

链状纤维增强热塑性聚合物复合材料的界面特性研究^{*}

逯小龙, 张 艺, 许家瑞

(中山大学 化学与化学工程学院 / 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 设计制备了一种呈链条链节规则分布的“链状”异形聚酰胺纤维, 以聚丙烯为基体, 通过单丝拔出实验来研究链状异形纤维的形态对纤维与基体界面性能的影响。与普通的平直纤维相比, 埋入不同长度链状纤维的试样的单丝拔出过程出现了一些有趣的现象, 其应力-位移曲线上出现了多个峰, 而且峰的数目与所埋入纤维的链节数目相对应。通过对单丝拔出实验和拔出功的比较, 初步证明了链状纤维可以同时提高弱界面结合的纤维增强树脂基复合材料的强度和韧性。

关键词: 链状纤维; 单丝拔出; 短纤维增强

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 02-0041-04

短纤维增强树脂基复合材料因其具有良好的加工成型性而在实际生产中得到广泛的应用。但短纤维端部易引起应力集中, 诱发基体裂纹的产生, 导致复合材料的强度和韧性降低。为了改善短纤维复合材料的性能, 人们采用了许多物理或化学的方法对纤维进行表面改性, 以改善纤维与基体的界面粘结以及减轻纤维末端的应力集中。虽然强的界面粘结有利于应力有效地从基体向纤维传递, 使复合材料的强度提高, 却往往导致复合材料的韧性降低。而弱的界面粘结可通过产生界面脱粘和纤维拔出而使裂纹钝化, 改善了复合材料的韧性, 但又引起材料强度的降低。近年来, 受生物复合材料研究的启发, 在材料设计时引入了“仿生设计”(bio-inspired design)^[1]和“纤维形态设计”(fiber morphology design)^[2]的概念, 以期望改善纤维与基体的界面作用, 目前文献上已报道的有哑铃状或骨形纤维^[3-4]、分形树状纤维^[2]、螺旋形纤维^[5]等。

在本文的研究中, 我们设计了一种链状纤维, 纤维中的每一个链节由一节圆柱体和一节椭圆柱体组成, 两种形状依次交替, 形成规则分布的形似链节状的纤维。与文献报道的骨形纤维相比, 链状纤维与骨形纤维均能锚固于基体中, 可有效的传递载荷, 在纤维拔出过程可以产生界面摩擦, 提高纤维的拔出功; 但骨形纤维对凸出部分仅在纤维的两端, 而链状纤维的凸出部分则交替分布于整根纤维, 其凸出部分可以多于两处, 制备也比较方便。本文主要采用单丝拔出实验方法, 研究链状有机纤

维与热塑性聚合物间的界面特性, 并讨论界面特性对材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

聚酰胺纤维: 直径为 0.3 mm, 广东中山键亚有限公司产品。纤维的拉伸强度分别为 550 MPa 拉伸弹性模量为 1.541 GPa 断裂伸长率为 30%。

聚丙烯树脂: 牌号 CTS700 广州石化有限公司产品, 熔体黏度为 0.25 g / (cm · s)。

1.2 链状纤维的制备

经过表面处理的纤维在特制模具中施加一定的压力并保压一定时间。所形成的链状纤维如图 1 所示: 纤维上的每一节圆柱体和一节椭圆柱体构成一个“链节”, 每个链节长约 3.5 mm, 其中圆柱体长约 1.5 mm, 椭圆柱体长约 2 mm, 纤维依其长度可包含一个或多个链节。本文制作了直径为 0.3 mm 链状纤维。

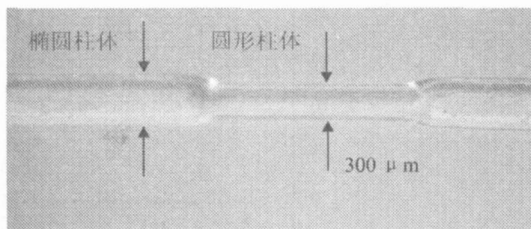


图 1 链状纤维的显微镜照片

Fig. 1 Photograph of typical chain shaped fiber

^{*} 收稿日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50273048)

作者简介: 逯小龙 (1977年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 许家瑞, E-mail: xjr@mail.sysu.edu.cn

1.3 单丝拔出试样的制备

将纤维拉直平放在模具中。模具中填充 PP 粒子，将模具在热台上加热至粒子熔融，施加一定的压力让纤维与基体紧密结合，待基体冷却后即单丝拔出样品。分别制备了平直纤维和链状纤维埋入深度为 4、7、10.5 和 14 mm 的单丝拔出样品。

1.4 试样的测试

单丝拔出实验在 Hounsfield 公司的材料试验机上进行，拉伸速度为匀速 5 mm/min，借助外部的引伸计记录位移和载荷曲线。

2 结果与讨论

2.1 纤维形态对界面特性的影响

纤维单丝拔出实验常被用于研究纤维与基体之间界面相互的作用。图 2 列出了普通平直纤维 (0.3 mm) 埋入深度分别为 4、7、10.5 和 14 mm 的单丝拔出曲线。从图 2 可见，对平直纤维而言，不同埋入深度的单丝拔出曲线的形状相同。

根据 Weherhoff^[4]对相关现象的解释，曲线中最高点的载荷代表纤维与基体脱黏时的最大力，当纤维与基体脱黏后，载荷突然下降至一个平台，这个平台代表了纤维与基体之间的界面摩擦力，由于纤维逐渐被拔出，所以载荷逐渐下降，直至纤维全部被拔出。图 2 中平直纤维与基体脱黏时的最大力

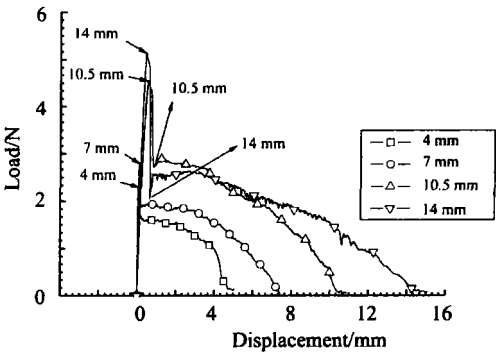


图 2 普通 0.3 mm 平直纤维的单丝拔出曲线
Fig. 2 Pull out load versus displacement curves of straight fibers

都很小，说明纤维与基体之间的黏结力很小，纤维与基体很容易脱黏。对埋入深度较长的样品 (10.5 和 14 mm)，曲线在快速下降后还出现一个低谷 (图中右侧箭头所指处) 继而再上升到平台。这可能是由于埋入深度较长的样品，在脱黏后纤维有轻微的形变收缩，然后才与基体发生摩擦所致。

图 3 给出了 0.3 mm 直径链状纤维不同埋入深度试样的单丝拔出曲线，选择的埋入深度分别为 4、7、10.5 和 14 mm，由于一个链节单元的长度约为 3.5 mm (2+1.5) mm，故所选的埋入深度分别对应于埋入了链状纤维的 1~4 个链节。

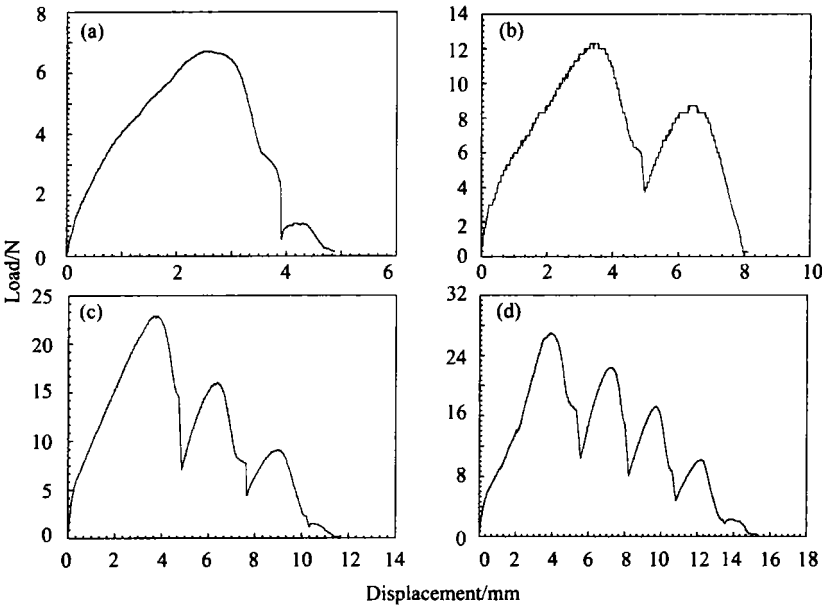


图 3 0.3 mm 链状纤维各个埋入深度的单丝拔出曲线埋入

Fig. 3 Pull out load versus displacement curves of chain shaped fibers

深度为: (a) 4 mm, 含 1 个链节; (b) 7 mm, 含 2 个链节; (c) 10.5 mm, 含 3 个链节; (d) 14 mm, 含 4 个链节

从图 3 可以发现非常有趣的现象：试样的单丝拔出曲线上出现了有规律的多重峰。由于链状纤维

的独特形态，其单丝拔出曲线不仅与图 2 中相同埋入长度的平直纤维完全不同，也与文献报道的骨形

纤维不同^[2]。链状纤维试样的应力 - 位移曲线上峰的数目与所埋入纤维的链节数目相对应。为了便于分析和讨论, 图 4 以 10.5 mm 埋入深度的拔出曲线为例, 标出了曲线的峰尖和峰谷的位移, 图中将拔出曲线 (以含 3 个链节为例) 划分为 6 个区域, 分别标记为 A_p 区、 A_v 区等, 下标 p 和 v 分别表示峰尖和峰谷。

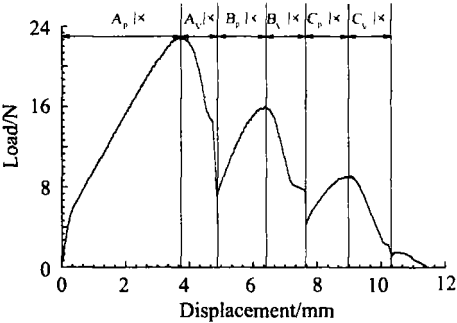


图 4 链状纤维拔出过程示意图

Fig. 4 The processmodel of the fiber pull out

链状纤维的单丝拔出曲线在起始阶段也有一个脱黏的过程, 但脱黏后载荷并没有下降而是继续上升, 这时链状纤维的每一个链节随拔出过程均开始发生位移, 而且每个链节向前移动一个区间时都必须进入与其原处横截面不同的基体空间, 纤维将受到基体的挤压被迫形变而与基体发生强烈的摩擦, 同时基体也因纤维凸出部分的进入而受到压应力并反作用于纤维产生摩擦。因此, 随着纤维链节进入不同截面的基体空间的部分逐渐增加, 曲线上拔出力随之逐渐增加, 当一个链节的圆柱凸出部分及圆柱部分完全移动进入不同截面的基体后, 拔出力达到第一个最大值, 即达到第一个峰尖; 这一过程在图 4 中即为曲线上的 A_p 区段; 此后, 纤维再向前移动时, 每个链节的椭圆形凸出部分和圆形部分进入与其截面相同的基体空间中, 这时纤维的形变开始复原, 与基体之间的摩擦力减小, 相应的在单丝拔出曲线上载荷开始下降, 曲线上出现第一个峰谷为纤维完全进入与其截面相同的基体空间, 这一过程即为图 4 中曲线的 A_v 区段。这时, 纤维的第一个链节被完全拔出, 仍留在基体中的其他链节与基体空间之间的匹配又恢复到与原来相似的状态。当纤维拔出继续进行, 又开始重复上述的过程, 但由于已有一个链节被拔出, 所以第二个峰尖 B_p 比第一个峰尖 A_p 的拔出力降低; 以此模式, 拔出过程依次经 B_v 区、 C_p 区、 C_v 区……, 曲线上依次出现第二个峰谷、第三个峰尖、第三个峰谷、……, 直到最后纤维全部被拔出。

从以上拔出过程的分析结果可以看到, 链状纤维

与文献报道的骨形纤维的不同之处在于纤维形状的改变不仅局限于端部而是沿整根纤维交替分布, 这种形态的好处是在拔出过程中纤维的每个链节部分都可发生形变, 与基体产生机械较合 (或“锚固”) 作用和摩擦作用, 而且在前一个链节拔出基体后, 仍因为形态的变化使纤维的脱黏位移得以抑制而使纤维能够锚固在基体中继续传递载荷。此外, 链状纤维还可以根据材料性能的设计要求, 通过制备工艺较为方便地调节链节的长短、间隔和形状等参数, 且制作也比较简便, 较具实用可行性。

2.2 链状纤维增强界面特性的分析

由于所用纤维与基体间的黏结力很弱, 同时聚酰胺纤维具有一定的塑性, 在拔出过程纤维会产生一定的形变。为了分析链状纤维的形态对拔出力的贡献及其界面特性, 将链状纤维与相应的平直纤维在单丝拔出实验中应力与位移的详细数据列于表 1 中, 其中 F_{max} 和 F_{flit} 代表平直纤维最大拔出力 and 最大摩擦力, F_{peak} 、 F_{valley} 表示链状纤维峰尖、峰谷时的应力。表 1 中, 对平直纤维, 随埋入深度的增加, F_{max} 增加; 同样埋入深度的链状纤维的最大拔出力均比相应的普通平直纤维高得多, 而且平直纤维的最大拔出力都出现在 1 mm 的位移内, 与基体只是一种很弱的界面结合。而分析链状纤维的应力与位移就要复杂得多且很有意思。

首先, 链状纤维拔出位移时 (图 3、图 4) 出现的第一个峰尖的位移 (即 A_p 区) 都比一节圆柱体 (2 mm) 大, 而且随着埋入深度的增加, A_p 区也随之增大; 此后, 链状纤维移动一个链节的距离 ($B_p + B_v$ 、 $C_p + C_v$ 、……等) 均比一个链节的长度 3.5 mm 要略小一些。另外, 表 1 中从峰谷到峰尖的距离 (B_p 区、 C_p 区、……等) 都大于 1.5 mm, 而从峰尖到峰谷的距离 (B_v 区、 C_v 区、……等) 都小于 1.5 mm。而且从图 3 可以看到, 纤维被拔出时曲线横坐标的纤维位移值都稍比原来的纤维埋入深度大, 而且埋入深度越大, 这种差别越大。这些都说明由于链状纤维的凸节在拔出过程中与基体产生机械较合 (或“锚固”) 作用及摩擦作用力很大, 导致聚酰胺纤维的形变, 引起了位移值的变化。而纤维的伸长形变可导致纤维实际直径减小, 与基体的锚固作用和摩擦作用降低, 后续拔出力下降。因此, 如果采用模量更高的刚性链状纤维, 可以预期其拔出力会更大。

从表 1 数据中比较各试样在基体中剩余相同链节数时的应力也很有意思, 例如: 将其他几个试样在基体中剩余 1 个链节时的峰尖应力与只埋入一个链节的试样 (4 mm) 比较, 其大小顺序为 F_{peak1} (4

表 1 链状纤维 (0.3 mm)与相应平直纤维应力与位移分析

Tab. 1 Analysis of load and displacement about chain shaped and straight fiber

纤维	项目	埋入深度 /mm			
		4	7	10.5	14
平直	F_{max} /N	2.285	2.784	4.550	5.123
	d /mm	0.053	0.096	0.538	0.441
纤维	F_{flat} /N	1.617	1.932	2.885	2.582
	d /mm	4.455	7.232	9.312	13.581
链状纤维	F_{peak1} /N	6.698	12.312	22.910	26.920
	A_p /mm	2.552	3.421	3.814	3.949
	$F_{valley1}$ /N	0.541	3.712	7.102	10.440
	A_v /mm	1.363	1.260	1.150	1.491
	F_{peak2} /N		8.723	16.001	22.320
	B_p /mm		1.501	1.510	1.791
	$F_{valley2}$ /N		0.263	4.375	8.080
	B_v /mm		1.488	1.291	1.023
	F_{peak3} /N			9.151	17.160
	C_p /mm			1.425	1.520
	$F_{valley3}$ /N			1.120	4.760
	C_v /mm			1.225	1.102
	F_{peak4} /N				10.160
	D_p /mm				1.481
	$F_{valley4}$ /N				1.720
	D_v /mm				1.260

mm) $<F_{peak2}$ (7 mm) $<F_{peak3}$ (10.5 mm) $<F_{peak4}$ (14 mm), 即虽然这些试样纤维留在基体中都只是一个链节, 但其拔出力的大小却有较大的差别; 同样, 剩余两个链节时应力的大小为 F_{peak1} (7 mm) $<F_{peak2}$ (10.5 mm) $<F_{peak3}$ (14 mm); 而在基体中有 3 个链节时, F_{peak1} (10.5 mm) 则与 F_{peak2} (14 mm) 的大小基本相当。在拔出过程中, 当纤维与基体脱黏后, 抑

制 (或阻碍) 纤维位移主要得益于纤维与基体“锚固”作用和摩擦作用。由于链状纤维中起锚固和摩擦作用的凸出部分是沿纤维交替出现, 这些作用可能会相互叠加, 使表现的拔出曲线变得复杂; 另一方面, 从所得实验结果看, 这些变化还是呈现一定的规律性, 因此, 对拔出过程的定量化理论分析及拔出机理的研究仍有待且值得进一步深入。

2.3 结 论

链状纤维的应用提供了一种即使是弱界面结合, 也能有效提高纤维与基体间的载荷传递效果, 并有可能同时提高复合材料的强度和韧性的新途径。单丝拔出实验结果显示, 链状纤维比普通平直纤维在拔出过程中可消耗多若干倍的能量, 有利于提高短纤维增强树脂基复合材料的断裂韧性。此外, 链状纤维单丝拔出曲线上出现的有规律的多峰现象, 丰富了纤维增强复合材料的仿生研究的内容, 值得进一步开展深入的研究工作。

参考文献:

[1] ZHOU B L Bio inspired study of structural materials [J]. Materials Sci Eng C 2000 11: 13 - 18

[2] ZHU Y T VALDEZ J A BEYERLEN I J et al Mechanical properties of bone shaped short fiber reinforced composites [J]. Acta Materialia 1999 47(6): 1767 - 1781

[3] ZHU Y T VALDEZ JA, SHIN, et al A composite reinforced with bone shaped short fibers [J]. Scripta Materialia 1998 38(9): 1321 - 1325

[4] 蔡长庚, 杨海燕, 许家瑞. 环氧复合材料基体与凸端有机短纤维间的界面特性研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2001, 40(5): 57 - 60

[5] 陈斌. 生物复合材料的细观结构和仿生复合材料的研究 [J]. 材料导报, 1998 12(5): 70

Study on Interfacial Properties of Chain shaped Short Fiber Reinforced Thermoplastic Polymer

LU Xiao-bing ZHANG Yi XU Jia-rui

(Schol of Chemistry and Chemical Engineering / Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of the Ministry of Education, SUN Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Designed chain-shaped organic fibers and their polymer composites were prepared. Single fiber pull out tests with difference embedded depth were carried out to reveal the influence of the chain shape geometry to the properties of the composites. Different from that of the straight and bone-shaped fiber, more than one peak appeared in the single fiber pull out curves of the chain-shaped fiber reinforced samples. The numbers of the peaks were corresponding to the numbers of repeated units as well as the embedded length of the chain-shaped fiber in the matrix. These results indicate that the chain-shaped fiber can significantly improve both the strength and toughness of the composites.

Key words chain-shaped short fiber, single fiber pull out test, short fiber reinforced