，断裂伸长率随着纤维体积分数的增加而减小。这说明短纤维的添加对 SFRFRC 的拉伸性能起到了增强的作用。

(2) 发泡率同样是影响 SFRFRC 拉伸性能的主要因素之一。在常温 298 K(25℃)下，对于纤维体积分数相同的 SFRFRC，初始模量、断裂强度均随着发泡率的增大而减小，而断裂伸长率随着发泡率的增大而增加。这说明降低发泡率同样对 SFRFRC 的拉伸性能起到增强的作用。

(3) 温度同样也是影响 SFRFRC 拉伸性能的重要因素。温度过高或过低均使得 SFRFRC 的拉伸性能发生变化。SFRFRC 的初始模量、断裂强度均随着温度的升高而减小，而断裂伸长率随着温度的升高先增大后减小。在温度为 213 K(－60℃)时，其拉伸性能发生明显变化，SFRFRC 已经变为玻璃态，玻璃化转变温度在 213～233 K 之间。同时，短纤维的添加虽未改变 SFRFRC 的玻璃化转变温度，但它使得玻璃化转变温度范围变宽，即添加短纤维的 SFRFRC 的温度与拉伸性能的关系曲线比未添加短纤维的 SFRFRC 的温度与拉伸性能的关系曲线变化较为平缓。温度为 398 K(125℃)时，SFRFRC 的初始模量、断裂强度、断裂伸长率均达到最低值，这与橡胶的硫化温度有关。橡胶的硫化温度为 423 K(150℃)，越接近硫化温度，SFRFRC 的拉伸性能就越差。

参考文献：

[1] 陈士朝，王仰东. 橡胶技术与制造概论 [M]. 北京：中国石化出版社，2002：5-7.
Chen Shizhao, Wang Yangdong. Introduction to manufacturing technology and rubber [M]. Beijing: China's Petrochemical Press, 2002: 5-7.

[2] 刘洪涛，周彦豪，张兴华，等. 有机短纤维增强橡胶复合材料研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程，2004，20(3)：41-45.
Liu Hongtao, Zhou Yanhao, Zhang Xinghua, et al. Some new advances in research of short organic fiber-reinforced rubber composite [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2004, 20(3): 41-45.

[3] 关长斌，赵玉成，陆文明. CG 混合纤维/橡胶复合材料的黏弹性 [J]. 复合材料学报，2008，25(1)：75-79.
Guan Changbin, Zhao Yucheng, Lu Wenming. Viscoelasticity of CG mixed fiber/rubber composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 75-79.

[4] 刘宇艳，万志敏，杜星文. 周期载荷下聚酯/橡胶复合材料和人造丝/橡胶复合材料的热生成对疲劳行为的影响 [J]. 复合材料学报，2002，19(2)：103-107.
Liu Yuyan, Wan Zhimin, Du Xingwen. Effect of generation heat on fatigue behavior of polyester/rubber composites and rayon/rubber composites under cyclic loading [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2): 103-107.

[5] 杨晋涛，范　宏，卜志扬，等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响 [J]. 复合材料学报，2005，22(2)：38-45.
Yang Jintao, Fan Hong, Bu Zhiyang, et al. Montmorillonite reinforced SBR and effect on the vulcanization of rubber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 38-45.

[6] 林　桂，刘　力，张建春，等. 纤维增强聚合物发泡体的研究进展 [J]. 中国塑料，2002，16(1)：7-11.
Lin Gui, Liu Li, Zhang Jianchun, et al. Research advancement of fiber reinforced foam polymers [J]. China Plastics, 2002, 16(1): 7-11.

[7] 林　桂，刘　力，张建春，等. 短纤维/橡胶发泡复合材料的微观结构及拉伸破坏机理 [J]. 橡胶工业，2003，50(1)：10-14.

Liu Gui，Liu Li，Zhang Jianchun，et al. Microstructure and tensile failure mechanism of short fiber/rubber foam composite [J]. China Rubber Industry，2003，50(1)：10-14.

[8] 林 桂，张建春，张秀娟，等. 短纤维对橡胶发泡复合材料增强机理的细观分析 [J]. 橡胶工业，2004，51(1)：5-13.
Liu Gui，Zhang Jianchun，Zhang Xiujuan，et al. Study on reinforcement mechanism of short fiber/rubber foam composite [J]. China Rubber Industry，2004，51(1)：5-13.

[9] 吴舜英，徐敬一. 泡沫塑料成型 [M]. 北京：化学工业出版社，1996：1-27.

[10] Kadowaki R，Okumura K. Fiber-reinforced expendable composite resin material for molding method thereof：JPN，JP 10 168 206 [P]. 1998-06-23.

[11] Nomura M，Wada K. Production of fiber reinforced thermoplastic resin lightweight molded product：JPN，JP 10 138 276 [P]. 1998-05-26.

[12] Ghaus R. Foaming of PS/wood fiber composites using moisture as a blowing agent [J]. Polym Eng Sci，2000，40(10)：2124-2132.

[13] Matuana L M，Park C B，Balatinecz J J. Cell morphology and property relationship of microcellular foamed PVC/wood-fiber composites [J]. Polym Eng Sci，1998，38(11)：1862-1872.

[14] Goods S H，Neuschwanger C L，Whinnery L L，et al. Mechanical prosperities of a particle-strengthened polyurethane form [J]. J Appl Polym Sci，1999，74(11)：2724-2736.

[15] Blezki A K，Kukek K，Gassan J. The influence of microspores on the dynamic - mechanical properties on reinforced epoxy foams [J]. J Mater Sci，1998，33(12)：3207-3211.

[16] 张建春，陈绮梅，梁高勇. 一种含短纤维的海绵橡胶：中国，1 367 731 [P]. 2002-10-30.