第3卷 第2期　　复 合 材 料 学 报　　Vol. 3 No. 2

1986年6月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　June 1986

混杂短纤维增强尼龙1010的工艺与性能

何国仁　曾汉民　杨桂成　邓　云*

（中山大学材料科学研究所，广州）

摘　要

本工作采用挤出造粒与注射成型的工艺，研究了以短碳纤维和玻璃纤维混杂增强尼龙1010的机械性能、耐热性、摩擦磨损性能及其“混杂效应”。统计了纤维在挤出和注射过程中长度分布的变化。观察了纤维在注射试样中的取向以及纤维与基体的粘结情况。

一、前　　言

具有不同性能的纤维混杂增强树脂的复合材料是复合材料发展的一个新方向，其中研究得最多的是碳纤维与玻璃纤维的混杂。对于连续长纤维混杂增强的研究，已经有大量的报导[1-7]。混杂增强不仅可以降低成本取得经济效益，而且往往由于“混杂效应”（*hybrid effect*）的存在，导致复合材料的某些性能有可能比按复合材料混合法则所预期的性能更好，从而可以同时取得良好的技术效益。因此，根据实际使用要求，混杂纤维增强复合材料有可能较好地协调成本与性能关系。

由于热塑性塑料容易加工成型这一明显的优点，短纤维增强热塑性树脂复合材料是纤维复合材料应用于工业与民用的最重要形式。由于纤维被切短，使得纤维高性能的发挥受到很大损害；加上民用方面对价格的敏感性，因此通过混杂纤维的途径降低成本，同时少降低或不降低性能，对于短纤维增强热塑性基体复合材料具有重要的意义。考虑到尼龙1010是我国独创的尼龙品种，性能优异，而且玻璃纤维增强尼龙在国内已有一定的应用基础，本文研究了玻璃纤维与碳纤维混杂增强尼龙1010时的“混杂效应”在一系列性能上的表现。

本文1985年11月收到，1986年2月收到修改稿

* 邓云是本校一九八一级本科毕业生

二、实　　验

(1)**原料及预处理**：玻璃纤维由长沙玻璃厂生产，抗拉强度为100公斤/毫米^2，经丙酮洗涤。碳纤维由辽源市特种纤维厂生产，抗拉强度为200公斤/毫米^2。用前在400℃空气中灼烧1小时。尼龙1010由上海长虹塑料厂生产，相对粘度1.87，用前于80℃空气干燥6小时。

(2)**复合材料的制备**：纤维预剪成约3厘米长，按比例与树脂粉末混合后用φ45挤出机挤出，切成长1厘米的粒料，再于225克螺杆式注射机中注射成标准试条。6种样品的组成如表1所示。其中6号样品是外购的粒料（系采用包复式一次挤出的复合工艺造粒）。

(3)**性能测试**：部分性能的测试及条件如表2所示。电阻率的测试方法参照文献[8]。

表1　样品的组成

编号	纤维体积分数V_f(%)			基体体积分数V_m(%)
	碳纤维(CF)	玻璃纤维(CG)	CF/GF	
1	0	0		100
2	21.9	0	4/0	78.1
3	16.4	5.5	3/1	78.1
4	5.5	16.4	1/3	78.1
5	0	21.9	0/4	78.1
6	0	19.2		80.8

表2　部分性能的测试方法及条件

性能	标准	試样尺寸(毫米)	加載速度(毫米/分)	备注
拉伸	GB 1040	4.5×10×150	10	
弯曲	GB 1042	10×15×120	20	$r=10$, $L=100$
冲击	GB 1040	10×15×120		
剪切	双面	4.5×10×80	10	
馬丁耐热	GB 1035	10×15×120		
吸水性	GB 1034	10×15×120		28℃
熔融指数		粒料		5kg，235℃

摩擦磨损试验在M—200试验机上进行。对磨材料为45号钢，硬度HRC48～50，线速度0.4米/秒，负荷30公斤，试样摩擦面为4×7毫米。所有力学及马丁耐热性能的数据均为5个试条平行测定的平均值。

(4)**纤维长度分布及取向**：由于尼龙1010较难溶解，难以与纤维有效地分离，考虑到聚碳酸酯与尼龙同样是极性高聚物，并且具有相近的熔融指数，因此以聚碳酸酯为基体在同样

条件下与玻纤和碳纤混杂挤出造粒及注射，作为模拟。用溶剂将试样溶解分离出纤维。用扫描电鏡拍照，逐一测量每一根纤维的长度。按下列公式计算：

数均分数 $$X_{ni}=\frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

体均分数 $$X_{vi}=\frac{V_i}{\sum_i V_i}=\frac{V_i L_i S}{\sum_i N_i L_i S}=\frac{N_i L_i}{\sum_i N_i L_i}$$

数均长度 $$L_n=\sum_i X_{ni} L_i$$

体均长度 $$L_v=\sum_i X_{vi} L_i$$

分散度 $$D=\frac{L_v}{L_n}$$

式中N_i是长度为L_i的纤维数目，V_i是长度为L_i的纤维体积，S为纤维横截面积。统计的纤维数目在800根以上。

纤维的取向分别以试条不同方向的电阻率以及直接用反射偏光显微鏡拍取纤维分布照片的方法来表征。

三、結果与討論

(1)纤维长度的分布

图1和图2分别是不同情况下的纤维长度分布的积分曲线与微分曲线，表3是纤维长度统计的结果。可以看到，经过挤出，纤维的体积平均长度从原来的3厘米猛减短至0.6至

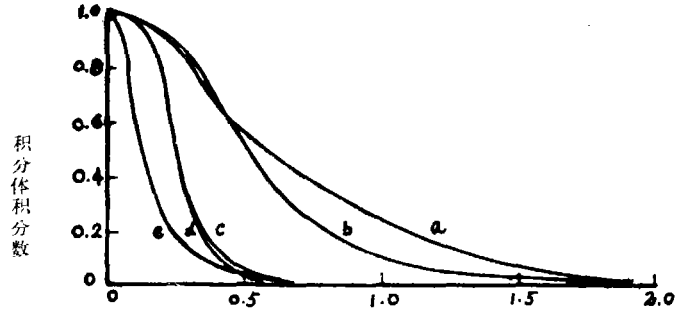


图1 纤維长度分布的积分曲綫
(a)挤出碳纤，(b)挤出玻纤，
(c)注射碳纤，(d)注射玻纤，
(e)注射玻纤(文献9)

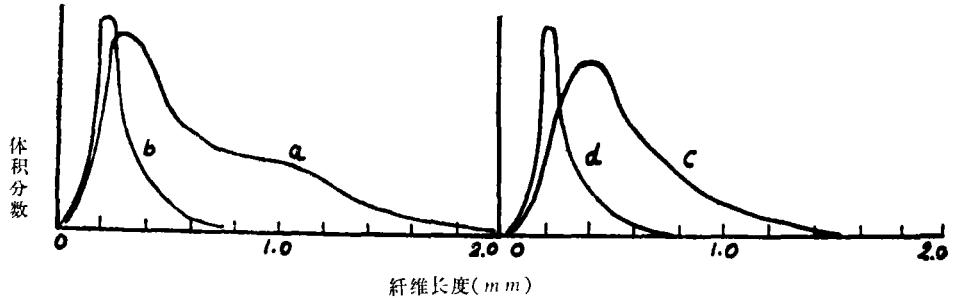


图2 纤維长度分布的微分曲綫
(a)挤出碳纤维，(b)注射碳纤维，(c)挤出玻璃纤维，(d)注射玻璃纤维

表3 纤维平均长度及分散度

项目		挤出		注射	
		CF	GF	CF	GF
数均长度L_n	(mm)	0.43	0.46	0.24	0.23
体均长度L_v	(mm)	0.70	0.61	0.29	0.28
分散度D		1.61	1.33	1.23	1.20
长度大于L_c的体积分数	(%)	72	98	47	88

0.7毫米，而且有较宽的分布。再经过注射，平均长度再锐减至0.28至0.29毫米，而且分布显著变窄。此外，尽管玻璃纤维比碳纤维具有较好的韧性，但在加工过程中两者的长度损失程度是相近的。

对于短纤维增强复合材料，临界长度L_c是一个重要参数。可按下式计算：

$$L_c=\frac{\sigma_f\cdot d}{2\tau_i}$$

式中σ_f是纤维抗拉强度，d为纤维直径，τ_i是纤维与基体的界面粘结强度。假定碳纤与玻纤的直径分别为8和10微米，并假定界面粘结强度为基体抗拉强度的75%[10]，可计得本工作中碳纤与玻纤的L_c分别为0.27和0.28毫米。从表1可知，注射后的碳纤维的体积平均长度已接近其临界长度，而且只有47%的纤维大于L_c，但仍高于文献9所报道的18%(图1曲线e)。玻纤虽然有88%的纤维大于L_c，但这仅是由于其强度较低以至其L_c值较低。所以，目前采用的这种塑料加工机械若用于纤维复合材料生产，很有改进的必要。

(2)纤维的取向

由于物料挤出或注射过程中在出料口或注射模腔中存在着很大的速度梯度，因此纤维容易发生沿物料流动方向的取向。其中梯度最大的是紧靠模壁处，因此工件的表面层纤维取向度要比中心部位大。这一点可以从注射试样不同方向拍得的反射偏光显微镜照片看到(图3)。这种取向还表现在不同方向的电阻率有很大的差异（表5最后一栏）。此外，还可以通过下述计算说明。

考虑了纤维长度分布与取向以后，复合材料的抗拉强度可计算如下[9]：

$$\sigma_c=\eta\left[\sum_j\frac{\tau_i l_j V_j}{d}+\sum_j E_f\varepsilon_c\left(1-\frac{E_f\varepsilon_c d}{4l_j\tau_i}\right)V_j\right]+E_m\varepsilon\ (1-V_f)$$

式中V_j是长度为l_j的纤维体积分数，E_f和E_m为纤维及基体的弹性模量，ε_c为复合材料的断裂伸长，d为纤维直径，V_f为纤维总体积分数，η是纤维取向系数。假定以尼龙1010为基体的复合材料中的纤维长度分布与聚碳酸酯为基体时相同，则计算结果如表4所示。可见纤维取向系数平均在0.5～0.6左右。考虑到由于注射件中的空洞等缺陷造成的强度损失，实际的取向系数应比此值还高一些。

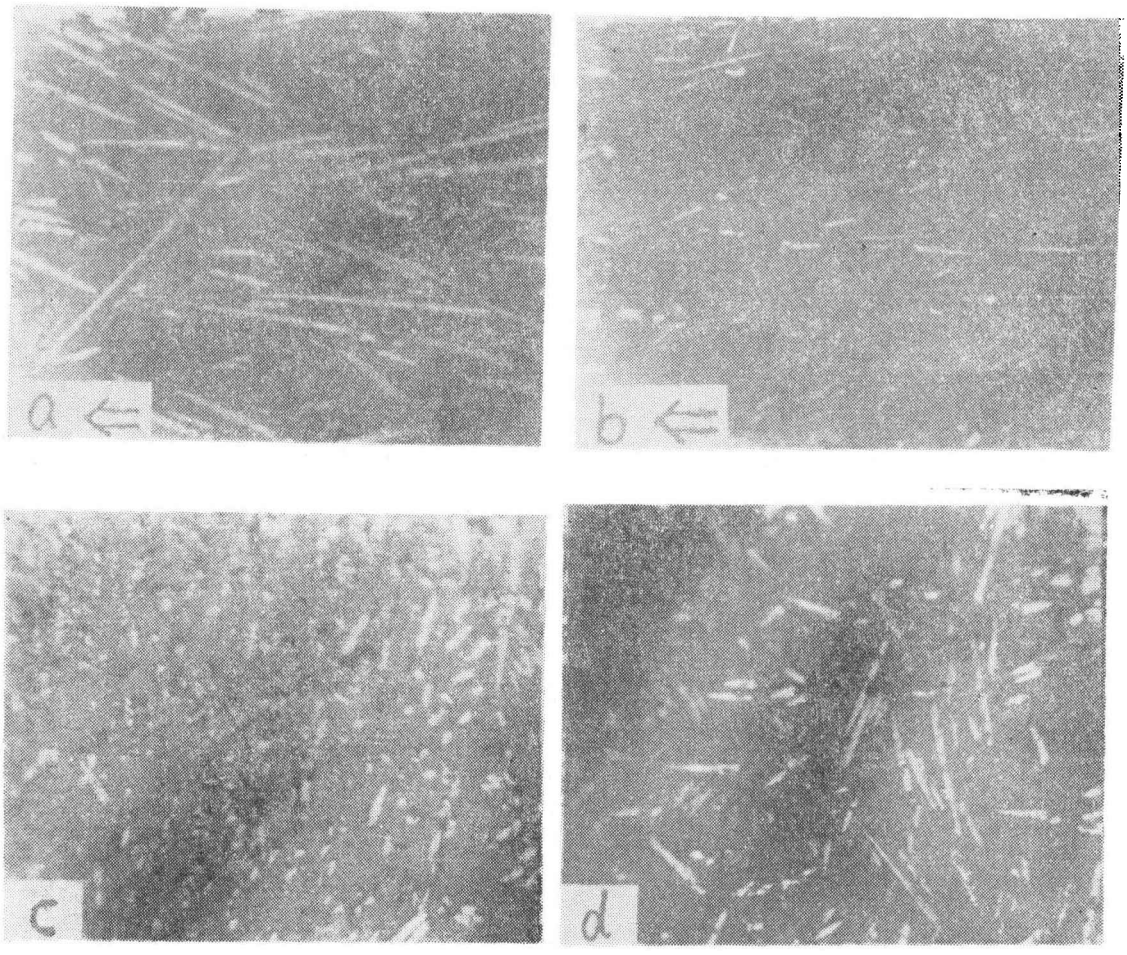


图 3　注射試条不同方向的偏光显微鏡照片

(*a*)表面部分，平行于流动方向；(*b*)表面部分，垂直于流动方向；
(*c*)中心部分，平行于流动方向；(*d*)中心部分，垂直于流动方向。

表4　抗拉强度计算值、实验值与纤维取向系数

$\frac{CF}{GF}$	計算值						实验值	取向系数
	纤維				基体	合計		
	类型	$L>L_c$	$L<L_c$	合計				
4/0	CF	1422	758	2180	310	2490	1450	0.52
	GF	0	0	0				
	合計	1422	758	2180				
3/1	CF	1065	454	1519	310	2190	1470	0.62
	GF	347	14	361				
	合計	1412	468	1880				

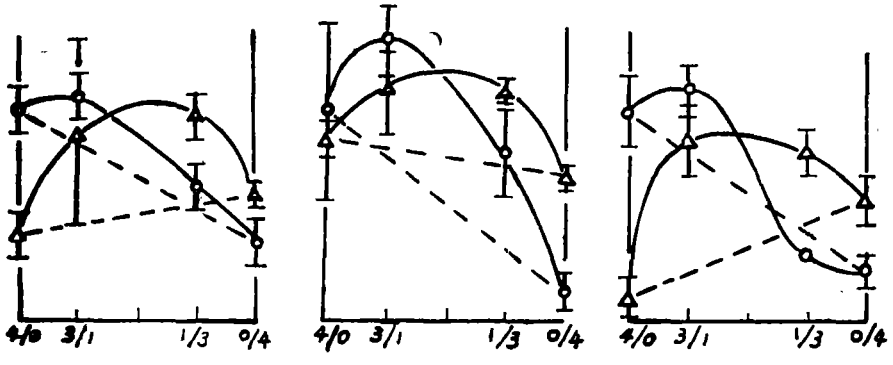
表4　抗拉强度的计算值、实验值与纤维取向系数

CF/GF	計算值						实验值	取向系数
	纤维				基体	合計		
	类型	$L>L_c$	$L<L_c$	合計				
1/3	CF	357	190	547	310	1935	1320	0.62
	GF	1035	43	1078				
	合計	1392	233	1625				
0/4	CF	0	0	0	310	1749	1230	0.64
	GF	1382	57	1439				
	合計	1382	57	1439				

(3)混杂效应

表5是力学性能及部分其他性能的测试结果。可以看到，纤维增强后除了剪切强度以外，其他力学性能都比基体树脂的高2～5倍，其中以抗拉模量与缺口冲击强度提高最多。

把纤维长度和取向考虑进去以后，复合材料的混合法则原则上是可以应用于短纤维复合材料的。图4是几种力学性能的测定结果与混合法则所预言的结果比较。可以看到，在大多数情况下，混杂增强复合材料的性能比混合法则预言的要好。其中以抗拉模量与弯曲模量的增益较为显著（表6）。关于混杂效应的机理还有待于探讨。



a) CF/GF抗伸強度(o)与抗弯強度(△)　b) CF/GF拉伸模量(o)与弯曲模量(△)　c) CF/GF带缺口(o)和无缺口(△)冲击强度

图4　混杂纤維增強尼龙1010的混杂效应

——：实驗值；…：混合法則預言值

通常，玻璃纤维复合材料比碳纤维有较高的冲击强度。表5中的无缺口冲击强度确是这样，但缺口冲击强度却相反。这说明它们对缺口的敏感性不同。无缺口冲击强度与缺口冲击强度的比值越大，表明它们的缺口敏感性越大（表7）。缺口敏感性与纤维的长度分布及纤维与基体的界面状态有关。纤维长度越接近临界长度L_c，或者纤维与基体的粘结强度越低，发生纤维拔出的机会与拔出时耗散的能量就越大，这时材料对缺口就越不敏感。从上面讨论

表5 部分性能测试结果

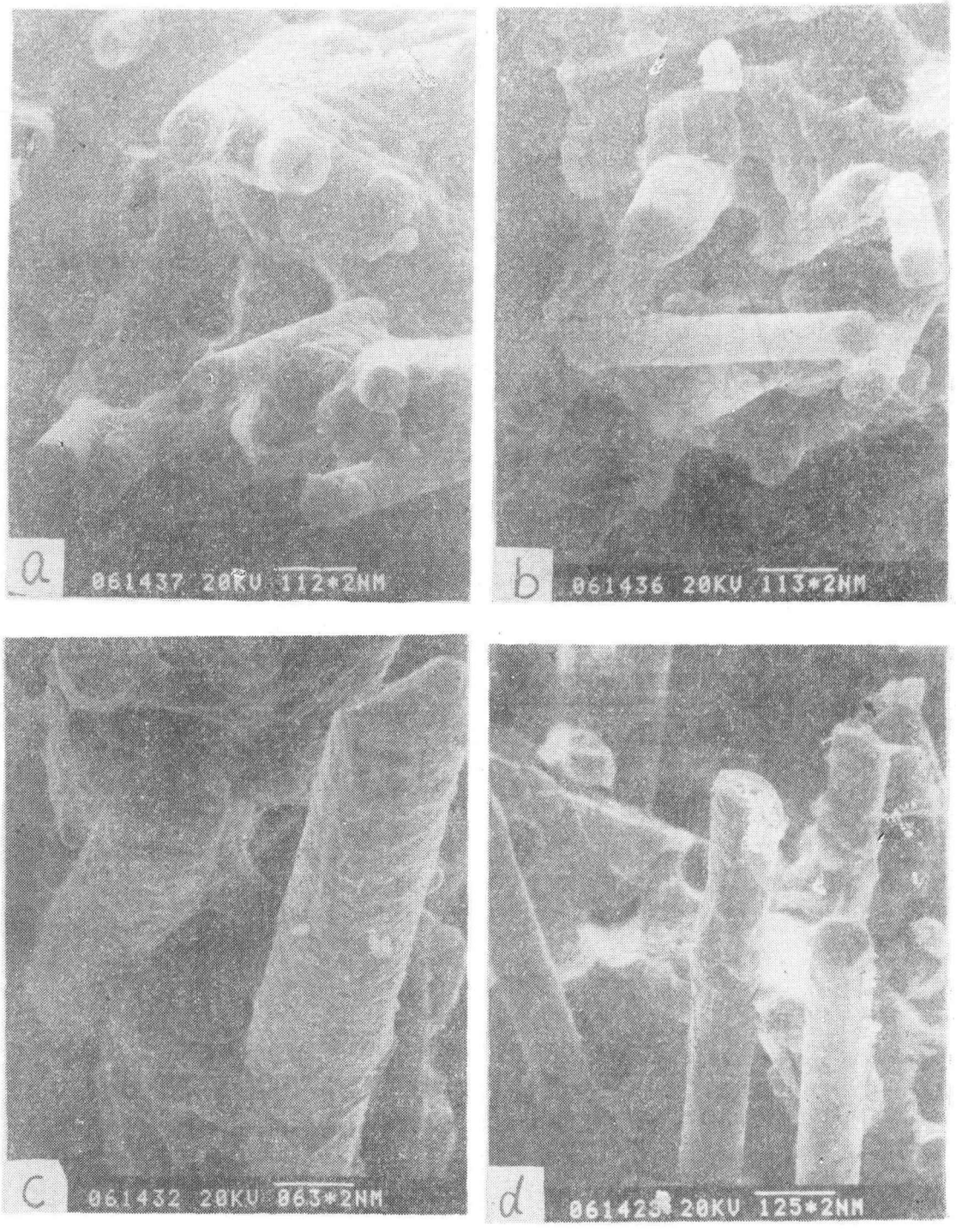
性能 \ CF/GF	单位	0/0	4/0	3/1	1/3	0/4	外购
熔融指数	$g/10min$	200	15	20	20	15	
抗拉强度	kg/cm^2	400±60	1450±40	1470±40	1320±40	1230±40	720±40
抗拉模量	$kg/cm^2 \cdot 10^{-2}$	176±16	1050±150	1170±60	980±90	750±40	610±27
弯曲强度	kg/cm^2	900±100	2490±40	2660±160	2690±40	2560±20	1700±200
弯曲模量	$kg/cm^2 \times 10^{-2}$	192±23	820±30	900±70	900+20	760±20	600±30
冲击强度 缺口	$kg \cdot cm/cm^2$	3.8±0.4	20.9±1.3	21.7±0.9	16.2±0.2	15.7±0.5	13.7±0.7
冲击强度 无缺口	$kg \cdot cm/cm^2$	19±3	64±2	77±3	76±2	72±2	35±4
剪切强度	kg/cm^2	426±8	833±9	810±10	720±30	650±30	570±10
马丁耐热	℃	47±1	163±2	161±1	166±0.5	172±1	141±1
吸水率	%	0.19	0.14	0.14	0.19	0.15	0.19
电阻率 //	$\Omega \cdot cm$		0.75	1.5×10^3	9.4×10^5		
电阻率 ⊥	$\Omega \cdot cm$		2.5				

(注) //：沿物料流动方向；⊥：垂直于物料流动方向

表6 混杂纤维增强材料的性能对混合法则预言值的增量(%)

CF/GF	抗拉强度	抗拉模量	弯曲强度	弯曲模量	缺口冲击强度	无缺口冲击强度
3/1	5.8	20.6	6.5	12.5	9.6	16.7
1/3	3.1	19.5	5.9	16.9	-4.1	8.6

已知，注射后的碳纤维的体均长度（0.29毫米）很接近其L_c（0.27毫米），而玻璃纤维的体均长度（0.28毫米）则远大于其L_c（0.17毫米）。6号样品由于采用包复式一次挤出造粒工艺，虽然纤维较长，但纤维在树脂中分布很不均匀，界面粘结很差（图5—f），因此也表现出很低的缺口敏感性。



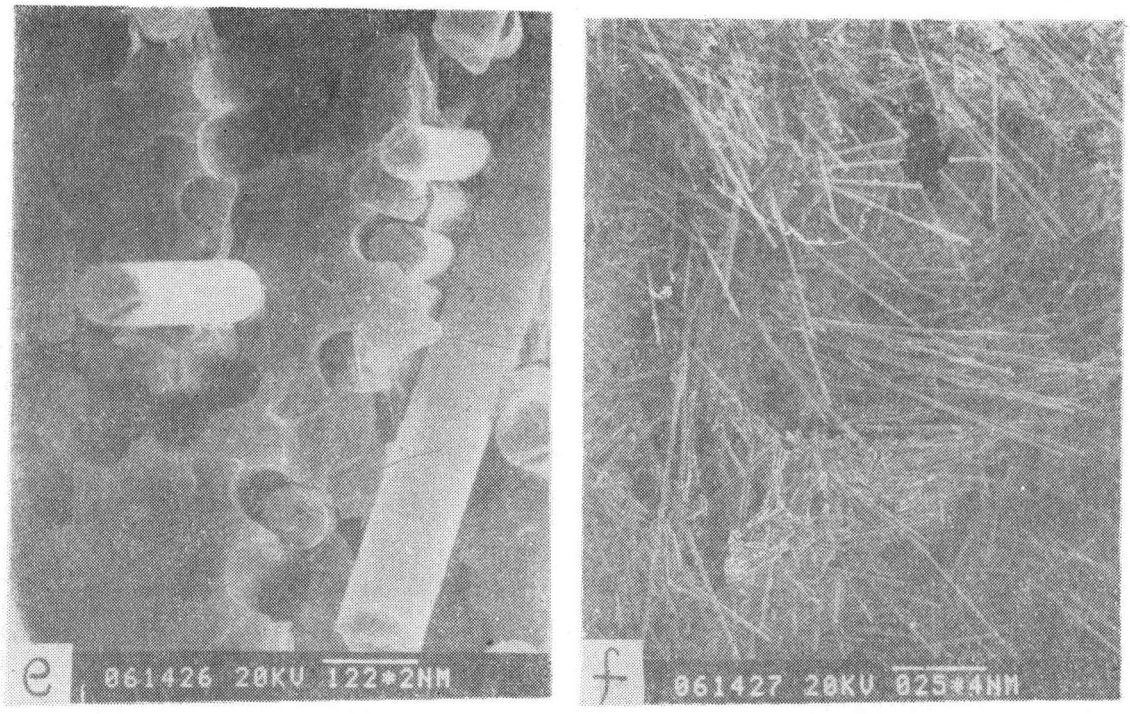


图5　复合材料冲击断口扫描电镜照片
*CF/GF*为4/0(*a*)，3/1(*b*)，1/3(*c*)，0/4(*d*)，(*e*，*f*)为外购料

表7　几种材料对缺口的敏感性

CF/GF	0/0	4/0	3/1	1/3	0/4	外购
无缺口冲击强度/缺口冲击强度	5	3.1	3.6	4.7	4.6	2.6

从图6可以看到，混杂纤维增强材料的摩擦系数及磨损率一般都比单一纤维增强的

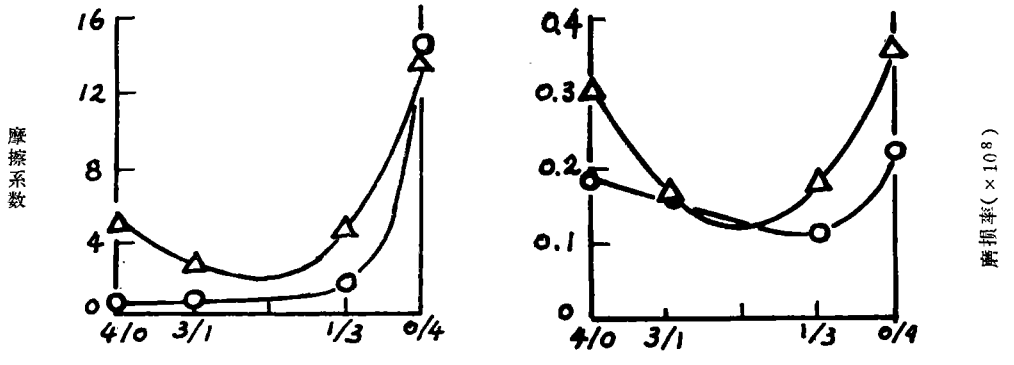


图6　混杂纤维*CF/GF*与单一纤维增强尼龙1010的摩擦磨损性能
(△)　无润滑，(o)水润滑

低。如 $CF/GF=1/3$ 的样品与纯玻纤增强样品相比，摩擦系数减少一倍，无润滑与水润滑时的磨损率分别减少了2倍至8倍。这种现象在混杂纤维增强聚甲醛时也有，也称为“正混杂效应”[12]。事实上，摩擦磨损性质并不服从混合法则。因为这种性质与材料组成的关系十分复杂，影响因素十分多。然而由于碳纤维与玻璃纤维性能上的差异很大，有可能存在某种协同效应，使摩擦磨损机理发生某种变化而获得比单一纤维增强时更好的性能。这个问题有待继续深入研究。

尽管本工作的碳纤维与玻璃纤维没有经过表面处理，但从图 5*a*～*d* 可以看到，断口上少数拔出的纤维表面粘满了一圈一圈的树脂，更多的纤维是与断口齐头断去的。此外，树脂部分的断面也是参差不齐的。并且，这种形态是普遍而不是个别的。这说明在本工艺条件下尼龙1010对纤维有良好的粘结。但6号样品的纤维却很光滑，而且树脂部分的断面也很平整（图5—*e*），这可能是由于包复式一次挤出造粒的工艺未能使纤维均匀分散及与树脂紧密接触。

四、結　　論

(1) 用碳纤维和玻璃纤维混杂增强尼龙1010，其机械性能优于混合法则的预言值而呈现正的“混杂效应”。其摩擦磨损性能也优于单一纤维增强材料。

(2) 在现有加工设备条件下，挤出和注射过程使碳纤维和玻璃纤维的长度严重损失，并且两种纤维的损失程度是相近的。

(3) 挤出和注射工艺使试样中的纤维沿物料流动方向取向。

(4) 在本工艺条件下，碳纤维和玻璃纤维分散均匀并与尼龙1010有良好的粘结。而采用包复式一次挤出工艺所得之粒料不适宜于直接用于注射。

参 考 文 献

[1] J. Summerscales and D. Short, Composites, 9(3),157 (1978).

[2] D. Short and J. Summerscales, Composites, 11(1),33(1980).

[3] M. Arrington and B. Harres,Composites, 9(3), 149 (1978).

[4] G. Marom et al, J. Mater.Sci., 13(7),1419 (1978).

[5] A. R. Bunsell, Letter, Composites, 7(3), 158 (1976).

[6] A.S. Wood, Mod. Plastics, 55(3), 48 (1978).

[7] N.L Hancox,Fiber Composite Hybrid Materials, Applied Science Publishers LTD. London, 1981.

[8] 曾汉民、何国仁，《宇航材料工艺》1984，1，6.

[9] M.G. Bader and W.H. Bowyer, Composites, July, 150 (1973).

[10] 曾汉民、何国仁，《宇航学报》，1983,2,14.

[11] H.Kenchel, Fiber Reinforcement, Akademisk Forlag Copenhagen, 1964.

[12] H.M. Hawthorne, “Wear of Materials 1983”, 576, The International Conference on Wear of Materials, Reston, Virgina, April, 1983.

ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA

(Quarterly)

Volume 3 Number 2 June 1986

INVESTIGATION ON THE PROCESS OF CONTINUOUS PREPREG TAPES

Zhang Fengfan, Li Peilan and Dang Runtian

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, China

(Received January 1986)

ABSTRACT

The preparing method of continuous prepreg tapes of carbon fiber with impregnating machine are investigated.

The factors effecting on the resin content, appearence , volatile content of prepreg tapes are discussed. The optimum processing parameters for preparing prepreg tapes are given. The continuous unidirectional prepreg tapes, having a maximum width of 300 mm and a length of 200m, can be manufatured with the machine.

HYBRID SHORT CARBON/GLASS FIBER REINFORCED NYLON 1010

He Guoren, Zeng Hanmin, Yang Guicheng and Deng Yun

Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou, China

(Received November 1985)

ABSTRACT

The hybrid carbon-fiber/glass-fiber reinforced nylon 1010 is prepared by extrusion and injection moulding. The fibers are oriented along the direction of the flowing of inject-

ed or extruded material. The fiber average length and the dispersity of length distribution are considerably altered by injection as compared with extruded materials. Obvious positive hybrid effects are found for either mechanical properties or tribolohy behaviors. Excellent interfacial bonding between fiber and matrix is visualized by SEM micrography.

ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE MORPHOLOGIES OF HYBRID COMPOSITES

Li Jiaju, Mai Kancheng and Zeng Hanmin

Materials Science Institute

Zhongshan Universsty, Guangzhou, China

(Received January 1986)

ABSTRACT

This paper studied the mechanical properties and fracture morphologies of glass, carbon and carbon/glass hybrid fiber reinforced PSF/ESF composites. A formula was given which can estimate or design the mechanical properties of the hybrid composites from the properties of the single composite. Experimental results showed that not only the new blend PSF/ESF can be reinforced but also a more excellent and cheaper composite may be fabricated by hybrid fibers.

EXCESS ENTHALPY RELAXATION AND CHANGES OF PHYSICAL PROPERTY IN A CROSSLY LINKED UNSATURATED POLYESTER

Ke Yucai, Xi Xiaomei and Su Binghui

Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, China

(Received January 1986)

ABSTRACT

The excess enthalpy relaxation (EER) process and changes of physical and mechanical properties in a crossly linked unsaturated polyester annealed at temperatures below T_g have