

文章编号 : 1000-6893 (2004) 05-0504-04

超高分子量聚乙烯纤维/碳纤维混杂复合材料研究

何 洋¹, 梁国正¹, 杨洁颖¹, 王结良¹, 吕生华¹, 陈成泗², 陈孟群²

(1. 西北工业大学 化学工程系, 陕西 西安 710072)

(2. 宁波 大成新材料有限公司, 浙江 宁波 315300)

Study of UHMWPE Fiber/ Carbon Fiber Hybrid Composite

HE Yang¹, LIANG Guo-zheng¹, YANG Jie-ying¹, WANG Jie-liang¹,

LU Sheng-hua¹, CHEN Cheng-si², CHEN Meng-qun²

(1. Chemical Engineering Department, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

(2. Ningbo Dacheng New Material Co. Ltd., Ningbo 315300, China)

摘 要: 研究了在层内和层间两种混杂方式下, T300 与表面处理前后的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维混杂复合材料的弯曲强度和 LSS 的变化, 结果表明层间混杂复合材料的黏结性比层内混杂好。在相同的混杂方式下, 采用未处理的 DC88 纤维、合成的 VE 树脂, 混杂复合材料的 LSS 比 E-51 体系提高 25% 以上。采用 VE 树脂和处理后 DC88/ T300 层间混杂, 控制含胶质量在 40% 时, LSS 达到 42.5MPa, 是未处理的 DC88/ E-51 体系的 LSS 的 5 倍。混杂复合材料密度在 1.12 ~ 1.24 g/cm³ 之间, 在航空航天结构材料减重上有良好的应用前景。

关键词: 混杂; UHMWPE 纤维; 界面黏结性; 层间剪切强度

中图分类号: TQ323.5; V258 **文献标识码:** A

Abstract: Carbon fiber T300 is chosen as a co-hybrid fiber, and two different kinds UHMWPE fiber/ T300 hybrid composites are prepared in both inner-laminar and inter-laminar styles. The inter-laminar hybrid composites exhibit better adhesion than the inner-laminar ones. VE resin which is synthesized in lab increases the adhesion by 25% in comparison to epoxy resin E-51. For the optimized system DC88/ T300/ VE, the LSS reaches 42.5MPa, 5 times of the untreated DC88/ E-51 system. LSS increases with the increasing of resin content at first, and then decreases with further increase, so that a maximum LSS is obtained in each of the resin systems. The VE peak occurs at a lower resin content range than E-51 peak, indicating VE has a better adhesion with DC88 than epoxy resin E-51. The density of hybrid composites changes from 1.12 g/cm³ to 1.24 g/cm³, which suggests that the hybrid composite has a potential application in space structures.

Key words: hybrid; UHMWPE fiber; interface adhesion; interlaminar shear strength (LSS)

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维由于具有高强度、高模量、低密度、耐冲击、防中子和射线等优良的性能^[1,2], 成为高性能复合材料用增强纤维的理想选择。但该纤维存在黏结性差、蠕变明显的致命缺陷, 难以单独作为复合材料的增强纤维。碳纤维相对于 UHMWPE 纤维具有较好的黏结性和抗蠕变性, 但其耐疲劳性、韧性不佳。本文利用两种纤维的优点, 采用混杂的思路^[3~8]对复合材料的性能进行有目的的设计。

1 实验部分

1.1 实验原材料及试剂 (见表 1)

表 1 实验原材料及试剂

Table 1 Material and reagents

原材料	等级	缩写
碳纤维 T300B-3000-40B	-	T300
超高分子量聚乙烯纤维 DC88	200F	DC88
玻璃纤维 S-2	-	GF
E-51 环氧树脂	工业级	E-51
VE 树脂	pH 值 5.5	VE
重铬酸钾	化学纯	K ₂ Cr ₂ O ₄
浓硫酸	化学纯	H ₂ SO ₄
丙酮	工业级	
三乙烯四胺	分析纯	
过氧化苯甲酰	化学纯	BPO

1.2 纤维的处理

将按一定比例配制的铬酸注入敞口的处理槽内, 固定在水浴中, 调节水浴的温度至处理温度,

收稿日期: 2003-07-07; 修订日期: 2004-01-16

基金项目: 西北工业大学研究生创业种子基金 (Z20030100)、
武器装备预研基金资助项目 (51412030304HK0356)

以 2cm/s 的速度使纤维通过铬酸液,经水洗得到处理过的纤维放入 100 ℃ 烘箱烘干备用。

1.3 无纺布的制备

对于层间混杂,采取两种纤维锭分别上滚,先后纺制不同的纤维布。对于层内混杂,DC88 锭和 T300 锭同时上滚,同时缠绕形成 DC88 束和 T300 束交错相间排列的层内混杂布。混杂布的厚度可以通过调节纤维束的粗细,以及车床主轴和丝杠的转速来调节,两种纤维的混杂比例的调节主要是通过改变纤维束的粗细来实现的。

1.4 复合材料的铺层及压制

对于层间混杂,采用 T300 布和 DC88 布交替铺层。考虑到 T300 布一般比 DC88 布表面规整,复合材料的上下表面均采用 T300 布,这样对于层间混杂来说 T300 布的层数 N_T 与 DC88 布层数 N_D 来说存在着关系: $N_T = N_D + 1$ 。对于层内混杂,复合材料的上下表面同样采用 T300 布,复合材料的总层数 N 与混杂层 N_h 之间存在着关系: $N = N_h + 2$ 。

复合材料的制备工艺参数如下: E-51 树脂体系: 75 / 25min/ 0.5MPa + 110 / 5h/ 1MPa; VE 树脂体系: 85 / 20min/ 0.5MPa + 120 / 5h/ 1MPa。

1.5 复合材料的性能测试与表征

(1) 复合材料的层间剪切强度 (ILSS) 和弯曲强度分别按 GB3357 - 1982 和 GB3356 - 1982 中碳纤维复合材料的测试方法进行;

(2) 借助于 SEM 对复合材料的微观形貌特征进行表征来分析界面黏结情况;

(3) 复合材料的密度测定依据 $\rho = M/V$ 的原理,采用电子称准确称量复合材料试样条的质量 M ,滴定管准确测定放入试样条前后的体积变化 V ,计算得到复合材料的密度;

(4) 复合材料的水煮破坏实验在 100 ℃ 的沸水下连续水煮 200h,根据水煮前后试样的质量变化以及外观形貌来确定。

2 结果与讨论

2.1 混杂复合材料的黏结性

(1) 混杂复合材料的力学性能

表 2 给出了未处理的 DC88 纤维混杂复合材料的层间剪切和弯曲性能。

表 2 未处理的 DC88 纤维混杂复合材料的剪切和弯曲性能
Table 2 The mechanical properties of untreated DC88 hybrid composite

序号	基体	共混杂纤维	共混杂纤维与 DC88 质量比	混杂方式	弯曲强度 /MPa	ILSS /MPa
1-1	E-51	-	0	-	138.2	8.2
1-2	VE	-	0	-	174.7	8.9
1-3	E-51	T300	1.65	层内	353.1	11.3
1-4	E-51	T300	1.30	层间	395.5	13.8
1-5	VE	T300	1.65	层内	380.4	14.9
1-6	VE	T300	1.30	层间	433.6	17.7
1-7	E-51	GF	2.80	层间	320.3	14.6
1-8	VE	GF	2.80	层间	365.7	18.2
1-9	E-51	T300	-	-	1084	70.2
1-10	E-51	GF	-	-	970.5	83.8

采用未处理的 DC88 纤维压制的复合材料裁出的试样有明显毛边,可看到切割边上有轻微的分层。表面处理前 ILSS 小于 10MPa 进一步说明了 DC88 的黏结性非常差。采用 T300 和 GF 与之混杂,裁出的试样有轻微的毛边,复合材料的 ILSS 有大幅度的提高;采用层间混杂方式得到的复合材料 ILSS 比层内混杂方式的高得多。采用自制的 VE 树脂在相同条件下混杂得到的复合材料 ILSS 比 E-51 提高 25% 以上,弯曲强度也有不同程度的提高。T300 和 GF 复合材料的弯曲性能和层间性能远远高于混杂后的性能,说明决定混杂界面性能的主要因素仍是界面最薄弱的 DC88,因此,DC88 的处理效果可能会对混杂后的性能产生较大的影响。表 3 给出了处理后 DC88 纤维混杂复合材料的剪切和弯曲性能。

表 3 处理后 DC88 纤维混杂复合材料的剪切和弯曲性能
Table 3 The mechanical properties of treated DC88 hybrid composite

序号	基体	共混杂纤维	共混杂纤维与 DC88 质量比	混杂方式	弯曲强度 /MPa	ILSS /MPa
2-1	E-51	-	0	-	208	15.8
2-2	VE	-	0	-	263	17.2
2-3	E-51	T300	1.67	层内	594	25.0
2-4	E-51	T300	1.33	层间	651	31.6
2-5	VE	T300	1.67	层内	723	33.1
2-6	VE	T300	1.33	层间	731	40.5
2-7	E-51	GF	1.46	层间	641	32.7
2-8	VE	GF	1.46	层间	670	36.2

(在表 2 和表 3 中,当共混杂纤维是 T300 时含胶质量为 43%,其他情况下含胶质量均为 30%。)

从表 3 看出,处理后的 DC88 纤维黏结性较未处理纤维提高 1 倍左右。处理后的 DC88 混杂后裁出的试样没有毛边或有轻微的毛边,但从切割面上仍能看到明显的交错分布的不同纤维界面。处理后的 DC88 同样表现出层间混杂效果好于层内混杂的结果,且采用 VE,选择 T300 和 DC88 混杂时,ILSS 已超过 40MPa。从表 2 来看,相

同条件下,纯 GF 复合材料的黏结性优于 T300 的黏结性,而从表 3 来看,GF 混杂后的黏结性略低于 T300。出现上述两种情况的原因将在不同混杂方式对混杂复合材料的影响中给予分析。

(2) 混杂方式对混杂复合材料黏结性的影响

图 1 是 3 种理想化的混杂模型示意图(图中小直径纤维代表 T300 或 GF,大直径纤维代表 DC88,模型的假设前提是两种混杂纤维是单级混杂)。DC88 纤维直径与 T300、GF 纤维直径相差比较大(DC88 为 $35\mu\text{m}$,T300 为 $7.3\mu\text{m}$,GF 为 $8.5\mu\text{m}$),理想状态的层内混杂有(a)、(b)两种分布,若出现(a)则空隙比较大,在热压过程中,粗纤维受到的压力较大,周围树脂含量较少,细纤维周围较大的空隙会被更多的树脂填充,这样造成复合材料各部分受力不均,纤维与树脂在整个复合材料中的分布也不均,且如果缺胶则最终留下空隙,因此,(a)方式铺层越多,材料性能越差;(b)方式纤维和基体的分散度都非常高,得到的复合材料是层内和层间都高度有序的结构,该方式的铺层越多,材料性能越好。由于混杂实验中两种纤维不是单级混杂,层内混杂出现(b)情况的概率很小,相邻两层的相同位置可能是 DC88 对 T300、DC88 对 DC88、T300 对 T300 的情况,说明层内混杂存在(a)、(b)和(c)3 种可能,因此混杂的分散度和有序性很差。层间混杂时,若第 n 层为 DC88,则 $n+1$ 层为 T300 或 GF,每一层内均是同种纤维,可以保证纤维在平面方向的均匀分布,而交错铺层时, $n+1$ 层的 T300 或 GF 可以填充 n 层的 DC88 的纤维空隙,从而提高纤维和树脂的均匀分散程度和减小空隙率,且只可能出现(c)一种形式,因此复合材料的混杂分散性和有序性都很高,其性能应优于层内混杂的效果。

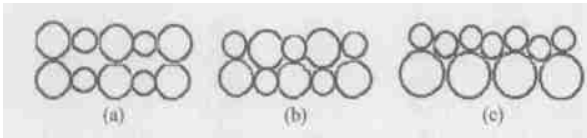


图 1 两种不同直径纤维混杂的模型示意图

Fig.1 The hybrid models of two fibers in different diameters

根据以上分析可以得到另一个结论:纤维的直径越小,混杂效果越好;对于层间混杂两种纤维的直径差异越大,则混杂的空隙率越小,而且树脂在整个复合材料中的分布越均匀,得到的复合材料的性能越好。这正好说明了 GF 和 T300 为什么在与 DC88 混杂前后,ILSS 值呈现截然相反的结果的原因是 GF 的直径大于 T300 的直径。

(3) 含胶量对复合材料层间剪切强度的影响

以 E-51 和 VE 作为基体,T300 作为处理后 DC88 的共混杂纤维,采用层间混杂的方式,调整复合材料的含胶质量(24%~55%)得到图 2。含胶量相同时,VE 的 ILSS 高于 E-51,两种体系 ILSS 均随含胶质量的增大呈先增大后减小的规律,对于 E-51 体系,当含胶质量在 43% 时,ILSS 达最大值 31.6MPa ;VE 体系含胶质量在 40% 时有最大值 42.5MPa 。VE 树脂体系出现 ILSS 最大值时含胶质量低于 E-51 体系。原因可能是 VE 的黏结性比 E-51 好。

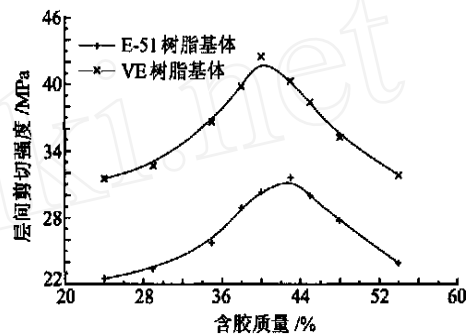


图 2 混杂复合材料的含胶质量对 ILSS 的影响

Fig.2 The influence of resin content of the hybrid composite on its ILSS

2.2 混杂复合材料的界面分析

图 3 为采用 E-51 树脂体系的 DC88 混杂复合材料层间剪切破坏后的 SEM 照片。(a)、(b)分别为从 DC88 处理前、后的混杂复合材料上取下的 DC88 纤维的形貌图;(c)、(d)分别为处理前、后的 DC88 层内混杂复合材料的界面形貌图;(e)、(f)分别为处理前、后的 DC88 层间混杂复合材料的 DC88 层纤维拔出后界面基体形貌图。

从(a)、(b)可以看出未处理的纤维表面只有零星的树脂附着,处理后纤维表面附着了均匀的一层环氧树脂;(c)中 DC88 纤维显得比较凌乱,而且纤维之间较大的空隙,看不到树脂基体,表明复合材料部分缺胶;(d)中粗纤维为处理后的 DC88,细纤维为 T300,T300 与树脂基体形成完整的整体,界面破坏有从纤维与基体的界面开始的,也存在从基体剪断的形貌。而 DC88 与树脂基体之间看不到明显的空隙。(e)中 DC88 拔出后,形成的树脂沟槽很规则,而(f)中,DC88 拔出后形成的树脂沟槽有明显的树脂撕裂痕迹。由此可见,DC88 的处理效果对混杂复合材料的界面性能有较大的影响。

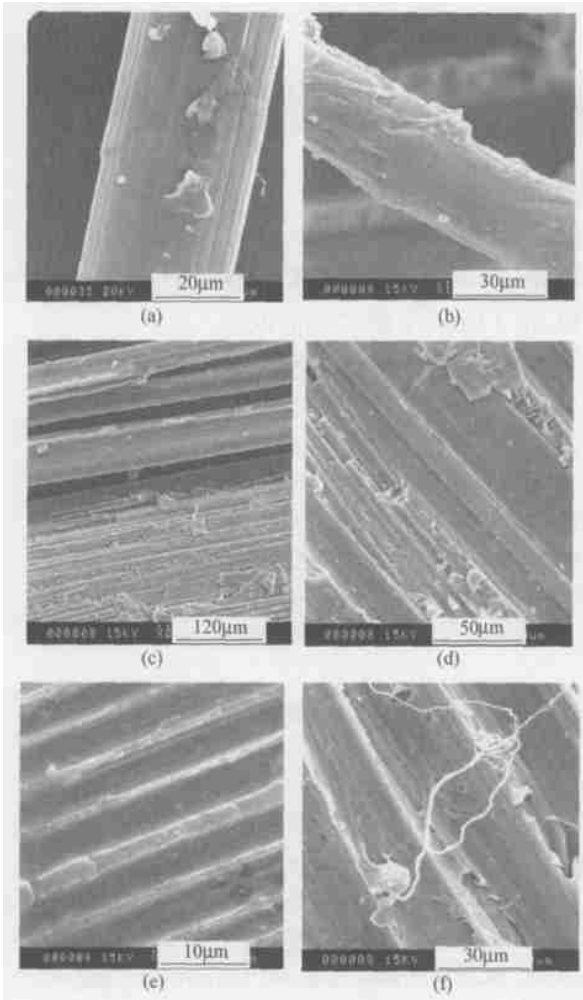


图 3 混杂复合材料的界面形貌

Fig. 3 The SEM of hybrid composite interface

2.3 混杂复合材料的密度比较

实验中对表 2 和表 3 的部分复合材料试样条进行密度测试,得到表 4 所示的结果。

表 4 混杂复合材料的密度

Table 4 Hybrid composite density

序号	2-3	2-4	2-5	2-6	1-9	1-10
密度/(g·cm ⁻³)	1.2	1.12	1.24	1.17	1.56	1.99

从表 4 可以看出,单一的 T300 和 GF 复合材料的密度均在 1.50 以上,最高达 1.99。采用 DC88 和 T300 混杂后复合材料的密度在 1.12 ~ 1.24 之间,同一种混杂方式下 E-51 作为树脂基体的复合材料密度比 VE 的要低 0.04 ~ 0.05,原因是合成的 VE 树脂含有较多的含氧基团,密度较大。层内混杂的复合材料密度比层间混杂的高,主要原因是层内混杂时 T300 含量较高。

3 结 论

(1) 混杂方式对混杂复合材料的 LSS 值有重

要的影响,层间混杂的效果比层内混杂效果要好。纤维的直径越小,两种混杂纤维的直径比越接近,则混杂效果越好。

(2) 含胶量对复合材料的 LSS 值有重要的影响,LSS 的值随含胶量先增大后减小;不同的树脂基体存在不同的极大值,树脂与 DC88 的黏结性越好,出现极大值的含胶量越低。

(3) 合成的 VE 树脂体系对 DC88 纤维的黏结性比 E-51 好。

(4) 采用 DC88 与 T300 混杂得到的复合材料可以大幅度降低复合材料的密度,对需要减重的军事装备可提供有应用前景的轻质承力结构件。

参 考 文 献

- [1] 罗益锋. 世界超高分子量聚乙烯纤维的发展概况与对策建议 [J]. 高科技纤维与应用, 1999, 24(5): 13 - 19. (Luo Y F. General situation of world's ultra high molecular weight polyethylene fiber and some suggestions[J]. Application of Hi-tech Fiber, 1999, 24(5): 13 - 19.)
- [2] 吕生华, 王结良, 何洋, 等. UHMWPE 纤维高强度绳索的研究 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(6): 33 - 35. (Lu S H, Wang J L, He Y, et al. The study of high strength UHMWPE fiber [J]. Engineering Plastic Application, 1999, 24(5): 13 - 19.)
- [3] 张佐光, 仲伟虹, 张大兴, 等. 不等径纤维混杂复合材料混杂原理 [J]. 北京航空航天大学学报, 1999, 25(5): 499 - 501. (Zhang Z G, Zhong W H, Zhang D X, et al. Analysis on arrangement of hybrid composites reinforced with different diameter fiber [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 1999, 25(5): 499 - 501.)
- [4] 许泽, 陈业标, 魏曾甦. 复合材料夹层结构的弯扭稳定性 [J]. 航空学报, 1994, 15(2): 222 - 227. (Xu Z, Cheng Y B, Wei Z S. Buckling of composite sandwich construction under twisting and bending moments [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1994, 15(2): 222 - 227.)
- [5] Dutra R C L, Soares B G, Campos E A, et al. Hybrid composites based on polypropylene and carbon fiber and epoxy matrix [J]. Polym, 2000, 41(10): 3841 - 3849.
- [6] Park R, Jang J. Performance improvement of carbon fiber/polyethylene fiber hybrid composites [J]. J Mater Sci, 1999, 34(12): 2903 - 2910.
- [7] Li Y, Xian X J, Choy C L. Compressive and flexural behavior of ultra-high modulus polyethylene fiber and carbon fiber hybrid composites [J]. Comp Sci and Technol, 1999, 59(1): 13 - 18.
- [8] Lee J J, Lim J O, Huh J S. Mode II interlaminar fracture behavior of carbon bead-filled epoxy/glass fiber hybrid composite [J]. Polym Comp, 2000, 21(2): 343 - 352.

作者简介:



何 洋(1979 -) 男(汉族), 河南南阳人, 硕士毕业于西北工业大学, 现在青岛海信电器股份有限公司工作。主要从事高分子材料及高性能树脂基复合材料的工程应用研究。E-mail: heyangxx @ tom. com, Tel: 0532-6016016-2243, 13780626382

(责任编辑: 蔡 斐)