

环氧复合材料基体与 凸端有机短纤维间的界面特性研究*

蔡长庚, 杨海燕, 许家瑞

(聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室//中山大学材料科学研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用单丝拔出试验和动态力学分析研究了环氧树脂基复合材料中基体与凸端的有机短纤维之间的界面特性. 两种试验方法均表明: 凸端的有机短纤维由于端部变大, 可以提高纤维与基体之间的界面粘结强度, 也有利于纤维末端界面剪切应力的传递.

关键词: 凸端有机短纤维; 环氧树脂; 复合材料界面粘结

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0057-05

复合材料的纤维与基体之间的界面及界面层的结构和性质对材料的物理、化学及力学性能起着十分重要的作用. 为了提高短纤维增强复合材料的强度, 人们采用了许多方法来改善两相界面的粘结. 但随着界面粘结强度的提高, 复合材料的强度虽得以提高, 材料的韧性却往往随之降低. 近年来, 为了克服短纤维增强复合材料中存在的问题, 人们引入了纤维形态设计的概念, 期望通过纤维形状的设计, 采用异型纤维增强来同时改善复合材料的强度和韧性. 例如, 通过采用哑铃型或骨头状短纤维的增强来提高金属基或树脂基复合材料的强度和韧性^[1~6]等.

目前, 关于哑铃型或骨头状短纤维复合材料的力学性能方面的研究国内外已有一些报道, 而着重研究纤维与基体之间的界面特性及增强机理的报道却很少.

本工作以聚酰胺纤维作为增强材料, 通过加工使纤维的端部变大, 纤维的形状近似于哑铃型或骨头状, 但其形态并非十分规则, 故称之为凸端短纤维. 曾较为系统地研究了凸端短纤维增强环氧树脂的结构与性能, 发现与平直纤维增强的材料相比, 凸端短纤维增强复合材料的拉伸强度和冲击强度均有较明显的提高^[7]. 本文主要报道采用单丝拔出试验法和动态力学分析(DMA)研究环氧树脂基体与凸端有机纤维间的界面性能, 并讨论了界面特性对材料性能的影响.

1 实验部分

1.1 原材料

有机纤维: 选用北京化工研究所生产的聚酰胺纤维作为增强材料. 纤维的直径为 0.4 mm, 极限拉伸强度为 314 MPa, 拉伸弹性模量为 0.883 GPa, 断裂伸长率为 37.9%.

环氧树脂: 广州东风化工实业有限公司生产, 环氧值为 0.48~0.52, 商品牌号是 E-51.

DFX-501: 广州东风化工实业有限公司生产, 为单官能度的环氧活性稀释剂.

二乙烯三胺: 广州化学试剂厂生产, 化学纯.

丙烯腈: 上海爱建科技发展有限公司生产, 化学纯.

1.2 试样制备

平直短纤维: 用剪刀将连续的聚酰胺纤维剪短, 纤维的长度为 12~18 mm.

凸端短纤维: 将剪短和平直纤维的端部加热, 纤维两端因受热而收缩形成球状端头, 纤维的长度也为 12~18 mm.

改性固化剂: 在反应釜中预先加入二乙烯三胺, 然后在搅拌和冷却的条件下, 逐渐加入等摩尔的丙烯腈, 待反应结束和完全冷却后即得改性固化剂 DETA-AN.

树脂浇注体试样: 将 E-51、DFX-501 和 DETA-AN 按比例混合均匀, 置于真空干燥箱中除去气泡, 然后浇注于预先涂有脱模剂的模具

* 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (59625307)

收稿日期: 2001-01-09; 作者简介: 蔡长庚 (1966-), 男, 博士研究生, 工程师; 通讯联系人: 许家瑞.

中,于室温固化5 d后脱模。

复合材料试样:先将短纤维用丙酮脱脂,然后在40℃下的真空干燥箱中干燥,再将经过干燥的短纤维排列于模具中,倒入已经脱去气泡的E-51、DFX-501和DETA-AN的混合物,于室温固化5 d后脱模。

单丝拔出实验试样:将已经脱脂和干燥的单根平直纤维及凸端纤维置于树脂盒中,倒入已脱泡的环氧树脂与固化剂的混合物,于室温固化5 d后脱模。

1.3 测试

单丝拔出实验:将埋入纤维长度不同的单丝拔出试样置于广州试验仪器厂生产的LWK-5型微控拉力试验机进行拉伸测试,拉伸速度为5 mm/min。

动态力学分析:将尺寸为40 mm×5 mm×4 mm的树脂浇注体或短纤维复合材料试样夹于单悬臂模式夹具上,用TA Instruments公司生产的DSC-2980型动态力学分析仪进行测试。纤维的动态力学分析选用拉伸模式进行测试,纤维的长度为20 mm。振动的频率选为10 Hz,试验的温度范围为-50~150℃。

差热分析:截取平直纤维和凸端纤维的端头部位2~10 mg,TA Instruments公司生产的DMA-2910型热分析仪上进行差热分析,升温速率为20℃/min,试验的温度范围为20~260℃。

2 结果与讨论

2.1 单丝拔出试验

图1为两种纤维的单丝拔出试验的结果。从图1a可以看到,两种纤维的拔出力均随纤维埋入长度的增加而上升,且凸端纤维(EF)的拔出力均大于平直纤维(PF)的拔出力。由于两种不同形状纤维表面的化学性质相同,其与固化后的环氧基体的界面相互作用状况亦应基本相同,纤维端部的加大,主要是增加了界面接触的面积。而在纤维拔出过程中,端部的加大则增加了拔出的界面阻力。从图1a还可发现,对本实验所用的环氧树脂和聚酰胺纤维体系,随纤维埋入长度的增加,纤维的拔出力并不趋向于某一定值,即无临界纤维埋入长度。这与文献报道的一般单丝复合材料拔出试验常存在一临界纤维埋入长度有所不同^[8~10]。此外,将拔出后的纤维置于光学显微镜下进行观察,在纤维的表面均看不

到树脂碎片,表明纤维与基体之间的界面粘结很弱。

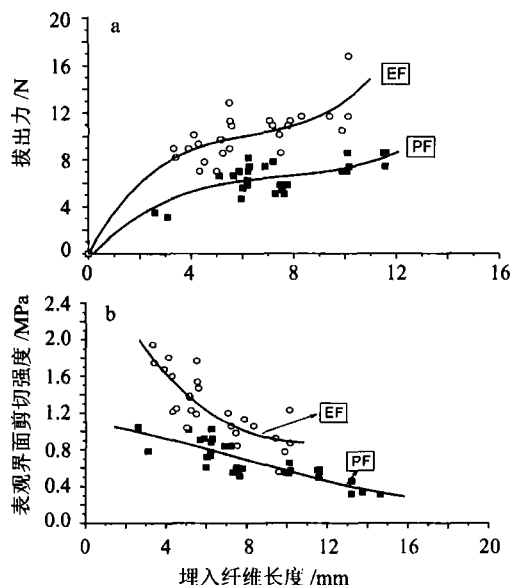


图1 平直纤维和凸端纤维的单丝拔出试验

Fig.1 Single fiber pull-out of plain fiber and enlarged-end fiber

图1b的结果表明,随着纤维埋入长度的增加,表观界面剪切强度降低。但在纤维埋入长度相同时,凸端纤维的表观界面剪切强度高于平直纤维40%以上,可见凸端纤维能够有效地改善纤维与基体之间的界面结合强度。而根据测算,本实验所用纤维因端部的加大而增加的界面面积约为0.5 mm²,理论上其对界面剪切强度的贡献应小于15%。因此,在单丝拔出试验中拔出力增大的主要原因是由于纤维凸端与基体的物理机械嵌合作用所导致的界面剪切强度的提高。若将图1b的曲线拟合后外推至纤维埋入长度为零,此时的表观界面剪切强度以 τ_0 表示,同时将该点所得的斜率以 $-d\tau_0/dL$ 表示(L 为纤维的埋入长度),其中, τ_0 表征了发生拔出破坏时纤维与基体之间界面所受的最大剪切应力,则 $-d\tau_0/dL$ 反映了在纤维端部界面剪切应力集中的情况。有关的计算结果列于表1。所得结果表明,凸端纤维与基体间界面所受的最大剪切应力和凸端纤维端部位置的界面剪切应力集中均明显高于相应的平直纤维。可见凸端纤维凸型端头的存在不仅可以提高纤维与基体间的界面结合力,而且有利于纤维末端界面剪切应力的传递。由此可以预测,在弱的界面结合条件下,采用凸端纤维增强的复合材料将比用相同性质的平直纤维增

强的材料具有更高的强度和韧性，而实验的结果也确实如此^[7]。

表 1 环氧树脂与聚酰胺纤维间的界面剪切强度

Tab.1 Interfacial shear strength of
epoxy resin and polyamide fiber

所用纤维类型	τ_0 MPa	$(-d\tau_0/dL)$ (MPa·mm ⁻¹)
凸端纤维	3.04	0.4750
平直纤维	1.11	0.0342

2.2 动态力学分析

2.2.1 纤维的动态力学分析 图 2 为两类纤维的动态力学分析结果，其动态力学行为很相似。但仔细观察可以发现，凸端纤维的储能模量在纤维的玻璃化转变温度以下时略低于相应的平直纤维（见图 2a）。造成这一现象的原因可能是：在将平直纤维制成凸端纤维时，由于受热作用而发生部分已取向的聚酰胺纤维的大分子或链段解取向，从而导致纤维的模量降低。该结果与我们在室温下（低于纤维的玻璃化转变温度）实测的纤维拉伸模量的结果相吻合。凸端纤维实测的拉伸模量为 0.832 GPa，略低于平直纤维的拉伸模量 0.883 GPa。另外，与平直纤维相比，凸端纤维的动态力学损耗因子曲线变宽（见图 2b），也与凸端纤维解取向引起松弛的链段运动单元数量的增加有关。

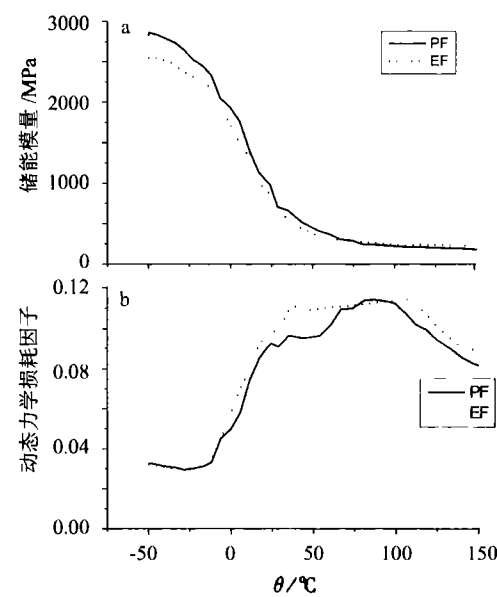


图 2 两类纤维的动态力学性能
Fig.2 Dynamic mechanical properties of
plain fiber and enlarged-end fiber

2.2.2 纯树脂及其短纤维增强复合材料的动态力学分析 图 3 是纯树脂（NR）及其短纤维增强复合材料的动态力学分析曲线。可以看到短纤维增强复合材料试样的动态力学损耗因子峰值均低于纯树脂，其 α 转变峰的宽度也比纯树脂窄。这主要是因为聚酰胺纤维本身的动态力学损耗因子远低于纯树脂所致（见图 2b 和图 3）。而与平直短纤维复合材料（PSFC）相比，凸端短纤维复合材料（ESFC）的动态力学损耗因子的峰值更小。由于样品制备和实验的条件均相同，可以忽略环氧树脂的固化程度、纤维的取向（长度为 12~18 mm 的有机短纤维主要沿其纵向排列）和纤维体积含量（PSFC 和 ESFC 两者相差 0.1%）等差别的影响，所以测得的动态力学损耗因子的大小将反映纤维与基体之间界面粘结强弱的程度。

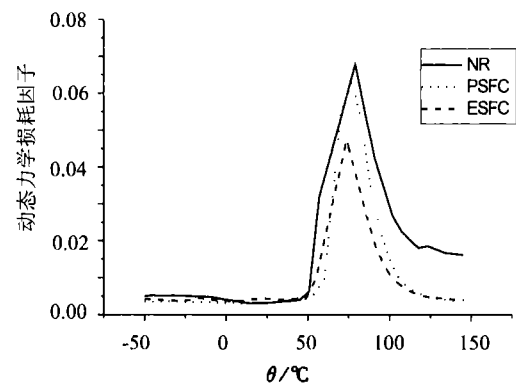


图 3 纯树脂及其短纤维复合材料的动态力学性能
Fig.3 Dynamic mechanical properties of
neat resin and its composites
reinforced with short fibers

为了更定量地表征界面状态对于纤维复合材料动态力学损耗因子的影响，依据 Zorowski 等^[11]提出的有关理论，可用以下关系式来估算界面的动态力学损耗因子：

$$\tan \delta_{in} = \tan \delta_c - \tan \delta_{exp} \tag{1}$$

$$\tan \delta_c = \frac{\tan \delta_f E_f \varphi_f + \tan \delta_m E_m \varphi_m}{E_f \varphi_f + E_m \varphi_m} \tag{2}$$

式中， $\tan \delta_{in}$ 为复合材料界面的动态力学损耗因子； $\tan \delta_{exp}$ 为复合材料动态力学损耗因子的测量值； $\tan \delta_c$ 为复合材料动态力学损耗因子的计算值； E 和 φ 分别表示弹性模量和体积分数；下标 f 和 m 分别代表纤维和基体。

以纤维和纯树脂的储能模量代替杨氏模量，同时代入 PSFC 的纤维体积分数（10.9%）和 ES-

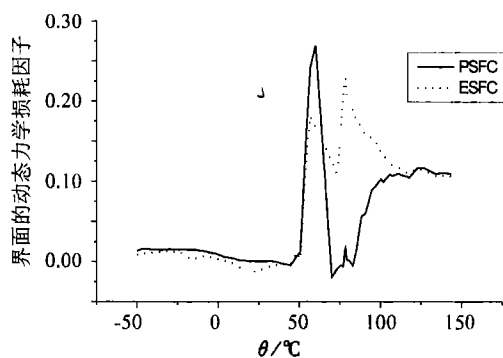


图4 短纤维增强复合材料界面的
动态力学损耗因子与温度的关系

Fig.4 Interfacial damping factor versus temperature
for short fiber reinforced composites

FC的纤维体积分数(10.8%),并将各相应的实验数据代入式(1)和式(2)计算得到界面的动态力学损耗因子随温度的变化作出图4.该曲线可分为3个区间:

(1) 试验温度在聚酰胺纤维和环氧基体的玻璃化转变温度($\sim 60^\circ\text{C}$)以下时,ESFC的界面动态力学损耗因子低于PSFC;

(2) 在 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 温度区间,ESFC的界面动态力学损耗因子明显高于PSFC,但随温度的增加,逐渐趋同于PSFC;

(3) 温度在 120°C 以上时,ESFC的界面动态力学损耗因子略低于PSFC.

由于界面动态力学损耗因子的大小与界面的粘结强度成反比^[11~13],因此,在玻璃化转变温度以下,ESFC的界面粘结强度大于PSFC,与单丝拔出试验的结果相一致.此时,纤维和基体均处于玻璃态,由于固化过程环氧树脂产生收缩,纤维受到压应力的作用,由于ESFC中凸端纤维的端头与基体之间的界面存在机械嵌合作用,能够提高界面的粘结强度,故试样的界面动态力学损耗因子较小.当试验温度升高至玻璃化温度后,基体和纤维均处于高弹态,此时凸端纤维与基体间的界面的机械嵌合作用减弱,同时,由于在制备凸端纤维时,纤维两端因受热而发生解取向(在实验中观察到纤维端头变白,且用DSC分析得到凸端纤维端部的热焓为 $62.18\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,该值低于平直纤维的热焓 $88.61\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$),因而纤维两端在升温时的收缩将比中间部分小,导致凸端纤维的端头与基体之间的界面结合的紧密程度降低,进而导致试样的界面动态力学损耗因子增

大.温度进一步升高时,纤维两端与中间部分受热收缩的差别减小,此时凸端纤维的界面动态力学损耗因子逐渐与平直纤维趋同.

通过上述研究结果可得到如下结论:采用凸端短纤维增强可较明显地提高环氧复合材料的拉伸强度和冲击强度,其主要原因是由于凸端纤维端部变大,与基体间产生的物理机械嵌合作用导致界面剪切强度的提高,使纤维与基体之间的界面粘结强度和界面应力传递得以改善.

参考文献:

- [1] ZHOU B L. Biomimetic study of composites materials[J]. JOM, 1994, 2:57.
- [2] 田晓滨,赵晓鹏,周本濂.短纤维增强复合材料的仿生模型 I.哑铃状短纤维增强复合材料的应力分析[J].金属学报, 1994, 30(4):180.
- [3] 赵晓鹏,田晓滨,周本濂,等.短纤维增强复合材料的仿生模型 II.弱结合界面的强度理论[J].金属学报, 1994, 30(4):187.
- [4] ZHU Y T, VALDEZ J A, BEYERLEIN I J, et al. Mechanical properties of bone-shaped-fiber reinforced composites[J]. Acta Materialia, 1999, 47 (6):1767.
- [5] Zhu Y T, Valdez J A, Shi N, et al. A composite reinforced with bone-shaped short fibers[J]. Scripta Materialia, 1998, 38 (9):1321.
- [6] JIANG H G, VALDEZ J A, ZHU Y T, et al. The strength and toughness of cement reinforced with bone-shaped steel wires[J]. Compos Sci Technol, 2000, 60: 1753.
- [7] CAI C G, XU J R, YANG H Y. Studies on properties of epoxy composites reinforced by organic short fiber with enlarged ends[J]. Submitted to ICCM - 13.
- [8] LEE S I, PARK J K, SHIN D W, et al. Interfacial properties of glass fiber/brittle-ductile dual-matrix composites using micro-mechanical techniques and acoustic emission [J]. Polym Compos, 1999, 20(1):19.
- [9] WANG C. Fracture mechanics of single-fiber pull-out test [J]. J Mater Sci, 1997, 32:483.
- [10] LI Z F, GRUBB D T. Single-fiber polymer composites Part I Interfacial shear strength and stress distribution in the pull-out test[J]. J Mater Sci, 1994, 29:189.
- [11] ZOROWSKI C F, MURAYAMA T. Proc 1st Int Conf on mechanical behavior of materials[J]. Soc Mat Sci, 1972, 5:28.
- [12] GU W, KAMPE S L, LU G Q, et al. Correlation of fiber pull-out strength and interfacial vibration damping techniques by micro-mechanical analysis[J]. J Mater Sci,

1998, 33:5731.

interphase[J]. Polym Compos, 1987, 8(5):308.

[13] CHUA P S, Dynamic mechanical analysis studies of the

Studies on the Interfacial Properties of Epoxy Matrix and Organic Short Fiber with Enlarged Ends

CAI Chang-geng, YANG Hai-yan, XU Jia-rui

(Materials Science Institute, Zhangshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The interfacial properties of the epoxy matrix and organic short fiber with enlarged ends were investigated in this report. The adhesion strength was measured by means of single fiber pull-out test and dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed that the incorporation of the enlarged-end organic short fibers can improve the interfacial adhesion between the matrix and the fiber, and the enlarged end is helpful to transfer the interfacial shear stress.

Keywords: enlarged-end organic short fiber; epoxy matrix; composite; interfacial adhesion

(上接第 56 页)

Studies on $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ Supported Catalysts for Ethylene Polymerization and Copolymerization

ZHANG Oi-xing, XIAO Yi-zhi, YANG Hai-bin, WANG Hai-hua

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The complex catalyst $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ was prepared and the effects of electron donor triphenyl phosphine (PPh_3) on the gas-phase polymerization of ethylene was investigated. The polymeric products were characterized by means of DSC, ^{13}C NMR and so on. The results showed that polyethylene products with a certain branching degree were obtained by using the catalyst system featured by their low melting point, low crystallinity and low density, indicating the catalyst has oligomerization and *in situ* copolymerization in some extent. When $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni}) = 0.7$, the catalytic efficiency reached the maximum of $1\,900\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ and the molecular weight, melting point and crystallinity of the product were 53.6×10^4 , $131.9\text{ }^\circ\text{C}$ and 42.5% respectively. The catalyst system was applied to the copolymerization of ethylene with 1-butene and found that the branching degree of the copolymer products increased with increasing the feed ratio of 1-butene whereas the catalytic efficiency, the molecular weight, the melting point, the crystallinity and the density decreased. All the products have two melting peaks in its DSC curves and have higher branching degree. The peak temperature of the low temperature peak, crystallinity and density of the copolymer products are obviously lower than that of the homopolymer, and are $123.5\text{ }^\circ\text{C}$, 20.8% and $0.911\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectively for the product prepared with $x = 10\%$ 1-butene feed ratio. Its branching degree reaches 32.8 branching number/1000C. The composition, triad sequence distribution, run number and average sequence length were characterized according to the ^{13}C NMR data. It was found that the copolymer molecular chains exist block chain structure.

Keywords: catalyst; Ni (acac)₂ ; TiCl₄; triphenyl phosphine; copolymerization