第10卷 第4期 复合材料学报 Vol.10 No.4
1993年 12月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Decem 1993

UHMW-PE纤维增强环氧基复合材料界面研究

高尚林 袁超廷 牟其伍

(重庆建筑工程学院，630045)

摘 要 超高分子量聚乙烯（UHMW-PE）纤维经过低温氧等离子体处理后，与环氧树脂基体的界面粘结性能明显改善。本文通过单纤维拔出实验、XPS、SEM、接触角测算等研究了表面改性的作用机理。对影响界面粘结的作用力进行了定量分析，揭示了表面刻蚀坑引起的界面机械铰链力，以及由多种含氧极性基团引起的化学键力和界面非极性分子色散力，它们分别对界面粘结强度的贡献，及其随等离子体处理参数的变化关系。

关键词 超高分子量聚乙烯纤维，界面粘结，等离子体表面处理，界面作用力

1 前 言

近年来，复合材料的界面研究已成为关注的焦点[1]，有关的测试手段及理论模型层出不穷。但由于界面问题的复杂性及涉及领域的广阔性，人们还很难提出一个统一的界面理论，特别是对影响界面粘结的作用力往往只作了定性描述[2,3]。

为了研制超轻型、高比强度和比模量的新型复合材料，本文采用低温等离子体对超高分子量聚乙烯纤维进行了表面改性，以改善纤维与树脂基体的界面粘结性能[4]。本文着重研究了界面粘结强度提高的微观机理，对影响界面粘结的三个主要因素进行了定量分析，即化学键因素、机械铰链力和分子色散力分别对界面粘结强度的贡献，及其随等离子体处理参数的变化关系。

2 实验方法

2.1 试样制备

采用中国纺织科学研究院试制生产的，M_w为3.5×10^6，具有各种拉伸比的UHMW-PE纤维。用中科院物理所生产的，频率为40兆周的PGT-Ⅱ型等离子体处理仪进行表面处理，功率为67W，氧气压力为0.13torr。然后将单根纤维穿过盛有E-51环氧树脂及703固化剂的树脂盘（厚3.0±0.1mm）实现界面粘结，室温固化48h。

2.2 特性表示

1. 界面粘结强度τ及理论刻蚀深度e：采用单纤维拔出实验测τ[5]，利用处理前后的纤维

本文1991年7月22日收到

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

杨氏模量的变化来测算e[4]。公式分别为

$$\tau=\frac{F}{\pi d l} \quad (1) \qquad e=\frac{d}{2}\left[1-\left(\frac{E_p}{E_o}\right)^{1/2}\right] \quad (2)$$

其中d为纤维直径，l为纤维被树脂浸润的长度（3.0±0.1mm），F为拔出力，E_o、E_p分别为纤维处理前后初始杨氏模量。

2. 表面测试：利用Carroll[6]和 Fowkes[7]公式分别计算纤维与甘油及液体环氧树脂的接触角以及纤维表面能；用扫描电镜（TEOL JSM-T300），表面光电子能(ESCA LAB MKⅡ）对纤维表面进行探测。

以上实验的具体条件及公式推导详见参考文献4。

3 结果与讨论

3.1 等离子体处理对界面粘结强度的影响

经t（秒）时间处理后的纤维与树脂的界面粘结强度τ(t)和未处理纤维与树脂的粘结强度τ_0(0.9MPa）之比值，即相对粘结强度n，随着处理时间的增加而呈现“先快后慢”的上升趋势，在300秒时达到极大值(图1）。

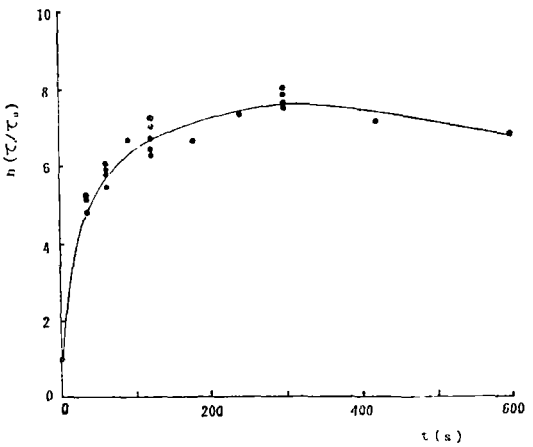

图1 界面粘结强度的提高倍数(n)与等离子体处理时间(t)的关系

3.2 界面粘结性能改善的作用机理

1. 表面物理结构：等离子体处理使纤维表面遍布刻蚀坑（比较图2a、b），直径及坑深可达微米级，这是由于等离子体引发的化学反应以及局部烧蚀过热而形成的。正是由于刻蚀坑的出现，当环氧树脂浸入坑内，即形成嵌合界面结构；刻蚀坑也极大地增加了比表面积，为界面浸润及化学键合提供了有利条件。

从图3可见，随着处理时间的延长，纤维表面的刻蚀深度逐渐增大，这与粘结强度随处理时间的变化曲线（图1）类似，只是开始阶段上升速度较缓。

2. 表面浸润性：纤维经等离子体处理后，表面能（探测深度5～10Å）获得大幅度提高，从未处理的34mJm^{-2}上升到约60mJm^{-2}，大大超过了环氧树脂的表面能（43mJm^{-2}），根据Zisman的浸润理论，满足了界面粘结的前题条件。随着处理时间的增加，纤维表面能的极性分量γ_s^p大幅度提高，其关系曲线与图1和图3类似，但上升速率最快（见表1数据）。由图4可见，γ_s^p的提高对界面粘结强度有明显影响，值得注意的是γ_s^p与相对粘结强度并非线性关系。

3. 表面化学结构：XPS结果表明，表面处理使纤维表面氧含量大为增加，引入了多种含氧极性基团，并且随处理时间的增加而增加，最终趋于恒定[4]。由图5可见，纤维表面

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

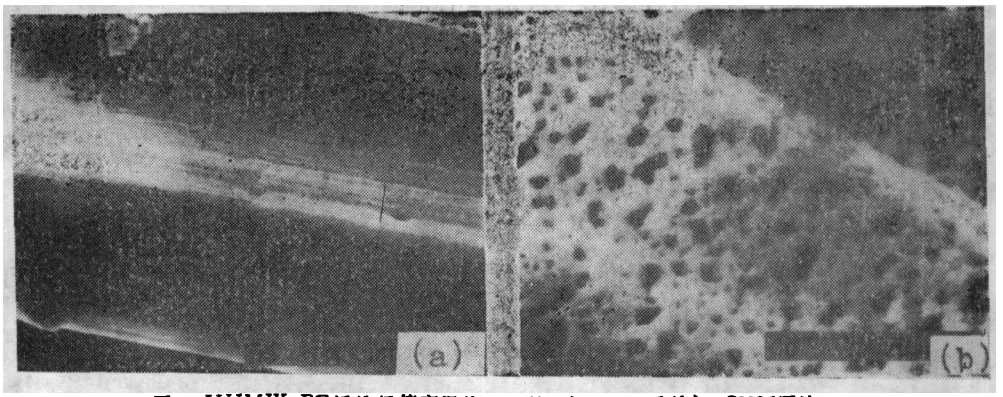

图2　UHMW-PE纤维经等离子体处理前(a)和处理后(b)的SEM照片

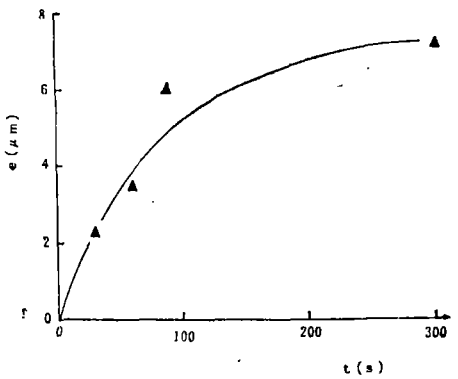

图3　等离子体处理时间(t)对纤维表面刻蚀深度(e)的影响，曲线是根据后文理论值所得

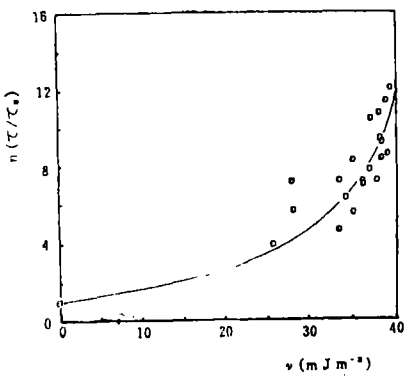

图4　界面粘结强度的提高倍数(n)与纤维表面能极性分(γ)量的关系

氧含量对界面粘结强度有明显影响，其关系曲线与图4相似。进一步分析可知，纤维表面氧含量与表面能极性分量存在线性相关关系（图6），则表面能大幅度提高的实质是惰性的

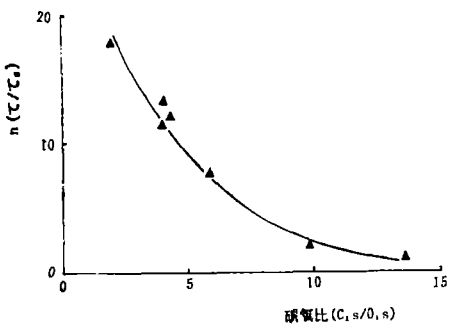

图5　界面粘结强度的提高倍数(n)与纤维表面氧含量的关系

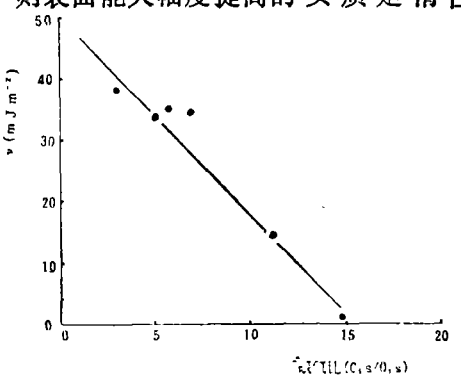

图6　纤维表面氧含量（用碳氧比表示）与表面能极性分量(γ)的关系

UHMW-PE纤维表面化学结构及成份发生了明显的改变。

3.3　界面粘结定量分析

上文讨论了经等离子体处理后，UHMW-PE纤维与环氧树脂界面粘结性能获得改善的原因，而影响界面的主要因素是：由表面刻蚀坑引起的机械铰链效应；由极性含氧基团引起的化学键合效应以及普遍存在的色散力引起的非极性作用。用$\tau_m(t)$，$\tau_c(t)$和$\tau_d(t)$分别表

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

示上述三种作用因素在总的界面粘结强度$\tau(t)$中所占分量，则

$$\tau(t)=\tau_m(t)+\tau_c(t)+\tau_d(t) \quad (3)$$

机械铰链作用的产生，是由于纤维自树脂中拔出时，浸入刻蚀坑的树脂受到沿纤维方向的剪切力，其大小与树脂浸入深度及纤维本身强度有关：若用刻蚀深度e的n次方来表征刻蚀坑对机械铰链作用的影响，后面将对实验数据进行拟合以确定n的值，则

$$\tau_m(t)=K_m\cdot e^n(t) \quad (4)$$

式中，$e(t)$为处理时间为t时的刻蚀深度，K_m为比例系数，并与纤维本身强度有关，由于拉伸比越高的纤维，表面抗剪强度越高[8]，因此K_m越大。

用表面能极性分量来表征化学键合对粘结强度的贡献，即

$$\tau_C(t)=K_C\gamma_S^P(t) \quad (5)$$

式中K_C为比例系数。

由于非极性色散力是一种很弱的物理作用力，而且受等离子体处理时间的影响较小，故$\tau_d(t)$为量值较小的常量。对于未处理纤维（其界面粘结强度：$\tau_0=0.9$MPa），可以认为刻蚀坑及表面能极性分量近似为零，按公式（3），（4），（5）可知：

$$\tau_d(t)=\tau_d(0)=\tau_0 \quad (6)$$

结合以上各式可得：

$$\frac{\tau(t)}{\tau_0}-1=\frac{K_m}{\tau_0}e^n(t)+\frac{K_C}{\tau_0}\gamma_S^P(t) \quad (7)$$

则

$$e(t)=\left\{\left[\left(\frac{\tau(t)}{\tau_0}-1\right)-\frac{K_C}{\tau_0}\gamma_S^P(t)\right]\cdot\frac{\tau_0}{K_m}\right\}^{1/n} \quad (8)$$

表1 各处理时间所对应的相对粘结强度，表面能极性分量和理论刻蚀深度（n=2，公式8的计算值）

处理时间(s)	$\tau(t)/\tau_0$	γ_S^P(mJm^{-2})	e(μm)理论值
30	4.90	28.5	2.20
60	5.75	31.8	3.99
90	6.25	33.2	4.92
120	6.60	33.8	5.59
180	7.05	34.1	6.49
240	7.35	34.7	6.93
300	7.60	35.5	7.20

由表1及图1的实验值：$\tau(300)/\tau_0=7.60$，$e(300)=7.2\mu m$，$\gamma_S^P(300)=35.5mJm^{-2}$，$\tau(30)/\tau_0=4.90$，$e(30)=2.2\mu m$，$\gamma_S^P(30)=28.5mJm^{-2}$，分别代入（7）式，设定一个n值，解方程组得$K_m/\tau_0$和$K_C/\tau_0$的值，再代入（8）式可求出$e(t)$的一组理论值；通过与e的实验值进行拟合分析表明，当n为1或3时，所得$e(t)$理论值偏离实测值较大，而当n取2时，$e(t)$的拟合曲线最合理（见图3）。故当n取2时，前面的公式是合理的。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

上述三种作用力分别在总的界面粘结强度中所占比例可通过下式求出。

$$\frac{\tau_m(t)}{\tau(t)}=\frac{K_m\cdot e^2(t)}{\tau(t)}=\frac{K_m}{\tau_0}\cdot\frac{\tau_0}{\tau(t)}\cdot e^2(t) \tag{9}$$

$$\frac{\tau_c(t)}{\tau(t)}=\frac{K_c\cdot\gamma_s^p(t)}{\tau(t)}=\frac{K_c}{\tau_0}\cdot\frac{\tau_0}{\tau(t)}\cdot\gamma_s^p(t) \tag{10}$$

$$\frac{\tau_d(t)}{\tau(t)}=\frac{\tau_0}{\tau(t)} \tag{11}$$

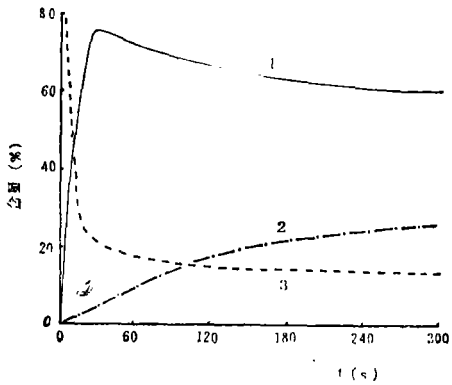

图7　$\tau_c(t)$(1)、$\tau_m(t)$(2)和$\tau_d(t)$(3)分别在$\tau(t)$中所占百分比及其随等离子体处理时间的变化关系

从图7可见，首先，化学键因素对界面粘结的贡献最大，约占60%以上，而且在几十秒的等离子体处理时间范围内，即可迅速达到极值(约76%)。其次，机械铰链作用对界面粘结的贡献随处理时间的延长而缓慢增加，最终接近30%。值得补充的是，由于纤维表面抗剪强度和表面刻蚀坑随着纤维拉伸比的提高而增大，因此机械铰链作用的贡献亦越大，故提高纤维表面抗剪强度是进一步强化界面结构的有效途径之一。从图7可见，由于总的界面粘结强度大幅度提高，非极性色散力所占比例迅速下降到仅占10%左右。

界面粘结强度与纤维表面能极性分量ν_s^p以及表面氧含量（O_{1s}/C_{1s}）呈现曲线关系（见图4，5），这是由于当γ_s^p（或O_{1s}/C_{1s}）随着处理时间的增加而到一定程度后，机械铰链作用才逐渐明显起来。因此，这两个曲线关系实际上反映了化学键效应与机械铰链效应对界面粘结强度共同作用的“不同步”特征。

4 结　论

（1）对UHMW-PE纤维进行等离子体表面处理后，纤维与环氧树脂界面粘结强度提高四倍以上。

（2）等离子体处理大为提高了纤维的表面能，引入了多种含氧极性基团，使纤维表面遍布刻蚀坑。

（3）界面粘结强度主要是由机械铰链效应、化学键效应以及非极性色散力共同作用的结果，随处理时间不同，各因素对粘结强度的贡献亦不同。在300秒时，界面粘结强度获得最大值，以上三个因素的贡献分别为30%、60%和10%左右。

参 考 文 献

1　Piggott M R. Comp Sci Tech, 1991; 42: 57

2　Nardin M, Ward I M. Mater Sci and Tech, 1987; 3: 814

3　孙慕瑾. 低温等离子体技术在复合材料工业中的应用. 物理, 1987; 10: 611

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4 高尚林，袁超廷，牟其伍．超高分子量聚乙烯纤维的等离子体表面处理．第二届全国复合材料界面工程会议论文集，天津．1991；67
5 Broutman L J. Reinforced Plastics/Composites. 25th Annual Technical Conference. Washington D C. 1970; Section 13B 1 10
6 Carroll B J. J Colloid Interface Sci, 1976; 57; 488
7 Fowkes F M. J Phys Chem, 1962; 66; 382
8 Ladizesky N H, Ward I M. J Mater Sci, 1983; 18; 533

A STUDY OF THE INTERFACE OF UHMW-PE FIBER REINFORCED EPOXY RESIN COMPOSITE

Gao Shanglin Yuan Chaoting Mu Qiwu

(Chongqing Institute of Architecture & Engineering, Chongqing, 630045)

Abstract The fiber-resin adhesion has been reinforced by plasma treatment on Ultra-high Molecular Weight Polyethylene (UHMW-PE) fibers. The mechanism of the surface change, as is reported in this paper, has been studied by the pull-out test, XPS, SEM, contact angle measurements. Giving the quantitative analysis of the applied forces affecting the surface adhesion, we discuss the roles of the three main factore playing in the fiber-resin adhesion, and their relation to plasma parameters. The three main factors are the key mechanical effects, the chemical bonding effects and nonpolar dispersion force.

Key words UHMW-PE fiber, interface adhesion, plasma treatment, interface forces

（上接第70页）

（2）同时检验910×1219mm面积的样品，并进行全场视频彩显；

（3）非接触式检验，不受被检件外形的影响，可检测曲面、异形面、非规则外形件等接触法难以实现的检验。

LTI公司的剪应力仪已成功地用来检验Northrop公司的B-2轰炸机和鹞式飞机AV-8B、CH-47直升飞机等蜂窝结构和复合材料构件的缺陷，而且用来在位检查有缺陷的部件经修补后的修复情况，有极大的实用价值。

在超声无损检验方面McDonnel Douglas公司采用AUSS-5自动超声扫描系统来检验F-15、F/A-18和AV/8B等飞机构件，该系统包括：整体运动控制、数据采集、图像系统等，每小时可检测230平方米，可储存约6913平方米数据，厚度方向分辨率0.03毫米。Matec Instruments推出Explorer 9000先进超声无损检验工作站和MBS-8000超声检测系统，具有

（下转第84页）

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net