复合材料学报 第19卷 第1期 2月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 1 February 2002

文章编号: 1000-3851(2002)01-0005-07

PET短纤维/硅灰石晶须/硅树脂混杂材料的拉伸性能表征

付善菊, 韩哲文, 吴平平
(华东理工大学 高分子材料与工程系, 上海 200237)

摘 要: 研究了PET短纤维和硅灰石晶须混杂增强硅树脂复合材料的拉伸性能。结果表明, 相对少量硅灰石晶须加入到PET/硅树脂体系中会降低PET纤维的增强效果, 材料的拉伸强度降低, 但当硅灰石晶须的加入量很多时, 材料的拉伸强度反而会明显提高。笔者对硅灰石晶须的加入量对PET短纤维增强系数的影响进行了定量分析。

关键词: PET短纤维; 硅灰石晶须; 硅树脂; 拉伸性能
中图分类号: O634 **文献标识码:** A

CHARACTERIZATION OF TENSILE PROPERTIES OF HYBRID SHORT PET FIBER/WOLLASTONITE/SILICONE RESIN COMPOSITES

FU Shan-ju, HAN Zhe-wen, WU Ping-ping
(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The tensile properties of short PET fiber/wollastonite/silicone resin hybrid composites have been studied. It was observed that the addition of wollastonite whisker with relatively low volume fraction to PET fiber/silicone resin system would lead to a reduction in the tensile stress of the hybrid composites. But when a very high amount of wollastonite was added, for example, 38% volume fraction, tensile strength of the hybrid composite increased sharply, which was even higher than that of PET fiber/silicone resin composites with the same fiber loading. The tensile modulus was found to increase as the volume fraction of PET fiber in the hybrid composites increases, while the wollastonite loading had little effect on the tensile modulus of the hybrid composites. The change of PET fiber efficiency factor with the addition of wollastonite to PET/silicone system was presented quantitatively.

Key words: short PET fiber; wollastonite whisker; silicone resin; tensile properties

短纤维与无机粒子在聚合物增强中都具有重要作用。用短纤维增强聚合物可大幅度提高聚合物的强度、模量[1]; 使用大量廉价的无机粒子增强聚合物一方面可改进聚合物的某些性能, 如刚性、硬度等, 另一方面可大大降低材料成本[2]。短纤维与无机粒子共同增强聚合物所得复合材料称为混杂材料, 但其性质不是短纤维与无机粒子增强作用的简单加和, 而是常常会出现不同于单一纤维或单一无机粒子增强聚合物的性质, 也即混杂效应。混杂材料中短纤维与无机粒子的混杂比[4]、聚合物基体的含量[5]以及短纤维与基体间的界面强度[6]都有可能影响混杂材料的拉伸强度。然而, 不同的研究者观察到的混杂效应并不一致, 这可能是由于所研究的体系不同, 混杂材料中短纤维与无机粒子或聚合物基体的用量范围, 及界面相互作用强度不同所致。迄今为止, 人们对短纤维与无机粒子混杂增强聚合物的混杂现象及其机理尚缺乏全面的认识。

目的是在更宽的聚合物基体含量范围(50%

收稿日期: 2000-03-27; 收修改稿日期: 2000-05-22
作者介绍: 付善菊(1974), 女, 博士, 师从韩哲文教授, 主要从事有机硅及其复合材料研究。

～100 %)和无机粒子用量范围内,研究短纤维与无机粒子混杂增强聚合物基复合材料的混杂现象,以便更深入地了解混杂机理,为人们制备某些性能优良且价廉的聚合物基复合材料提供理论依据。

研究所采用的聚合物基体为硅树脂。它本身强度很低,但耐热性、耐候性及介电性能优良,常用作耐高温、介电性能好的高性能复合材料的基体树脂。短纤维为强度高、热稳定性好的短切 PET 纤维,长约 5 mm。无机填料为热稳定性好,价格低廉的硅灰石晶须。制备了一系列 PET/硅树脂、硅灰石/硅树脂、及 PET/硅灰石/硅树脂复合材料,表征了它们的各向异性,测定了它们的拉伸性能,并对混杂现象进行了分析。

1　实　验

1.1　原材料

甲基乙烯基硅树脂: 乙烯基含量, 0.13 %～0.22 %,分子量 79 万;过氧化苯甲酰(BPO): CP; 石油醚: b. p., 60～90 ℃, AR; 乙酸乙酯: AR; 短切 PET 纤维: 长约 5 mm, 直径 17 μm; 硅灰石: 直径 3.5 μm～10 μm, 长径比 7～15。以上均为市售产品。

1.2　复合材料的制备

1.2.1　复合材料预成型料的制备

PET 短纤维及硅灰石通过机械搅拌分散于一定浓度的硅树脂石油醚溶液内。硅树脂石油醚溶液的作用是使混合物保持一定的粘度,并使硅灰石和 PET 纤维均匀混杂,避免由于两者密度不同而引起的快速分离。将少量混合物倒入布氏漏斗,抽滤掉多余的硅树脂溶液,继续倒入混合物溶液,再抽滤,如此反复,最后挥发溶剂,制得平面内 PET 纤维和硅灰石晶须无规取向,并均匀混杂的 PET/硅灰石/硅树脂滤饼。滤饼中硅树脂的量可由混合物的质量减去 PET 纤维和硅灰石的质量获得,而 PET 纤维和硅灰石晶须的比例可通过控制投料比例来确定。硅树脂的固化剂可通过用 BPO 的乙酸乙酯溶液浸渍上述滤饼均匀混入。挥发溶剂,制得预成型料。用同样方法可制得 PET 短纤维增强硅树脂复合材料的预成型料。将硅灰石和 BPO 分散在硅树脂的乙酸乙酯溶液内,挥发溶剂,可制得硅灰石晶须增强硅树脂复合材料的预成型料。

1.2.2　复合材料的固化

将预成型料裁剪成模具型腔大小,放入模具后用平板硫化机在 120 ℃模压固化 15 min,固化压力为 10 MPa。固化试样在 180 ℃的烘箱内后固化 4 h。

制备的复合材料中 BPO 的用量均为硅树脂质量的 1 %。所采用复合材料代号中的三个数字分别代表 PET 纤维及硅灰石、硅树脂的体积分数,例如,代号为 12/28/60 的复合材料中, PET 纤维、硅灰石和硅树脂的体积分数分别为 12 %、28 %和 60 %。

1.3　性能分析

拉伸性能测试: 试样为标准哑铃型(GB/T528-92 中的 2 型),在岛津 AG-2000A 型材料力学试验机上进行测试,加载牵引速度为 500 mm/min。

溶胀性能测试: 将试样在甲苯中浸泡 48 h(室温约 10 ℃),测量溶胀前后复合材料在长、宽、厚三方向上的线溶胀率(ΔL%)及体积溶胀率(ΔV %)。计算公式分别为:

$$\Delta L = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100 \qquad (1)$$

$$\Delta V = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 \qquad (2)$$

式中, L_1、L_2 分别为溶胀前后试样的尺寸, V_1、V_2 分别为溶胀前后试样的体积。

2　结果与讨论

2.1　复合材料的各向异性表征

短纤维增强复合材料中,短纤维在基质中的取向会造成复合材料的各向异性,致使复合材料在不同方向上的拉伸性能不同。这种各向异性可用复合材料在溶剂中溶胀性能的各向异性来表征[7],复合材料在纤维取向方向上的溶胀受到限制。硅树脂及其复合材料在甲苯中的溶胀情况见表 1。

从表 1 数据中可以看出,硅灰石增强硅树脂复合材料在长、宽方向上都有一定程度的溶胀,溶胀率相近; PET 纤维增强硅树脂复合材料在长、宽方向都没有溶胀; PET 纤维和硅灰石混杂增强复合材料在长、宽方向上的溶胀率很小或没有溶胀。因此,所制备的复合材料在平面内各向同性,复合材料的拉伸性能在平面内各个方向上一致。此外,由于短纤维在平面内取向,其对复合材料厚度方向上溶胀的限制能力很小,复合材料在厚度方向上有较大溶胀。上述 PET/硅树脂复合材料及 PET/硅灰石/硅树脂混杂增强复合材料的溶胀性能可使它们用于密封件,在与溶剂或油接触时,它们的尺寸只会在厚度方向上变化,从而可密封得更好。

表 1 硅树脂复合材料在甲苯中的溶胀率 / 10 ℃

Table 1 The swelling of composite by toluene / 10 ℃

No.	Formulation code	Increase in dimensions / ΔL %			Increase in volume / ΔV %
		length	width	thickness	
1	0/ 0/ 100	59	57	59	297
2	0/ 5. 5/ 94. 5	44	46	62	241
3	0/ 12/ 88				
4	0/ 13/ 87	24	26	83	186
5	0/ 17/ 83	17	16	90	158
6	0/ 32/ 68	10	13	68	108
7	0/ 38/ 62	11	8	60	93
8	0/ 43/ 57	10	8	51	79
9	12/ 0/ 88	0	0	145	145
10	17/ 0/ 83	0	0	116	116
11	20/ 0/ 80	0	0	115	115
12	40/ 0/ 60	0	0	112	112
13	5/ 12/ 83	2. 6	3. 5	130	145
14	12/ 12/ 76	0. 2	3. 5	109	117
15	28/ 12/ 60	0	0	108	108
16	8. 5/ 8. 5/ 83	1	3	112	124
17	20/ 20/ 60	3. 2	5. 3	89	105
18	12/ 5/ 83	0. 1	2	125	128
19	12/ 28/ 60	0	0	95	95
20	12/ 33/ 55	1. 7	1. 8	74	80
21	12/ 38/ 50	0. 1	0	43	43

2. 2 应力-应变曲线

由图 1 可知, 单一硅树脂 (曲线 a) 及少量硅灰石增强硅树脂复合材料(曲线 b, c, d) 表现为弹性体的行为, 在较小应力下产生很大的应变。少量硅灰石增强硅树脂(曲线 b, c) 的断裂应变甚至大于单一硅树脂的断裂应变。32 % 硅灰石增强硅树脂(曲线 d) 仍保留相当多 的硅树脂弹性体行为, 略增加了拉伸强度, 但减少了断裂伸长率。然而, 少量 PET 纤维即可大大限制基体的变形, 增强硅树脂的断裂伸长率显著降低 (曲线 g) , 而拉伸强度大幅度提高, 硅树脂的弹性体行为大大减弱。当 PET 增强纤维含量达 40 % 时 (曲线 h) , 其断裂伸长率为 15 %, 而拉伸强度高达 18. 3 MPa。混杂材料的应力～应变曲线(曲线 i, j) 则随材料中 PET 纤维和硅灰石晶须的含量及混杂比的不同而出现较大差异。

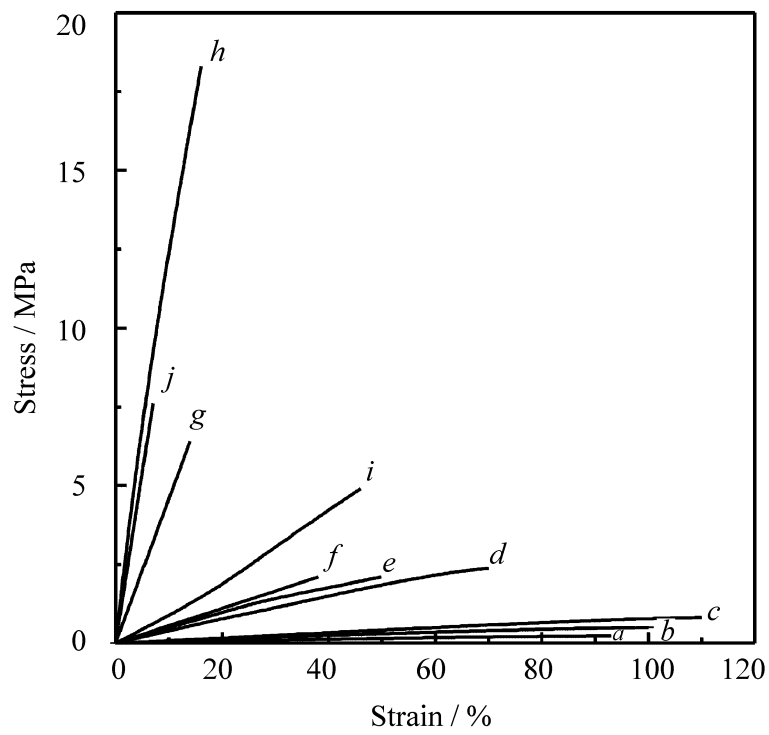

图 1 硅树脂及其复合材料的典型应力-应变曲线

Fig. 1 Typical tensile stress-strain curves for silicone resin and its composites

2. 3 拉伸强度

短纤维增强复合材料的拉伸强度(e_C) 常常用下列公式预测[8～10]:

$$e_C = i_1 i_2 e_{fu} V_f + e_{mu}(1 - V_f) \qquad (3)$$

其中, e_{fu}、e_{mu} 分别为材料断裂时纤维和基体的强度; V_f 为纤维的体积分数; i_1 为短纤维的取向系数; i_2 是与短纤维长度、长度分布及纤维与基体间界面作用力有关的函数。如果令 $\wedge_C = i_1 i_2$, 式(3) 也可表示为

$$e_C = \wedge_C e_{fu} V_f + e_{mu}(1 - V_f) \qquad (4)$$

表 2　硅树脂复合材料的拉伸性能

Table 2　Tensile properties of materials investigated

Group	Formulation code	Tensile strength / MPa	Tensile modulus / MPa	UltimateElongation / %
A	0/ 0/ 100	0. 2	0. 3	91
B	0/ 5. 5/ 94. 5	0. 5	0. 6	100
	0/ 13/ 87	0. 8	0. 9	110
	0/ 17/ 83	1. 4	1. 5	103
	0/ 32/ 68	2. 4	3. 2	70
	0/ 38/ 62	2. 1	4. 9	55
	0/ 43/ 57	2. 1	5. 8	40
C	12/ 0/ 88	6. 4	31. 0	25
	17/ 0/ 83	8. 4	55. 0	19
	20/ 0/ 80	9. 1	69. 0	13
	40/ 0/ 60	18. 3	189. 0	15
D	0/ 12/ 88	0. 8	0. 8	115
	5/ 12/ 83	1. 9	5. 9	38
	12/ 12/ 76	3. 9	8. 3	40
	28/ 12/ 60	7. 6	142. 0	7
E	8. 5/ 8. 5/ 83	4. 5	6. 4	45
	12/ 12/ 76	3. 9	8. 3	40
	20/ 20/ 60	5. 2	59. 0	10
F	12/ 0/ 88	6. 4	31. 0	25
	12/ 5/ 83	4. 9	10. 9	49
	12/ 12/ 76	3. 9	8. 3	40
	12/ 28/ 60	2. 9	12. 0	9
	12/ 33/ 50	5. 0	17. 6	25
	12/ 38/ 50	8. 9	10. 6	42

其中, $\wedge_c$ 是短纤维对复合材料强度的增强系数, 它与短纤维的取向、短纤维的长度、长度分布及纤维与基体间界面的作用力有关。

纯硅树脂、PET 短纤维/硅树脂复合材料、硅灰石晶须/硅树脂复合材料以及不同混杂比的 PET/硅灰石/硅树脂混杂复合材料的力学性能测定结果列在表 2 中。将表 2 中 A 组和 C 组数据绘成图 2 的曲线 a, 将 D 组数据绘成图 2 的曲线 b, 将 A 组和 B 组数据绘成图 3 的曲线 a, 将 F 组数据绘成图 3 的曲线 b。

图 2(a) 表示改变 PET 短切纤维含量(V_f) 对硅树脂复合材料拉伸强度(e_c) 的影响。其结果与式(3) 或(4) 所预测的 PET 短切纤维增强硅树脂复合材料的拉伸强度相符[11], 随 PET 短纤维的量增加, 其复合材料的拉伸强度增加。

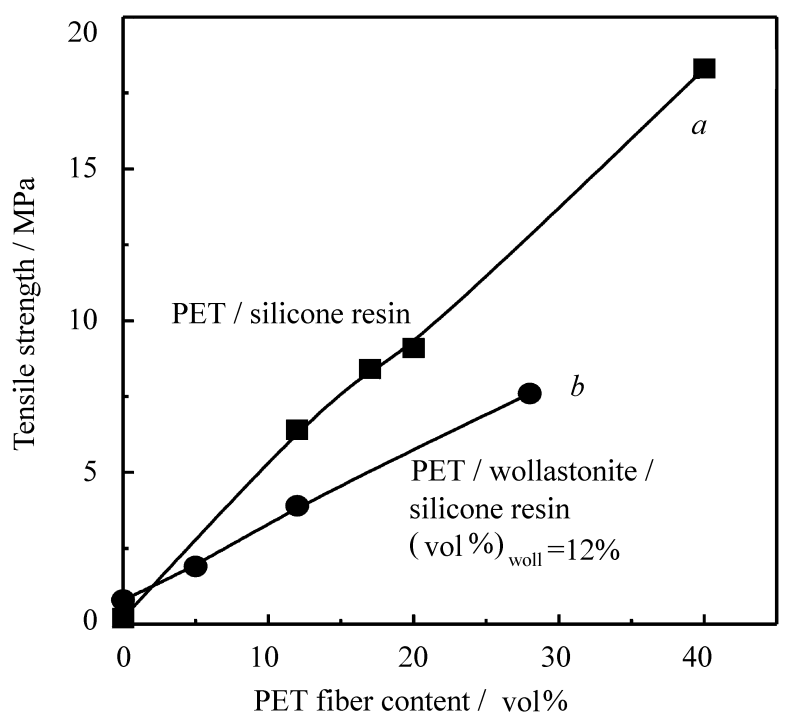

图 2　复合材料的拉伸强度与 PET 纤维用量的关系

Fig. 2　Tensile strength vs PET fiber content of silicone resin composites

当用 PET 短切纤维和硅灰石晶须混杂增强硅树脂时,固定硅灰石晶须的体积分数为 12 %,改变 PET 纤维的量,混杂材料的拉伸强度仍随 PET 量的增加而增加,如图 2(b)所示,但小于相应的 PET/硅树脂复合材料的强度,也就是说,从增强效果看,硅灰石晶须起着负作用,然而在减少硅树脂的用量,降低复合材料成本方面具有意义。由表 2 E 组数据可知,当 PET 纤维与硅灰石等体积用量时,混杂材料的拉伸强度与 PET 纤维用量关系不大,硅灰石晶须抵消了 PET 短纤维对拉伸强度的增强效果。

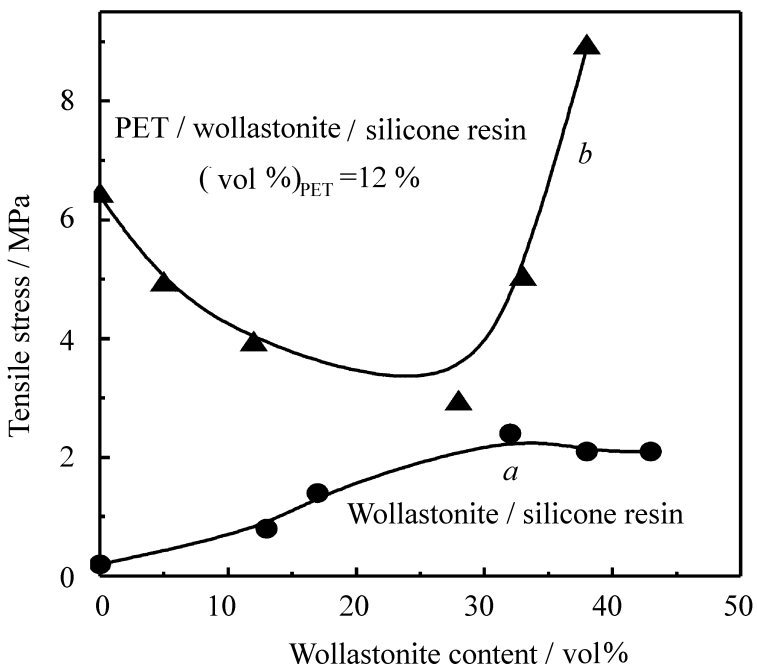

图 3 复合材料的拉伸强度与硅灰石用量的关系

Fig. 3 Tensile strength vs wollastonite content of silicone resin composites

如果将短纤维和无机粒子混杂增强聚合物基复合材料看作短纤维增强,以无机粒子增强聚合物为复合基体的复合材料,式(4)也可用于混杂材料拉伸强度的预测,但应以复合基体的断裂强度 e^*_{mu} 代替单一聚合物基体的断裂强度 e_{mu}[6]。混杂材料的拉伸强度(e_H)可表示为:

$$e_H = \lambda_H e_{fu} V_f + e^*_{mu}(1 - V_f) \qquad (5)$$

其中,λ_H 为混杂增强时短纤维的增强系数。由表 2 B 组和 C 组数据可知,与 PET/硅树脂复合材料相比,硅灰石晶须增强硅树脂的强度较低。此外,D 组和 E 组混杂材料的断裂应变(7 %～45 %)也远小于相应硅灰石/硅树脂的断裂应变(> 70 %),混杂材料断裂时,硅灰石晶须增强硅树脂复合基体的增强作用还未能够充分发挥,材料已经断裂,此时复合基体提供的断裂强度 e^*_{mu} 远小于单一硅灰石增强硅树脂的断裂强度,因此 e^*_{mu} 的值很小。此时,混杂材料的强度主要由 PET 纤维增强提供。纤维增强复合材料中同时加入无机粒子,减少了与 PET 短纤维有相互作用的硅树脂用量,由此使拉伸强度降低。

由表 2 F 组数据可知,当固定混杂材料中 PET 短切纤维的体积分数为 12 %,硅灰石晶须的量从 5 % 增加到 28 % 时,混杂材料的拉伸强度从 4.9 MPa 下降到 2.9 MPa,如图 3(b) 曲线的左半部分所示。这种增加无机粒子,使混杂材料的拉伸强度降低的结果与图 2(b) 实验的结论一致,也与 Hargarter 等[5]的研究结论一致。但惊奇地发现,当硅灰石的加入量很高时,混杂材料的拉伸强度会逐步提高(图 3 曲线 b 的右半部分),当硅灰石的用量为 38 % 时,混杂材料的拉伸强度可达 8.9 MPa,比 PET/硅树脂复合材料(V_f = 12 %)的拉伸强度(6.4 MPa)还要高。这一结果是其他研究者[5,6]未曾注意到的,因为其研究的混杂体系中无机粒子的量相对较低。

在描述复合材料的拉伸强度公式中,有一个重要参数为增强系数 λ_H(公式(5)),试图用硅灰石晶须的加入量对短纤维增强系数的影响来解释混杂材料拉伸强度的变化。联合式(4)和(5)可得:

$$\frac{\lambda_H}{\lambda_C} = \frac{e_H - e^*_{mu}(1 - V_f)}{e_C - e_{mu}(1 - V_f)} \qquad (6)$$

如果复合材料中 PET 纤维的量均为 12 %,则 λ_C 有一确定值,λ_H/λ_C 的变化反应了硅灰石的加入量对混杂材料中 PET 纤维增强系数的影响。式(6)中,e^*_{mu} 的值可根据混杂材料的断裂伸长率,由图 1 中相应硅灰石/硅树脂复合材料的应力～应变曲线求得。例如,代号为 12/28/60 混杂材料的断裂伸长率为 9 %,基体相当于 32 % 硅灰石增强硅树脂构成的复合基体($\frac{28}{28+60} \times 100\% = 32\%$),由图 1 中曲线 d 可求得当应变为 9 % 时,相应的应力为 0.35 MPa。将此应力视为混杂材料断裂时,复合基体提供的强度 e^*_{mu}。用同样方法可求得 e_{mu} = 0.07 MPa。利用式(6)计算的 F 组复合材料的 λ_H/λ_C 值与硅灰石用量的关系见图 4。

从图 4 可知,随硅灰石晶须用量增多,λ_H/λ_C 的值呈先下降后上升的趋势,亦即随硅灰石晶须用量增多 λ_H 呈先下降后上升的趋势。所研究的复合材料在平面内各向同性,混杂材料中硅灰石的加入也不会改变 PET 纤维的长度,因此,笔者认为 PET 短纤维的增强系数的变化是由于硅灰石晶须的加入改变了纤维与基体间的界面作用力,从而影响到复合材料的拉伸强度。

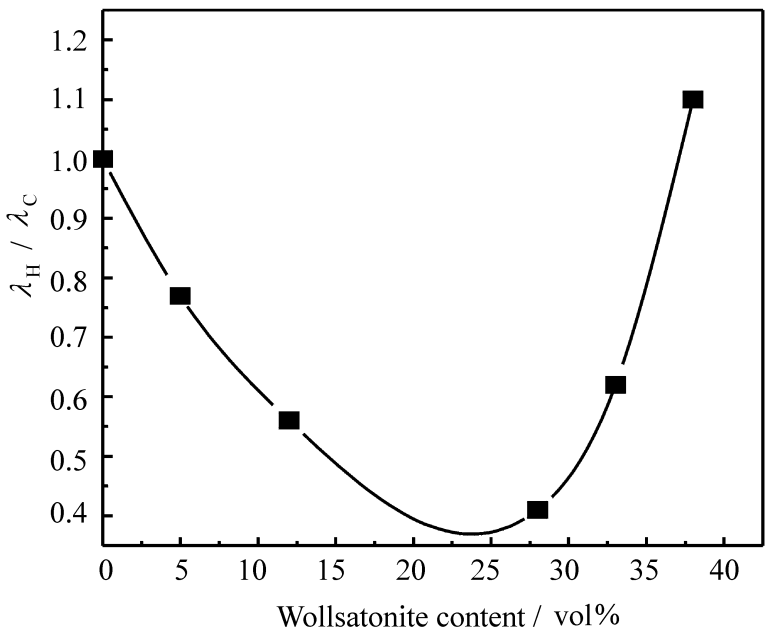

图 4　混杂材料中硅灰石晶须的含量对 λ_H/λ_C 的影响

Fig. 4　The dependence of λ_H/λ_C on the content of wollastonite in the hybrid composites

短纤维复合材料的断裂模式主要有[12]:基体断裂(matrix fracture)、纤维断裂(fiber fracture)及纤维拔出(fiber pull-out)。这里所研究 PET/硅树脂复合材料及混杂材料的断裂方式是以纤维拔出为主。此时,纤维与基体间的摩擦力对复合材料的拉伸强度有重要影响[12~13]。硅灰石晶须加入到 PET 短纤维增强硅树脂复合材料中会减少 PET 纤维与纯硅树脂的接触面积,从而降低了纤维与基体的粘合力,但同时由于硅灰石晶须的存在,使 PET 纤维与复合基体间的摩擦力提高。粘合力的降低和摩擦力的提高共同影响纤维与复合基体间的界面作用力。相对少量的硅灰石晶须与 PET 纤维混杂时,以粘合力降低影响为主,PET 纤维与复合基体间的界面作用力降低,当硅灰石晶须的用量很高时,以摩擦力提高的影响为主,界面作用力增大。界面作用力的变化引起短纤维增强系数 λ_H 的变化,进而影响到混杂材料的拉伸强度。

2.4　模　量

由表 2 数据中可知:单一 PET 短纤维或单一硅灰石晶须的模量随增强体用量增多而增大;PET 纤维可大幅度提高硅树脂的模量,而硅灰石晶须增强硅树脂的模量较小;当 PET 纤维量恒定时(V_f = 12 %),增加硅灰石量,混杂材料的模量变化较小,但小于 12 %时的 PET 纤维增强硅树脂复合材料的模量;当硅灰石量恒定时(V_f= 12 %),增加 PET 纤维的量,混杂材料的模量显著升高;当 PET 纤维与硅灰石的体积分数相等时,随 PET 纤维量增多,混杂材料的模量升高。因此,混杂材料的模量主要受 PET 纤维的用量控制,硅灰石晶须的用量对混杂材料的模量影响较小。

3　结　论

(1) 单一短纤维或单一硅灰石晶须增强硅树脂时,PET 短纤维可大幅度提高硅树脂复合材料的拉伸强度和模量,硅灰石晶须的增强作用相对较小。

(2) PET 短纤维/硅灰石晶须/硅树脂混杂材料的拉伸强度主要由 PET 短纤维增强提供,而硅灰石晶须对短纤维的强度增强效果有重要影响。相对少量硅灰石晶须加入到 PET/硅树脂体系中会降低 PET 纤维的增强效果,材料的拉伸强度降低。但当硅灰石晶须的加入量很多时,材料的拉伸强度反而会明显提高,产生某种混杂效应。这是由于硅灰石晶须的加入会降低 PET 纤维与基体间的粘合力,同时提高界面间的摩擦力,粘合力的降低和摩擦力的提高共同影响纤维与复合基体间的界面作用力,进而影响到复合材料的拉伸强度。

(3) 混杂材料的模量随 PET 纤维用量的增多而增大,硅灰石晶须的用量对混杂材料的模量影响较小。

参考文献:

[1] Yu A, Ait-Kadi A, Brisson J. Nylon/Kevlar Composites. Ⅰ: Mechanical Properties [J]. Polym Eng Sci, 1991, 31 (16): 1222- 1227.

[2] Bigg D M. Mechanical properties of particulate filled polymers [J]. Polymer Composite, 1987, 8: 112- 122.

[3] Pande S J, Sharma D K. Strength and stiffness of short glass fiber/glass particulate hybrid composites [J]. Fibre Sci Technol, 1984, 20: 235- 243.

[4] Yilmazer U. Tensile, flexural and impact properties of a thermoplastic matrix reinforced by glass fiber and glass bead hybrids [J]. Compos Sci Technol, 1992, 44: 119- 125.

[5] Hargarter N, Friedrich K, Catsman P. Mechanical properties of glass fiber/talc/polybutylene-terephthalate composites as processed by the radlite technique [J]. Compos Sci Technol, 1993, 46: 229- 244.

[6] Fu S Y, Bernd L. Characterization of tensile behavior of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites [J]. Composites, Part A, 1998, 29A: 575- 583.

[7] Li P C, Goettler L A, Hamed P. Anisotropy of composites: mechanical and solvent-swelling characteristics [J]. J Elastom Plast, 1978, 10: 59- 77.

[8] Fu S Y, Lauke B. Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short fiber reinforced polymers(SFRP) [J]. Compos Sci Technol, 1996, 56: 1179-1190.

[9] Piggott M R. Short fiber polymer composites: a fracture-based theory of fiber reinforcement [J]. J Compos Mater, 1994, 28: 588- 606.

[10] Jayaraman K, Kortschot M T. Correction to the Fukuda-Kawata Yong's modulus theory and the Fukuda-Chou strength theory for short fiber reinforced composite materials [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 2059- 2064.

[11] 付善菊, 王 飞, 韩哲文, 等. 短纤维/硅树脂复合材料的性能研究[J]. 功能高分子学报, 2000, 13 (1) : 6- 10.

[12] Eagles D B, Blumentritt B F, Copper S L. Interfacial properties of Kevlar-49 fiber-reinforced thermoplastics [J]. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 435- 448.

[13] Gent A N, Kaang S Y. Pull-out and push-out tests for rubber-to-metal adhesion [J]. Rubber Chem Tech, 1989, 62: 757- 766.