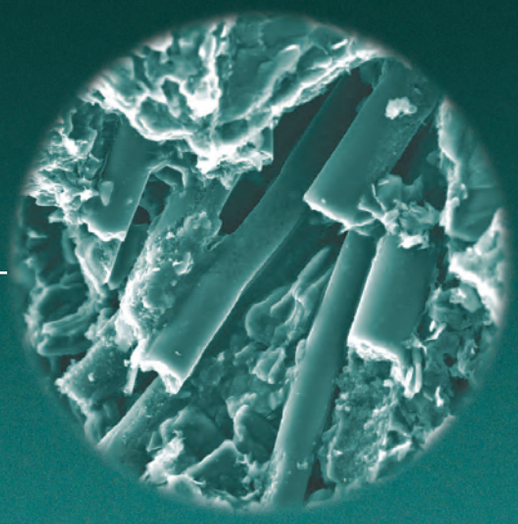
第 32 卷 第 4 期 Vol.32 No.4

ISSN 10
CN 11-

赠阅 复合材料学报

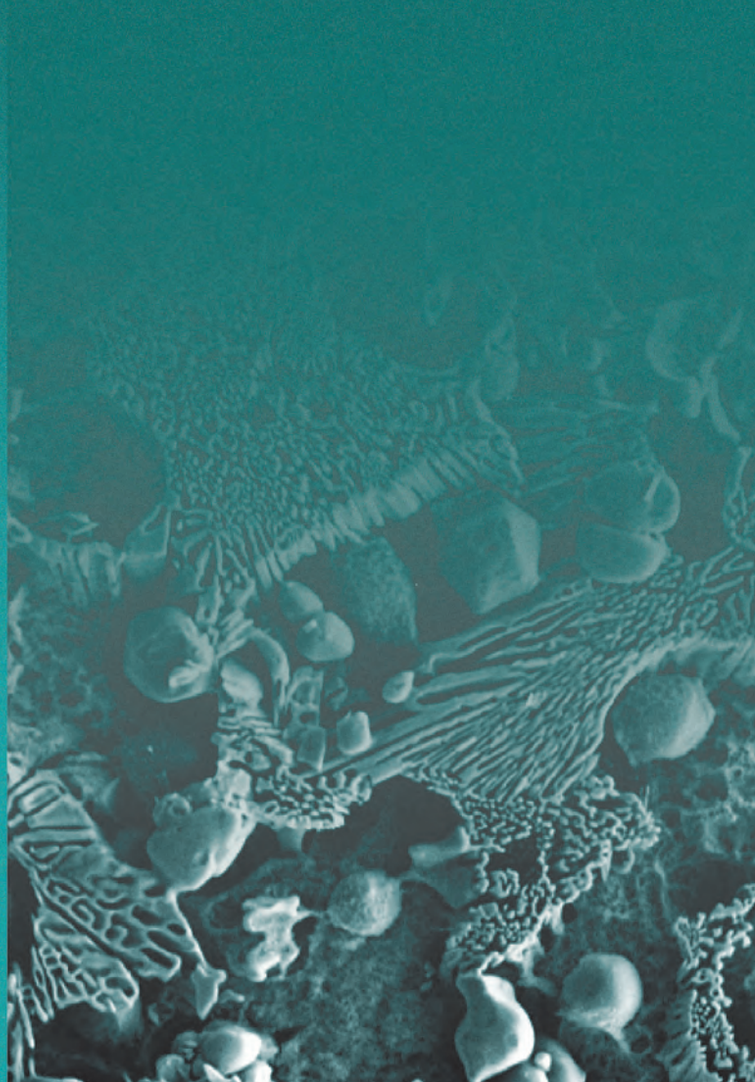
复合材料学报



Acta Materiae Compositae Sinica

2015. 4

北京航空航天大学
中国复合材料学会 主办



复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica 第三十二卷 第四期 二〇一五年八月 Vol.32 No.4 2015

赠阅 复合材料学报

《复合材料学报》第七届编辑委员会

The 7th Editorial Board of Acta Materiae Compositae Sinica

名 誉 主 编：杜善义（哈尔滨工业大学）

主　　编：益小苏（北京航空材料研究院）

常务副主编：孙丽娟（《复合材料学报》编辑部）

副　主　编：（按姓氏笔画为序）

卢子兴（北京航空航天大学）　付绍云（中国科学院）
冯庆玲（清华大学）　孙晋良（上海大学）
成来飞（西北工业大学）　陈祥宝（北京航空材料研究院）
张　荻（上海交通大学）　张佐光（北京航空航天大学）
张博明（中国复合材料学会）　肖加余（国防科学技术大学）
周　玉（哈尔滨工业大学）　章明秋（中山大学）
傅正义（武汉理工大学）

编　　委：（按姓氏笔画为序）

万怡灶　王继辉　方征平　许并社　刘　越　关志东　邢丽英
沈亚鹏　邱志平　何嘉松　吴红丽　陈　利　陈建定　陈礼清
陈浩然　张　忠　张立群　张庆茂　李忠明　李玉宝　李亚智
李嘉禄　汪　海　杨庆生　杨继萍　岳珠峰　罗瑞盈　孟松鹤
孟令辉　周储伟　赵晓鹏　胡福增　郭少云　贾成厂　顾伯洪
戴兰宏　顾铁卓　耿　林　党智敏　梁　伟　梁　军　崔　红
黄　新　矫桂琼　曹茂盛　隋　刚　曾庆敦　韩小平　韩杰才
程先华　傅仁利　解孝林　薛伟辰

国 际 编 委：（按字母顺序为序）

John W. Holmes（美国）　Paul Hogg（英国）　Ye Lin（澳大利亚）
Zhang Xiang（英国）　Zhou Li Min（香港）

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷
(双月刊)
第 4 期
2015 年 8 月

赠阅 复合材料学报

目　　次

低压缩永久变形导电炭黑/硅橡胶复合材料的制备与性能 …… 刘小艳，吴福迪，王帮武，赵云峰，王立敏，张寅 (925)
钢纤维橡胶再生混凝土的抗冻性试验 …… 陈爱玖，王静，马莹 (933)
改性马来酸酐橡胶接枝物增韧尼龙 6 的制备及表征 …… 顾晓华，张希伟，曾鹏，宋雪，程伟东 (942)
聚苯胺@粉煤灰漂珠复合材料的导电及介电性能 …… 蔺彦梅，雷西萍，宋学锋，王悦，王冰鑫 (948)
纳米 Fe_3O_4/聚吡咯复合材料的形貌可控制备及电磁特性 …… 陈菲，陈爱华，赵永彬 (955)
硼酸锌含量对麦秸秆/PP 复合材料耐霉菌腐蚀性能的影响 …… 何春霞，付菁菁，薛娇，熊静，常萧楠，刘丁宁 (962)
大分子偶联剂的合成及其对 SiO_2/三元乙丙橡胶复合材料性能的影响 …… 张洪文，张杨，姜彦，俞强 (969)
铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料性能 …… 周亚巍，宁莉萍，李贤伟，张娟，陈琦，杨晓艳 (977)
热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验 …… 张聪，信春玲，唐可，闫宝瑞，任峰，何亚东 (983)
静电植绒法处理多壁碳纳米管改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的制备及力学性能 …… 孟姗姗，王洋，张博明 (989)
明胶/海藻酸钠（京尼平交联）互穿网络膜的制备与性能 …… 刘云，张传杰，赵瑾朝，郭义，崔莉，朱平 (997)
炭黑增强橡胶复合材料的大变形细观力学模型 …… 李旭，夏勇 (1007)
TiO_2-GO 的制备及 TiO_2-GO/环氧树脂涂层的抗腐蚀性能 …… 余宗学，马瑜，何毅，梁灵，吕亮，曾广勇，尹迪 (1017)
纳米 ZnO 填充乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的动态流变行为 …… 刘晶如，李涛，王克，俞强 (1025)
复合材料层合板基体裂纹的协同损伤演化模型 …… 沈浩杰，姚卫星，吴义韬 (1032)
天然纤维素/聚丙烯腈抗菌纳米纤维的制备与表征 …… 曹延娟，李斌杰，张杰，吴湘济，杜卫平 (1042)
引入 $MgAl_2O_4$ 对 Ti_3SiC_2 基复合材料性能的影响 …… 陈金学，尹洪峰，田养利，蔡艳芝，帅航 (1053)
石墨烯/纳米银复合材料的制备、微结构及其导电性能 …… 顾善群，李金焕，王海洋，钟玲平，王堂洋，刘彬，肖军 (1061)
水灰比对 PVA 纤维增强水泥基复合材料性能和显微结构的影响 …… 牛恒茂，武文红，邢永明，赵燕茹 (1067)
单向 C/SiC 陶瓷基复合材料基体失效机制与强度预测 …… 曾增，张庆茂，刘伟先，孔斌 (1075)
1 500 ℃高温氧化环境下 C/SiC 复合材料结构的热/力联合试验 …… 吴大方，王岳武，高镇同，蒲颖，商兰 (1083)
制造公差对复合材料螺栓连接结构强度分散性的影响 …… 赵丽滨，山美娟，彭雷，季少华，贾西文，徐吉峰 (1092)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

梯度复合材料裂纹扩展路径和起裂载荷的有限元分析 …… 吕毅，许希武，郭树祥（1099）
基于耦合扩展多尺度有限元方法的功能梯度材料热应力分析 …… 杨东生，张盛，张洪武（1107）
聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯膜材双轴剪切力学性能试验 …… 王利钢，陈务军，高成军（1118）
壳层厚度对核-壳结构 PS-SiO_2 杂化颗粒压缩弹性模量的影响 …… 陈爱莲，钱程，苗乃明，陈杨（1125）
拉伸载荷下碳纤维复合材料 T 型接头脱粘特性与 FBG 监测分析 …… 潘潇，熊克，卞侃，芦吉云，苏永刚，孟丛林（1132）
双轴载荷下复合材料十字型试样几何形状对中心测试区系数的影响 …… 蔡登安，周光明，曹然，王校培（1138）
丝束变角度层合板屈曲性能的参数化研究 …… 杨竣博，宋笔锋，钟小平（1145）
玻纤增强注塑件的均匀化弹性力学参数研究 …… 李涛，严波，彭雄奇，申杰，郭庆（1153）
复合材料机身结构件冲击模拟与吸能特性研究 …… 罗海波，燕瑛，孟祥吉，靳璨，温永海（1159）
新型仿生微纳米界面微量流体输运调控材料 …… 张明乾，周蕾，杨守斌，郑咏梅（1166）
复合材料热传导性能的变分渐近均匀化细观力学模型 …… 钟轶峰，张亮亮，周小平，矫立超（1173）
PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料 …… 柯晓天，黄超，张静玲，柯渔，吴刚（1179）
Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 光催化剂的合成及其可见光下的光催化性能 …… 刘旺平，王鑫，张帅，乐树坤，赵谦，姜廷顺（1187）
“离位”增韧预成型体压缩特性 …… 刘刚，李伟东，李龙，肇研，益小苏（1194）
分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料的合成及其对海水中 2，4，6-三氯苯酚的吸附性能 …… 张佳丽，叶然，徐潇潇，俞林佳，吕珊珊，朱丽娜，叶思，沈昊宇，夏清华（1201）
基于 Morris 方法的纤维复合材料结构件固化均匀性的全局灵敏度分析 …… 王晓霞，贾玉玺，董好华（1211）
碳纤维形貌结构对其电化学氧化行为及其复合材料界面性能的影响 …… 李昭锐，张东，徐樑华，孙玉山，徐鸣凤（1218）
GF/PCBT 复合材料熔融连接接头失效分析的实验研究与数值模拟 …… 张璐，章继峰，王振清，周利民（1225）
更正声明 …… （1172）
《复合材料学报》征稿简则 …… （封三）

期刊基本参数：CN 11－1801/TB＊1984＊b＊A4＊308＊zh＊P＊￥80.00＊1100＊40＊2015－08

本期编辑：张广萌　王小辰
审校：蔡　斐

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Acta Materiae Compositae Sinica (Bimonthly) Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

CONTENTS

Preparation and properties of low compression set conductive carbon black/silicone rubber composites ····· LIU Xiaoyan, WU Fudi, WANG Bangwu, ZHAO Yunfeng, WANG Limin, ZHANG Yin (925)

Test of frost resistance for steel fiber rubber recycled concrete ····· CHEN Aijiu, WANG Jing, MA Ying (933)

Preparation and characterization of modified maleic anhydride graft rubber toughened nylon 6 ····· GU Xiaohua, ZHANG Xiwei, ZENG Peng, SONG Xue, CHENG Weidong (942)

Conductivity and dielectric properties of polyaniline @ fly-ash floating beads composites ····· LIN Yanmei, LEI Xiping, SONG Xuefeng, WANG Yue, WANG Bingxin (948)

Morphology-controllable fabrication and conductive-magnetic properties of nano Fe_3O_4/polypyrrole composites ····· CHEN Fei, CHEN Aihua, ZHAO Yongbin (955)

Effects of zinc borate contents on fungus corrosion resistance of wheat straw/PP composites ····· HE Chunxia, FU Jingjing, XUE Jiao, XIONG Jing, CHANG Xiaonan, LIU Dingning (962)

Synthesis of macromolecular coupling agent and its effects on properties of SiO_2/ethylene-propylene-diene monomer composites ····· ZHANG Hongwen, ZHANG Yang, JIANG Yan, YU Qiang (969)

Properties of bamboo flour/HDPE composites modified by bauxite ····· ZHOU Yawei, NING Liping, LI Xianwei, ZHANG Juan, CHEN Qi, YANG Xiaoyan (977)

Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments ····· ZHANG Cong, XIN Chunling, TANG Ke, YAN Baorui, REN Feng, HE Yadong (983)

Preparation and mechanical properties of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composites disposed by electrostatic flocking method ····· MENG Shanshan, WANG Yang, ZHANG Boming (989)

Preparation and properties of gelatin/sodium alginate (cross-linked with genipin) interpenetrating polymeric network films ····· LIU Yun, ZHANG Chuanjie, ZHAO Jinchao, GUO Yi, CUI Li, ZHU Ping (997)

Micromechanics models for finite deformation of carbon black reinforced rubber composites ····· LI Xu, XIA Yong (1007)

Preparation of TiO_2-GO and anti-corrosion performances of TiO_2-GO/epoxy coatings ····· YU Zongxue, MA Yu, HE Yi, LIANG Ling, LYU Liang, ZENG Guangyong, YIN Di (1017)

Dynamic rheological behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with nano-ZnO ····· LIU Jingru, LI Tao, WANG Ke, YU Qiang (1025)

Synergistic damage evolving model for matrix cracking in composite laminates ····· SHEN Haojie, YAO Weixing, WU Yitao (1032)

Preparation and characterization of natural cellulose/polyacrylonitrile antibacterial nanofibers ····· CAO Yanjuan, XIN Binjie, ZHANG Jie, WU Xiangji, DU Weiping (1042)

Effect of addition of $MgAl_2O_4$ on properties of Ti_3SiC_2 matrix composites ····· CHEN Jinxue, YIN Hongfeng, TIAN Yangli, CAI Yanzhi, SHUAI Hang (1053)

Preparation of graphene/nano-Ag composite, microstructure and electrical property ····· GU Shanqun, LI Jinhuan, WANG Haiyang, ZHONG Lingping, WANG Tangyang, LIU Bin, XIAO Jun (1061)

Effects of water/cement ratio on properties and microstructure of PVA fiber reinforced cementitious composites ····· NIU Hengmao, WU Wenhong, XING Yongming, ZHAO Yanru (1067)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
赠阅

Matrix failure mechanism and strength prediction of UD-C/SiC ceramic matrix composites …… ZENG Zeng, ZHANG Qingmao, LIU Weixian, KONG Bin (1075)

Thermal-mechanical joint test of C/SiC composite structure in high-temperature/oxidation environment up to 1 500 ℃ …… WU Dafang, WANG Yuewu, GAO Zhentong, PU Ying, SHANG Lan (1083)

Effect of manufacturing tolerance on strength scatter of composite bolted joint structure …… ZHAO Libin, SHAN Meijuan, PENG Lei, JI Shaohua, JIA Xiwen, XU Jifeng (1092)

Finite element analysis of crack propagation paths and crack initiation loads in graded composites …… LYU Yi, XU Xiwu, GUO Shuxiang (1099)

Thermal stress analysis of functionally graded material based on coupling extended multiscale finite element method …… YANG Dongsheng, ZHANG Sheng, ZHANG Hongwu (1107)

Test on biaxial shear mechanical performance of polyester fabric-polyvinyl chloride-polyvinylidene fluoride membrane …… WANG Ligang, CHEN Wujun, GAO Chengjun (1118)

Effect of shell thickness on compressive elastic modulus of core-shell structured PS-SiO_2 hybrid particles …… CHEN Ailian, QIAN Cheng, MIAO Naiming, CHEN Yang (1125)

Debonding characteristics and FBG monitoring analysis of CFRP T-joints under tensile load …… PAN Xiao, XIONG Ke, BIAN Kan, LU Jiyun, SU Yonggang, MENG Conglin (1132)

Influence of geometry of composite cruciform specimen under biaxial loading on coefficients of central testing zone …… CAI Deng'an, ZHOU Guangming, CAO Ran, WANG Xiaopei (1138)

Parametric study on buckling property of variable angle tow laminates …… YANG Jianbo, SONG Bifeng, ZHONG Xiaoping (1145)

Elastic properties of glass fiber reinforced injection moldings based on homogenization method …… LI Tao, YAN Bo, PENG Xiongqi, SHEN Jie, GUO Qing (1153)

Impact simulation and energy absorption characteristics investigation of composite fuselage structures …… LUO Haibo, YAN Ying, MENG Xiangji, JIN Can, WEN Yonghai (1159)

Novel bioinspired micro-/nano-interface materials with controlling of micro-fluid transport …… ZHANG Mingqian, ZHOU Lei, YANG Shoubin, ZHENG Yongmei (1166)

Variational asymptotic homogenization micromechanics model for thermal conductivity of composites …… ZHONG Yifeng, ZHANG Liangliang, ZHOU Xiaoping, JIAO Lichao (1173)

PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials …… KE Xiaotian, HUANG Chao, ZHANG Jingling, KE Yu, WU Gang (1179)

Synthesis of Ag and mesoporous carbon modified Bi_2WO_6 photocatalyst and its photocatalytic property in visible light …… LIU Wangping, WANG Xin, ZHANG Shuai, LE Shukun, ZHAO Qian, JIANG Tingshun (1187)

Compaction properties of "ex-situ" toughened preforms …… LIU Gang, LI Weidong, LI Long, ZHAO Yan, YI Xiaosu (1194)

Synthesis of molecular printed amino-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic composite and its adsorption properties on 2, 4, 6-trichlorophenol in seawater …… ZHANG Jiali, YE Ran, XU Xiaoxiao, YU Linjia, LYU Shanshan, ZHU Lina, YE Si, SHEN Haoyu, XIA Qinghua (1201)

Global sensitivity analysis of curing uniformity of fiber composite structures based on Morris method …… WANG Xiaoxia, JIA Yuxi, DONG Shuhua (1211)

Influence of carbon fiber morphology structure on electrochemical oxidation behaviors and interfacial properties of its composites …… LI Zhaorui, ZHANG Dong, XU Lianghua, SUN Yushan, XU Mingfeng (1218)

Experiment research and numerical simulation on failure analysis of GF/PCBT composite fusion joints …… ZHANG Lu, ZHANG Jifeng, WANG Zhenqing, ZHOU Limin (1225)

http://fhclzb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150522.003

全下文载

低压缩永久变形导电炭黑/硅橡胶复合材料的制备与性能

刘小艳*，吴福迪，王帮武，赵云峰，王立敏，张寅
（中国运载火箭技术研究院 航天材料及工艺研究所，北京 100076）

摘　要： 为获得一种低压缩、永久变形及高回弹的导电屏蔽硅橡胶密封材料，以经偶联剂表面处理的炭黑作补强剂及导电填料，乙烯基硅橡胶生胶作基料，制备出一种导电炭黑/硅橡胶复合材料。研究了不同炭黑含量的导电炭黑/硅橡胶复合材料的力学性能、弹性、分散性以及电性能，采用 SEM 观察了炭黑在硅橡胶基体中的分布形貌，分析了导电炭黑/硅橡胶复合材料的导电机制及屏蔽机制。结果表明：随着炭黑含量的增加，导电炭黑/硅橡胶复合材料的 Shore A 硬度由 31 增至 70；拉伸强度先由 3.31 MPa 增至 5.28 MPa，而后趋于稳定；拉断伸长率先由 198%增至 297%，然后再减小至 210%；恒定压缩永久变形量先减小后增大，瞬间回弹率逐渐减小；由于“炭黑簇”的形成及导电通路的完善，导电炭黑/硅橡胶复合材料的导电性能及屏蔽效能增强。

关键词： 低压缩永久变形；炭黑/硅橡胶复合材料；高回弹；导电机制；电磁屏蔽
中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0925-08

随着航天和武器型号产品的发展，静电和电磁信号的存在及其危害已经成为制约密封产品广泛应用的要素之一。而航天武器等型号对橡胶材料性能的要求，特别是对密封橡胶材料，已由最初的隔湿、隔尘和油封等密封性能要求，扩展到防静电、导电和电磁屏蔽等多功能要求。有机硅橡胶具有良好的高低温、紫外线、辐照、绝缘、化学腐蚀和生理惰性，是理想的航天橡胶产品。因此导电硅橡胶的研究和应用日益受到人们的关注[1-4]。目前，导电硅橡胶常用的导电屏蔽填料有碳素类、金属、金属氧化物及表面镀有金属的微粉等[5]。碳素类填料包括石墨、炭黑、碳纳米管及碳纤维等，其中炭黑作为硅橡胶常用的补强剂及其本身优良的导电性能，成为目前研究最多的一种导电填料。

将导电填料填充到硅橡胶基体中有几种方法，一种是直接添加导电填料，混炼均匀后制备试样。不同种类、型号和质量分数的导电填料采用此种方法添加时效果相差较大。焦冬生等[6]将乙炔炭黑分批次直接加入到甲基乙烯基硅橡胶中，乙炔炭黑的质量分数最高达 50%，结果获得了体积电阻率不大于 4.5 Ω·cm 的综合性能良好的导电硅橡胶。李跟华等[7]在将镀银铜粉直接添加到硅橡胶中发现，未进行表面处理的镀银铜粉与硅橡胶基体间的结合力较差，补强作用较弱；且随镀银铜粉添加量的增大，混炼胶工艺性变差，填料最大添加量受到限制，影响了导电硅橡胶的导电性能。另一种方法则是将导电炭黑进行预处理，再加入到硅橡胶基体中。吴石山等[8]将华光特 HG24 型导电炭黑和乙炔炭黑并用，采用硅烷偶联剂对其表面进行预处理，最终制得了综合性能良好的导电硅橡胶。山东大学张园园[9]认为由于炭黑表面上有酚羟基、COOH 及 C═O 基团，当这些基团含量达到一定程度时，由于酚羟基有捕获自由基的能力，在高温硫化硅橡胶的自由基反应中会捕捉过氧化物产生的引发剂自由基，使硅橡胶无法正常硫化。因此其课题组对 BP2000 这种含酚羟基的炭黑进行了预处理[10]，其处理方法是在硅烷偶联剂浓度为 1%的乙醇溶液中加入 BP2000 炭黑，炭黑与乙醇溶液的质量比为 1∶7，然后在高温下回流约 6 h，最后将 BP2000 炭黑烘干后再填充到硅橡胶中。经硅烷偶联剂预处理后，BP2000 的最大添加量较大，导电性能好。然而该预处理工艺较复杂，乙醇用量大，

收稿日期： 2015-02-06；**录用日期：** 2015-05-11；**网络出版时间：** 2015-05-22　08:31
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150522.0831.003.html
通讯作者： 刘小艳，博士研究生，工程师，研究方向为特种橡胶密封材料。　E-mail：xiaoxiao111555@163.com

引用格式： *刘小艳，吴福迪，王帮武，等. 低压缩永久变形导电炭黑/硅橡胶复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：925-932. Liu X Y，Wu F D，Wang B W，et al. Preparation and properties of low compression set conductive carbon black/silicone rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：925-932.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

回流及后续烘干阶段易发生挥发爆炸，存在较大的安全隐患。因此，寻求一种简单有效的方法对导电炭黑进行预处理，提高其最大添加量，从而制得具有较高导电性和电磁屏蔽的导电硅橡胶是本研究的主要目的。

本文采用一种新方法，通过添加少量的无水乙醇将硅烷偶联剂接枝到超导炭黑上对其进行表面改性处理，即在一定的热环境下使偶联剂的一端与超导炭黑表面官能团相互反应，另一端在混炼时与硅橡胶基体相连，从而提高超导炭黑与硅橡胶基体的结合力，并提高炭黑的分散均匀性，使超导炭黑最大添加量增大，且不影响混炼胶的混炼工艺性及胶料的正常硫化。研究填充炭黑含量对炭黑/硅橡胶复合材料结构及性能的影响，综合分析导电复合材料的低压变、高回弹以及导电机制，旨在为低压缩、永久变形及高回弹的导电炭黑/硅橡胶复合材料的应用提供研究基础。

1　实验材料及方法

由于超导炭黑与普通炭黑如乙炔炭黑在微观结构如粒径、比表面积、孔隙率以及导电率等方面均存在较大的差异，因此在将其填充到硅橡胶基体中时，超导炭黑和乙炔炭黑的填充用量、分散性以及对混炼工艺的影响皆有较大差异。一般粒径小、比表面积大及导电率高的超导炭黑在硅橡胶基体中的填充量偏小，分散更均匀，构建的导电通路效果更好；而比表面积偏小的普通炭黑如乙炔在硅橡胶基体中的填充量偏大，较难分散均匀，且为达到相同的导电性，其填充量比超导炭黑大很多，从而也会导致胶料偏硬偏脆。因此，为制备低压缩、永久变形、高回弹及高导电的炭黑/硅橡胶复合材料，所用炭黑为超导炭黑 EC-600JD。

1.1　原材料

采用的原材料为：甲基乙烯基硅橡胶，牌号 MVQ 110（中昊晨光化工研究院）；超导炭黑 EC-600JD，简称炭黑，平均粒径约为 34 nm，比表面积高达1 400 m^2/g（阿克苏诺贝尔有限公司）；双二五硫化剂、硅烷偶联剂，市售；其余均为橡胶工业中常用原材料。

1.2　试样制备

炭黑的表面处理方式为：首先按一定比例将硅烷偶联剂添加到无水乙醇溶剂中，混合均匀后，加入炭黑搅拌 0.5 h，使含硅烷偶联剂的无水乙醇充分润湿炭黑，将润湿的炭黑移至捏合机内，捏合机温度升至 60～80 ℃，搅拌约 2～3 h，烘干处理，得到表面改性的炭黑。

炭黑/硅橡胶复合材料的制备方式为：按配方比例准备甲基乙烯基硅橡胶 MVQ 110、经偶联剂处理过的炭黑、双二五硫化剂及其余组分，在开炼机上于室温下进行混炼胶炼制。首先将甲基乙烯基硅橡胶放置于辊上，待生胶完全包辊后，分批次加入炭黑，加完后再缓慢加入硫化剂等其他组份，混炼均匀后，于最小辊距下薄通 3～5 次，最后将炼制均匀的混炼胶出片。试样模压温度为 170 ℃，时间为 1 h，后处理温度为 200 ℃，时间为 4 h。

以 100 g 硅橡胶生胶计，炭黑的添加质量分别为 5、10、12、15、18、25、30 g，即添加的炭黑含量分别为 5wt%、10wt%、12wt%、15wt%、18wt%、25wt%和 30wt%，对应的试样标记为 M5、M10、M12、M15、M18、M25 和 M30，具体如表 1 所示。

表 1　炭黑/硅橡胶复合材料试样成分

Table 1　Component of carbon black/silicone rubber composite sample

Sample No.	M5	M10	M12	M15	M18	M25	M30
Mass of carbon black/g	5	10	12	15	18	25	30
Mass of silicone rubber/g	100	100	100	100	100	100	100

设计了添加 15wt%未处理炭黑的复合材料为对比研究对象，对应的试样标记为 M15-U，实验结果表明添加未处理炭黑的混炼胶工艺性能差，炭黑难以融入混炼胶中，压制的硫化胶出现接头痕，为对比研究其性能，同样对 M15-U 试样进行了性能测试。

1.3　性能测试

元素分析采用 X-Max^N 牛津能谱仪测试；硫化胶试样的拉伸强度和拉断伸长率根据 GB/T 528—2009[11] 进行测试，所用仪器为 WD40025 电子万能试验机，拉伸速率为 500 mm/min；Shore A 硬度根据 GB/T 531.1—2008[12] 进行测试，测试仪器为 GT-GS-HB 油压式硬度计，测试温度为(23±2)℃；体积电阻率根据 GB/T 2439—2001[13] 进行测试；恒定压缩永久变形根据 GB/T 7759—1996[14] 进行测试，测试条件为 100 ℃×48 h，压缩比为 25%；电磁屏蔽效能根据 GJB 6190—2008[15] 进行测试；分散度采用 DG-1000NT 炭黑分散度测定仪测试；硫化胶回弹率由 GIBITRE 落球回弹仪测试，断面形貌

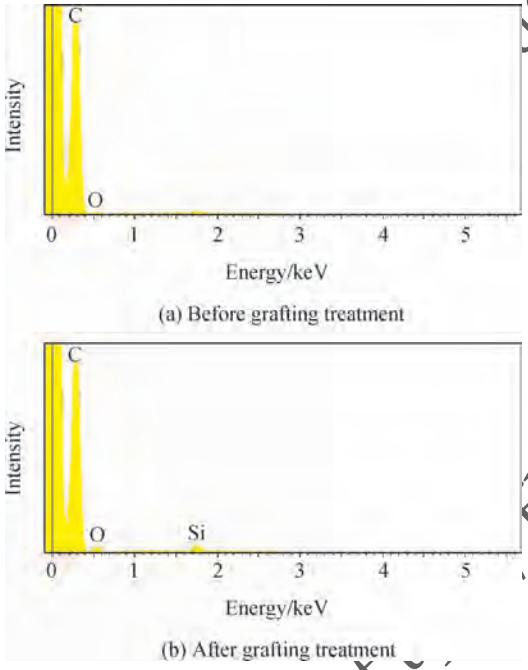
http://fhclxb.buaa.edu.cn

由扫描电子显微镜（SEM，LEICA 公司，S440）观察。除电磁屏蔽测试及断面形貌的观察外，其余测试试样数量均为 5 个。

2 结果与讨论

2.1 表面处理对炭黑的影响

图 1 为炭黑接枝处理前后的 EDS 谱图。由图 1(a)可知，未采用偶联剂处理的炭黑表面元素主要为 C 和 O 元素，而经硅烷偶联剂处理的炭黑表面元素除 C 和 O 元素外，还出现了偶联剂中的 Si 元素，这表明所采用的含硅偶联剂已经被接枝到了炭黑表面。



(a) Before grafting treatment

(b) After grafting treatment

图 1 炭黑接枝处理前后的 EDS 谱图

Fig. 1 EDS spectra of carbon black before and after grafting treatment

2.2 炭黑填充量对炭黑/硅橡胶力学性能的影响

图 2 为炭黑/硅橡胶复合材料力学性能与炭黑含量的关系。可知，随炭黑含量的增多，所制得的炭黑/硅橡胶复合材料的力学性能呈现规律性变化趋势。Shore A 硬度随炭黑含量的增多而逐渐增大，数值由 31 增至 70；拉伸强度先呈直线状增大，当炭黑含量超过 18wt%后强度基本保持稳定或略有降低；材料的拉断伸长率则由 198%先增至 297%，再逐渐降低至 210%。炭黑含量较少时，橡胶胶料所占体积分数较大，因此材料的 Shore A 硬度较小，且由于胶料本身强度不够，补强效果因炭黑含量较少而不明显，拉伸强度及拉断伸长率较低；随炭黑含量的增多，硬度、拉伸强度及拉断伸长率均增大。当炭黑含量继续增大，胶料所占体积分数逐渐减少，Shore A 硬度继续提高，继续增多的炭黑粒子对补强效果无多大贡献，因此拉伸强度

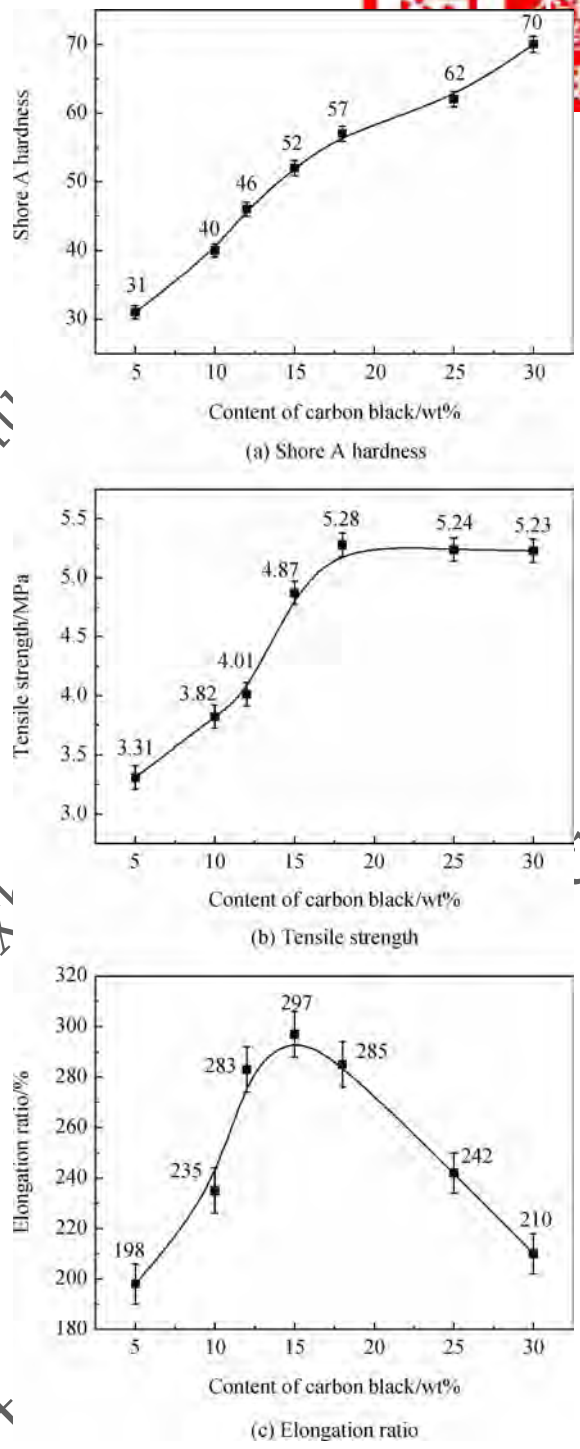


图 2 炭黑/硅橡胶复合材料力学性能与炭黑含量的关系

Fig. 2 Relationship between mechanical properties of carbon black/silicone rubber composites and contents of carbon black

趋于稳定甚至略有降低[16-17]，而拉断伸长率则由于单位体积中橡胶含量的减少而减小，材料弹性变差。

添加 15wt%未处理炭黑的复合材料 M15-U 试样的 Shore A 硬度值为 50，拉伸强度为 4.15 MPa，拉断伸长率为 240%。相比 M15 试样，M15-U 的拉伸强度和拉断伸长率值均偏低，分析认为可能与其橡胶中的炭黑分布不匀、炭黑与橡胶结合力偏弱导致补强效果偏差有关。

2.3　炭黑填充量对炭黑/硅橡胶弹性的影响

图 3 为炭黑/硅橡胶复合材料的恒定压缩永久变形值和瞬间回弹率。分析可知，炭黑/硅橡胶复合材料的恒定压缩永久变形值表现出先减小而后明显增大的趋势，瞬间回弹率则随炭黑的增多而呈逐步减小的趋势。综合炭黑/硅橡胶复合材料的恒定压缩永久变形值和瞬间回弹率数据可知，炭黑含量较少时，体系含胶量较大，硫化后的硅橡胶仍较柔软，Shore A 硬度小，回弹率大，在一定温度下恒定压缩一段时间后，弹性恢复能力较弱，因此恒定压缩永久变形值较大。由于炭黑含量为 5wt%的 M5 试样硅橡胶体系中炭黑含量少，补强效果有限，橡胶相所占比例较大，采用落球回弹仪测得的瞬间回弹率较大，但在较高温下压缩一段时间后，由炭黑形成的物理障碍点较少，因此硅橡胶分子链在压力作用下相互排列，整齐有序，橡胶体系中自由体积含量被压缩，卸除外力后橡胶分子链不能完全恢复到最初状态，因此恒定压缩永久变形值较大。同样以炭黑含量为 30wt%的 M30 试样为例，炭黑含量大时，体系含胶量少，硫化胶硬度大，瞬间回弹率小，硅橡胶体系中由炭黑形成的物理障碍点较多，在相同压力下补强炭黑及结合胶与体系自由胶体间相互作用的回弹恢复能力有限，因此恒定压缩永久变形值也大。

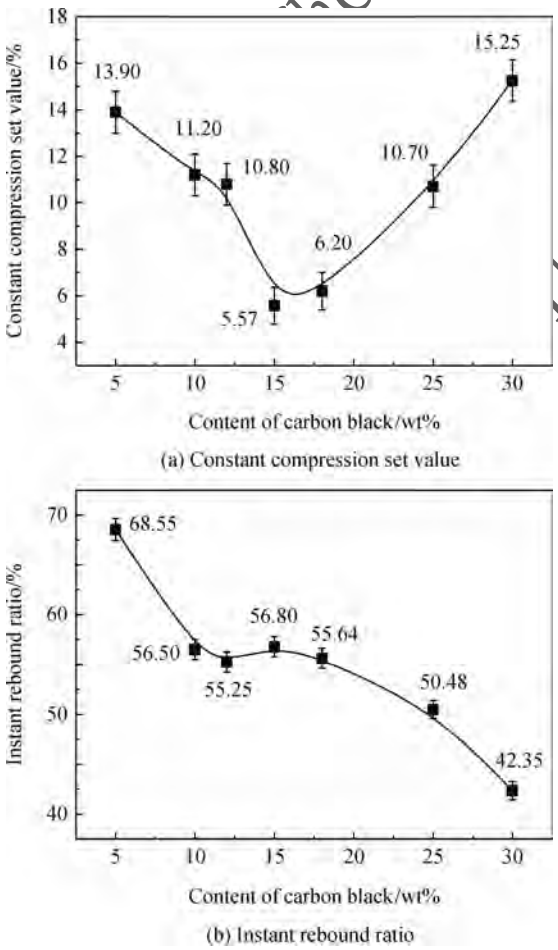


图 3　炭黑/硅橡胶复合材料的恒定压缩永久变形值和瞬间回弹率

Fig. 3　Constant compression set value and instant rebound ratio of carbon black/silicone rubber composites

另外，添加含量为 15wt%未处理炭黑的 M15-U 试样的恒定压缩永久变形值为 10.6，瞬间回弹率为 51.25%，相比添加含量为 15wt%处理炭黑的 M15 试样，该试样弹性明显偏差，这同样表明炭黑的表面处理对提高材料的低压变及弹性具有明显的效果。

由图 3 还可发现，炭黑含量分别为 15wt%和 18wt%时，炭黑/硅橡胶复合材料 M15 和 M18 试样的恒定压缩永久变形值分别低至 5.57%和 6.20%，对应的瞬间回弹率分别为 56.80%和 55.64%，这也表明 M15 和 M18 试样具有良好的弹性。结合试样的常规力学性能数据表明，对于采用该炭黑制备的炭黑/硅橡胶复合材料，炭黑的含量在15wt%～18wt%时综合性能较佳。

2.4　炭黑填充量对炭黑/硅橡胶复合材料电性能的影响

图 4 为炭黑/硅橡胶复合材料的体积电阻率。可知，当炭黑含量由 5wt%增至 15wt%时，炭黑/硅橡胶复合材料的体积电阻率基本呈直线状迅速减小，由 25.01 Ω·cm 直降到 4.91 Ω·cm，即复合材料的导电性能明显增强；当炭黑含量达到并超过 15wt%时，继续增加导电炭黑粒子，对电子跃迁贡献较小，因此体积电阻率减小缓慢并趋于稳定，硅橡胶导电性能也趋于稳定。M15～M30 试样的体积电阻率在 3.01～4.91 Ω·cm 范围内，这表明随着炭黑含量的增多，炭黑/硅橡胶复合材料接近为高导电级的导电复合型弹性导电材料。分析

http://hclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

认为这与炭黑自身的高导电性、基体中导电通路的形成以及炭黑在硅橡胶基体中的均匀分散性有关。处理过的炭黑由于表面与偶联剂相连，偶联剂的另一端与硅橡胶也能发生反应，因而能更均匀地分散在硅橡胶基体中，这也提高了硅橡胶的导电性能。

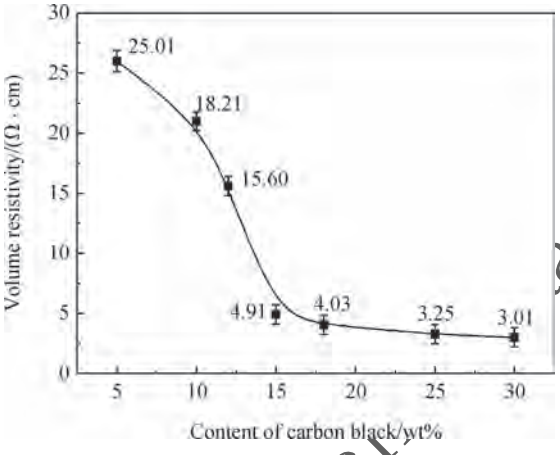


图 4　炭黑/硅橡胶复合材料的体积电阻率

Fig. 4　Volume resistivities of carbon black/silicone rubber composites

同样，相比 M15 的体积电阻率 4.91 Ω·cm，M15-U 试样的体积电阻率为 6.52 Ω·cm，导电性能稍有下降但不明显。分析认为 M15-U 试样导电性能的下降可能与炭黑的分布不均匀有关，而降低不明显则与炭黑添加的含量相同有关。

2.5　炭黑填充量对炭黑/硅橡胶复合材料微观形貌的影响

图 5 为不同炭黑含量的炭黑/硅橡胶复合材料的 SEM 照片。图 6 为添加含量为 15wt%未处理炭黑的 M15-U 试样 SEM 照片。每种试样断面均未喷金。观察图 5 的 SEM 照片可知，炭黑主要被包裹在硅橡胶基体中，能被观察到的炭黑呈“簇”的排布方式，且在硅橡胶基体中的分布较均匀。当炭黑含量为 5wt%时，橡胶相所占面积较大，凸起的“炭黑簇”较少，炭黑粒子局部有接触，尚未形成完整的导电通路，电子跃迁较困难；炭黑含量为 12wt%时，硅橡胶中“炭黑簇”的比例增多，炭黑粒子间搭接的线路增多，进一步增加炭黑用量，炭黑粒子之间及“炭黑簇”之间的间隙变得很小，为紧密堆积状

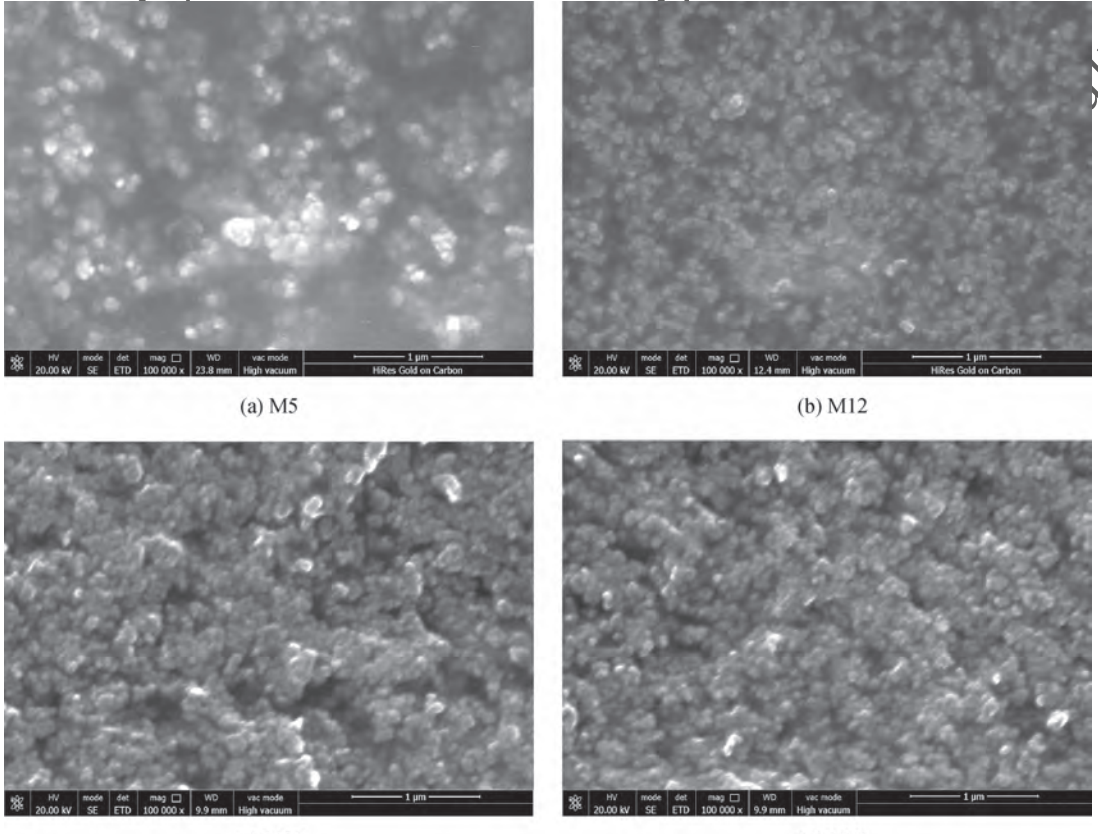


图 5　不同炭黑含量的炭黑/硅橡胶复合材料的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photographs of carbon black/silicone rubber composites with different contents of carbon black

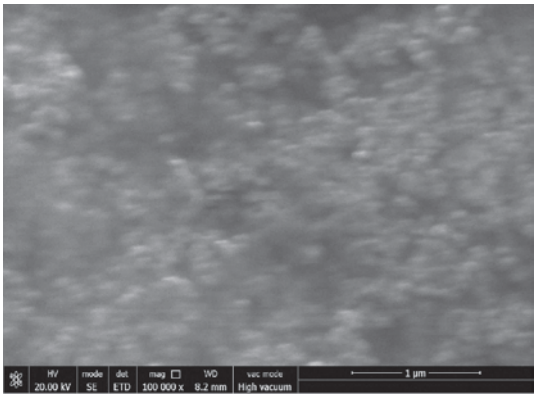


图 6　添加含量为 15wt%未处理炭黑的 M15-U 试样 SEM 照片

Fig. 6　SEM photograph of M15-U sample with 15wt% untreated carbon black

态，形成三维的多层次导电网络结构。结合导电硅橡胶的体积电阻率及“阈渗”理论可知，导电填料形成“导电通路”的数量是影响橡胶导电性能的重要因素。炭黑含量较少时，“炭黑簇”结构所占比例较少，“导电通路”未完全形成，橡胶导电主要靠较远距离的电子跃迁导电，由于电子跃迁需突破自身势垒的限制，因此可推断橡胶的导电性能略差。当炭黑含量继续增大时，“导电炭黑簇”比例增大到使导电通路完全形成，橡胶导电不再受电子跃迁势垒的影响，因此导电性能大幅度提高。

对比图 5 中 M15 试样的断面形貌及图 6 中 M15-U 试样的断面形貌可以发现，M15-U 试样中由于炭黑未处理，炭黑与橡胶基体的结合性不强，从其 SEM 照片上可以看到，未处理的炭黑似乎并不是“嵌”在橡胶基体中，而是“漂浮”于橡胶基体上面，这可能也是影响混炼工艺性能的一个因素。其导电通路由大量团聚的炭黑形成，因此仍具备一定的导电性能。

表 2 为炭黑/硅橡胶复合材料的炭黑分散度。发现试样 M5～M30 以及 M15-U 的炭黑分散度均在 7.0 以上，这表明所制备的炭黑/硅橡胶复合材料内部炭黑分散均较均匀。其中，M15 和 M18 试样的分散度在 8.0 以上，M25 和 M30 试样的分散度均为 7.9，表明这 4 种炭黑/硅橡胶复合材料的炭黑分散更均匀。对比 M15 及 M15-U 试样可知，M15 试样的炭黑分散度比 M15-U 炭黑分散度高出不少，这同样可表明炭黑的偶联剂表面处理对提高炭黑的分散性具有重要作用。

表 2　炭黑/硅橡胶复合材料的炭黑分散度

Table 2　Diversity degree of carbon black for carbon black/silicone rubber composites

Sample No.	M5	M10	M12	M15	M15-U	M18	M25	M30
Diversity degree	7.0	7.1	7.5	8.2	7.4	8.0	7.9	7.9

2.6　炭黑填充量对炭黑/硅橡胶复合材料电磁屏蔽性的影响

图 7 为炭黑/硅橡胶复合材料的电磁屏蔽效能。图中：f 为频率。炭黑含量为 5wt%和 12wt%时，M5 和 M12 的电磁屏蔽效能在小于 300 MHz 的低频段内较低，屏蔽效能在 20 dB 以下。当炭黑含量为 25wt%和 30wt%时，导电硅橡胶的电磁屏蔽效能在 1 kHz～7 GHz 范围内均在 22 dB 以上，且炭黑含量越多，屏蔽效能越好。结合硅橡胶的体积电阻率可知，导电硅橡胶的电磁屏蔽效能与炭黑在硅橡胶基体中形成的导电网络有关。导电炭黑含量越大，导电通路形成越完全，炭黑/硅橡胶复合材料的导电性能越好，电磁屏蔽效能也就越高。

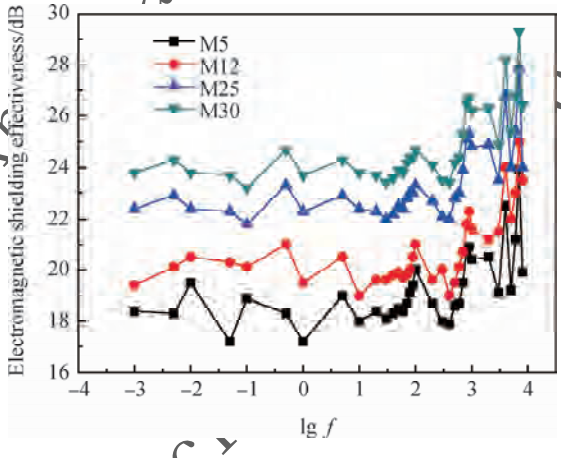


图 7　炭黑/硅橡胶复合材料的电磁屏蔽效能

Fig. 7　Electromagnetic shielding effectiveness of carbon black/silicone rubber composites

3　结　论

（1）添加经偶联剂表面处理的炭黑含量为 15wt%和 18wt%的低压缩、永久变形及高回弹导电炭黑/硅橡胶复合材料综合性能良好，Shore A 硬度分别为 52 和 57，拉伸强度分别为 4.87 MPa 和 5.28 MPa，拉断伸长率分别为 297%和 285%，恒定压缩永久变形值分别仅为 5.57%和 6.20%，瞬间回弹率分别为 56.8%和 55.64%。

（2）炭黑在硅橡胶基体中的分布较均匀，随炭黑含量的增多，“炭黑簇”比例增大，形成三维的多

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

层次导电网络结构；炭黑含量达到并超过 15wt%时，炭黑/硅橡胶复合材料的体积电阻率减小缓慢并趋于稳定，填充炭黑含量为 15wt%～30wt%的炭黑/硅橡胶复合材料试样 M15～M30 体积电阻率在 3.01～4.91 Ω·cm 范围内，是一种接近高导电级的导电复合型弹性导电复合材料。

（3）导电硅橡胶的电磁屏蔽效能与炭黑在硅橡胶基体中形成的导电网络有关。橡胶体系中导电通路形成越完全，硅橡胶的导电性能越好，电磁屏蔽效能也就越高，而导电通路的形成表现在硅橡胶导电性能的转折性提高。

参考文献：

[1] Zhang J, Zhang S Y, Feng S Y, et al. The correlativity of positive temperature coefficient effects in conductive silicone rubber[J]. Polymer International, 2005, 54(8): 1175-1179.

[2] Xing S M, Wang Y L. Synthetic technology and products application of silicone [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 580-581 (in Chinese).
幸松民，王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京：化学工业出版社，2000：580-581.

[3] Zhu Y H, Dang Z M. Electrical properties of high thermal conductivity inorganic fillers/silicone rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 33-38 (in Chinese).
朱艳慧，党智敏. 高热导率无机填料/硅橡胶复合绝缘材料的电性能[J]. 复合材料学报，2011，28(6)：33-38.

[4] Song G L, Fang K, Chang F G. Pressure sensitivity and dielectric properties of Ni/silicone rubber composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 37-40 (in Chinese).
宋桂林，房坤，常方高. Ni/硅橡胶复合材料的压敏与介电特性[J]. 复合材料学报，2009，26(2)：37-40.

[5] Zhang J H, Ren L, Wang L F, et al. Structure and properties of electric conducting silicon rubber filled with carbon black[J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(2): 79-86 (in Chinese).
张继华，任灵，王立峰，等. 炭黑填充导电硅橡胶的结构与性能[J]. 宇航材料工艺，2011，41(2)：79-86.

[6] Jiao D S, Ren Z W, Liu J, et al. Study on the electrically conductive silicone rubber filled with acetylene black [J]. Journal of Materials Engineering, 2007(10): 11-13 (in Chinese).
焦冬生，任宗文，刘君，等. 乙炔炭黑填充导电硅橡胶的研究[J]. 材料工程，2007(10)：11-13.

[7] Li G H, Mi Z A, Liu J, et al. Research on conductive silicone rubber filled with silver coated copper powder [J]. Silicone Material, 2003, 17(3): 10-11 (in Chinese).
李跟华，米志安，刘君，等. 镀银铜粉填充型导电硅橡胶的研究[J]. 有机硅材料，2003，17(3)：10-11.

[8] Wu S S, Zhang J, Dou Q, et al. Research on conductive silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 1998, 45(11): 669-673(in Chinese).
吴石山，张军，窦强，等. 导电硅橡胶的研究[J]. 橡胶工业，1998，45(11)：669-673.

[9] Zhang Y Y. Preparation and studies on conductive silicone rubber composites filled with conductive carbon black[D]. Jinan: Shandong University, 2010 (in Chinese).
张园园. 导电炭黑填充硅橡胶复合材料的制备与性能研究[D]. 济南：山东大学，2010.

[10] Zhang J, Feng D C, Feng S Y. Correlation between current-voltage (I-V) characteristic in the electric-thermal equilibrium state and resistivity-temperature behavior of electro-conductive silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(3): 2053-2057.

[11] National Rubber Standardization Technical Committee, Rubber Physical and Chemical Testing Technical Committee. GB/T 528—2009 Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tensile stress-strain properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会 橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. GB/T 528—2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2009.

[12] National Rubber Standardization Technical Committee, Rubber Physical and Chemical Testing Technical Committee. GB/T 531.1—2008 Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of indentation hardness-Part 1: Duromerer method (Shore hardness)[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会 橡胶物理和化学试验方法分技术委员会. GB/T 531.1—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第 1 部分：邵氏硬度计法（邵尔硬度）[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

[13] National Rubber Standardization Technical Committee, Rubber Physical and Chemical Testing Technical Committee. GB/T 2439—2001 Conducting and dissipative rubbers, vulcanized or thermoplastic-Measurement of resistivity[S]. Beijing: Standards Press of China, 2001(in Chinese).
全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会 通用物理试验方法分技术委员会. GB/T 2439—2001 硫化橡胶或热塑性橡胶导电性能和耗散性能电阻率的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2001.

[14] Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry. GB/T 7759—1996 Rubbers, vulcanized or thermoplastic-Determination of compression set at ambient elevated or low temperatures[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

北京橡胶工业研究设计院. GB/T 7759—1996 硫化橡胶、热塑性橡胶常温、高温和低温下压缩永久变形测定[S]. 北京：中国标准出版社，1996.

[15] China Academy of Aerospace Standardization and Product Assurance. GJB 6190—2008 Measuring methods for shielding effectiveness of electromagnetic shielding materials[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
中国航天标准化研究所. GJB 6190—2008 电磁屏蔽材料屏蔽效能测量方法[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

[16] Wang Y B, Huang Z X, Zhang L M. Mechanical properties and electrical conductivity of graphitized carbon black/chlorinated butyl rubber composites[J]. Adhesion, 2007, 28(3): 15-17 (in Chinese).
王雁冰，黄志雄，张联盟. 导电炭黑/氯化丁基橡胶力学和电性能的研究[J]. 粘接，2007，28(3)：15-17.

[17] Zeng L Z, Wu L L, Xiong J X. Effect of different sizes of carbon black on damping and mechanical properties of high damping rubber blend with wide temperature range[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(2): 135-138 (in Chinese).
曾令子，吴力立，熊经雄. 不同粒径炭黑对宽温域高阻尼橡胶材料阻尼和力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业，2014，37(2)：135-138.

Preparation and properties of low compression set conductive carbon black/silicone rubber composites

LIU Xiaoyan*, WU Fudi, WANG Bangwu, ZHAO Yunfeng, WANG Limin, ZHANG Yin
(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: In order to obtain a conductive and electromagnetic shielding silicone rubber sealing material with low compression set and high resilience, a kind of conductive carbon black/silicone rubber composite based on methyl vinyl silicone raw rubber were prepared by filling carbon black treated by coupling agent as reinforcing agent and conductive fillers. The mechanical properties, elasticity, dispersity and electrical conductivity of these conductive carbon black/silicone rubber composites with different carbon black contents were investigated. The distribution morphologies of conductive carbon in silicone rubber matrix were characterized by SEM and the conductive and shielding mechanism of conductive carbon black/silicone rubber composites were analyzed. The results show that with the increasing of carbon black content, the Shore A hardness of conductive carbon black/silicone rubber composites increases from 31 to 70, the tensile strength first increases from 3.31 MPa to 5.28 MPa then tends to be steady, the elongation ratio first increases from 198% to 297% then decreases to 210%, while the constant compression set amount decreases first then increases and the instant rebound ratio decreases gradually. The conductive properties and shielding efficiency of conductive carbon black/silicone rubber composites improve promptly when "carbon black cluster" and the conductive road are established.

Keywords: low compression set; carbon black/silicone rubber composites; high resilience; conductive mechanism; electromagnetic shielding

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.006

全文下载

钢纤维橡胶再生混凝土的抗冻性试验

陈爱玖*[1]，王静[1]，马莹[2]

（1. 华北水利水电大学 土木与交通学院，郑州 450011；2. 河南省水利科学研究院，郑州 450011）

摘　要： 为使废弃混凝土和再生橡胶在北方地区混凝土工程中得以应用，采用正交试验法研究再生粗骨料掺量、再生粗骨料强化方式、钢纤维掺量与橡胶掺量对钢纤维橡胶再生混凝土(C45)立方体抗压强度和抗冻性的影响规律。利用扫描电镜和螺旋 CT 扫描技术研究了钢纤维橡胶再生混凝土的宏观和细观结构及其对抗冻性能的影响机理。结果表明：橡胶颗粒掺量是影响再生混凝土含气量、抗压强度和相对动弹模量的重要因素，再生粗骨料掺量是影响相对动弹模量和强度损失率的次要因素，钢纤维掺量对混凝土抗压强度增强作用较小，粗骨料强化方式对混凝土性能影响不大；橡胶颗粒与砂浆界面的裂缝宽度在 5～55 μm 之间，二者之间的相容性较差；当橡胶颗粒掺量(与砂的体积比)大于 20%后，随橡胶颗粒掺量增大，混凝土内部孔洞数目增多，钢纤维橡胶再生混凝土抗压强度降低、抗冻性减弱。

关键词： 再生混凝土；粗骨料；钢纤维；橡胶颗粒；抗冻性；抗压强度

中图分类号： TB332；TU528.0　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0933-09

随着社会的发展，从保护环境和节省能源的角度出发，对废弃混凝土和废弃橡胶进行再生利用技术的研究已被广泛关注，开发再生混凝土材料具有广阔的发展前景和重要的社会意义。据统计，中国 53.5%的地区属于季节性冰冻地区[1]，混凝土通常会受到冻融循环的不利影响。研究发现橡胶粉的掺入使混凝土的韧性得到改善，压缩破坏表现出明显的韧性破坏特征[2-5]，橡胶混凝土的抗压强度随应变率的增加而增加，抗冲击性能明显优于普通混凝土[6-9]，再生粗骨料与砂浆界面处产生的裂缝导致纤维再生混凝土强度较低；粉煤灰对再生细骨料混凝土的抗冻性能具有明显的改善作用[10-11]，随着冻融循环次数的增加，橡胶混凝土的受拉性能和变形性能均呈明显的下降趋势；随着混凝土强度等级提高，各性能指标随冻融循环次数的增加，下降趋于缓慢[12-15]，掺入橡胶能改善混凝土的抗冻性，橡胶粉比橡胶颗粒的效果好；随着橡胶颗粒粒径的减小，抗冻融性能提高，橡胶集料的最佳取代比为 10%左右[16-20]。

本文采用正交方法进行试验设计，研究再生粗骨料掺量、再生粗骨料强化方式、钢纤维掺量和橡胶掺量 4 个参数对钢纤维橡胶再生混凝土(C45)立方体抗压强度、相对动弹模量和质量损失率的影响规律；利用扫描电镜和螺旋 CT 扫描技术，对钢纤维橡胶再生混凝土试件内部形貌进行观察，得到橡胶颗粒和钢纤维在再生混凝土内部的分布情况，分析橡胶颗粒及钢纤维掺量与分布对再生混凝土抗冻性能的影响机制。为钢纤维橡胶再生混凝土在水利工程和北方寒冷地区工程中的应用提供依据。

1　原材料

试验采用 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥(新乡市振新水泥厂)，普通河砂，细度模数为 3.0，天然粗骨料为连续级配的碎石，再生粗骨料为废弃钢筋混凝土梁经破碎加工制成，表 1 为粗骨料基本性能；混凝土拌和与养护用水为郑州市饮用自来水；钢纤维为铣削波纹型钢纤维(郑州禹建钢纤维有限公司)，性能指标见表 2。橡胶颗粒产自河南武陟胶粉厂，由废旧汽车轮胎破碎而成，粒径为 1～2 mm，表观密度为 1 255 kg/m^3，堆积密度为 617 kg/m^3。轮胎一般组成为：橡胶(50%)、炭黑(25%)、钢丝(15%)、硫氧化锌和硫助剂等(10%)，掺入方法按等体积取代砂掺入。

收稿日期： 2014-07-11；**录用日期：** 2014-10-09；**网络出版时间：** 2014-10-22　15:15
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.006.html
基金项目： 国家自然科学基金(11132003，51179064，11372099，U1404526)；河南省高校科技创新团队支持计划(15IRTSTHN028)；水利部公益性行业科研专项(201301027)；郑州市生态建筑材料重点实验室项目(201311)
通讯作者： 陈爱玖，博士，教授，硕士生导师，研究方向为土木工程材料。　E-mail：caj1967@163.com

引用格式： 陈爱玖，王静，马莹. 钢纤维橡胶再生混凝土的抗冻性试验[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：933-941. Chen A J，Wang J，Ma Y. Test of frost resistance for steel fiber rubber recycled concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：933-941.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　粗骨料基本性能

Table 1　Basic performance of coarse aggregates

Type	Size/mm	Apparent density/(kg · m^{-3})	Bulk density/(kg · m^{-3})	Moisture content/wt%	Cush index/wt%
Natural coarse aggregates	5-20	2 710	1 455	0	9.6
Recycled coarse aggregates(untreated)	5-20	2 510	1 280	3.2	18.6
Recycled coarse aggregates(ball)	5-20	2 590	1 440	2.9	12.5
Recycled coarse aggregates(wrapped)	5-20	2 530	1 405	2.8	15.3

表 2　钢纤维性能指标

Table 2　Performance index of steel fiber

Type	Equivalent diameter/mm	Average length/mm	Length-diameter ratio/%	Tensile strength/MPa
Milling corrugated steel fiber	0.75	40	53	600

2　试验方案

设计基准混凝土的强度等级为 C45，选择 L9(3^4)正交试验表安排试验，如表 3 所示。再生粗骨料掺量为 0、50%、100%，以粗骨料的体积为基准，骨料强化方式分为不处理、球磨和裹水泥浆 3 种；钢纤维掺量为 0、0.6%、1.2%，以其占混凝土体积分数计；橡胶掺量为 0、20%、40%，以其占砂体积分数计。表 4 为钢纤维橡胶再生混凝土配合比。抗冻试验采用快冻法，依据水工混凝土试验规程[21]进行，试验机为北京合力科技公司生产的 CDR-II 型混凝土快速冻融试验机。设定冻融循环为 300 次，每 25 次停机对混凝土的相对动弹模量和质量损失率进行测试，并对 300 次冻融试验后的试件进行切割，加工为立方体试件进行抗压试验，表 5 为钢纤维橡胶再生混凝土冻融试验结果，表 6 为钢纤维橡胶再生混凝土冻融前后宏观特性比较。

3　结果分析

3.1　试验分析

由表 5 和表 6 抗冻试验结果可知：9 组钢纤维橡胶再生混凝土均达到 F_{300} 的抗冻等级，相对抗冻融能力较好的是 C2 和 C3 组，其 P_{300} 分别为 94.1%和 90.1%，W_{300} 分别为 0.13%和 0.20%；相对抗冻融能力最差的是 C8 组，其 P_{300} 为 71.2%、

表 3　钢纤维橡胶再生混凝土的正交设计因素水平表

Table 3　Orthogonal design factor-level table of steel fiber rubber recycled concrete

Level	A(content of recycle aggregate)/%	B(strengthening method of recycle aggregate)	C(content of steel fiber)/%	D(content of rubber particles)/%
1	0	Untreated	0	0
2	50	Ball	0.6	20
3	100	Wrapped	1.2	40

表 4　钢纤维橡胶再生混凝土配合比

Table 4　Mix proportion of steel fiber rubber recycled concrete

Code	Orthogonal design	Mix proportion/(kg · m^{-3})								Content of gas/%
		Cement	Water	Sand	Natural aggregate	Recycled aggregate	Steel fiber	Rubber particles	Water reducing agent	
C1	$A_1B_1C_1D_1$	528	180	622	1 143	0	0	0	2.64	1.8
C2	$A_1B_2C_2D_2$	528	180	498	1 143	0	46.8	59.6	2.64	2.8
C3	$A_1B_3C_3D_3$	528	180	373	1 143	0	93.6	119.2	2.64	3.1
C4	$A_2B_1C_2D_3$	528	183	373	572	530(no treatment)	46.8	119.2	2.64	3.0
C5	$A_2B_2C_3D_1$	528	183	622	572	530(ball milling)	93.6	0	2.64	2.2
C6	$A_2B_3C_1D_2$	528	183	498	572	530(wrapped slurry)	0	59.6	2.64	2.6
C7	$A_3B_1C_3D_2$	528	186	498	0	1 059(no treatment)	93.6	59.6	2.64	2.9
C8	$A_3B_2C_1D_3$	528	186	373	0	1 059(ball milling)	0	119.2	2.64	2.8
C9	$A_3B_3C_2D_1$	528	186	622	0	1 059(wrapped slurry)	46.8	0	2.64	2.0

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 5　钢纤维橡胶再生混凝土冻融试验结果

Table 5　Results of freeze-thaw test of steel fiber rubber recycled concrete

Code	P_n(%)/W_n(%)											
	25 times	50 times	75 times	100 times	125 times	150 times	175 times	200 times	225 times	250 times	275 times	300 times
C1	99.7/−0.15	99.2/−0.13	98.6/−0.06	98.2/0.01	97.8/0.03	96.9/0.05	96.0/0.08	95.2/0.10	93.4/0.15	91.2/0.16	90.3/0.20	88.2/0.23
C2	99.8/−0.23	99.3/−0.19	98.5/−0.10	98.1/−0.04	97.5/0.00	96.8/0.01	96.1/0.05	95.4/0.07	95.1/0.08	95.1/0.10	94.5/0.13	94.1/0.13
C3	99.5/−0.32	99.2/−0.26	98.7/−0.22	98.3/−0.18	97.7/−0.06	96.5/0.06	95.2/0.12	94.3/0.14	93.1/0.15	92.2/0.17	91.6/0.20	90.1/0.20
C4	99.4/−0.53	98.9/−0.48	98.2/−0.40	97.7/−0.36	96.1/−0.32	95.0/−0.24	94.2/−0.13	92.2/0.04	89.4/0.09	85.3/0.11	80.8/0.17	78.7/0.30
C5	99.6/−0.55	99.1/−0.50	98.6/−0.39	96.2/−0.31	95.6/−0.26	92.9/−0.18	90.2/−0.09	88.4/0.03	86.6/0.08	82.9/0.11	78.5/0.19	76.5/0.21
C6	99.8/−0.41	99.6/−0.38	98.8/−0.32	98.1/−0.23	97.2/−0.08	96.3/0.04	95.4/0.05	93.2/0.08	92.1/0.13	90.3/0.19	88.6/0.20	86.8/0.29
C7	99.9/−0.73	99.8/−0.66	99.5/−0.52	98.3/−0.47	97.8/−0.35	95.3/−0.28	93.8/−0.13	92.6/0.07	90.2/0.12	88.5/0.18	85.7/0.23	80.4/0.31
C8	99.6/−0.75	99.1/−0.66	98.7/−0.54	97.9/−0.50	97.1/−0.46	96.2/−0.31	95.4/−0.08	94.3/0.09	91.8/0.17	86.1/0.33	79.6/0.41	71.2/0.59
C9	99.7/−0.63	99.3/−0.46	98.9/−0.40	98.5/−0.32	97.9/−0.22	97.1/−0.18	96.3/−0.06	94.7/−0.08	91.9/0.14	87.5/0.28	82.8/0.36	75.1/0.42

Notes：P_n—Relative dynamic elastic modulus；W_n—Mass loss rate.

表 6　钢纤维橡胶再生混凝土冻融前后宏观特性比较

Table 6　Comparisons of macroscopic characteristics of steel fiber rubber recycled concrete before and after freeze-thaw

Code	Number of freeze-thaw/times	Mass loss rate W_{300}/%	Relative dynamic elastic modulus P_{300}/%	Compressive strength/MPa	Compressive strength after 300 cycles of freeze-thaw/MPa	Loss rate/%
C1	300	0.23	88.2	55.3	43.0	22.2
C2	300	0.13	94.1	49.3	43.3	12.2
C3	300	0.20	90.1	36.8	31.0	15.8
C4	300	0.30	78.7	34.0	25.0	26.4
C5	300	0.21	76.5	62.9	44.9	28.6
C6	300	0.29	86.8	46.4	36.4	21.5
C7	300	0.31	80.4	48.8	37.6	23.0
C8	300	0.59	71.2	30.6	20.6	32.7
C9	300	0.42	75.1	57.1	41.4	27.5

(a) Whole block　　(b) Local block

图 1　C3 组混凝土试件 300 次冻融循环后的表面形态

Fig. 1　Surface morphologies of C3 group concrete specimen after 300 cycles of freeze-thaw

http://fhclxb.buaa.edu.cn

(a) Whole block　　(b) Local block

图 2　C8 组混凝土试件 300 次冻融循环后的表面形态

Fig. 2　Surface morphologies of C8 group concrete specimen after 300 cycles of freeze-thaw

W_{300} 为 0.59%。图 1 为 C3 组混凝土试件 300 次冻融循环后的表面形态。可清晰看到裸露的橡胶颗粒，但整个试件仍基本完整。图 2 为 C8 组混凝土试件 300 次冻融循环后的表面形态。其表面存在的缺陷较多：具有裸露的橡胶颗粒和很多蜂窝状的小孔洞，其强度损失率高达 32.7%。针对钢纤维橡胶再生混凝土，C8 和 C9 组 P_{300} 分别为 71.2% 和 75.1%，300 次冻融试验后强度损失率分别为 32.7% 和 27.5%，但由于 C8 和 C9 组破坏已较严重，根据表 5 试验数据绘制的 9 组混凝土试件的相对动弹模量与冻融循环次数的关系如图 3 所示。可清晰看出各试件的相对动弹模量随冻融循环次数的下降关系，建议将强度损失率 30% 作为评价橡胶再生混凝土抗冻破坏指标之一。

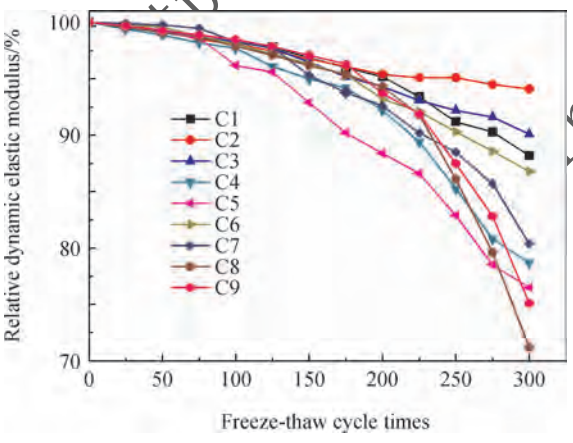


图 3　9 组混凝土试件的相对动弹模量与冻融循环次数的关系

Fig. 3　Relationship between relative dynamic elastic modulus and freeze-thaw cycle times of 9 groups concrete specimens

3.2　正交分析

根据正交理论，分别计算出再生粗骨料掺量 A、再生粗骨料强化方式 B、钢纤维掺量 C 和橡胶颗粒掺量 D 对钢纤维橡胶再生混凝土含气量、抗压强度、300 次相对动弹模量和 300 次冻融循环强度损失率影响的极差，分析表如表 7 所示。极差大的因素说明其在 3 个水平之间变化时对所测指标造成的影响大，通常是重要因素。

分析表 7，可以得出：

(1) 影响钢纤维橡胶再生混凝土含气量因素的主次顺序是 D→C→A→B。当橡胶颗粒掺量为 20% 和 40% 时，再生混凝土含气量较不掺时分别增大 38.5% 和 48.5%；当钢纤维掺量为 0.6% 和 1.2% 时，再生混凝土含气量较不掺时分别增大 8.3% 和 13.8%。

(2) 影响钢纤维橡胶再生混凝土抗压强度因素的主次顺序是 D→C→A→B。当橡胶颗粒掺量为 20% 和 40% 时，28 d 抗压强度较不掺时分别降低 17.4% 和 42.1%，橡胶颗粒掺量对钢纤维橡胶再生混凝土的抗压强度影响最大；当钢纤维掺量为 0.6% 和 1.2% 时，28 d 抗压强度较不掺时相应增加 6.1% 和 12.2%，再生混凝土抗压强度随着钢纤维掺量的增加而增加；再生骨料强化方式对其抗压强度影响不明显。

表 7　钢纤维橡胶再生混凝土极差分析表

Table 7　Range analysis table of steel fiber rubber recycled concrete

Index	A(content of recycle aggregate)/%	B(strengthening method of recycle aggregate)	C(content of steel fiber)/%	D(content of rubber particles)/%
Content of gas/%	0.03	0.03	0.33	0.97
Compressive strength/MPa	2.30	1.60	5.40	24.60
Relative dynamic elastic modulus P_{300}	15.20	3.40	0.50	7.20
Strength loss rate/%	11.00	2.90	3.50	7.20

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

(3) 影响钢纤维橡胶再生混凝土 300 次相对动弹模量因素的主次顺序是 A→D→B→C。当再生粗骨料掺量为 50%和 100%时，P_{300}较不掺时降低 11.1%和 16.7%，再生粗骨料掺量对混凝土的抗冻性影响非常显著；另外，掺入 20%橡胶颗粒较掺入 40%时，P_{300}提高 8%，说明适当掺量的橡胶颗粒有提高再生混凝土抗冻性的效果。经裹浆强化的再生骨料混凝土抗冻性较好，较球磨强化的再生骨料和不强化再生骨料 P_{300}分别提高 4%和 2%。

(4) 影响钢纤维橡胶再生混凝土 300 次冻融强度损失率因素的主次顺序是 A→D→C→B。当再生粗骨料掺量为 50%和 100%时，强度损失率较不掺时增大 52.7%和 66.9%，对混凝土的冻融强度损失率影响显著；掺入 20%橡胶颗粒较不掺和掺入 40%时，强度损失率分别降低 38.1%和 32.2%。经裹浆强化的再生骨料混凝土抗冻性较好，较球磨强化的再生骨料和不强化再生骨料混凝土的强度损失率分别降低 11.8%和 9.6%。

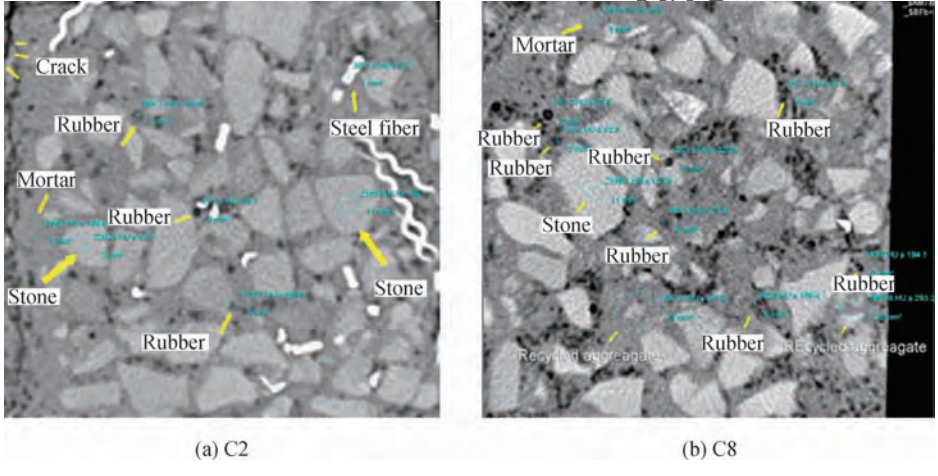
(5) 橡胶颗粒掺量 D 是影响钢纤维橡胶再生混凝土含气量和抗压强度的重要因素；再生粗骨料掺量 A 是影响相对动弹模量和强度损失率的重要因素；钢纤维掺量 C 对再生混凝土抗压强度有影响；再生粗骨料强化方式对钢纤维橡胶再生混凝土性能影响不大。即满足钢纤维橡胶再生混凝土 C45 强度等级要求，又有良好抗冻耐久性的正交组合为 $A_2B_3C_2D_2$。即再生粗骨料掺量为 50%，钢纤维掺量为 0.6%，1～2 mm 的橡胶颗粒掺量为 20%，再生骨料采用裹浆的强化方式。

3.3 破坏机制分析

(1) 橡胶对冻融的影响

由于橡胶颗粒表面粗糙，在搅拌过程中容易在新拌混凝土中引入空气，因此往往造成钢纤维橡胶再生混凝土含气量偏高。橡胶引气的机理是三相界面的表面张力阻止液相包裹气相，以及橡胶表面有足够的凹凸阻碍空气与橡胶发生相对运动，具备以上两点条件，空气就会因为获得浮力逸出而稳定附着于橡胶表面；橡胶引入的空气不利于混凝土的强度性能及耐磨性能。

橡胶颗粒在钢纤维橡胶再生混凝土中处于游离状态，不参与混凝土的水化反应，主要是以物理作用填充于混凝土内部。橡胶颗粒的表观密度为 1 255 kg/m^3，橡胶颗粒的粒径为 1～2 mm。假设橡胶颗粒均为球形且为连续均匀分布，且这样橡胶颗粒直径均可等效为 1.57 mm。1 m^3 混凝土中橡胶颗粒的掺量分别为 20%和 40%，则对应的体积率分别为 4.75%和 9.5%。通过简单的计算可知，钢纤维橡胶再生混凝土中橡胶颗粒之间的平均间距(中心距)分别约为 3.16 mm 和 2.51 mm。超出了掺入引气剂混凝土所建议的气泡间距 20～200 μm。因此，从提高抗冻性角度来看，混凝土中的橡胶颗粒大于气泡的直径，橡胶颗粒中心距可以比使用引气剂时建议的气泡间距适当增大，而抗冻性与引气混凝土相当。图 4 为钢纤维橡胶再生混凝土 C2 和 C8 试件的 CT 扫描照片。从图 4(a)中可看出，掺入 20%的橡胶颗粒，没有较大的孔洞出现，且孔洞数相对较少，对钢纤维橡胶再生混凝土的抗冻性有利；从图 4(b)中可看出，掺入 40%的橡胶颗粒，由



(a) C2 (b) C8

图 4 钢纤维橡胶再生混凝土 C2 和 C8 试件的 CT 扫描照片

Fig. 4 CT scanning photographs of C2 和 C8 steel fiber rubber recycled concrete specimens

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

于橡胶在混凝土中所占体积较大，相当于内部气孔和孔洞的数目很多，中心距过小，降低了骨料之间的粘结性，钢纤维橡胶再生混凝土的强度降幅较大，因此钢纤维橡胶再生混凝土抗冻性反而下降。

橡胶颗粒具有一定的憎水性，粒径越大，其表面凹凸不平的特征越明显，直接影响砂浆的基体强度。图 5 为 C8 组混凝土试件扫描电镜照片(取自橡胶颗粒与砂浆界面裂缝的不同位置)。从图 5(a)中可以清晰看到橡胶颗粒镶嵌在水泥砂浆中，四周结合面是一条裂缝，裂缝宽度在 25～35 μm 之间；图 5(b)为放大的橡胶颗粒与水泥浆结合面的裂缝图，裂缝宽度在 5～15 μm 之间，充分说明橡胶颗粒与水泥砂浆两者之间不能形成有效粘合，试件表面会出现较多的孔洞，导致钢纤维橡胶再生混凝土强度降低，抗冻性能较差。图 5(c)和图 5(d)为橡胶颗粒与砂浆界面的裂缝照片，裂缝宽度在 15～55 μm之间。

从抗冻性角度来看，水结成冰的过程伴随着体积的膨胀，在混凝土内部产生膨胀压力。弹性橡胶颗粒在钢纤维橡胶再生混凝土内部的广泛分布，为水结成冰时的体积膨胀提供了空间，而橡胶颗粒自身被压缩，当冰融化成水时，橡胶颗粒产生弹性回复，限制了集中应力，产生微小裂缝的扩展和延伸。在冻融循环作用的过程中，橡胶颗粒被反复地压缩和产生弹性回复，膨胀产生的应力大大削弱，使得钢纤维橡胶再生混凝土的抗冻性大幅度提高。另外，当钢纤维橡胶再生混凝土表面破坏达到一定程度时(见图 1 和图 2)，橡胶粉自身开始吸水，对抗冻性的正面效应就开始减弱，钢纤维橡胶再生混凝土表面发生严重剥落。同时，橡胶颗粒掺量的增大，导致钢纤维橡胶再生混凝土中水泥对橡胶颗粒的包裹不足，降低了硬化钢纤维橡胶再生混凝土的机械啮合力，冻融破坏加剧，强度和相对动弹模量的下降幅度也随之增大。

(2) 纤维对冻融的影响

为进一步分析各配比因素对钢纤维橡胶再生混凝土抗压强度和抗冻性的影响关系，利用螺旋 CT 扫描技术和扫描电镜对钢纤维橡胶再生混凝土试件

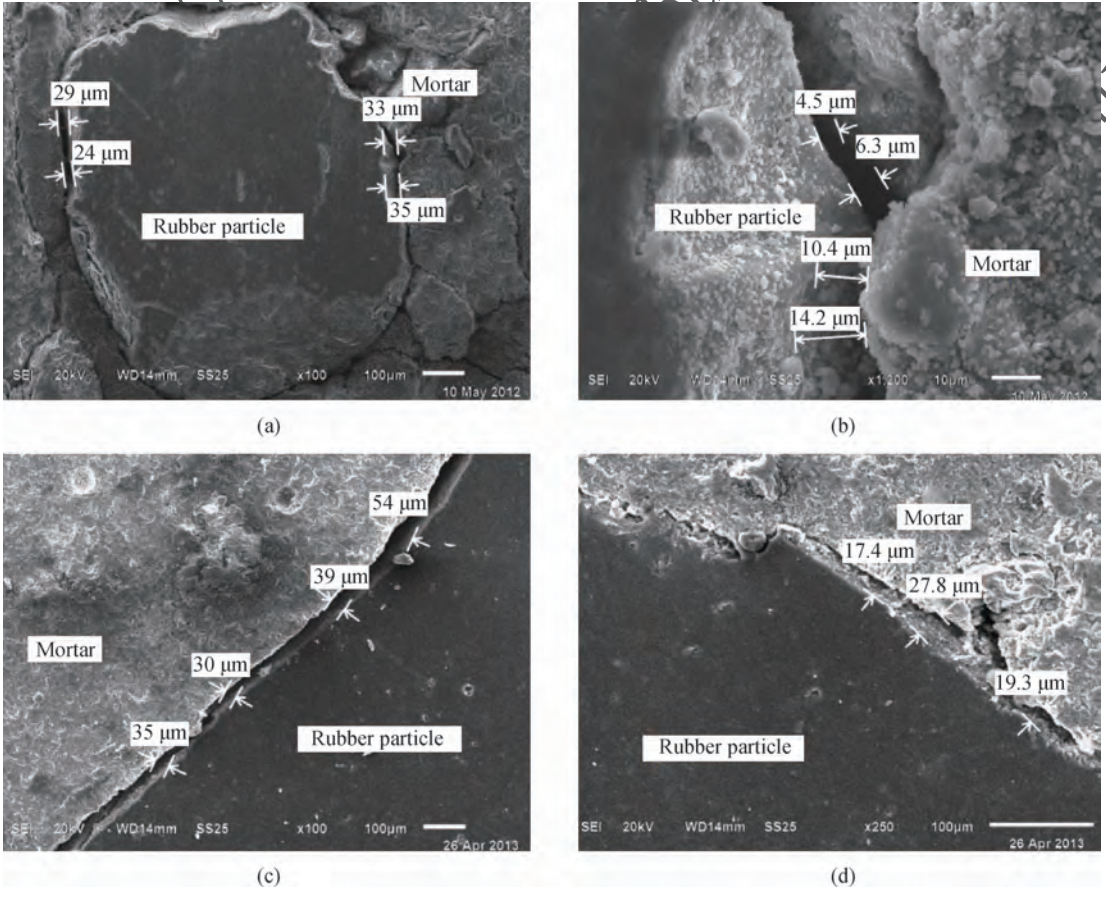


图 5　C8 混凝土试件扫描电镜照片

Fig. 5　Scanning electron microscopy photographs of C8 concrete specimens

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

内部各组材料的分布进行形貌观察。从图 5 的扫描电镜照片可以清晰看到钢纤维在其内部分布均匀且乱向，形成三维网络，有效抑制了钢纤维橡胶再生混凝土早期干缩裂缝和离析裂缝的产生和发展；减少了钢纤维橡胶再生混凝土的收缩裂缝，有效抑制了连通裂缝的产生。同时，钢纤维与混凝土粘结良好，阻止了钢纤维橡胶再生混凝土搅拌和成型过程中内部气泡的溢出。混凝土中含气量有所增大，但增幅较小，同时纤维可缓解冻融循环过程中产生的膨胀应力，限制钢纤维橡胶再生混凝土内部微裂缝的扩展，有效提高基体的抗裂能力。

（3）再生粗骨料对冻融的影响

再生粗骨料中存在一定数量的孔隙，当其吸水后受冻融循环作用，在骨料孔隙中将产生膨胀应力，形成通道导致混凝土破坏。C8 组试件是 100% 再生粗骨料，为改善再生粗骨料的本身特性，采用球磨和裹浆处理，从表 1 中可看出，与未强化粗骨料相比，经过不同强化方法强化的再生粗骨料的压碎指标降低，表观密度增大，吸水率降低。

随着再生粗骨料掺量的增加，钢纤维橡胶再生混凝土抗冻性逐渐降低，原因是再生粗骨料表面包裹相当数量的硬化水泥砂浆，并且再生粗骨料在破碎过程中产生了大量的微细裂缝，导致再生粗骨料强度低、吸水率大，抵抗冻融循环过程产生的膨胀应力能力减弱。

从表 5 和表 7 中可见，采用裹水泥浆强化的措施来改善再生粗骨料，可提高混凝土的抗冻性。裹浆后，水泥浆液渗透到再生粗骨料的裂缝中，形成 C-S-H 凝胶，通过物理吸附改善了再生粗骨料的表面结构，吸水率降低，抵抗冻融循环过程冰产生的膨胀应力增强。

4 结 论

（1）橡胶颗粒掺量对钢纤维橡胶再生混凝土的抗压强度影响非常显著，当橡胶颗粒掺量（与砂的体积比）为 20% 和 40% 时，28 d 抗压强度较不掺时降低 17.4% 和 42.1%。另外，钢纤维橡胶再生混凝土抗压强度随着钢纤维掺量的增加而增加，当钢纤维掺量为 0.6% 和 1.2% 时，28 d 抗压强度相应较不掺时增加 6.1% 和 12.2%。

（2）相对抗冻融能力较好的是 C2 和 C3 组，其经 300 次冻融循环后相对动弹模量分别为 94.1% 和 90.1%，质量损失率分别为 0.13% 和 0.20%，掺入 20% 橡胶颗粒的再生混凝土抗冻性最好，经 300 次冻融循环后相对动弹模量提高 8%；相对抗冻融能力最差的是 C8 组，经 300 次冻融循环后相对动弹模量为 71.2%、质量损失率为 0.59%，C8 组 300 次冻融试验后强度损失率为 32.7%，建议将强度损失率 30% 作为评价钢纤维橡胶再生混凝土抗冻破坏指标之一。

（3）通过扫描电镜和螺旋 CT 扫描对钢纤维橡胶再生混凝土内部损伤进行破坏分析，当橡胶颗粒掺入量大于 20% 后，随掺入量增大，钢纤维橡胶再生混凝土内部气孔和孔洞数目增多，钢纤维橡胶再生混凝土强度降低、抗冻性减弱，橡胶颗粒与砂浆界面的裂缝宽度在 5～55 μm 之间。

（4）当再生粗骨料掺量为 50%，钢纤维掺量为 0.6%，1～2 mm 的橡胶颗粒掺量为 20%，再生粗骨料采用裹浆的方式强化时，能满足钢纤维橡胶再生混凝土 C45 强度等级要求，且具有良好抗冻耐久性的正交组合为 $A_2B_3C_2D_2$。

参考文献：

[1] Tan Y Q, Xu H N, Zhou C X, et al. Temperature distribution characteristic of subgrade in seasonally frozen regions [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2011, 43(8): 98-102 (in Chinese).
谭忆秋，徐慧宁，周纯秀，等. 季节性冰冻地区路基温度场分布规律[J]. 哈尔滨工业大学学报，2011，43(8)：98-102.

[2] Kang J F, Ren H B, Zhang P Z. Cracking-resistance and flexural property of rubberized concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 158-162 (in Chinese).
亢景付，任海波，张平祖. 橡胶混凝土的抗裂性能和弯曲变形性能[J]. 复合材料学报，2006，23(6)：158-162.

[3] Kang J F, Zhang Z L, Han C C. Strength and deformation behaviors of roller-compacted rubberized concrete [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 155-159 (in Chinese).
亢景付，张振利，韩春翠. 等强条件下橡胶粉对碾压混凝土强度与变形性能的影响[J]. 复合材料学报，2009，26(2)：155-159.

[4] Yao W. Green concrete[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 100-129 (in Chinese).
姚武. 绿色混凝土[M]. 北京：化学工业出版社，2006：100-129.

[5] Liu R X, Hou W S, Xu Y H, et al. Effect of crumb rubber on the mechanical properties of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(3): 341-344 (in Chinese).
刘日鑫，侯文顺，徐永红，等. 废橡胶颗粒对混凝土力学性

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

能的影响[J]. 建筑材料学报，2009，12(3)：341-344.

[6] Ma Y P, Liu X Y, Tan Z M, et al. Research on physical and mechanical properties of cement concrete mixed with modified rubber particles[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4): 379-383 (in Chinese).
马一平，刘晓勇，谈至明，等. 改性橡胶混凝土的物理力学性能[J]. 建筑材料学报，2009，12(4)：379-383.

[7] Yuan B, Liu F, Qiu X L, et al. Experimental study on compressive performances of rubber concrete under different strain rate[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(1): 12-16 (in Chinese).
袁兵，刘锋，丘晓龙，等. 橡胶混凝土不同应变率下抗压性能试验研究[J]. 建筑材料学报，2010，13(1)：12-16.

[8] Guo Y C, Liu F, Chen G X, et al. Experimental investigation on impact resistance of rubberized concrete[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(1): 139-144 (in Chinese).
郭永昌，刘锋，陈贵炫，等. 橡胶混凝土的冲击压缩试验研究[J]. 建筑材料学报，2012，15(1)：139-144.

[9] Yang Y, Zheng L. Experimental study on dynamic properties of rubberized concrete [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2008, 36(9): 1186-1190(in Chinese).
袁勇，郑磊. 橡胶混凝土动力性能试验研究[J]. 同济大学学报：自然科学版，2008，36(9)：1186-1190.

[10] Chen A J, Wang J, Yang F. Experiments of mechanical properties and failure analysis of fiber recycled concrete[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 244-248, 265 (in Chinese).
陈爱玖，王静，杨粉. 纤维再生混凝土力学性能试验及破坏分析[J]. 建筑材料学报，2013，16(2)：244-248，265.

[11] Sun J Y, Geng J. Effect of particle size and content of recycled fine aggregate on frost resistance of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(3): 382-385 (in Chinese).
孙家瑛，耿健. 再生细骨料粒径及掺量对混凝土抗冻性能的影响[J]. 建筑材料学报，2012，15(3)：382-385.

[12] Hong J X, Miao C W, Liu J P, et al. Degradation law of mechanical properties of concrete subjected to freeze-thaw cycles [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(2): 173-178 (in Chinese).
洪锦祥，缪昌文，刘加平，等. 冻融损伤混凝土力学性能衰减规律[J]. 建筑材料学报，2012，15(2)：173-178.

[13] Yang Q B. One of mechanisms on the deicer-frost scaling of concrete (Ⅱ): Degree of saturation and ice-formation pressure during freeze-thaw cycles [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(6): 741-746 (in Chinese).
杨全兵. 混凝土盐冻破坏机理(Ⅱ)：冻融饱水度和结冰压[J]. 建筑材料学报，2012，15(6)：741-746.

[14] Zhao Q X, Kang P P. Influence of mechanical damage on frost resistance of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 326-329, 334 (in Chinese).
赵庆新，康佩佩. 力学损伤对混凝土抗冻性的影响[J]. 建筑材料学报，2013，16(2)：326-329，334.

[15] Cao D F, Fu L Z, Yang Z W. Experimental study on tensile properties of concrete after freeze-thaw cycles [J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(1): 48-52 (in Chinese).
曹大富，富立志，杨忠伟. 冻融循环作用下混凝土的受拉性能研究[J]. 建筑材料学报，2012，15(1)：48-52.

[16] Xu J H, Feng X T, Chen S L. Effects of rubber aggregate on the frost resistance of concrete [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2012, 33(6): 895-898 (in Chinese).
徐金花，冯夏庭，陈四利. 橡胶集料对混凝土抗冻性的影响[J]. 东北大学学报：自然科学版，2012，33(6)：895-898.

[17] Yang C F, Ye W C, Yang X H. Experimental study on frost resistance property of waste rubber aggregate concrete [J]. Concrete, 2013(3): 81-83, 89 (in Chinese).
杨春峰，叶文超，杨晓慧. 废旧橡胶集料混凝土抗冻融性能的试验研究 [J]. 混凝土，2013(3)：81-83，89.

[18] Zhu F Z. Experimental study on the deicer-scaling resistance of crumb rubber concrete [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006 (in Chinese).
祝发珠. 橡胶集料混凝土抗盐冻性能试验研究[D]. 天津：天津大学，2006.

[19] Niu Y F, Yan N X, Zheng X Q, et al. Influence of proportions and particle sizes of rubber powder to the concrete frost resistance[J]. Yellow River, 2013, 35(5): 121-123 (in Chinese).
牛艳芳，闫宁霞，郑新桥，等. 橡胶掺量与粒径对混凝土抗冻性影响试验研究[J]. 人民黄河，2013，35(5)：121-123.

[20] Paine K A, Dhir R K, Moroney R, et al. Use of crumb rubber to achieve freeze-thaw resisting concrete[C]//Proceedings of International Congress Concrete for Extreme Conditions. 2002: 485-498.

[21] China Institute of Water Resources and Hydropower Research. SL352—2006 Test code for hydraulic concrete[S]. Beijing: China Water & Power Press, 2006 (in Chinese).
中国水利水电科学研究院. SL352—2006 水工混凝土试验规程[S]. 北京：中国水利水电出版社，2006.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Test of frost resistance for steel fiber rubber recycled concrete

CHEN Aijiu*[1], WANG Jing[1], MA Ying[2]

(1. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou 450011, China; 2. Henan Provincial Water Conservancy Research Institute, Zhengzhou 450011, China)

Abstract: In order to make waste concrete and recycled rubber apply in concrete engineering in northern region, the effects of recycled coarse aggregates content, strengthening method of recycled coarse aggregates, content of steel fibers as well as content of rubber on compressive strength and frost resistance of steel fiber rubber recycled concrete (C45) were investigated by orthogonal design tests. Through the scanning electron microscopy and screw CT scanning technique, the macro and micro structure and their effect mechanisms on frost resistance of steel fiber rubber recycled concrete were analyzed. The results show that the content of rubber particles is a prominent factor affecting the gas content, compressive strength and relative dynamic elastic modulus of recycled concrete, and the content of recycled coarse aggregates is also an important factor affecting the relative dynamic elastic modulus and strength loss rate. In addition, the compressive strength of concrete increases slowly with the increase of steel fibers, and strengthening method of aggregates has almost no effect on the performance of concrete. The crack width between rubber particles and mortar interface falls into 5-55 μm. Compatibility between rubber particles and mortar interface is a little bad. When the content of rubber particles is above 20% (volume ratio between rubber particles and sands), the inner hole number of concrete will rise with the increase of rubber particle content. The compressive strength of steel fiber rubber recycled concrete will drop, and frost resistance will also decrease.

Keywords: recycled concrete; coarse aggregate; steel fiber; rubber particles; frost resistance; compressive strength

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141204.001

改性马来酸酐橡胶接枝物增韧尼龙 6 的制备及表征

全文下载

顾晓华*，张希伟，曾鹏，宋雪，程伟东
（齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院，齐齐哈尔 161006）

摘　要： 为了促进橡胶接枝物与尼龙 6(PA6)的相容性并提高增韧效果，利用马来酸酐和对苯二胺合成了一种含酰胺键的二元羧酸，命名为对苯马来二酰胺二酸(改性马来酸酐，MDMA)，并将 MDMA 接枝到三元乙丙橡胶(EPDM)上，制备出不同接枝率的改性马来酸酐橡胶接枝物(EPDM-g-MDMA)，以 EPDM-g-MDMA 与 PA6 质量比为 30∶70，通过共混挤出制备了含不同接枝率接枝物的 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物。通过核磁共振和红外光谱对 MDMA 进行了测试，表明成功合成了所需要的二元羧酸。对共混物进行了相容性测试、DSC、熔融指数(MI)、SEM、拉伸和冲击力学性能测试。结果表明：随着接枝率的增大，共混物的熔融峰温度略有降低，其熔体黏度不断增大，橡胶接枝物在 PA6 基体中有良好的分散性，使 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的冲击强度提高了 5.5 倍，说明 EPDM-g-MDMA 对 PA6 的增韧效果较为明显。

关键词： 改性马来酸酐；橡胶接枝物；尼龙 6；分散性；冲击强度
中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0942-06

尼龙 6(PA6)是一种应用非常广泛的通用工程塑料之一，具有良好的耐磨、抗冲击、耐腐蚀、耐油和自润滑等优异性能。但是由于自身吸水性大且易变性，低温下易脆性断裂，其应用受到一定限制，因此对 PA6 进行增韧改性具有重要的理论和实际意义。PA6 的改性主要通过与其他材料共混的方法达到增韧的目的，主要的增韧体系有 PA6/聚烯烃增韧体系[1]、PA6/橡胶弹性体增韧体系[2]、PA6/无机刚性粒子增韧体系[3-4]和 PA6/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)增韧体系[5-6]等，这些增韧体系使 PA6 的韧性得到了不同程度的增加。其中 PA6/橡胶弹性体增韧体系的增韧组分主要是由极性单体如马来酸酐(MAH)接枝改性的三元乙丙橡胶(EPDM)和乙烯-辛烯共聚物(POE)等橡胶弹性体。Lawson 等[7]研究了 PA6/EPDM-g-MAH 共混体系的力学性能，并探讨了 MAH 的接枝率对共混体系的影响。结果表明：冲击缺口强度有了明显提高，且随着 MAH 的接枝率增大而升高。宋波等[8]对 PA6/POE/POE-g-MAH 形态与性能进行了研究。结果表明，最大缺口冲击强度可提高 4.2 倍，但是其拉伸强度和弹性模量都是随着 POE-g-MAH 含量的增加而线性下降。

本文首先对马来酸酐进行酰胺化改性，然后将其与 EPDM 接枝，制备出含有酰胺键的橡胶接枝物，增大了接枝物与 PA6 基体的相容性，并研究了不同接枝率的 EPDM-g-MDMA 对共混体系的影响。

1　实验材料及方法

1.1　试剂与仪器

采用的试剂为：PA6；EPDM，4045M 型(日本三井公司)；对苯二胺，化学纯(天津市科密欧化学试剂厂)；马来酸酐(MA)，化学纯(天津市科密欧化学试剂厂)；过氧化苯甲酰(BPO)，化学纯(天津市科密欧化学试剂厂)；丙酮，分析纯(天津市富宇精细化工有限公司)；二甲苯，分析纯(天津市东丽区天大化学试剂厂)；无水乙醇，分析纯(天津市东丽区天大化学试剂厂)。

采用的仪器为：超导核磁共振波谱仪，Bruker AV600(瑞士 Bruker 公司)；傅里叶变换红外光谱仪，Spectrum-one(美国 PE 公司)；TGA，NETZCH-DSC209(德国 Netzsch 公司)；差示扫描量热仪，DSC Q2000(美国 TA 公司)；双螺杆挤出

收稿日期： 2014-07-11；**录用日期：** 2014-11-03；**网络出版时间：** 2014-12-04　10:19
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141204.001.html
基金项目： 黑龙江省自然科学基金(E201259)
通讯作者： 顾晓华，教授，硕士生导师，研究方向为聚合物/无机粘土纳米复合材料。　E-mail：gxh218@163.com

引用格式： *顾晓华，张希伟，曾鹏，等. 改性马来酸酐橡胶接枝物增韧尼龙 6 的制备及表征[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：942-947.*
Gu X H, Zhang X W, Zeng P, et al. Preparation and characterization of modified maleic anhydride graft rubber toughened nylon 6 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 942-947.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

机，SHJ-20(南京杰恩特有限公司)；注塑机(自配标准样条模具)，FH-100(上海精密实验设备有限公司)；熔体流动速率测试仪，SRZ-400E 型(长春市智能仪器设备有限公司)；电子万能试验机，WSM-20kN(长春市智能仪器设备有限公司)；计算机控制记忆式冲击试验机(简支梁)，JJ-20(长春市智能仪器设备有限公司)；扫描电子显微镜，S-4300(日本日立公司)。

1.2 改性马来酸酐接枝物的制备

1.2.1 接枝单体的合成

将 2 mol 马来酸酐和 1 mol 对苯二胺分别溶于丙酮，完全溶解后将对苯二胺-丙酮溶液缓慢滴入马来酸酐-丙酮溶液中，并不断搅拌。充分反应后，多次过滤并干燥得到橘红色粉末，此粉末即为接枝单体(改性马来酸酐，简称 MDMA)。

1.2.2 EPDM-g-MDMA 的制备

首先，称取一定量的 EPDM 和二甲苯置于四口烧瓶中，搅拌并升温至 110 ℃，待 EPDM 完全溶解后，加入 MDMA 和引发剂(BPO)，并通入 N_2 保护，110 ℃下反应 3 h。向烧瓶中加入乙二醇，得到接枝物沉淀，抽滤分离，并用乙二醇反复洗涤，最后于 70 ℃下真空干燥得 EPDM-g-MDMA。并制备了含不同 MDMA 添加量(5.0wt%、7.5wt%、10.0wt%、12.5wt%、25.0wt%)的橡胶接枝物，并编号为 G-1、G-2、G-3、G-4 和 G-5。

1.2.3 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的制备

将制备的 EPDM-g-MDMA 和 PA6 两组分通过双螺杆挤出机共混挤出，EPDM-g-MDMA 与 PA6 的共混质量比为 30∶70，并将所得的共混物编号为 G-1/PA6、G-2/PA6、G-3/PA6、G-4/PA6 和 G-5/PA6。

1.3 测试与表征

MDMA 的 ^{1}H 核磁和红外光谱测试方式为：将少许 MDMA 溶于 DMSO-d6 溶剂中，利用 Bruker AV600 进行核磁共振测试；取少量粉末状 MDMA 与一定量研磨后的 KBr 粉体混合均匀后压制成薄片，利用傅里叶变换红外光谱仪 Spectrum-one 对其进行红外光谱测试。

EPDM-g-MDMA 接枝率的测定方式为：由于橡胶及接枝物可溶于二甲苯，而 MDMA 难溶于二甲苯，因此，可以利用二甲苯纯化接枝物。称取少量干燥后的 EPDM-g-MDMA，用滤纸包裹称其质量，外面缠上铜丝，将包装好的 EPDM-g-MDMA 放在索氏萃取器中，在烧瓶中加入 400 mL 二甲苯，并升温至 180 ℃，在此温度下利用二甲苯清洗 24 h，将纯化后的样品放入烘箱内 70 ℃下干燥 8 h，去掉铜丝称取质量。

样品的接枝率测定采用差量法，计算公式为

$$\phi = \frac{M_1 - M_2}{M - M_2} \times 100\% \tag{1}$$

式中：M 为纯化时称取的 EPDM-g-MDMA 接枝物质量；M_1 为纯化时接枝物中含单体 MDMA 的质量；M_2 为纯化后残留的单体(未接枝)质量。

EPDM-g-MDMA/PA6 共混物中接枝物与基体的相容性测试采用 Molau 实验。Molau 实验是一种考察共混物中各组分相容性简单而有效的测试方法。由于 PA6 可溶于甲酸形成透明溶液，而 EPDM 不溶于甲酸，可取一定量的 EPDM/PA6 共混物和 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物分别溶于甲酸溶液中，一段时间后观察其溶解性能。将 2 g 左右的 EPDM/PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 分别加入到两支试管(a_1 和 b_1)中，然后加入一定量的甲酸溶液，待 8 h 后观察其溶解情况。

EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的 DSC 测试方式为：在氮气保护下，利用 DSC Q2000 以 50 ℃/min 升温速率升至 300 ℃，恒温 5 min，以消除热历史。缓慢冷却至室温，再以 10 ℃/min 的升温速率升至 300 ℃，得到样品的 DSC 曲线。

EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的熔融指数的测定方式为：利用 SRZ-400E 型熔体流动速率测试仪对样品进行熔融指数测定，测试按照 GB/T 3682—2000[9] 规定的 230 ℃、2 160 g 条件进行。

EPDM-g-MDMA/PA6 共混物力学性能测试方式为：利用 SHJ-20 注塑机制备拉伸和冲击的标准样条。拉伸样条的尺寸大小为 150 mm×10 mm×4 mm，拉伸性能按 GB/T 1040.1—2006[10] 在 WSM-20 kN 电子万能试验机上测试；缺口冲击样条的尺寸大小为 80 mm×10 mm×4 mm，缺口冲击试验按 GB/T 1043.1—2008[11] 测试。

EPDM-g-MDMA/PA6 共混物断面的 SEM 测试方式为：将 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的脆断面经过真空高压喷金后，采用 20 kV 加速电压的扫描电子显微镜观察其断面形貌；用二甲苯对共混物的脆断面进行刻蚀之后，利用扫描电镜观察橡胶颗粒的分散状况。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

2　结果与讨论

2.1　MDMA 的 ^{1}H 核磁共振谱和红外光谱分析

图 1 为 MDMA 的 ^{1}H-NMR 和化学结构式。图中：h 和 f 为氘代 DMSO 的溶剂峰。其中化学位移 $\delta=7.641\times10^{-6}$ 为苯环上的氢核磁振动峰，$\delta=10.508\times10^{-6}$ 为—CO—NH—的氢核磁振动峰，由于受酰胺键和羧基不同基团的影响，—CH＝CH—的氢核磁振动峰分别出现在 $\delta=6.344\times10^{-6}$ 和 $\delta=6.486\times10^{-6}$ 处，而 COOH 中的氢核磁振动峰为 $\delta=12.545\times10^{-6}$。表 1 为不同质子的化学位移 δ 和积分 n。列出了各 ^{1}H-NMR 特征峰之比 a∶b∶c∶d∶e 为 1.896∶1.022∶0.985∶1.005∶1.020，这与理论比值 2∶1∶1∶1∶1基本吻合。

图 2 为 MDMA 的红外谱图。可知，在 842.92、853.14 cm^{-1} 处出现了苯环上 C—H 弯曲振动吸收峰，1 509.09 cm^{-1} 和 1 548.43 cm^{-1} 处为苯环骨架（C＝C）振动吸收峰；1 698.43 cm^{-1} 和 3 085.61 cm^{-1} 处分别为羧基（—COOH）中 C＝O 伸缩振动峰和 O—H 伸缩振动峰；1 405.56 cm^{-1}、1 627.33 cm^{-1} 和 3 283.07 cm^{-1} 处分别为酰胺键（—CO—NH—）中 C＝O、C—N 和 N—H 的伸缩振动峰。综合氢核磁谱图和红外谱图的分析可知，该单体即为所需的含酰胺键的二元羧酸。

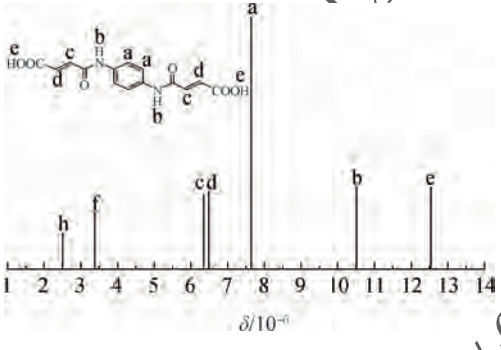


图 1　MDMA 的 ^{1}H-NMR 和化学结构式

Fig. 1　^{1}H-NMR and chemical structure formula of MDMA

表 1　不同质子的化学位移和积分

Table 1　Chemical shifts and integrals of different protons

Proton	a	b	c	d	e
$\delta/10^{-6}$	7.641	10.508	6.344	6.486	12.545
n	1.896	1.022	0.985	1.005	1.020

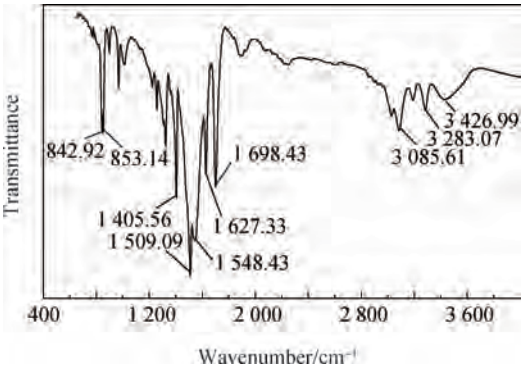


图 2　MDMA 的红外谱图

Fig. 2　FTIR spectra of MDMA

2.2　EPDM-g-MDMA 的接枝率

表 2 为不同质量比的 MDMA/EPDM 接枝物的接枝率。可知，当 MDMA/EPDM 的质量比为 12.5/100 时，接枝物的接枝率达到最大值 4.790%。

表 2　不同质量比的 MDMA/EPDM 接枝物的接枝率

Table 2　Graft ratios of MDMA/EPDM grafts with different mass proportions

Graft number	$\frac{m(\text{MDMA})}{m(\text{EPDM})}$/(g·g^{-1})	Graft ratio/%
G-1	5.0/100	1.081
G-2	7.5/100	2.291
G-3	10.0/100	4.441
G-4	12.5/100	4.790
G-5	25.0/100	3.887

2.3　EPDM-g-MDMA/PA6 的相容性测试

图 3 为 EPDM/PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 的 Molau 实验。显示了两共混物在甲酸中溶解 8 h 后的情况。可以发现，EPDM/PA6 的甲酸溶液中出现了橡胶与 PA6 的相分离，EPDM 漂浮于甲酸溶液的顶端，说明 PA6 与 EPDM 的相容性极差；而 EPDM-g-MDMA/PA6 的甲酸溶液中未出现相分离的现象，呈现出均匀的分散液体（由于共混物中存

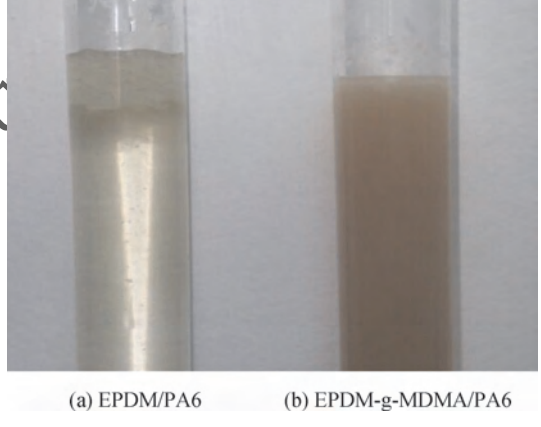


图 3　EPDM/PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 的 Molau 实验

Fig. 3　Molau experiments of EPDM/PA6 and EPDM-g-MDMA/PA6

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

在少量的未反应单体，故呈现浅红褐色)，说明酰胺键的引入增加了 PA6 与 EPDM 的相容性，不易产生相分离。

2.4 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的热性能

图 4 为 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 的 DSC 曲线。可以看出，共混物 EPDM-g-MDMA/PA6 的熔融峰温度 T_m 比 PA6 的有所降低，这是由于橡胶接枝物的加入在一定程度上阻碍了 PA6 基体的结晶，使其结晶不完善，故 T_m 有所降低。随着接枝率的增加，橡胶接枝物与 PA6 基体之间的相容性增加，其分散性就越好；由于橡胶接枝物不能排列到 PA6 基体的晶区中，对 PA6 的结晶破坏就越大，使其结晶更不完善，因此 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的熔融峰温度 T_m 随着接枝率的增加而有所降低。

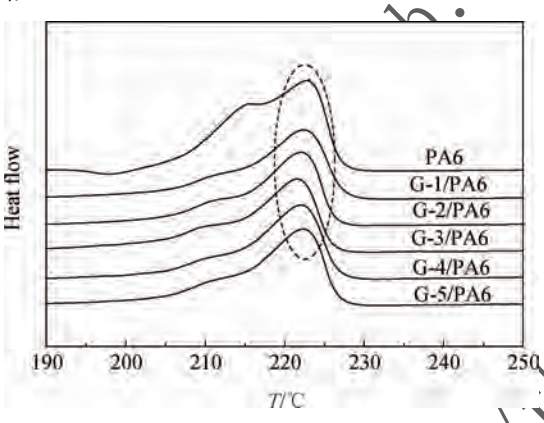


图 4 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PA6 and EPDM-g-MDMA/PA6

2.5 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的熔融指数

表 3 为 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 的熔融指数。可知，共混物的熔融指数呈现大幅度的降低，而且随着接枝物的不同，出现了小幅度的先降低后升高的现象。这是由于加入橡胶接枝物后，体系粘度增大，导致熔融指数大幅度降低；由于接枝物接枝率的不同，共混物中 PA6 基体和橡胶接枝物之间的相互作用力也不同，随着接枝率的增大而增强，故熔融指数先降低后上升。

表 3 PA6 和 EPDM-g-MAMA/PA6 的熔融指数

Table 3 Melt index of PA6 and EPDM-g-MDMA/PA6

Parameter	PA6	G-1/PA6	G-2/PA6	G-3/PA6	G-4/PA6	G-5/PA6
MI/(g·(10 min)$^{-1}$)	17.73	2.70	2.65	2.63	2.50	3.75

2.6 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的力学性能

表 4 为 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的拉伸和抗冲击性能参数。可以看出，与 PA6 相比，EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的最大拉伸强度和弹性模量都有所降低，断裂伸长率增大，而共混物的韧性大幅度提高，最大冲击强度为 46.54 kJ/m^2，提高了近 5.5 倍。根据银纹剪切带理论可知[12-13]，由于橡胶粒子均匀地分散在 PA6 基体中，在外界应力的作用下，橡胶粒子作为应力集中中心诱发大量银纹和剪切带，吸收大量能量，起到增韧的作用。值得注意的是，随着接枝率的增大，EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的最大拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率以及冲击强度也随之增强，故共混物的最大拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率也随之增大。

2.7 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的微观形貌

图 5 为 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 脆断面微观形貌 SEM 照片。可以看出，PA6 的冲击断面形貌呈现大面积较平整的脆性断裂形貌；而 EPDM-g-MDMA/PA6 的断面呈现规则的凸起结构，为弹性体的聚集体在冲击断裂时吸收了较多的能量，由于剪切力的作用而产生变形，且分散均匀。经刻蚀后，共混物的断面呈现出形状规整、均匀分布的橡胶孔洞，说明橡胶接枝物在 PA6 基体中有很好的分散性。

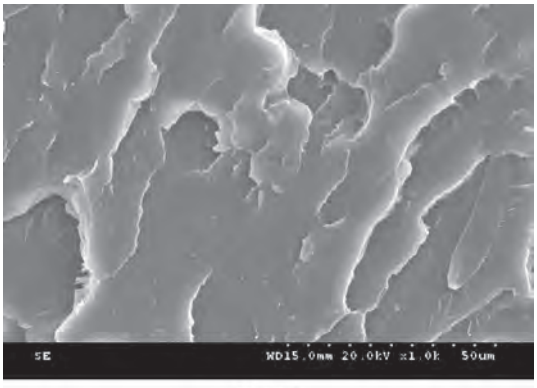
表 4 PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 共混物的拉伸和抗冲击性能参数

Table 4 Tensile and impact property parameters of PA6 and EPDM-g-MDMA/PA6 blends

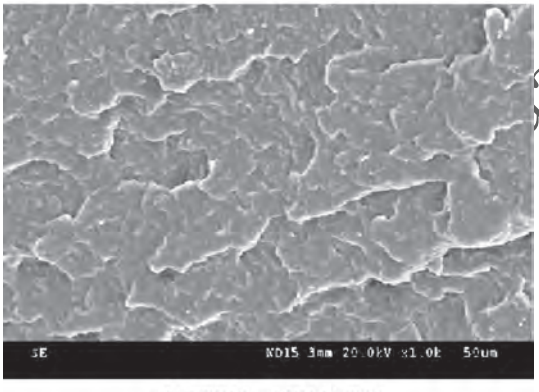
Parameter	PA6	G-1/PA6	G-2/PA6	G-3/PA6	G-4/PA6	G-5/PA6
Sectional area/mm^2	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Tensile strength/MPa	53.49	34.66	36.69	38.35	40.07	35.88
Elongation at break/%	16.70	34.43	39.96	40.54	46.52	35.92
Elastic modulus/MPa	341.74	245.73	249.47	256.28	264.04	246.16
Impact strength/(kJ·m^{-2})	8.51	32.73	37.23	44.41	46.54	41.76

http://hclzb.buaa.edu.cn

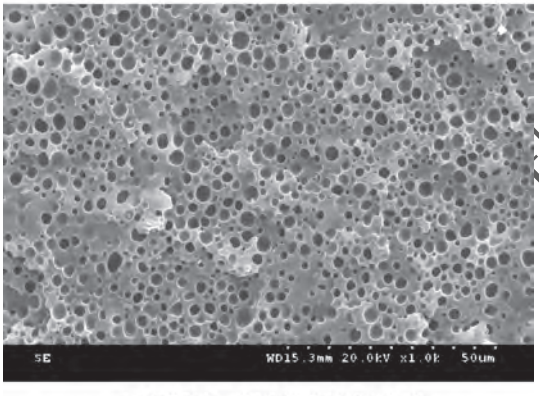
赠阅 复合材料学报



(a) PA6



(b) EPDM-g-MDMA/PA6



(c) EPDM-g-MDMA/PA6 (etched)

图 5　PA6 和 EPDM-g-MDMA/PA6 脆断面微观形貌 SEM 照片

Fig. 5　Crisp sectional SEM photographs of microstructure for PA6 and EPDM-g-MDMA/PA6

3　结　论

（1）通过马来酸酐与对苯二胺的反应，成功地将酰胺键引入到接枝单体(MDMA)上，这对提高接枝物与尼龙 6(PA6)基体之间的相容性起到了重要作用。

（2）橡胶接枝物三元乙丙橡胶(EPDM)-g-MDMA 的加入对共混物的热性能影响不大，使 PA6 基体的流动性降低。

（3）由于接枝率的不同，EPDM-g-MDMA 对 PA6 的增韧效果不同。随着接枝率的增大，橡胶接枝物在 PA6 基体中的分散性变好，其增韧效果越好。

参考文献：

[1] Zhu W M, Liu X J. Advanced in study of toughening of nylon 6[J]. Chemical Industry Times, 2005, 19(10): 56-59 (in Chinese).
朱文明，刘喜军. PA6 增韧研究进展[J]. 化工时刊，2005，19(10)：56-59.

[2] Liu X R, Zhao H Y. Research progress in toughening modification of PA6[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(6): 87-92 (in Chinese).
刘欣然，赵海燕. PA6 增韧改性研究[J]. 塑料科技，2010，38(6)：87-92.

[3] Zheng X J, He J S. Mechanical performance of LCP/PA6 blends with LCP microspheres[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 47-53 (in Chinese).
郑学晶，何嘉松. LCP 微球对 LCP/尼龙 6 共混体系力学性能的影响[J]. 复合材料学报，2009，26(2)：47-53.

[4] Borggreve R J M, Gaymans R J. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride[J]. Polymer, 1989, 30(2): 63-70.

[5] Tanrattanakul V, Sungthong N T, Raksa P C. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber[J]. Polymer Testing, 2008, 27(7): 794-800.

[6] Sun S L, Sun L L, Zhang H X. Effect of interface on brittle-ductile transition and fracture behavior of ABS/PA6 blends[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(4): 111-117 (in Chinese).
孙树林，孙丽丽，张会轩. 界面对 ABS/PA6 共混体系脆韧转变及断裂行为的影响[J]. 复合材料学报，2010，27(4)：111-117.

[7] Lawson D F, Hergenrother W L, Matlock M G. Preparation and characterization of heterophase blends of polycaprolactum and hydrogenated polydines[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39(11-12): 2331-2352.

[8] Song B, Yang D, Huang R. Study on morphology of disperse phase and properties of PA6/POE/POE-g-MAH[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(1): 22-26 (in Chinese).
宋波，杨丹，黄锐. PA6/POE/POE-g-MAH 分散相态与性能研究[J]. 塑料科技，2007，35(1)：22-26.

[9] National Technical Committee on Plastic Products of Standardization Administration of China. GB/T 3682—2000 Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 2000 (in Chinese).
全国塑料标准化技术委员会. GB/T 3682—2000 热塑性塑料

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2000.

[10] National Technical Committee on Plastic Products of Standardization Administration of China. GB/T 1040. 1—2006 Plastics-Determination of tensile properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
全国塑料标准化技术委员会. GB/T 1040.1—2006 塑料 拉伸性能的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2006.

[11] National Technical Committee on Plastic Products of Standardization Administration of China. GB/T 1043. 1—2008 Plastics-Determination of charpy impact properties[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
全国塑料标准化技术委员会. GB/T 1043.1—2008 塑料 简支梁冲击性能的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

[12] Bucknall C B, Clayton D. Rubber toughening of plastics: 1 creep mechanisms in HIPS[J]. Journal of Materials Science, 1972, 7(2): 202-210.

[13] Bucknall C B, Clayton D, Keast W E. Rubber toughening of plastics: 2 creep mechanisms in HIPS/PPO blends[J]. Journal of Materials Science, 1972, 7(12): 1443-1453.

Preparation and characterization of modified maleic anhydride graft rubber toughened nylon 6

GU Xiaohua*, ZHANG Xiwei, ZENG Peng, SONG Xue, CHENG Weidong

(School of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: In order to promote the compatibility between rubber graft and nylon 6 (PA6) and its toughening effect, the anhydride and p-phenylene diamine were used to compound a dicarboxylic acid containing an amide bond and named terephthalic diamide of maleic acid (modified maleic anhydride, MDMA). MDMA was grafted onto ethylene propylene diene monomer (EPDM) to prepare modified maleic anhydride grafted rubbers (EPDM-g-MDMA). EPDM-g-MDMA/PA6 blends containing different graft ratio grafts were prepared when mass ratio of EPDM-g-MDMA to nylon6 (PA6) is 30 : 70. MDMA was tested by NMR and FTIR for indicating the successful synthesis of the desired dicarboxylic acid. The results of compatibility test, DSC, melting index (MI) test, SEM, tensile and impact mechanical property tests of blends were preformed. Results show that with the graft ratio increasing, the melting peak temperature of the blend is slightly reduced, increasing the melt viscosity. The grafted rubber has good dispersion in PA6 matrix to make the impact strength of EPDM-g-MDMA/PA6 blends increased by 5.5 times, indicating EPDM-g-MDMA toughening PA6 effect is more obvious.

Keywords: modified maleic anhydride; grafted rubbers; nylon 6; dispersion; impact strength

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140923.003

聚苯胺@粉煤灰漂珠复合材料的导电及介电性能

全文下载

莆彦梅，雷西萍*，宋学锋，王悦，王冰鑫
（西安建筑科技大学 材料与矿资学院，西安 710055）

摘 要： 为获得具有良好电流变性能的分散相粒子，利用 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷（APTES）修饰粉煤灰漂珠（FAFB），将聚苯胺（PAn）以化学键的方式偶联在修饰后的 FAFB（mod-FAFB）表面，形成以 mod-FAFB 为核、PAn 为壳的核-壳结构复合材料。采用 FTIR、SEM、数字式四探针以及 LCR 介电谱仪对 PAn@mod-FAFB 复合材料的结构与性能进行分析，讨论了不同 mod-FAFB 含量对 PAn@mod-FAFB 复合材料导电性能及介电性能的影响。结果表明：以化学键接枝聚合的 PAn@mod-FAFB 核-壳结构复合材料电导率相对较高，且随 mod-FAFB 含量的增加而减小；在较低交变电场频率（100～2 000 kHz）下其相对介电常数较大，且随 mod-FAFB 含量的增多，PAn@mod-FAFB 复合材料的介电常数明显减小，PAn@mod-FAFB 复合材料的介电损耗相对较小，随 mod-FAFB 含量的增多而急剧减小。

关键词： 粉煤灰漂珠；聚苯胺；复合材料；电导率；介电常数
中图分类号： X705 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-0948-07

电流变液是指某种特殊液体在电场作用下，液体黏度在一定的剪切速率下可发生明显变化的现象，且这种变化是可逆的、连续无极的、可以控制的[1]。聚苯胺（PAn）作为一种经典的高分子导体材料已被国内外学者将其作为电流变粒子进行了广泛研究[2-5]。但 PAn 的高团聚性和高导电性使其在电流变基液中分散性差，且通电后容易发生介电击穿，从而限制了其在电流变材料中的发展。后有许多学者将石墨烯和碳纳米管引入 PAn[6-8]，对其介电性能及电磁屏蔽性能进行了研究。也有学者直接将 PAn 制备成中空微珠[9-10]，以增加复合粒子的分散性，降低电导率，但中空 PAn 工艺相对复杂，成本较高，限制了其在电流变材料方面的发展前景。

粉煤灰漂珠（FAFB）是从电厂副产物粉煤灰中提取出来的一种中空微珠，其粒小质轻，容易随风飘散，对环境污染严重。FAFB 的特殊结构引起了很多学者的关注，其现已被广泛应用于墙体保温材料、吸附材料和光催化材料等[11-13]。全球粉煤灰平均利用率仅为 25%，而中国利用率为 67%[14]，其处理再利用依然存在很多挑战。FAFB 中空轻质，具有良好的化学稳定性、较高的强度以及低电导率，将其用于 PAn 载体可提高聚苯胺@粉煤灰漂珠（PAn@mod-FAFB）复合材料在电流变液中的分散性与悬浮性，还可提高 PAn@mod-FAFB 复合材料的热稳定性[15]，控制 PAn@mod-FAFB 复合材料的导电性能，防止发生节电击穿，同时还可提高 FAFB 在功能材料方面的应用前景，拓宽了 FAFB 的发展领域。电流变液分散相粒子的导电性能和介电性能直接影响电流变液的电流变性能，近年来分散相粒子的导电性能及介电性能也是学者研究的热点，而大多学者着力交变电场高频区（>1 GHz）的介电性能，忽略了较低频区（100～1 000 kHz），此电场频率变化区间与偶极子极化建立时间相当，极化对电场响应强烈。

本文研究了不同 mod-FAFB 含量对 PAn@mod-FAFB 复合材料导电性能的影响，并研究了其在 100～2 000 kHz 下介电常数与介电损耗的变化。

1 实验材料及方法

1.1 原料与测试

采用的原料为：盐酸，分析纯（北京化工厂）；无水乙醇，分析纯（天津市达森化工产品有限公司）；

收稿日期： 2014-07-25；**录用日期：** 2014-09-10；**网络出版时间：** 2014-09-23 09:35
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140923.003.html
基金项目： 国家自然科学基金青年基金（51204131）
通讯作者： 雷西萍，副教授，硕士生导师，研究方向为有机高分子材料，有机-无机复合材料。 E-mail：495418977@qq.com

引用格式： 莆彦梅，雷西萍，宋学锋，等. 聚苯胺@粉煤灰漂珠复合材料的导电及介电性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：948-954. Lin Y M, Lei X P, Song X F, et al. Conductivity and dielectric properties of polyaniline @ fly-ash floating beads composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 948-954.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

KH550(γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，APTES)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；甲苯，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；苯胺(An)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；粉煤灰漂珠(河北邢台灵寿县振杨矿物粉体加工厂)；过硫酸铵，分析纯(江苏强盛化工有限公司)。

采用 PW2403 型 X-射线荧光光谱仪(荷兰 Philps 公司)分析 FAFB 化学成分；采用 Tensor-37 傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司)检测 PAn@mod-FAFB 复合材料化学键组成，测试波数范围为 400～4 000 cm^{-1}，KBr 压片法制样；采用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)观察 PAn@mod-FAFB 复合材料的微观形貌，加速电压为 5 kV，样品喷金处理；采用 ST2253 型数字式四探针测试仪(苏州晶格电子有限公司)测试 PAn@mod-FAFB 复合材料的导电性能，样品在室温下测试，取 3 次结果平均值；采用 E4980A 型 LCR 介电谱仪(美国安捷伦仪器有限公司)测试 PAn@mod-FAFB 复合材料的介电性能，样品研磨压片，利用磁控溅射法于样片表面喷射铜电极，在室温下测试电容值及介电损耗值，计算公式为

$$C = \varepsilon S/d \tag{1}$$

式中：C、ε、S 和 d 分别为电容值、介电常数、电极面积和样片厚度。

1.2 FAFB 粒径分析

首先称取 200 g 已烘干的 FAFB 原料，将标准筛按孔径由大至小的顺序排列，并装上筛底，将称好的试样倒入套筛最上层筛子，加上筛盖，安装在振筛机上。开动振筛机，震动约 15 min，然后取下套筛。分别称量各筛上和底盘中试样的质量，记录数据。最后检查各层筛面质量总和与原试样质量之差，若误差超过 2%时，需重新进行实验。

1.3 PAn@mod-FAFB 复合粒子的制备

将 FAFB 原料置于 TSX-10-17 型马弗炉中，820 ℃下煅烧 1 h，随炉冷却，以除尽 FAFB 中夹杂的碳单质及其他杂质。取干燥 FAFB 置于 1 mol/L 的 HCl 溶液中，80 ℃下反应 8 h，抽滤，蒸馏水洗至中性，60 ℃下干燥 12 h。取酸化 FAFB(neat-FAFB)于 1.5 mol/L 的 APTES 甲苯溶液，80 ℃下反应 8 h，抽滤，用无水乙醇洗涤数次，60 ℃下干燥 12 h，即得表面修饰后的 FAFB(mod-FAFB)。

取不同质量的 mod-FAFB 分散到 89 mL 的 1 mol/L的盐酸溶液中，再加入 1 mL An 于 XC-300 型超声波清洗机中超声分散 15 min，将 10 mL 0.11 mol/L 的过硫酸铵溶液在 15 min 内逐滴加入，并不停搅拌，于 5 ℃下反应 8 h。反应结束后抽滤，用丙酮洗涤，60 ℃下干燥 6 h。表 1 为定量实验中 mod-FAFB 加入量及对应 PAn@mod-FAFB 复合材料中 mod-FAFB 的含量。FTIR 与 SEM 测试分析均选用 50wt%试样。同等条件下不引入 mod-FAFB 制备纯聚苯胺(PAn-HCl)。

表 1 mod-FAFB 加入量及对应 PAn@mod-FAFB 复合材料中 mod-FAFB 含量

Table 1 Dosage of mod-FAFB and corresponding content of mod-FAFB in PAn@mod-FAFB composites

Dosage of mod-FAFB/g	0.25	0.44	0.67	1.00	1.50
Content of mod-FAFB/wt%	20	30	40	50	60

2 结果与讨论

2.1 粒径及成分分析

FAFB 粒径分布如图 1 所示。可知，FAFB 中值粒径 D_{50} = 144 μm。

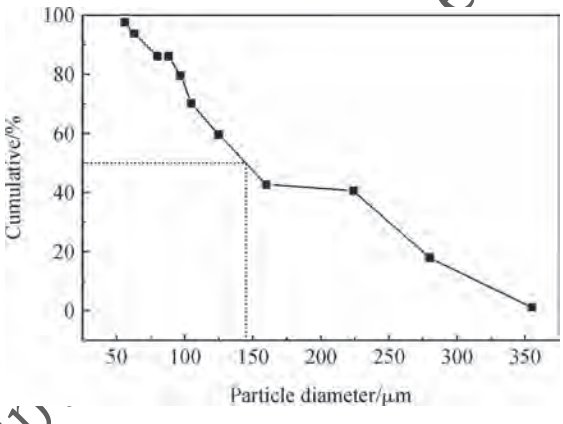


图 1 FAFB 粒径分布

Fig. 1 Particle diameter distribution of FAFB

表 2 为 FAFB 化学成分分析结果。可知，漂珠主要成分为 SiO_2、Al_2O_3 及 Fe_2O_3。烧失量为 2.16%。

表 2 FAFB 化学成分分析结果

Table 2 Chemical component analysis results for FAFB

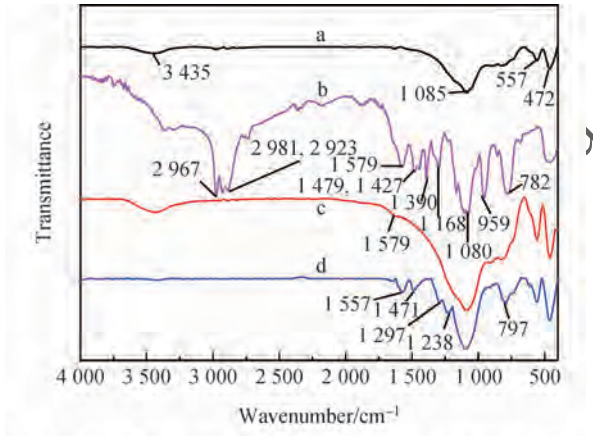
Sample	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5
Content/wt%	0.537	0.432	28.05	52.50	1.34	1.03	1.06	3.05	0.027

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2.2　化学结构

图 2 为 neat-FAFB、APTES、mod-FAFB 和 PAn@mod-FAFB 的红外谱图。表 3 为图 2 中红外谱图分析结果。由于 APTES 相对修饰量较小，曲线 c 与 a 所示 mod-FAFB 与 neat-FAFB 红外谱图基本相似，仅在 1 579 cm^{-1} 处出现微弱—NH_2 剪式振动吸收峰。比较曲线 d 与 c，PAn@mod-FAFB 复合后在 1 557、1 471、1 297 和 1 238 cm^{-1} 处出现新峰，其分别对应 PAn 中苯环上醌式伸缩振动、苯式伸缩振动、C—N 伸缩振动和醌环上的 C═C 伸缩振动，说明 PAn 与 mod-FAFB 成功复合。



a—Neat-FAFB; b—APTES; c—Mod-FAFB; d—PAn@mod-FAFB

图 2　neat-FAFB、APTES、mod-FAFB 和 PAn@mod-FAFB 的红外谱图

Fig. 2　FTIR spectra of neat-FAFB, APTES, mod-FAFB and PAn@mod-FAFB

表 3　图 2 中红外谱图分析结果

Table 3　Analysis results of FTIR spectra shown in Fig. 2

Peak position/cm^{-1}	Analysis result
3 435	Si—OH stretching (H—bonde)
2 967	—CH_3 stretching
2 981, 2 923	—CH_2 stretching
1 579	—NH_2 scissoring
1 557, 1 471	Quinone structure, benzene structure
1 479, 1 427	—CH_2 wagging
1 390	—CH_3 asymmetric stretching
1 297	C—N stretching (benzene ring)
1 238	C═C stretching (quinoid ring)
1 168	C—N stretching
1 085	Si—O—Si stretching
1 080	Si—O—C stretching
980, 883	Si—C stretching
959, 782	Si—C stretching
797	C—H (benzene ring)
557	Fe—O benzene ring[16]
472	Si—O—Si bending[16]

2.3　形　貌

图 3 为 neat-FAFB、mod-FAFB、PAn@mod-FAFB 及 PAn-HCl 的微观形貌。可见，FAFB 呈球形中空结构。由图 3(a)可见，经过酸化处理后的 FAFB 表面粗糙；由图 3(b)可见，利用 APTES 修

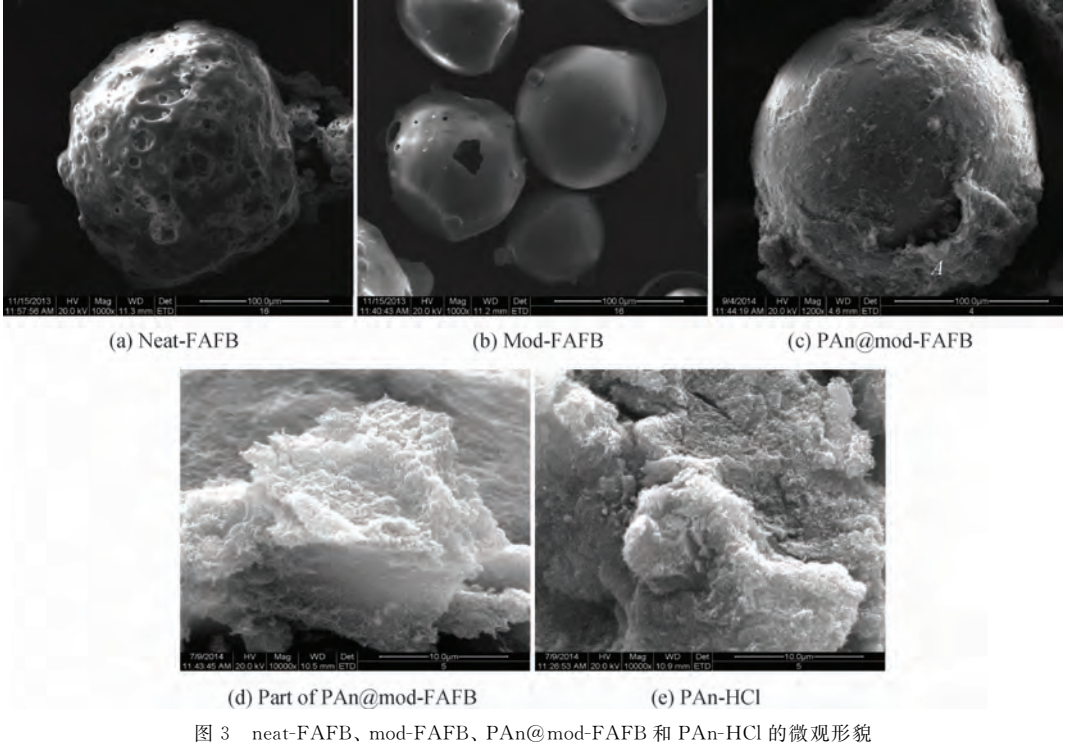


图 3　neat-FAFB、mod-FAFB、PAn@mod-FAFB 和 PAn-HCl 的微观形貌

Fig. 3　Micro morphologies of neat-FAFB, mod-FAFB, PAn@mod-FAFB and PAn-HCl

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

饰后的 FAFB，mod-FAFB 球形颗粒表面光滑，且由其颗粒分布情况可知其具有良好的分散性，这有利于后续 An 的接枝反应；经过与 An 聚合发现，漂珠表面被其他物质均匀包裹，由 *A* 点局部放大的图 3(d)可见，该物质与图 3(e)中 PAn-HCl 形貌相似，说明 PAn 已成功接枝到 mod-FAFB 表面，这进一步证实了在本文实验条件下可成功制备具有核-壳结构的 PAn@mod-FAFB 复合材料。

图 4 为不同 mod-FAFB 含量的 PAn@mod-FAFB 的微观形貌。当 mod-FAFB 含量为 60wt%时，PAn@mod-FAFB 复合材料表面包覆少量 PAn，随 mod-FAFB 含量减少，PAn@mod-FAFB 复合材料表面 PAn 包覆量增多。当 mod-FAFB 含量为 30wt%时可以看到 mod-FAFB 表面均匀包覆 1 层 PAn，当 mod-FAFB 含量减小到 20wt%时，PAn 均匀包覆于 mod-FAFB 表面，且在周围可发现有少量苯胺均聚物。

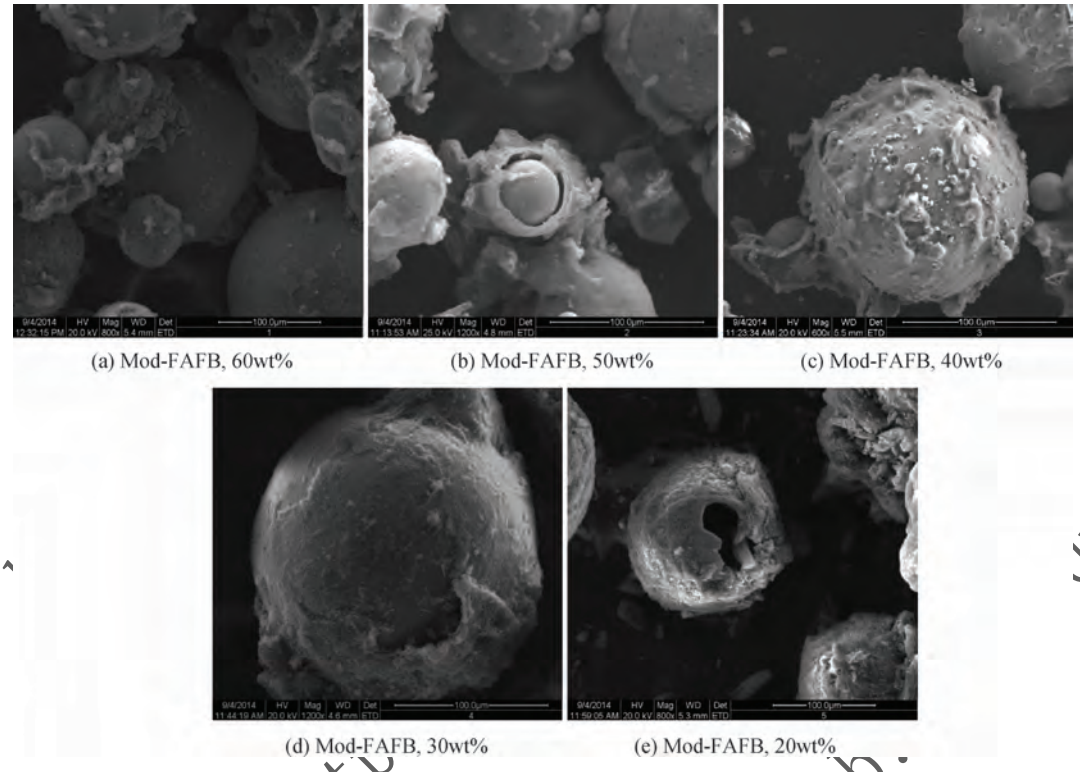


图 4 不同 mod-FAFB 含量的 PAn@mod-FAFB 的微观形貌

Fig. 4 Micro morphologies of PAn@mod-FAFB with different contents of mod-FAFB

2.4 导电性能

表 4 为 mod-FAFB、PAn-HCl 及不同 mod-FAFB 含量的 PAn@mod-FAFB 的电导率。可知，随 mod-FAFB 含量的增多，PAn@mod-FAFB 的电导率减小。由于 PAn-HCl 共轭结构双极化子的存在，在电场作用下电荷能发生自由移动，使其具有相对较高的电导率。而 FAFB 为无定形玻璃相以及硅酸盐晶体结构，不具有较高的电导率。将 PAn 接枝在 mod-FAFB 表面，低电导率 mod-FAFB 阻碍了聚苯胺中双极化子的移动，使 PAn@mod-FAFB 的电导率相对 PAn 的电导率显著降低，且随 mod-FAFB 含量的增加，PAn@mod-FAFB 电导率越小。

表 4 mod-FAFB、PAn-HCl 及不同 mod-FAFB 含量的 PAn@mod-FAFB 的电导率

Table 4 Electrical conductivities of mod-FAFB, PAn-HCl and PAn@mod-FAFB with different contents of mod-FAFB

Content of mod-FAFB/wt%	Electrical conductivity/(S·cm^{-1})
0(PAn-HCl)	9.16
20	1.50×10^{-2}
30	1.19×10^{-2}
40	1.30×10^{-3}
50	4.20×10^{-4}
60	1.70×10^{-4}
100(mod-FAFB)	1.08×10^{-5}

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2.5　介电性能

交变电场下复介电常数可以表示为

$$\varepsilon^* = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \tag{2}$$

式中：实部与介质静态相对介电常数具有相同物理意义。图 5 为 PAn-HCl 和 PAn@mod-FAFB 相对介电常数随频率变化曲线。介电损耗 $\tan\delta = \varepsilon_r''/\varepsilon_r'$，其随频率的变化曲线如图 6 所示。介电常数可表示为

$$\varepsilon = D/E \tag{3}$$

式中：D 为介质中的电位移；E 为介质中的电场强度，反映介质的极化能力。PAn-HCl 中极化类型主要以偶极子转向极化（建立时间为 $10^{-8}\sim10^{-2}$ s）、离子位移极化及电子位移极化为主，而离子位移极化和电子位移极化其建立时间约为 $10^{-12}\sim10^{-16}$ s，远小于测试范围（$1\times10^{-5}\sim2\times10^{-6}$ Hz），因此在通电后瞬时发生离子位移极化和电子位移极化，其不受测试范围内频率变化的影响。盐酸掺杂的聚苯胺分子链由于共轭结构的存在使其自身存在偶极距，通电前由于分子热运动的存在，分子不规则排列，宏观偶极距为 0，分子对外不显极性，通电后聚苯胺高分子偶极子受电场作用沿电场取向，产生宏观偶极距，对外表现极性。随频率增大，越来越多的高分子链偶极子极化速率跟不上交变电场的频率，偶极子极化降低，介电常数减小。当频率达到 500 kHz，可极化偶极子趋于稳定，在相对低频范围内可及时响应电场频率变化，发生极化，因此介电常数趋于稳定。FAFB 为无机材料，其受电场作用基本不发生极化，相对介电常数较低。复合后 PAn@mod-FAFB 受电场作用，PAn 发生极化，随 mod-FAFB 含量的增加，其可极化偶极子相对含量减少，且 mod-FAFB 阻碍偶极子极化，介电常数减小。

由文献[17]可知物质测量所得介电损耗计算公式为

$$\tan\delta = \tan\delta_p + \tan\delta_G \tag{4}$$

式中：$\tan\delta_p$ 为弛豫极化损耗；$\tan\delta_G$ 为漏电损耗。由式(4)可知 PAn 的介电损耗包括极化损耗和漏电损耗，极化损耗是介质在交变电场中发生弛豫极化现象而产生的极化损耗，而 PAn 的导电性能使其通电后产生漏电电流，从而有漏电损耗。

根据文献[17]可知漏电损耗计算公式为

$$\tan\delta_G = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_r'} \tag{5}$$

式中：σ 为电导率；ω 为角频率；ε_0 为真空介电常数。

又知弛豫德拜方程为

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_J - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \tag{6}$$

$$\tan\delta(\omega) = \frac{(\varepsilon_J - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_J + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \tag{7}$$

式中：ε_J 为介质静态介电常数；τ 为时间常数；ε_∞ 为介质光学介电常数。

由式(4)～式(7)可得

$$\tan\delta = \frac{(\varepsilon_J - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_J + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{\varepsilon_\infty + \dfrac{\varepsilon_J - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}} \tag{8}$$

当电介质电导率相对较大时，电介质的漏电损耗相应增加，极化损耗相对较小，因此极化弛豫损耗难以突显。由式(8)可知，随电导率增大，介电损耗增大；当电导率一定时，介电损耗随频率的增大而减小。

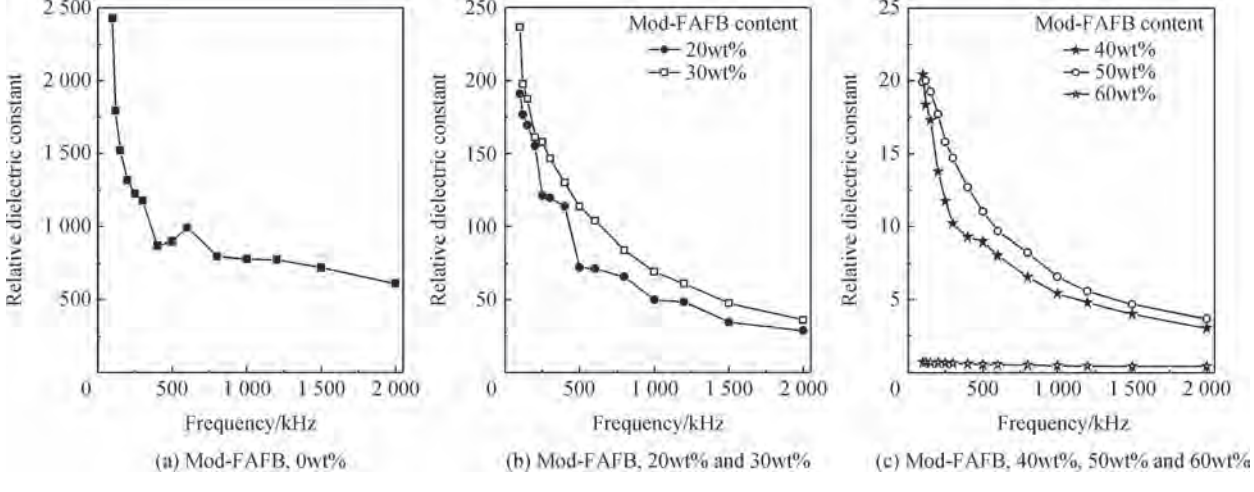


图 5　PAn-HCl 和 PAn@mod-FAFB 相对介电常数随频率变化曲线

Fig. 5　Variation curves of relativel dielectric constant of PAn-HCl and PAn@mod-FAFB vs frequency

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

图 6 为 PAn-HCl 和 PAn@mod-FAFB 的 tan δ 随频率变化曲线。可知：导电 PAn-HCl 具有较大介电损耗，PAn@mod-FAFB 复合材料介电损耗随 mod-FAFB 含量的增多而减小；PAn-HCl 及 PAn@mod-FAFB 复合材料的介电损耗都随频率的增大而减小，当频率达到一定值时趋于稳定。这是由于 PAn-HCl 具有较大电导率，且在低频阶段，PAn@mod-FAFB 复合材料介电损耗多为 PAn-HCl 在交变电场下产生的漏电损耗，随 mod-FAFB 含量的增多，PAn-HCl 相应减少，因此漏电损耗减小，介电损耗下降。PAn-HCl 及 PAn@mod-FAFB 复合材料随交变电场频率的增加，其偶极子极化减少，极化损耗相应降低，介电损耗减小。

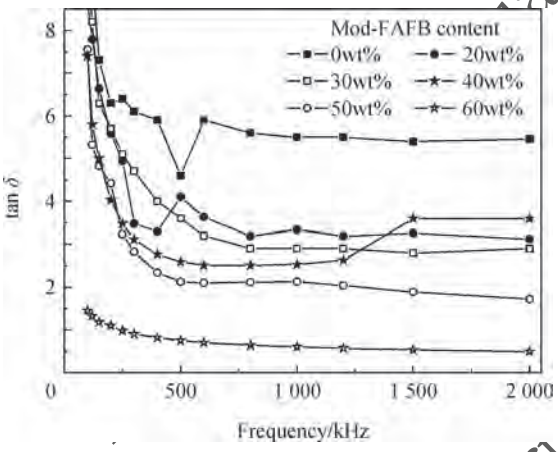


图 6 PAn-HCl 和 PAn@mod-FAFB 的 tan δ 随频率变化曲线

Fig. 6 Variation curves of tan δ for PAn-HCl and PAn@mod-FAFB vs frequency

3 结 论

(1) 利用 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)修饰粉煤灰漂珠表面，将其作为基体材料，利用原位聚合法成功合成具有核-壳结构的聚苯胺@粉煤灰漂珠(PAn@mod-FAFB)复合材料。

(2) PAn@mod-FAFB 复合材料的电导率随 mod-FAFB 含量增加而减小，均介于 mod-FAFB (1.08×10^{-5} S·cm^{-1})与 PAn-HCl(9.16 S·cm^{-1})之间，具有相对较高的电导率。

(3) 在 100～2 000 kHz 频率范围内，PAn@mod-FAFB 复合材料表现出较高的介电常数和较低的介电损耗(其中多为较高电导率产生的漏电损耗)，且都随频率的增大而减小。

该复合材料有望用于电流变液中，以改变电流变液中分散粒子低分散性和介电损耗大的问题。

参考文献：

[1] Wei C G. Electrorheological technology: Mechanism, material, engineeringapplication[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2000: 1 (in Chinese).
魏宸官. 电流变技术：机理，材料，工程应用[M]. 北京：北京理工大学出版社，2000：1.

[2] Akhavan J, Slack K, Wise V, et al. Coating of polyaniline with an insulating polymer to improve the power efficiency of electrorheological fluids[J]. International Journal of Modern Physics B, 1999, 13(14n16): 1931-1939.

[3] Yin J, Zhao X, Xia X, et al. Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline[J]. Polymer, 2008, 49(20): 4413-4419.

[4] Yin J, Xia X, Zhao X. Conductivity, polarization and electrorheological activity of polyaniline nanotubes during thermo-oxidative treatment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11): 2356-2363.

[5] Fang F F, Lee B M, Choi H J. Electrorheologically intelligent polyaniline and its composites[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(2): 99-112.

[6] Yuan B Q, Yu L M, Sheng L M, et al. Graphene sheets/polyaniline composite for electromagnetic interference shielding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 22-26 (in Chinese).
袁冰清，郁黎明，盛雷梅，等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的电磁屏蔽性能[J]. 复合材料学报，2013，30(1)：22-26.

[7] Fan Y H, Zou Z G, Long F, et al. Preparation of graphene/polyaniline conducting composite by graphene oxide for oxidant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 27-31 (in Chinese).
范艳煌，邹正光，龙飞，等. 以氧化石墨烯为氧化介质制备石墨烯/聚苯胺导电复合材料[J]. 复合材料学报，2013，30(1)：27-31.

[8] Zhang Y H, Li X Y, Wang Q T, et al. Dielectric properties of a-MWNTS@PANI/sulfonated poly (aryl ether ketone) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30 (Suppl. 1): 134-137 (in Chinese).
张云鹤，李雪源，王琦桐，等. 聚苯胺包覆碳纳米管/聚芳醚酮基高介电常数复合材料[J]. 复合材料学报，2013，30(增刊 1)：134-137.

[9] Wu H C, Sun P. New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(1): 211-217.

[10] Yao G Y, Chen F. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO_2 center dot SiO_2/beads by sunlight[J]. Solar Energy, 2005, 79(1): 1-9.

[11] Wu H C, Sun P. New building materials from fly ash-based

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

lightweight inorganic polymer[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(1): 211-217.

[12] Yao Z T, Xia M S, Sarker P K, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. Fuel, 2014, 120(3): 74-85.

[13] Sung B H, Choi U S, Jang H G, et al. Novel approach to enhance the dispersion stability of ER fluids based on hollow polyaniline sphere particle[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 274(1): 37-42.

[14] Sung B H, Ko Y G, Choi U S. Novel synthesis and electrorheological properties of monodispersed submicron-sized hollow polyaniline dicarboxylate salt form suspensions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 292(2): 217-223.

[15] Shao L, Qiu J, Liu M, et al. Preparation and characterization of fly ashes and polyaniline core/shell microspheres[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(1): 143-149.

[16] Kunjalukkal P S, Licciulli A. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study[J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 2965-2971.

[17] Chen M. Electronic materials[M]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press, 2006: 21-32 (in Chinese).
陈鸣. 电子材料[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2006: 21-32.

Conductivity and dielectric properties of polyaniline @ fly-ash floating beads composites

LIN Yanmei, LEI Xiping*, SONG Xuefeng, WANG Yue, WANG Bingxin

(School of Material and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In order to obtain dispersed phase particles with good electrorheological property, γ-amino propyl triethoxy silane (APTES) was used to modify fly-ash floating beads. Polyaniline (PAn) was coupled with chemical bonds to form core-shell structural composites, with mod-FAFB as core and PAn as shell on the surfaces of decorated FAFB (mod-FAFB). The structure and performance of PAn@mod-FAFB composites were analyzed by FTIR, SEM, digital four point probe technique and LCR dielectric spectrometer. The effect of different contents of mod-FAFB on conductivity and dielectric properties of PAn@mod-FAFB composites were researched. The results show that PAn@mod-FAFB core-shell structural composites with chemical bond graft polymerization have a relatively high electrical conductivity, and the electrical conductivity decreases with the increasing content of mod-FAFB. The relative dielectric constant is higher at low alternating electric field frequency (100-2 000 kHz), and dielectric constant of PAn@mod-FAFB composites decreases obviously with the increasing of mod-FAFB content. The dielectric loss of PAn@mod-FAFB composites is relatively low, and decreases obviously with the increasing of mod-FAFB content.

Keywords: fly-ash floating bead; polyaniline; composites; electrical conductivity; dielectric constant

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140919.002

全下文载

纳米 Fe_3O_4/聚吡咯复合材料的形貌可控制备及电磁特性

陈菲[1]，陈爱华*[1]，赵永彬[2]

（1.北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191；2. 未来科技城 低碳清洁能源研究所，北京 102209）

摘　要： 为实现纳米 Fe_3O_4/聚吡咯(PPy)复合材料的形貌可控合成，以十二烷基苯磺酸钠(NaDBS)为表面活性剂，运用乳液聚合方法制备了纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。研究了体系中油相吡咯及表面活性剂用量对纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料表面形貌的影响规律，分析了纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料形貌与其电磁特性之间的关系。结果表明：吡咯用量的增加改变了体系中胶团的存在状态，使得纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的形貌由草莓状向核-壳结构转变；体系中胶团的数量随着表面活性剂用量的改变发生变化，根据此规律调控了核-壳复合粒子内核的数量，从而得到了单核或多核的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。

关键词： 聚吡咯；Fe_3O_4；形貌可控；表面活性剂；电磁性能

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0955-07

近年来，含有纳米尺寸磁性粒子的聚吡咯(PPy)基复合材料由于其在污水净化[1-5]、传感器[6-7]、微波吸收材料[8-9]、催化剂[10-11]、超级电容器[12-14]、锂离子电池阳极材料[15]、生物医用材料[16-19]及磁共振成像对比剂[20]等领域的广泛应用而备受关注。Bhaumik 等[3]将具有多核核-壳结构的 Fe_3O_4/PPy 纳米粒子应用于除 Cr(VI)，室温下吸收容量达到 139.83 $m \cdot g^{-1}$，并表现出优异的再生能力。具有高磁化强度的 Fe_3O_4/PPy 微球还能够从核酸提取物中有效提取 DNA[18]。

一般来说，PPy 基复合材料的制备方法有一步法和两步法。一步法是以过量的三价铁盐为氧化剂引发吡咯单体聚合，同时部分三价铁被还原成二价铁，聚合后调节体系为碱性，溶液中两种铁盐在碱性条件下原位生成 Fe_3O_4 粒子[21]。Liu 和 Wan[21]通过该方法得到无规分散在 PPy 颗粒表面的 Fe_3O_4 纳米粒子，直径为 16～20 nm。由于其结构不够规整，较难分析材料性能与形貌间的关系。两步法是将已制得的 Fe_3O_4 粒子分散在水溶液中，随后加入吡咯单体并引发其聚合形成具有一定规则结构的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。由于 Fe_3O_4 颗粒易团聚，多用表面活性剂改善其分散性。Zhang 等[22]以十二烷基苯磺酸钠(NaDBS)为表面活性剂得到具有核-壳结构的直径约 150 nm 的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料，其中 Fe_3O_4 的粒径约为100 nm。该法多用于制备规则核-壳结构复合材料，在所报道的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料体系中，Fe_3O_4 粒子多通过水热或溶剂热制得，颗粒较大，多为几百纳米。与大颗粒相比，小尺寸 Fe_3O_4 粒子由于其相对更高的比表面积和表面更多的原子使其拥有更优异的表面活性、催化及吸附等性能，使其被广泛应用于气体传感器[6]、催化剂、生物医学和电磁屏蔽材料等领域。因此，开展小尺寸纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料形貌调控的研究工作并探索其形貌与性能的关系很有必要，而目前关于此类工作的详细报道尚少。

本文以 10～15 nm 小尺寸纳米 Fe_3O_4 粒子为核，NaDBS 为表面活性剂，通过对反应物配比的调控得到草莓状、单核及多核核-壳结构等形貌可控的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料，提出相关的形成机制，并详细讨论其电磁性能与产物形貌的关系。

收稿日期： 2014-07-25；**录用日期：** 2014-09-10；**网络出版时间：** 2014-09-19　13:28
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140919.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51272010，51472018)；北京市科技新星计划(XX2013009)；教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20121102120001)；教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0035)
通讯作者： 陈爱华，博士，副教授，博士生导师，研究方向为精细结构纳米材料的可控制备及其在燃料电池、太阳能电池等新能源领域的应用。E-mail：chenaihua@buaa.edu.cn

引用格式： *陈菲，陈爱华，赵永彬. 纳米 Fe_3O_4/聚吡咯复合材料的形貌可控制备及电磁特性[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：955-961.*
Chen F，Chen A H，Zhao Y B. Morphology-controllable fabrication and conductive-magnetic properties of nano Fe_3O_4/polypyrrole composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：955-961.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

1　实验材料及方法

1.1　原料与试剂

采用的原料与试剂为：聚吡咯，化学纯（国药集团化学试剂有限公司），密封黑暗处保存；$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，分析纯（天津市福晨化学试剂厂）；$FeCl_2 \cdot 4H_2O$，分析纯（天津市光复精细化工研究所）；十二烷基苯磺酸钠，化学纯（天津市福晨化学试剂厂）；氨水（$NH_3 \cdot H_2O$），分析纯（北京化工厂）；无水乙醇（CH_3CH_2OH），分析纯（北京化工厂）。

1.2　Fe_3O_4纳米粒子的制备

采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米粒子[22]。具体合成步骤如下：在 N_2 保护下将 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 按照物质的量之比为 2∶1 加入去离子水中。机械搅拌 30 min 后，滴加 1.5 mol/L 的 NH_4OH 溶液至溶液 pH 值为 8，2 h 后将产物 Fe_3O_4 用磁铁分离，用去离子水洗涤数次后分散于去离子水中备用。

1.3　纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的制备

向 500 mL 三口烧瓶中加入一定量的去离子水和表面活性剂，搅拌至其溶解。先后加入 Fe_3O_4 纳米粒子和吡咯单体并搅拌至混合均匀。将配好的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液滴加到反应体系中。在室温下聚合 12 h，产物经去离子水和乙醇洗涤至过滤母液无色，真空烘箱中 60 ℃下干燥 24 h 备用。

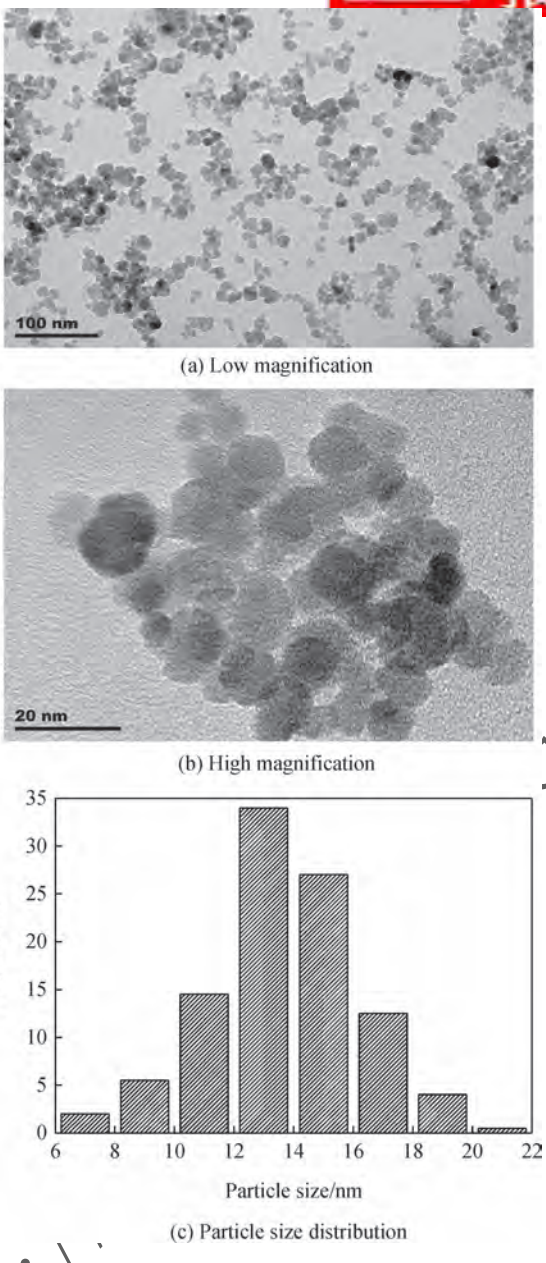
1.4　表征与测试方法

采用日本理学 D/max 2200 PC-X 射线衍射仪测定样品的晶型，采用 CuKα 辐射（λ=1.540 6 Å），管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描速度为 4 (°)/min。采用日本电子 JEOL 2100 透射电子显微镜对样品进行形貌表征。采用 Nicolet 6700 型红外分光光度计测定样品的红外吸收光谱，采用 KBr 压片法。室温下的电导率采用广州四探针科技有限公司的 RTS-9 双电测四探针测试仪进行测量。室温下的磁性能由 155 振动磁强计得到。

2　结果与讨论

2.1　Fe_3O_4纳米粒子形貌表征

为了获得小尺寸的 Fe_3O_4 纳米粒子，采用了传统的共沉淀方法[22]。图 1 为 Fe_3O_4粒子的 TEM 照片及粒径分布。由图 1(a)可以看到，粒子均匀分散。由图 1(b)可以看到，粒子相互间堆积并不严重，粒子大小较为均一。通过对图 1(a)中粒子粒径取样统计，得到 Fe_3O_4 纳米例子粒径分布（见图 1(c)），Fe_3O_4 粒子平均粒径为(14 ± 2) nm。



(a) Low magnification

(b) High magnification

(c) Particle size distribution

图 1　Fe_3O_4粒子的 TEM 照片及粒径分布

Fig. 1　TEM photographs of Fe_3O_4 particles and particle size distribution

2.2　纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料结构表征

图 2 为 PPy 和纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料红外谱图。在曲线 a 上可以看见 PPy 的主要特征峰，545 cm^{-1}处为 N—H 面外弯曲振动峰，679 cm^{-1}处为 C—H 面外弯曲振动峰，1 550 cm^{-1} 和 1 480 cm^{-1}处的吸收峰是本征态 PPy 的特征峰，分别是由吡咯环的对称和不对称伸缩振动引起

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的。3 000～3 500 cm^{-1}处宽峰是由 C—H 和 N—H 的伸缩振动引起的。1 035 cm^{-1}和 1 315 cm^{-1}处的吸收峰分别由 C—H 键的变形振动和 C—N 的伸缩振动引起。PPy 的所有主要特征峰在纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的红外谱图(曲线 b)中也都显示了特征吸收，表明了纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料中 PPy 的存在。

图 3 为 Fe_3O_4、PPy 和纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的 XRD 谱图。曲线 a 上 2θ 为 30.5°、36.2°、43.7°、53.8°、57.5°、63.2°和 74.3°处的 7 个主峰分别对应 Fe_3O_4 fcc 晶型中(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(622)衍射面(JCPDS card no. 79－0418)。曲线 b 在 2θ 为 20°～30°处有一个较宽的峰，对应无定形的 PPy。在纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的 XRD 曲线 c 中，包含了 PPy 的宽峰和 Fe_3O_4 的特征峰，且 Fe_3O_4 晶型没有改变。

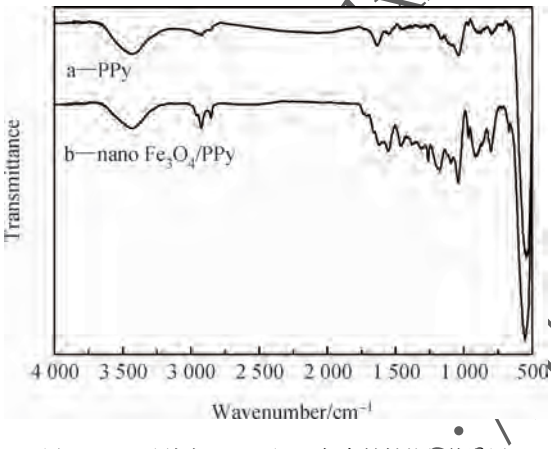


图 2　PPy 及纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的红外谱图

Fig. 2　FTIR spectra of PPy and nano Fe_3O_4/PPy composites

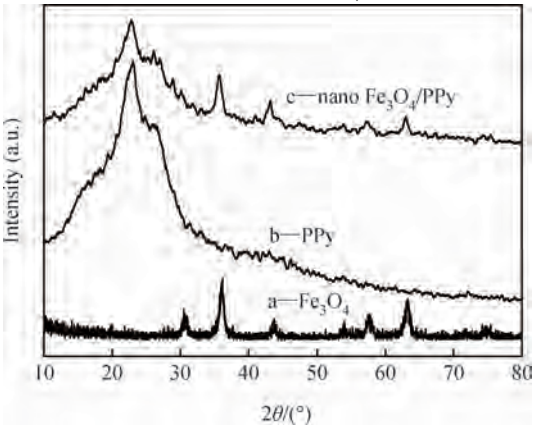


图 3　Fe_3O_4、PPy 和纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of Fe_3O_4, PPy and nano Fe_3O_4/PPy composites

2.3　纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料形貌调控

选择 NaDBS 为表面活性剂来辅助制备纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料有两方面原因：①通过 NaDBS 改善 Fe_3O_4 粒子的分散。Fe_3O_4 本身有磁性易团聚，体系中还存在作为氧化剂加入的 $FeCl_3$ 溶液电离出的 Fe^{3+}，极易吸附在磁性的 Fe_3O_4 表面，使得 Fe_3O_4 粒子带正电[23]，而 NaDBS 作为阴离子型表面活性剂进入水中电离后起表面活性作用的部分带负电，因此会和带异种电荷的 Fe_3O_4 相互吸引，从而能够起到分散 Fe_3O_4 纳米粒子的作用。②通过对体系中油性成分吡咯用量的调控，改变胶团结构，从而调控亲水相 Fe_3O_4 和亲油相吡咯在胶团中的位置状态，得到草莓状或核-壳结构的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料，进而通过对实验参数的调节，得到多核或单核结构，由此实现对纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料形貌的控制。

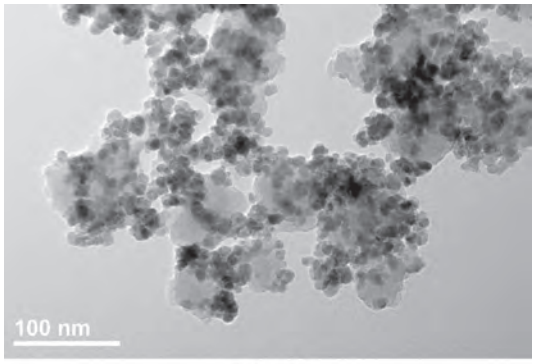
2.3.1　吡咯用量对纳米 Fe_3O_4/PPy 形貌影响

通过改变吡咯用量，得到草莓状和核-壳结构的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。控制体系中 Fe_3O_4 与 NaDBS 用量不变，且 NaDBS 与 Fe_3O_4 物质的量之比为 0.5。

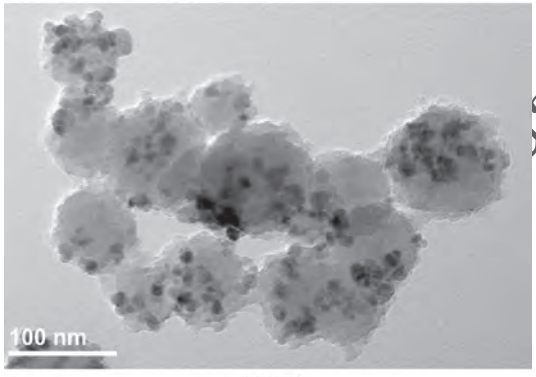
图 4 为吡咯与 Fe_3O_4 不同物质的量(n)之比时纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的 TEM 照片。如图 4(a)和图 4(b)所示，当吡咯用量较少，吡咯与 Fe_3O_4 物质的量之比为 1.5 和 3 时，得到草莓状结构，黑色的 Fe_3O_4 裸露在浅色的 PPy 粒子表面，纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料粒子直径分别为 50 nm 和 80 nm。随着吡咯用量增加，覆盖在 PPy 粒子上的 Fe_3O_4 逐渐减少，PPy 粒子变大。随着吡咯用量再次增加，吡咯与 Fe_3O_4 物质的量之比为 6 时(见图 4(c))，得到了典型的核-壳结构，黑色的 Fe_3O_4 粒子被包覆在 PPy 粒子内部，复合粒子直径约为 80 nm。

在水溶液中，阴离子型表面活性剂 NaDBS 电离后形成的胶束以图 5(a)所示的胶团结构稳定存在，亲油基朝向内部，亲水端在外围。当少量的油相吡咯添加到体系中时，会优先选择进入胶团内部，而亲水的 Fe_3O_4 粒子则固定在外围。因此，聚合完成后 Fe_3O_4 粒子镶嵌在 PPy 粒子外表面从而形成草莓状结构(见图 4(a)和图 4(b))。随着油相吡咯用量的增加，体系中油相与水相比例增大，图 5(a)所示的胶团结构将不能稳定存在，胶团重新自组装形成图 5(b)所示的双层结构，Fe_3O_4 粒子进入其内部，而油相吡咯在外围发生聚合。聚合完成

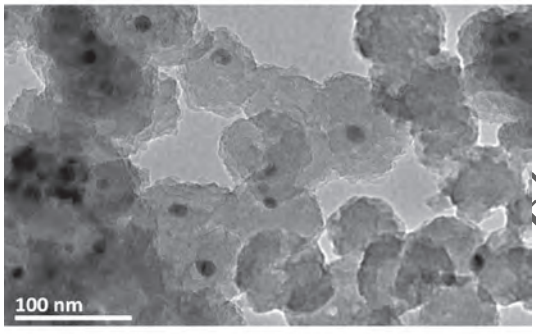
http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) n=1.5



(b) n=3



(c) n=6

图 4　吡咯与 Fe_3O_4 不同物质的量之比时纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的 TEM 照片

Fig. 4　TEM photographs of nano Fe_3O_4/PPy composites with different amount of substance ratio of pyrrole to Fe_3O_4

后，外围的 PPy 包覆内部的 Fe_3O_4 纳米粒子，得到核-壳结构，如图 4(c)所示。由此，通过调节油相吡咯单体的用量，改变胶团结构，得到草莓状和核-壳结构的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。

2.3.2　表面活性剂用量对纳米 Fe_3O_4/PPy 形貌影响

当吡咯与 Fe_3O_4 物质的量之比达到 6 时，体系中胶团以图 5(b)所示结构稳定存在，即能得到核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。此时，保持 Fe_3O_4 和吡咯用量不变，改变表面活性剂 NaDBS

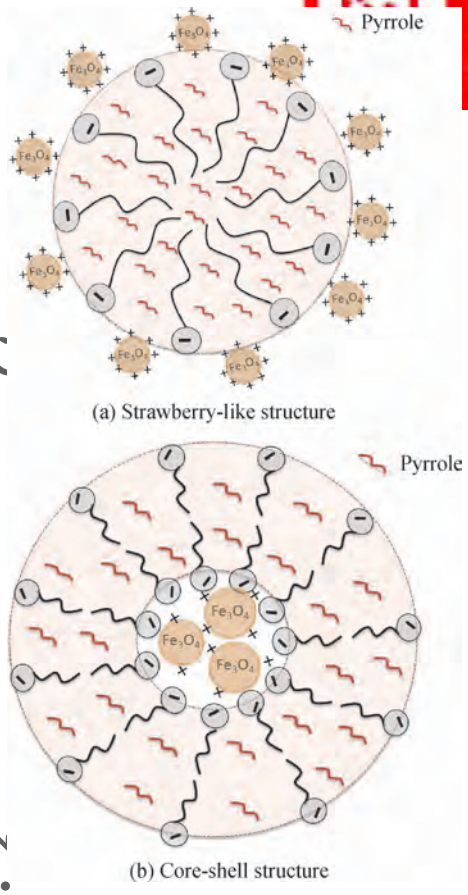


图 5　以 NaDBS 为表面活性剂，吡咯用量不同时得到的胶束结构

Fig. 5　Micelle structures with different amouts of pyrrole and NaDBS as surfactant

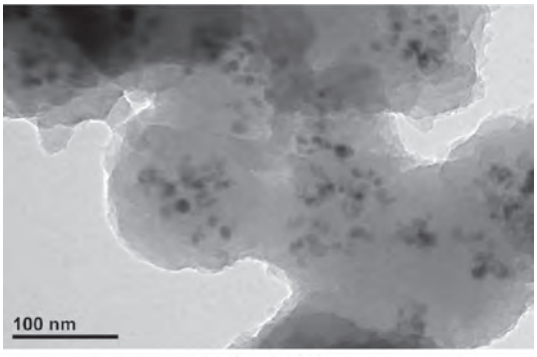
的用量，胶团数量发生变化，进入每个胶团内部的 Fe_3O_4 粒子数也会随之变化，从而可以实现核内 Fe_3O_4 粒子数的调控，得到多核或单核的形貌。

图 6 为 NaDBS 与 Fe_3O_4 不同物质的量之比(m)时纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料 TEM 照片。当 NaDBS 用量较少，NaDBS 与 Fe_3O_4 物质的量之比为 0.025 时，从图 6(a)中可以看到 PPy 粒子中包覆了多个 Fe_3O_4 粒子。此时形成的胶团数量对于 Fe_3O_4 粒子来说相对较少，因此多个 Fe_3O_4 粒子进入一个胶团内部，形成多核结构。随着 NaDBS 用量增加，NaDBS 与 Fe_3O_4 物质的量之比为 0.25 或 0.5 时，胶团数量有所增加，进入每个胶团内部的 Fe_3O_4 粒子数逐渐减少，纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料粒子由多核向单核转变，如图 6(b)和图 4(c)所示。此外，当 NaDBS 用量继续增加，NaDBS 与 Fe_3O_4 物质的量之比为 1 时，胶团数量多过于 Fe_3O_4 粒子数，会有部分胶束内部没有 Fe_3O_4 粒子，聚合结束

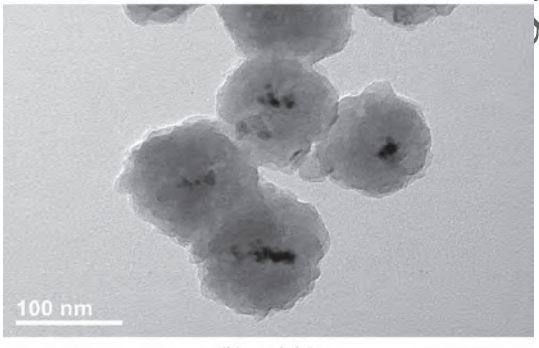
http://hclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

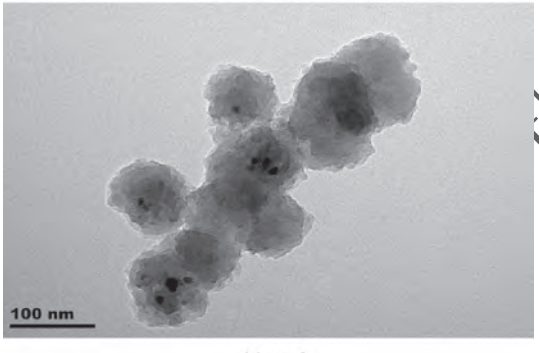
后出现了无核的 PPy 粒子，如图 6(c)所示。由此可见，通过对表面活性剂用量的调节实现了核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 材料多核到单核的转变。



(a) m=0.025



(b) m=0.25



(c) m=1

图 6　NaDBS 与 Fe_3O_4 不同物质的量之比时纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料 TEM 照片

Fig. 6　TEM photographs of nano Fe_3O_4/PPy composites with different amount of substance ratio of NaDBS to Fe_3O_4

2.4　电磁性能与纳米 Fe_3O_4/PPy 形貌的关系

表 1 为不同条件下得到的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料样品的电磁性能测试结果。草莓状纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料两个样品相比，吡咯量多时，外围的 Fe_3O_4 粒子数较少，因此导电性增加，磁性能下降。对于核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料，随着 NaDBS 用量减少，导电性降低，磁性能先降低后提高。

当无机粒子 Fe_3O_4 与 PPy 形成复合结构时，能够起到增强 PPy 致密性的作用从而提高其电导率[23-25]。与纯 PPy 的电导率(0.36 S/cm)相比，添加 Fe_3O_4 后，纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的电导率会有所增加。从表 1 中可以看出，草莓状纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的导电性与纯 PPy 相比较差，这是因为 Fe_3O_4 在 PPy 外围时，没有起到增强的作用，反而对 PPy 本身导电通路的形成产生干扰，所以导电性较差，甚至低于纯 PPy 的电导率。而核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的导电性与纯 PPy 相比，显著提高，可见 Fe_3O_4 进入到 PPy 内部时对于增强复合材料致密性的作用更显著，因此复合材料导电性明显提高。另外，随着 NaDBS 用量减少，内部的 Fe_3O_4 粒子数增多，Fe_3O_4 粒子的分布趋于集中，对 PPy 的增强效果逐渐减弱，因此导电性降低。因此，纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的导电性受到复合结构的影响，要想提高复合材料的导电性，应优化其结构，提高 Fe_3O_4 对复合材料的增强作用。

同样地，纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的磁性能也受到样品结构的影响。草莓状与核-壳结构相比，由于 Fe_3O_4 在 PPy 外围，相对于包覆在 PPy 内部的 Fe_3O_4 来说更容易形成磁畴，因此磁性能更加优异，且随着外围粒子数的减少，性能出现明显的下降。对于核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料，磁性能受到 Fe_3O_4 粒子分散和 PPy 壳层厚度两方面

表 1　不同条件下得到的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料样品的电磁性能测试结果

Table 1　Conductive and magnetic property test results of nano Fe_3O_4/PPy composites under different test conditions

Structure	[pyrrole]/[Fe_3O_4]	[NaDBS]/[Fe_3O_4]	Conductivity/($S\cdot cm^{-1}$)	Saturation magnetization/($emu\cdot g^{-1}$)	Coercivity/Oe
Strawberry-like	1.5	0.5	0.08	37.64	0.91
	3.0	0.5	0.21	17.66	1.36
Core-shell	6.0	1.0	2.93	4.55	1.78
	6.0	0.5	2.45	2.45	0.13
	6.0	0.25	2.16	2.73	0.26
	6.0	0.025	1.42	3.82	0.21

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

的影响。PPy 壳内包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子增多，较易形成磁畴，磁性能增强。同时，PPy 包覆层变厚致使邻近的 Fe_3O_4 核间距离变大，在一定程度上削弱了样品的磁性能。当表面活性剂用量较多时，PPy 包覆层厚度占主导作用；当用量较少时，Fe_3O_4 分散占主导作用。因此，随着表面活性剂用量减少，样品磁性能先降低后增加。

由以上分析可知，纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的电磁性能受其结构影响显著。对于草莓状和核-壳结构来说，核-壳结构综合性能更好，既有一定的磁性能，导电性也得到增强。

3　结　论

通过阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(NaDBS)辅助乳液聚合合成纳米 Fe_3O_4/聚吡咯(PPy)复合材料，通过对表面活性剂及体系中油性组分吡咯用量的调节，实现对纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料形貌的可控，得到草莓状及单核或多核核-壳结构的纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。

(1) 当 Fe_3O_4 和 NaDBS 用量一定时，体系中胶团结构随着油性组分吡咯用量的改变而改变：当吡咯与 Fe_3O_4 物质的量之比为 1.5 或 3 时，得到草莓状纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料；物质的量之比为 6 时，得到核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料。

(2) 选用吡咯与 Fe_3O_4 物质的量之比为 6，通过调节体系中 NaDBS 的用量，实现纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料中多核或单核的控制；且随着 NaDBS 用量增多，核-壳结构内部 Fe_3O_4 核的数量逐渐减少。

(3) 纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料的电磁性能受其结构影响显著。草莓状纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料有利于 Fe_3O_4 磁性能的发挥，但是对其导电性增强作用并不显著；而核-壳结构纳米 Fe_3O_4/PPy 复合材料中 Fe_3O_4 对复合结构导电性的增强作用显著，其磁性能受到 Fe_3O_4 分散和 PPy 层包覆厚度的共同影响。

参考文献：

[1] Meng J R, Bu J, Deng C H, et al. Preparation of polypyrrole-coated magnetic particles for micro solid-phase extraction of phthalates in water by gas chromatography-mass spectrometry analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(12): 1585-1591.

[2] Bhaumik M, Leswifi T Y, Maity A, et al. Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole/Fe_3O_4 magnetic nanocomposites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 150-159.

[3] Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V V, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe_3O_4 magnetic nanocomposites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3): 381-390.

[4] Wang Y Q, Zou B F, Gao T, et al. Synthesis of orange-like Fe_3O_4/PPy composite microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(18): 9034-9040.

[5] Bhaumik M, Setshedi K, Maity A, et al. Chromium (VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe_3O_4 nanocomposite[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 110: 11-19.

[6] Tandon R P, Tripathy M R, Arora A K, et al. Gas and humidity response of iron oxide-polypyrrole nanocomposites[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 114(2): 768-773.

[7] Yang Z P, Zhang Y, Li Zhang J X, et al. Potentiometric glucose biosensor based on core-shell Fe_3O_4-enzyme-polypyrrole nanoparticles[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 51: 268-273.

[8] Yang Y, Qi S. Preparation of pyrrole with iron oxide precipitated on the surface of graphite nanosheet[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(15): 2380-2387.

[9] Cao M X. The preparation and properties of PPy/Fe_3O_4 magnectic nanocomposites in ionic liquid [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013 (in Chinese).
曹敏香. 离子液体中聚吡咯/四氧化三铁磁性纳米复合材料的制备及性质研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2013.

[10] Zhang H, Gong X L, Hao L Y, et al. Fabrication and biocompatible characterization of magnetic hollow capsules [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19(7): 877-880.

[11] Yao T J, Cui T Y, Fang X, et al. Preparation of yolk/shell Fe_3O_4@polypyrrole composites and their applications as catalyst supports [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 230-236.

[12] Peng C, Zhang S, Jewell D, et al. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors [J]. Progress in Natural Science, 2008, 18(7): 777-788.

[13] Cai Y, Qin Z, Chen L. Effect of electrolytes on electrochemical properties of graphene sheet covered with polypyrrole thin layer [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 460-466.

[14] Chen G Z. Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2013, 23(3):

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

245-255.

[15] Liu J L, Zhou W W, Lai L F, et al. Three dimensionals α-Fe_2O_3/polypyrrole (PPy) nanoarray as anode for microlithium ion batteries [J]. Nano Energy, 2013, 2(5): 726-732.

[16] Wuang S C, Neoh K G, Kang E T, et al. Synthesis and functionalization of polypyrrole-Fe_3O_4 nanoparticles for applications in biomedicine [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(31): 3354-3362.

[17] Miah M, Iqbal Z, Lai E P C. Rapid CE-UV evaluation of polypyrrole-coated magnetic nanoparticles for selective binding of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by aromatic interactions [J]. Analytical Methods, 2012, 4(9): 2866-2878.

[18] Gai L, Han X, Hou Y, et al. Surfactant-free synthesis of Fe_3O_4@PANI and Fe_3O_4@PPy microspheres as adsorbents for isolation of PCR-ready DNA [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(5): 1820-1826.

[19] Karsten S, Nan A, Turcu R, et al. A new access to polypyrrole-based functionalized magnetic core-shell nanoparticles [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(19): 3986-3995.

[20] Alves K G B, Andrade C A S, Campello S L, et al. Magnetite/polypyrrole hybrid nanocomposites as a promising magnetic resonance imaging contrast material [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 3170-3176.

[21] Liu J, Wan M X. Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviors [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(15): 2734-2739.

[22] Zhang H, Zhong X, Xu J J, et al. Fe_3O_4/polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: Synthesis, characterization, and their electrochemical properties [J]. Langmuir, 2008, 24(23): 13748-13752.

[23] Chen A H, Wang H Q, Zhao B, et al. The preparation of polypyrrole-Fe_3O_4 nanocomposites by the use of common ion effect [J]. Synthetic Metals, 2003, 139(2): 411-415.

[24] Chen A H, Wang H Q, Zhao B, et al. Preparation and characterization of Fe_3O_4/polypyrrole(PPy) composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21 (2): 157-160 (in Chinese).
陈爱华，王海侨，赵彬，等. Fe_3O_4/聚吡咯复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报，2004，21(2)：157-160.

[25] Mangold K M, Schuster H, Weidlich C. Synthesis and properties of magnetite/polypyrrole core-shell nanocomposites and polypyrrole hollow spheres[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(10): 3616-3619.

Morphology-controllable fabrication and conductive-magnetic properties of nano Fe_3O_4/polypyrrole composites

CHEN Fei[1], CHEN Aihua*[1], ZHAO Yongbin[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Future Science and Technology City, Beijing 102209, China)

Abstract: To achieve the morphology-controllable synthesis of nano Fe_3O_4/polypyrrole (PPy) composites, nano Fe_3O_4/PPy composites were synthesized through emulsion polymerization method in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate (NaDBS) surfactant. The effects of usage of oil phase pyrrole and surfactant on surface morphology of nano Fe_3O_4/PPy composites were discussed. The relationship between morphology and conductive-magnetic properties of nano Fe_3O_4/PPy composites was analyzed. The results show that the morphology of nano Fe_3O_4/PPy composites can be changed from strawberry-like structure to core-shell structure through increasing the amount of pyrrole, and the amount of the micelles changes with the usage variation of the surfactant, according to which can achieve the controllable adjust of the quantity of cores to get the core-shell structure nano Fe_3O_4/PPy composites with single core or multiple cores.

Keywords: polypyrrole; Fe_3O_4; morphology-controllable; surfactant; conductive-magnetic properties

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.003

全下文载

硼酸锌含量对麦秸秆/PP 复合材料耐霉菌腐蚀性能的影响

何春霞*[1,2]，付菁菁[1,2]，薛娇[1,2]，熊静[1,2]，常萧楠[1,2]，刘丁宁[1,2]
（1. 南京农业大学 工学院，南京 210031；2. 江苏省智能化农业装备重点实验室，南京 210031）

摘　要： 为探讨防霉剂硼酸锌对麦秸秆/聚丙烯(PP)复合材料耐霉菌腐蚀性能的影响，对添加不同含量硼酸锌的麦秸秆/PP 复合材料进行了霉菌加速腐蚀实验。测试其腐蚀后的力学性能、颜色变化和吸水性，采用 FTIR 分析其官能团的变化，采用体视显微镜观察并分析复合材料表面霉菌生长情况及表面微观结构。结果表明：硼酸锌对麦秸秆/PP 复合材料耐腐蚀性能有较好的改善作用，硼酸锌最佳添加量为 2wt%，麦秸秆/PP 复合材料腐蚀后表面霉菌生长较少，其弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度和冲击强度比不添加硼酸锌分别提高 6.5%、50.2%、6.8%和 11.1%，吸水率和色差值降低 23.9%和 30.7%。含量为 2wt%的硼酸锌能够有效阻止霉菌菌丝腐蚀麦秸秆/PP 复合材料的麦秸秆纤维素和半纤维素，而硼酸锌含量较高时会影响复合材料的界面，导致界面处麦秸秆纤维更易受霉菌腐蚀作用。

关键词： 硼酸锌；麦秸秆；聚丙烯；复合材料；霉菌腐蚀；力学性能；颜色变化
中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0962-07

木塑复合材料可取代木材应用于户外地板、护栏、桌椅以及园林景观材料。由于木质纤维是天然纤维，霉菌会对木塑复合材料产生危害，侵蚀甚至降解木塑复合材料[1]，户外的阳光和雨水等也为霉菌生长提供了有利条件。受霉菌侵蚀后木塑复合材料会发霉、长出菌丝，腐蚀加重[2]。霉菌腐蚀会在木塑复合材料表面产生肉眼可见的霉菌斑点，不仅颜色发生变化，影响外表美观，也会破坏复合材料中的纤维结构，使其力学性能下降，强度降低，缩短使用寿命[3]。故对木塑复合材料抗霉菌性能的研究越来越受到重视[4-9]。余旺旺[5]对木塑复合材料经褐腐菌腐蚀 3 个月的研究表明：随着木粉含量增加，木塑复合材料的质量损失、弯曲强度和颜色色差值也随之增加；纳米载银防霉剂添加量为 1.5wt%时，对木塑复合材料具有良好的防霉菌作用。Clemons 和 Ibach[10]研究表明，木粉/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料经密粘褶菌和变色栓菌处理 12 周后质量下降。Ibach 等[11]研究发现，褐腐菌和白腐菌会引起木粉和木质纤维/HDPE 复合材料产生较大的质量损失。冯静等[12]的研究表明，几种天然纤维复合材料中，木粉/HDPE 复合材料防霉性能最好，霉菌处理 28 天未发霉，霉菌的生长级数为 0 级，而竹粉、蔗粉和稻糠粉/HDPE 的防霉性能相对较差，经 28 天处理后，霉菌生长级数达 4 级。Schirp 和 Wolcott[13]研究了 HDPE 木塑复合材料，结果表明：木质纤维含量较高的复合材料经真菌腐蚀后的质量损失率较大，70wt%和 49wt%木粉的木塑复合材料的质量损失率分别为 6.32%和 1%。Mankowski 和 Morrell[14]用扫描电镜观察也证实了这一结论，当木粉含量为 70wt%时，木粉/HDPE 复合材料对腐朽菌的侵蚀最敏感，而木粉含量为 50wt%的木粉/HDPE 复合材料受腐朽菌的侵蚀相对较小[14]。

硼酸盐是优异的防霉剂和杀虫剂，尤其是硼酸锌水溶性低，比其他生物防霉剂和杀虫剂更耐高温、不易分解和流失，不影响木塑复合材料生产工艺[15]。对人畜低毒，且价格经济，已成为一类较为重要的防霉剂。硼酸盐的 pH 值接近中性，处理木

收稿日期： 2014-07-25；**录用日期：** 2014-10-08；**网络出版时间：** 2014-10-22　15:14
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.003.html
基金项目： 国家科技支撑计划（2011BAD20B202-2）
通讯作者： 何春霞，博士，教授，博士生导师，研究方向为生物质复合材料。　E-mail：chunxiahe@tom.com

引用格式： *何春霞，付菁菁，薛娇，等. 硼酸锌含量对麦秸秆/PP 复合材料耐霉菌腐蚀性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：962-968. He C X, Fu J J, Xue J, et al. Effects of zinc borate contents on fungus corrosion resistance of wheat straw/PP composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 962-968.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

材时不引起其变色，对材料的力学强度影响也较低[16]。Fogel和Loyd[17]发现添加硼酸盐可显著提高板材的防霉性能。Tascioglu等[18]研究表明：当硼酸锌的添加量为1wt%时可明显降低因霉菌腐蚀造成的质量损失。Pendleton等[19]研究表明：硼酸锌含量为2wt%时，可有效阻碍白腐真菌和褐腐真菌对木粉/HDPE复合材料的腐蚀，降低木粉/HDPE复合材料的质量损失，且菌体腐蚀主要发生在复合材料表面的木粉和塑料界面间隙之间。

为探讨硼酸锌对麦秸秆/PP复合材料防霉性能的作用，将不同含量的硼酸锌作为防霉剂添加到麦秸秆/PP复合材料中，在相同条件下制备麦秸秆/PP复合材料。对复合材料进行多种霉菌加速腐蚀实验后，测量和比较不同硼酸锌含量的麦秸秆/PP复合材料的力学性能、颜色和吸水性等变化，测定材料的红外谱图和微观结构，研究和分析硼酸锌含量对麦秸秆/PP复合材料耐霉菌腐蚀性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为：麦秸秆，取自江苏省江阴市璜塘镇，粉碎，粒度250 μm；硅烷偶联剂KH-550（上海耀华有限公司）；聚丙烯塑料薄膜（江阴东方塑料包装有限公司）。

1.2 麦秸秆/PP复合材料的制备

用硅烷偶联剂KH-550对麦秸秆粉进行处理（KH-550的用量为麦秸秆粉质量的2wt%，将KH-550与乙醇以体积比1∶5进行混合后喷洒在麦秸秆粉上），将处理后的麦秸秆粉与硼酸锌和助剂充分搅拌均匀（硼酸锌添加量参见文献[5-6]），并与PP薄膜在开放式混炼机中混炼，炼胶机的前滚筒温度为175 ℃，后滚筒温度为170 ℃，混炼时间为5 min，混炼后的复合材料经模压成型，成型温度为180 ℃，压力为12.5 MPa，时间为12 min，麦秸秆粉在复合材料中的含量为50wt%，成型后将麦秸秆/PP复合材料加工成性能测试所要求的尺寸[12]。

1.3 霉菌腐蚀实验

霉菌腐蚀液配制方式为：按ASTM G21[20]取5种菌种（黑曲霉、球毛壳霉、出芽短梗霉、绿粘帚霉、嗜松青霉），分别接种于土豆-葡萄糖培养基中，在一定的温度下培养7～20天。用营养液将其配置成浓度相同的5种孢子悬液（即霉菌腐蚀液）。

霉菌腐蚀实验方式为：按ASTM G21[20]对复合材料进行霉菌加速腐蚀实验。取5种等量霉菌腐蚀液均匀混合，喷洒到麦秸秆/PP复合材料试样表面，并将复合材料试样放入恒温恒湿箱中进行加速腐蚀实验。实验条件为：温度28 ℃，相对湿度85%，时间28天。

1.4 麦秸秆/PP复合材料性能测试及分析

力学性能测试方式为：测试经霉菌腐蚀后复合材料的力学性能，按GB/T 1040.1－2006[21]测试复合材料的拉伸强度，拉伸速度为2 mm/min；按GB/T 9341－2008[22]测试复合材料的弯曲强度，加载速度为2 mm/min；按GB/T 1043.1－2008[23]测试复合材料的冲击强度。以上实验均为室温条件，结果为3次平均值。

颜色测试方式为：根据CIE 1976L* a* b* 表色系统，测试复合材料腐蚀后的颜色变化。每个试样取不同位置测试5次，结果为5次平均值。颜色变化可以表示为

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

式中：ΔE^* 为色差；L^* 取值为－100～＋100，$+\Delta L^*$ 表示变白，$-\Delta L^*$ 表示变黑；a^* 取值为－150～＋150，$+\Delta a^*$ 表示变红，$-\Delta a^*$ 表示变绿；b^* 取值为－150～＋150，$+\Delta b^*$ 表示变黄，$-\Delta b^*$ 表示变蓝。

FTIR分析方式为：取腐蚀前后麦秸秆/PP复合材料的表面材料0.002 g，与溴化钾0.2 g混合研磨均匀后用压片机制样，用Nicolet iS-10 FTIR谱仪（赛默飞世尔科技（中国）有限公司）扫描麦秸秆/PP复合材料压片试样，波数为4 000～400 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为16次。

表面微观结构分析方式为：采用SMZ1000体视显微镜（日本尼康）观察麦秸秆/PP复合材料表面微观形貌。

2 结果与分析

2.1 硼酸锌含量对腐蚀后麦秸秆/PP力学性能影响

图1为硼酸锌含量对腐蚀后麦秸秆/PP复合材料力学性能的影响。可知，当硼酸锌含量为1wt%、2wt%和3wt%时，腐蚀后麦秸秆/PP复合材料的力学性能均优于不添加硼酸锌的复合材料。但若硼酸锌含量进一步增大，除冲击强度外，其他力学性能下降，即过量的硼酸锌不仅不能抑制霉菌，还会降低复合材料的力学性能。这可能是因为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

过量的硼酸锌存在于麦秸秆纤维和 PP 界面之间，影响了麦秸秆纤维和 PP 塑料界面的粘接性能，导致复合材料界面处有空隙生成。而霉菌主要是通过空隙侵蚀复合材料内部，因此，过量的硼酸锌使复合材料更容易受到霉菌的腐蚀，从而降低复合材料的力学性能。由图 1 可知，当硼酸锌含量为 1wt% 时，复合材料的弯曲强度、弹性模量和拉伸强度比未添加硼酸锌的复合材料分别提高 15.7%、75.4% 和 22.3%；当硼酸锌含量为 2wt% 时，弯曲强度、弹性模量和拉伸强度比未添加硼酸锌分别提高 16.5%、50.2% 和 6.8%。相关研究也表明，防霉剂硼酸锌的添加量应不少于 1wt%[5]。

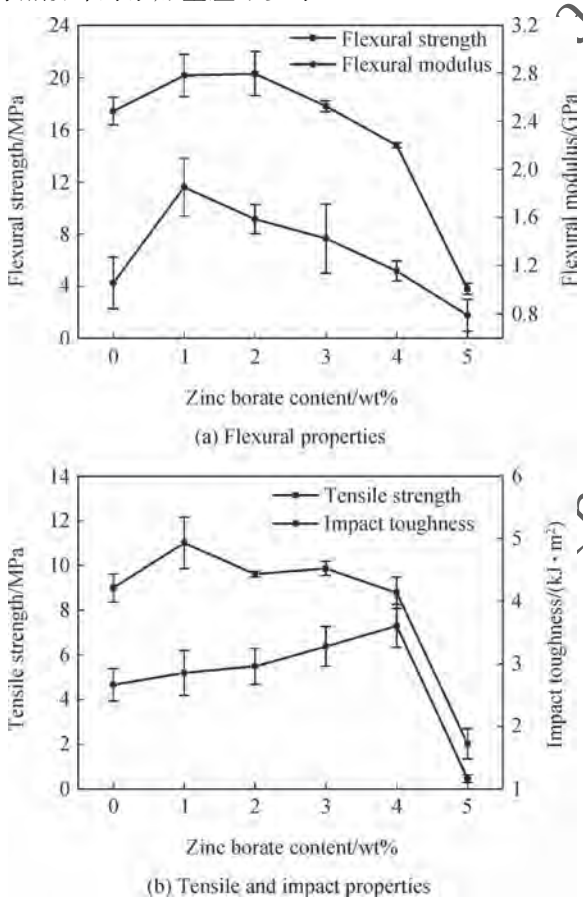


图 1　硼酸锌含量对麦秸秆/PP 复合材料腐蚀后力学性能的影响

Fig. 1　Effects of zinc borate contents on mechanical properties of wheat straw/PP composites after corrosion

2.2　硼酸锌含量对腐蚀后麦秸秆/PP 颜色变化影响

表 1 为麦秸秆/PP 复合材料腐蚀后颜色变化。可知，经腐蚀后麦秸秆/PP 复合材料的颜色会发生变化，添加硼酸锌的复合材料色差 ΔE^* 均小于未添加硼酸锌的复合材料，且随着硼酸锌含量的增加，复合材料色差总体呈增大趋势。当硼酸锌含量为 1wt%、2wt% 和 3wt% 时，复合材料的色差较小，分别为 12.26、13.93 和 12.94，比未添加硼酸锌复合材料的色差值分别减小 38.9%、30.7% 和 35.6%。表 1 中，ΔL^* 和 Δa^* 均为正值，说明麦秸秆/PP 复合材料经霉菌腐蚀后颜色向着偏白和偏红色的方向变化。除硼酸锌含量为 1wt% 的复合材料试样外，Δb^* 为正值，说明经霉菌腐蚀后复合材料的颜色基本向偏黄色方向变化。此外，表 1 中色差值 ΔE^* 都大于 10，表明麦秸秆/PP 复合材料经霉菌腐蚀后颜色变化较大[18]，这说明不仅是光氧化作用引起复合材料颜色的变化，霉菌腐蚀也使复合材料的颜色进一步发生更大的变化。

表 1　麦秸秆/PP 复合材料腐蚀后颜色变化

Table 1　Color change of wheat straw/PP composites after corrosion

Content of zinc borate/wt%	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
0	20.73	3.38	1.93	20.09
1	11.89	2.97	−0.24	12.26
2	13.44	3.64	0.58	13.93
3	12.65	2.69	0.36	12.94
4	13.90	3.48	0.61	14.34
5	15.32	3.19	1.71	16.74

2.3　硼酸锌含量对腐蚀后麦秸秆/PP 吸水性能影响

图 2 为硼酸锌含量对腐蚀后麦秸秆/PP 复合材料吸水率的影响。可以看出，添加硼酸锌后，麦秸秆/PP 复合材料的吸水率总体降低，但会随着硼酸锌含量的增加而增大。当硼酸锌含量为 1wt%～

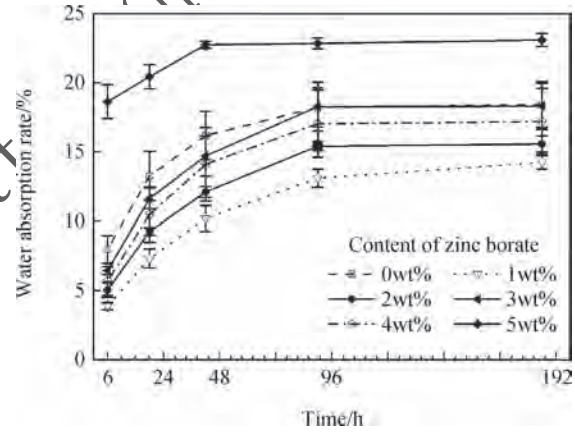


图 2　硼酸锌含量对腐蚀后麦秸秆/PP 复合材料吸水率的影响

Fig. 2　Effects of zinc borate contents on water absorption rate of wheat straw/PP composites after corrosion

复合材料学报 赠阅

赠阅 复合材料学报

4wt%时，腐蚀后复合材料的吸水率均小于不添加硼酸锌复合材料的。但当硼酸锌含量为 5wt%时，复合材料吸水率超过不添加硼酸锌复合材料的，达到 23.1%。分析其原因：添加适量的硼酸锌能够抑制霉菌进入复合材料内部产生腐蚀，使麦秸秆纤维暴露较少，吸水率较小。当硼酸锌含量较大时，其削弱了复合材料麦秸秆纤维与 PP 基体界面的结合，使霉菌更易于进入复合材料内部，腐蚀更多的麦秸秆纤维，使其内部产生缺陷，导致其吸水率增大。

2.4 不同硼酸锌含量的麦秸秆/PP 腐蚀前后表面形貌

2.4.1 宏观表面形貌

图 3 为不同硼酸锌含量麦秸秆/PP 复合材料腐蚀前后的外观形貌。可知，经 28 天腐蚀后，复合材料表面均有不同程度霉菌出现，材料表面的颜色明显变白，与表 1 中 ΔL^* 都为正值的结果一致。当硼酸锌含量为 0wt%、1wt%、4wt%和 5wt%时，复合材料表面霉菌较多，分布密集，腐蚀严重。硼酸锌含量为 2wt%和 3wt%时，其表面霉菌较少，特别是硼酸锌含量为 2wt%时，霉菌分布最少，腐蚀最小。因此，适量的硼酸锌对抑制霉菌腐蚀有较好的作用效果。但硼酸锌不能完全阻止麦秸秆/PP 复合材料中霉菌的生长，其添加量较小时，抗霉菌效果较弱，而添加量较大时，会降低复合材料的界面性能，也使得抗霉菌效果变差。

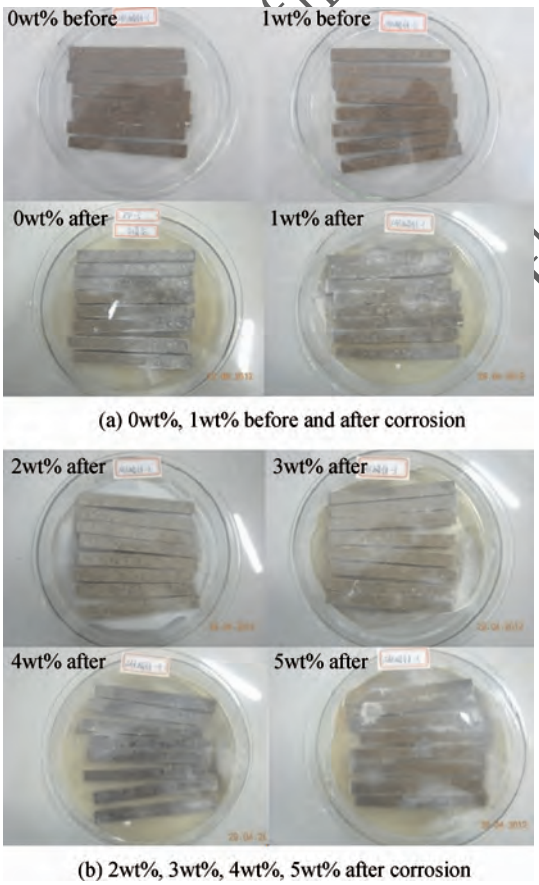


图 3 不同硼酸锌含量麦秸秆/PP 复合材料腐蚀前后的外观形貌

Fig. 3 Exterior morphologies of wheat straw/PP composites with different zinc borate contents before and after corrosion

2.4.2 微观表面形貌

图 4 为不同硼酸锌含量麦秸秆/PP 复合材料腐蚀前后表面微观形貌。可见，腐蚀前，麦秸秆纤维被 PP 包覆较好。腐蚀后，复合材料中麦秸秆纤维均有不同程度的暴露，霉菌从材料表面薄弱部位如裂纹等区域侵蚀麦秸秆纤维，将裂纹扩展成较大的裂缝或空洞，并向复合材料内部蔓延继续腐蚀。未添加硼酸锌的复合材料表面腐蚀严重，表面被霉菌腐蚀的孔洞较大。硼酸锌含量为 2wt%时，麦秸

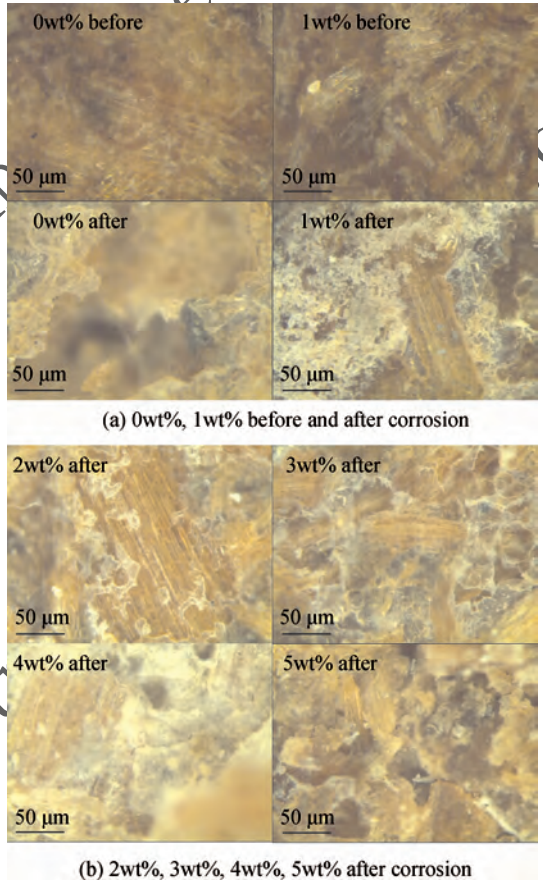


图 4 不同硼酸锌含量麦秸秆/PP 复合材料腐蚀前后表面微观形貌

Fig. 4 Surface micro morphologies of wheat straw/PP composites with different zinc borate contents before and after corrosion

http://hclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

秆/PP 复合材料表面纤维暴露较少，孔洞也较少，硼酸锌能够阻止霉菌菌丝侵入复合材料内部的麦秸秆纤维，仅在表面有较小的裂缝，腐蚀较轻。硼酸锌含量为 3wt%时，可观察到裂纹增大、孔洞增多，孔洞内部有菌丝存在。硼酸锌含量为 4wt%时，表面孔洞进一步增大增多，菌丝在复合材料深处空隙蔓延。硼酸锌含量为 5wt%时，表面严重腐蚀，几乎看不到平整的结构。由此进一步说明：硼酸锌含量为 2wt%时，麦秸秆/PP 复合材料的防霉菌效果较好。

2.5　不同硼酸锌含量的麦秸秆/PP 结构表征

图 5 为不同硼酸锌含量麦秸秆/PP 复合材料腐蚀前后红外谱图。从图 5(a)中可以看出，腐蚀前，添加 1wt%硼酸锌的麦秸秆/PP 复合材料红外谱图主要吸收峰与未添加硼酸锌的麦秸秆/PP 复合材料的基本相同。

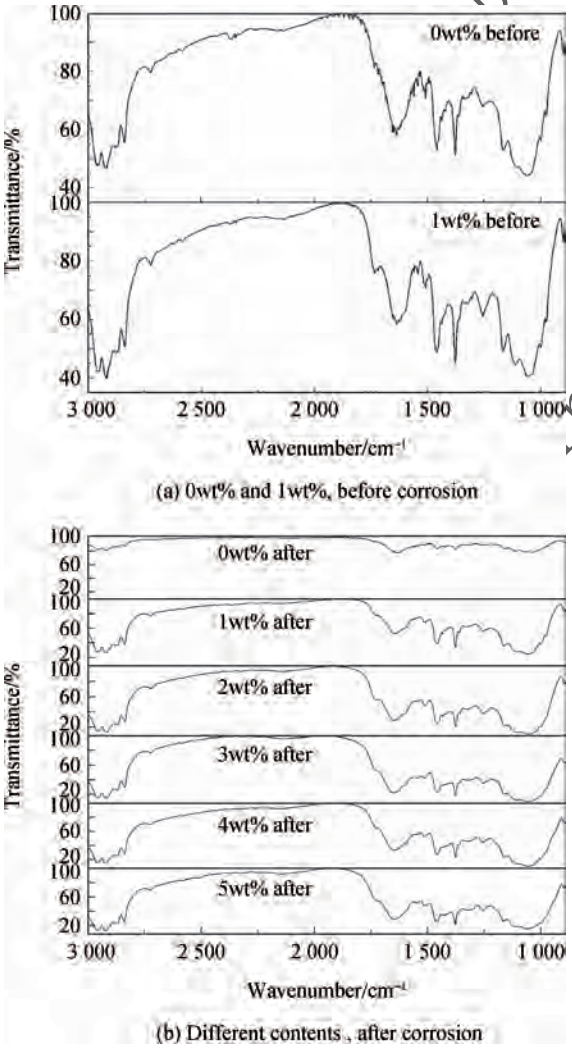


图 5　不同硼酸锌含量麦秸秆/PP 复合材料腐蚀前后红外谱图

Fig. 5　FTIR spectra of wheat straw/PP composites with different zinc borate contents before and after corrosion

腐蚀后，未加硼酸锌的麦秸秆/PP 复合材料在 2 838、1 735、1 457、1 375、1 165、898 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱，2 359 和 1 057cm^{-1} 处峰值消失，说明霉菌腐蚀了麦秸秆木质素、纤维素和碳水化合物等。硼酸锌含量为 1wt%和 2wt%的麦秸秆/PP 复合材料红外谱图主要吸收峰与腐蚀前未添加硼酸锌的相比，在 1 734 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱，其为 C═O 伸缩振动吸收峰，是半纤维素区别于其他组分的特征峰；1 540 cm^{-1} 处吸收峰消失，其为 N—H 变形振动吸收峰。说明硼酸锌含量为 1wt%和 2wt%时，复合材料受霉菌腐蚀较少，仅半纤维素受到腐蚀。硼酸锌含量为 3wt%、4wt%和 5w%时，与腐蚀前未添加硼酸锌相比，1 734、1 508、1 165和 1 053 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱。1 508 cm^{-1} 处为苯环中的环伸缩振动，1 165 cm^{-1} 处为 C—O—C伸缩振动峰；1 053 cm^{-1} 处为 Si—O 不对称伸缩振动峰，为麦秸秆表面硅质特征吸收峰。说明硼酸锌含量较高时，复合材料中纤维素和表面硅质层均受到霉菌腐蚀，霉菌侵入复合材料内部，使麦秸秆纤维不能很好地被 PP 所包覆，影响了复合材料界面性能，即含量较高的硼酸锌不能有效保护麦秸秆/PP 复合材料抗霉菌腐蚀。综合分析得出：硼酸锌含量不宜过大，麦秸秆/PP 复合材料中硼酸锌适宜含量为 2wt%。

3　结　论

（1）霉菌腐蚀会导致麦秸秆/聚丙烯(PP)复合材料麦秸秆纤维均暴露、表面裂纹扩展形成孔洞、颜色发生变化及色差值增大。

（2）硼酸锌对麦秸秆/PP 复合材料的抗霉菌腐蚀性能有较好改善作用，其适宜含量为 2wt%，这时麦秸秆/PP 复合材料在霉菌腐蚀后有较好的综合力学性能，其吸水性和颜色变化较小，腐蚀后复合材料表面和内部被霉菌腐蚀较少。

（3）含量为 2wt%的硼酸锌能够阻止霉菌腐蚀复合材料中麦秸秆的纤维素和半纤维素，使麦秸秆/PP 复合材料中纤维暴露减少、表面孔洞减小。而硼酸锌含量较高时会影响复合材料界面，使界面处麦秸秆纤维更易受霉菌腐蚀。

参考文献：

[1]　Markarian J. Wood-plastic composites: Current trends in ma-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

terials and processing[J]. Plastics Additives Compound, 2005, 7(5): 20-26.

[2] Klyosov A A. Wood-plastic composites[M]. Beijing: Science Press, 2010: 324 (in Chinese).
Klyosov A A. 木塑复合材料[M]. 北京：科学出版社，2010：324.

[3] Feng J, Shi Q S, Chen Y B, et al. Harmfulness of mouldy and rotten fungi to wood-plastic composites and application and development of anti-mould agents and antimicrobials[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007, 15(24): 6-9 (in Chinese).
冯静，施庆姗，陈仪本，等. 木塑复合材料的霉腐真菌危害及防霉抗菌剂的应用进展[J]. 精细与专用化学品，2007，15(24)：6-9.

[4] Yu W W. Study on anti-corrosion properties of high density polyethylene based wood-plastic composites[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2011 (in Chinese).
余旺旺. 高密度聚乙烯基木塑复合材料防腐性能的研究[D]. 南京：南京林业大学，2011.

[5] Jin J W, Dong S W, Li Y M, et al. Properties of poplar oriented strand board containing zinc borate[J]. Journal of Nanjing Forestry University, 2009, 33(5): 81-85 (in Chinese).
金菊婉，董诗文，李燕民，等. 硼酸锌防腐剂对杨木定向刨花板性能的影响[J]. 南京林业大学学报，2009，33(5)：81-85.

[6] Wei W S, Qin D C, Jin J W, et al. Decay resistance of bamboo oriented strand boards treated with preservatives[J]. China Wood Industry, 2011, 25(2): 8-10 (in Chinese).
魏万姝，覃道春，金菊婉，等. 四种防腐剂处理竹材定向刨花板的耐腐性能[J]. 木材工业，2011，25(2)：8-10.

[7] Ouyang Y S. Harmful effects of mold and decay fungi on wood-plastic composites and techniques of control[EB/OL]. (2009-09-07)[2011-11-01]. http://www.cwpcu.org.cn/html/60/n-560.html. (in Chinese).
欧阳友生. 木塑复合材料的霉腐真菌危害及控制技术[EB/OL]. (2009-09-07)[2011-11-01]. http:www.cwpcu.org.cn/html/60/n-560.html.

[8] Verhey S, Laks P. Wood particle size affects the decay resistance of wood fiber/thermoplastic composites[J]. Forest Products Journal, 2002, 52(11-12): 78-81.

[9] Laks P, Vehring K, Verhey S, et al. Effect of manufacturing variables on mold susceptibility of wood-plastic composites[C]//Proceedings of the 8th International Wood Fiber-Plastic Composites Conference. Madison: USDA Forest Products Laboratory, 2005: 265-270.

[10] Clemons C M, Ibach R E. Application of laboratory fungal resistance tests to solid wood and wood-plastic composite[J]. Plastic in Building Construction, 2003, 27(2): 7-14.

[11] Ibach R E, Schumann R L, Clemons C M. Wood-plastic composites with reduced moisture: Effects of chemical modification on durability in the laboratory and field[C]// 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites. Madison: USDA Forest Products Laboratory, 2007: 259-266.

[12] Feng J, Shi Q S, Mai A P, et al. Study on the effect of fungicide on water absorption of wood-plastic composites[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(5): 74-77 (in Chinese).
冯静，施庆姗，麦霭平，等. 防霉剂对木塑复合材料吸水性能的影响研究[J]. 塑料工业，2011，39(5)：74-77.

[13] Schirp A, Wolcott M P. Influence of fungal decay and moisture absorption on mechanical properties of extruded wood-plastic composites[J]. Wood and Fiber Science, 2005, 37(4): 643-652.

[14] Mankowski M, Morrell J J. Patterns of fungal attack in wood-plastic composites following exposure in a soil block test[J]. Wood Fiber Science, 2000, 32(3): 340-345.

[15] Morrell J J, Stark N M, Pendleton D E, et al. Durability of wood-plastic composites[C]//10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites and Cellulose Nanocomposites Symposium. Madison: Forest Products Society, 2010: 71-75.

[16] Yue K, Xia Y. Review on study about anti-decay treatment in wood[J]. Wood Processing Machinery, 2007, 18(6): 50-52 (in Chinese).
岳孔，夏炎. 木质材料防腐朽菌败坏研究综述[J]. 木材加工机械，2007，18(6)：50-52.

[17] Fogel J L, Loyd J D. Mold performance of some construction products with and without borates[J]. Forest Products Journal, 2002, 52(2): 38-43.

[18] Tascioglu C, Yoshimura T, Tsunoda K. Biological performance of wood-plastic composites containing zinc borate: Laboratory and 3-year field test results[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 51: 185-190.

[19] Pendleton D E, Hoffard T A, Adtock T, et al. Durability of an extruded HDPE/wood composite[J]. Forest Products Journal, 2002, 52(6): 21-27.

[20] Randy E. ASTM G21 Standard practice for determining resistance of synthetic polymeric materials to fungi[S]. Wallingford: EMSL Analytical Inc., 2013

[21] Zhou W M, Wang Y M. GB/T 1040.1—2006 Plastics-Determination of tensile properties[S]. Chengdu: National Synthetic Resin Quality Supervision and Inspection Center, 2006 (in Chinese).
周为民，王永明. GB/T 1040.1—2006 塑料 拉伸性能的测定[S]. 成都：国家合成树脂质量监督检验中心，2006.

[22] Sun J W, Yu F, Xing J, et al. GB/T 9341—2008 Plastics-Determination of flexural properties[S]. Beijing: Sinopec BRICI National Chemical Building Materials Testing Center, 2008 (in Chinese).
孙佳文，俞峰，邢进，等. GB/T 9341—2008 塑料 弯曲性能

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的测定[S]. 北京：中石化北化院国家化学建筑材料测试中心，2008.

[23] Shi Y F, Wang J D, Wang H J, et al. GB/T 1043.1—2008 Plastics-Determination of charpy impact properties[S]. Chengdu: National Synthetic Resin Quality Supervision and Inspection Center, 2008 (in Chinese).
施雅芳，王建东，王浩江，等. GB/T 1043.1—2008 塑料 简支梁冲击性能的测定[S]. 成都：国家合成树脂质量监督检验中心，2008.

Effects of zinc borate contents on fungus corrosion resistance of wheat straw/PP composites

HE Chunxia*[1,2], FU Jingjing[1,2], XUE Jiao[1,2], XIONG Jing[1,2], CHANG Xiaonan[1,2], LIU Dingning[1,2]

(1. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China;
2. Key Laboratory of Intelligent Agricultural Equipment in Jiangsu Province, Nanjing 210031, China)

Abstract: In order to investigate the influence of antimildew agent zinc borate on the fungus corrosion resistance of wheat straw/polypropylene (PP) composites, the fungus accelerating corrosion experiments of wheat straw/PP composites with different contents of zinc borate were conducted. The mechanical properties, color variation and water absorption of composites after corrosion were tested. And FTIR was used to analysis the changes of functional groups of composites. Also the surface mildew growth and microstructure of composites were observed by stereomicroscope. The results show that the zinc borate could improve the corrosion resistance of wheat straw/PP composites. The optimum additive amount of zinc borate is 2wt%, wheat straw/PP composites have little mildew on the surface and flexural strength, flexural elastic modulus, tensile strength and impact strength are increased by 6.5%, 50.2%, 6.8% and 11.1% respectively after corrosion compared with non-adding zinc borate composites. The water absorption rate and color difference value are decreased by 23.9% and 30.7%. The zinc borate could effectively prevent the mildew corrosion to the cellulose and hemicellulose of wheat straw in wheat straw/PP composites when the content of zinc borate is 2wt% and interface wheat straw fiber is easily corrodible by fungus when the content of zinc borate is more than 2wt% due to its effect on interface of composites.

Keywords: zinc borate; wheat straw; polypropylene; composites; fungus corrosion; mechanical properties; color variation

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.004

大分子偶联剂的合成及其对 SiO_2/三元乙丙橡胶复合材料性能的影响

全下文载

张洪文*[1]，张杨[1]，姜彦[1,2,3]，俞强[1]

（1. 常州大学 材料科学与工程学院，常州 213164；2. 南京林业大学 材料科学与工程学院，南京 210037；
3. 江苏晨光涂料有限公司，常州 213154）

摘　要： 为改善 SiO_2 在三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料中的分散性并获得良好界面性能，通过传统自由基聚合法合成了一系列不同接枝率的大分子偶联剂，即 EPDM、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)的三元共聚物。采用不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO_2/EPDM 复合材料进行改性。通过 FTIR、^{1}H-NMR、TGA、DMA 和 SEM 对三元共聚物的结构和 SiO_2/EPDM 复合材料的性能进行研究。结果表明：添加了大分子偶联剂的 SiO_2/EPDM 复合材料的相容性得到了显著改善，拉伸强度和撕裂强度比未经偶联剂处理的 SiO_2/EPDM 复合材料分别提高了 109.4%和 44.0%；SiO_2 表面改性后的 SiO_2/EPDM 复合材料的储能模量和玻璃化转变温度有所升高。

关键词： 三元乙丙橡胶；SiO_2；复合材料；界面；接枝率；大分子偶联剂；相容性

中图分类号： TQ314.24　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0969-08

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种高饱和度橡胶，不仅具有优异的耐热、耐臭氧、耐酸碱、抗疲劳和抗撕裂等性能，还具有相对密度小、高冲油、高填充性，并且与多种聚合物有良好的相容性，因此被广泛应用于汽车工业、建筑防水材料、电线电缆和聚合物改性等领域[1-3]。但 EPDM 也有交联困难、硫化速度慢及拉伸强度低等缺点，往往需要加入无机填料作为增强剂才能使用。但大多无机填料具有极性的亲水表面，与非极性的聚合物基体三元乙丙橡胶复合时相容性差，难以形成有效的界面结合，导致复合材料的性能较差[4-5]。因此，通常使用偶联剂来改善复合材料增强体与基体之间的相容性，传统的小分子偶联剂与聚合物基体分子链之间的物理作用较弱，改性后的复合材料性能往往不能达到使用要求[6-7]；而采用大分子偶联剂时，不仅能够与聚合物基体分子链之间形成较强的物理缠结，而且可以通过改变分子结构和分子量实现对复合材料界面结构的控制和优化。目前，有关大分子偶联剂的合成及其对复合材料改性的研究已经有一些相关报道[8-11]。章峻等[12]制备了马来酸酐(MAH)接枝 EPDM，并制备了 $CaCO_3$/EPDM 复合材料，使复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和模量均得到大幅度提高；Xia 等[13]合成了一种大分子偶联剂 BA-MMA-AN，对纳米 Si_3N_4 粉末进行改性，改性后的 Si_3N_4/丁晴橡胶复合材料的邵氏 A 硬度和拉伸强度等都得到了显著增强；Tai 等[14]通过合成的大分子偶联剂低密度聚丁二烯(LMPB)-g-MAH 对纳米 Si_3N_4 粉末进行表面改性，改性后的 Si_3N_4 能够更好地分散在苯乙烯-丁二烯橡胶基体中，且制备的纳米 Si_3N_4/苯乙烯-丁二烯橡胶复合材料拥有更加优异的物理和动态力学性能。这些研究为制备性能优异的复合材料提供了数据支持。但目前有关大分子硅烷偶联剂的合成及其对 SiO_2/三元乙丙橡胶复合材料性能的研究却鲜有报道。

本文采用传统自由基聚合的方法，在柔性的三元乙丙橡胶链上接枝了相对刚性的甲基丙烯酸甲酯和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)的共聚物，通过控制单体质量比和反应时间，合成

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-09-26；**网络出版时间：** 2014-10-21　10:46
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.004.html
基金项目： 国家自然科学基金青年基金(51203015)；中国博士后科学基金(2014M551602)；江苏省产学研前瞻项目(BY2014037-05，BY2013024-21)；江苏省工业支撑计划(BE2014821)
通讯作者： 张洪文，博士，副教授，研究方向为材料表面修饰功能高分子合成等。　E-mail：hwzhang@cczu.edu.cn

引用格式： *张洪文，张杨，姜彦，等. 大分子偶联剂的合成及其对三元乙丙橡胶复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：969-976. Zhang H W，Zhang Y，Jiang Y，et al. Synthesis of macromolecular coupling agent and its effects on properties of SiO_2/ethylene-propylene-diene monomer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：969-976.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

了一系列不同接枝率的大分子偶联剂，并应用于 SiO_2/三元乙丙橡胶复合材料以增强无机填料与聚合物基体间的相互作用，提高 SiO_2/EPDM 复合材料的力学性能。

1　实验材料及方法

1.1　原料

采用的原料为：三元乙丙橡胶，763P(美国陶氏化学公司)；甲基丙烯酸甲酯(MMA，CP 级)经减压蒸馏后低温保存备用(上海凌峰化学试剂公司)；甲苯，AR 级，常压蒸馏(国药集团化学试剂公司)；γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，CP 级，直接使用(江苏晨光偶联剂有限公司)；三氯甲烷($CHCl_3$)，AR 级(国药集团化学试剂公司)；过氧化苯甲酰(BPO)，AR 级，利用三氯甲烷溶解，并用冰甲醇重结晶(上海凌峰化学试剂公司)；过氧化二异丙苯(DCP)，AR 级(上海凌峰化学试剂公司)；硬脂酸锌，AR 级(上海凌峰化学试剂公司)；抗氧剂 1010，AR 级(上海凌峰化学试剂公司)；SiO_2，粒径 10 μm(Aladdin 工业公司)。

1.2　大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)的合成

在带有搅拌器、冷凝管和氮气通入管的 250 mL三口圆底烧瓶中，加入用 120 mL 甲苯溶解的 10 g EPDM，通氮气鼓泡 30 min，分别加入 MMA(3.5、5.0、7.5、9.0 g)，KH-570(2.5 g)，然后将 1wt%($m_{EPDM}+m_{MMA}+m_{KH\text{-}570}$)引发剂 BPO 溶解于 30 mL 的甲苯中，通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到反应瓶中，继续反应 16 h，反应产物用过量的甲醇进行沉淀，于 80 ℃的真空烘箱中干燥至恒重。

接枝共聚产物用丙酮索式抽提 48 h，以除去 MMA-co-KH-570 共聚物，抽提后的产物于 80 ℃的真空烘箱中干燥至质量不再变化，称重，接枝率计算公式为

$$G_R=\frac{G_1-G_0}{G_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中：G_1 为索式抽提后聚合物的质量；G_0 为初始的 EPDM 的质量。表 1 为不同接枝率大分子偶联剂的合成条件，图 1 为大分子偶联剂的合成反应过程。

表 1　不同接枝率大分子偶联剂的合成条件

Table 1　Synthesis conditions of macromolecular coupling agent with different grafting ratios

Sample	Mass/g				Volume of toluene/mL	Grafting ratio/%
	EPDM	MMA	KH-570	BPO		
A	10	3.5	2.5	0.160	120	16.64
B	10	5.0	2.5	0.175	120	19.42
C	10	5.0	2.5	0.185	120	25.36
D	10	7.5	2.5	0.195	120	29.30
E	10	9.0	2.5	0.215	120	35.51

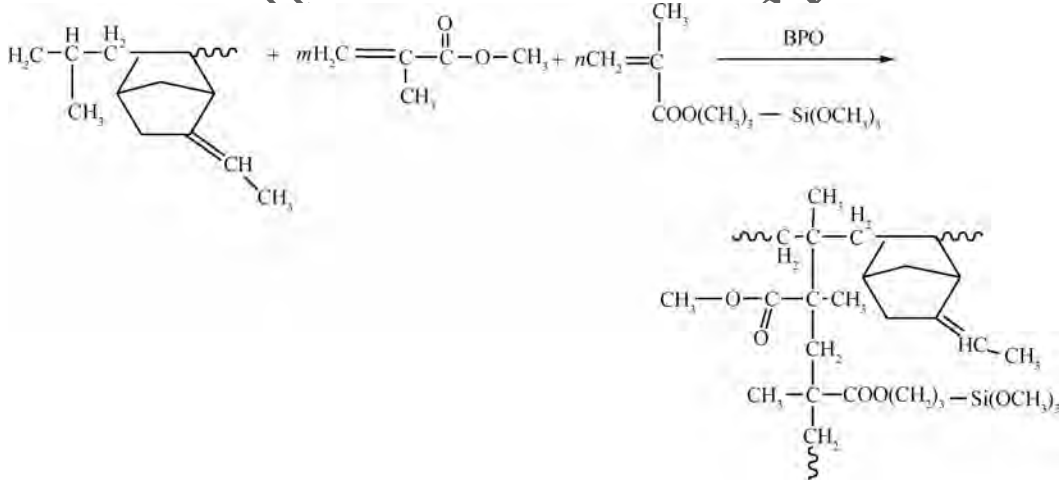


图 1　大分子偶联剂的合成反应过程

Fig. 1　Synthetic reactive proess of macromolecular coupling agents

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1.3 SiO_2/EPDM 复合材料的制备

将 SiO_2 于 100 ℃真空烘箱干燥 24 h 备用。然后将 100 g 的三元乙丙橡胶、9wt% SiO_2、1wt%硬脂酸锌、0.2wt%抗氧剂 1010、2wt%过氧化二异丙苯和 7wt%大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)混合均匀，采用 PPT-3/ZZL-40 型密炼机(广东市普同实验分析仪器有限公司)，在 100 ℃、35 rad/min条件下密炼 5 min，通过 XH-406B 平板硫化机(东莞锡华检测仪器有限公司)硫化 4 min(温度 200 ℃，压力 15 MPa)，利用标准裁刀裁样，制成拉伸和撕裂样条，进行力学性能测试。

1.4 性能测试及表征

拉伸和撕裂性能测试方式为：采用 WDT-10 微机控制电子万能试验机(深圳市凯强利机械有限公司)按 GB/T 528－1998[15] 进行拉伸和撕裂性能测试，实验速度为 100 mm/min，实验温度为室温。FTIR 分析方式为：采用 Nicolet Avatar-370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司)进行红外光谱分析，采用溴化钾压片法制样，将用甲苯溶解的聚合物溶液涂覆在溴化钾表面，扫描范围为 4 000～500 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}。^{1}H-NMR 分析方式为：采用 AVANCEⅢ500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)进行核磁光谱分析，氘代氯仿为溶剂。TGA 分析方式为：通过 TG209 F3 型热重分析仪(德国耐驰公司)在氮气气氛，温度范围 50～850 ℃，升温速率 20 ℃/min 条件下测试大分子偶联剂的热稳定性。DMA 分析方式为：采用动态热机械分析仪 DMA8000(美国 PE 公司)测试复合材料的动态力学性能，制成 30 mm×5 mm×1 mm 的标准样条进行拉伸模式测试，升温区间为－80～50 ℃，升温速率为 3 ℃/min，频率为 1 Hz。SEM 分析方式为：采用德国-蔡司 SUPRA55 场发射扫描电子显微镜观察试样的拉伸断面形貌，样品断面经喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 大分子偶联剂的结构与组成表征

图 2 为 EPDM 和大分子偶联剂的 FTIR 谱图。对比(a)和(b)中在 1 730 cm^{-1}处出现的较强红外特征吸收峰，为接枝于 EPDM 上的 MMA 和 KH-570 结构单元中的羰基伸缩振动所引起；1 084 cm^{-1}处的峰为 KH-570 结构单元中 Si—O—CH_3 官能团的特征红外吸收峰，此外，2 800～3 000 cm^{-1}处的吸收峰变宽了，是由于大分子偶联剂中 MMA 和 KH-570 结构单元引入了较多的甲基和亚甲基。表明成功制备了大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)。

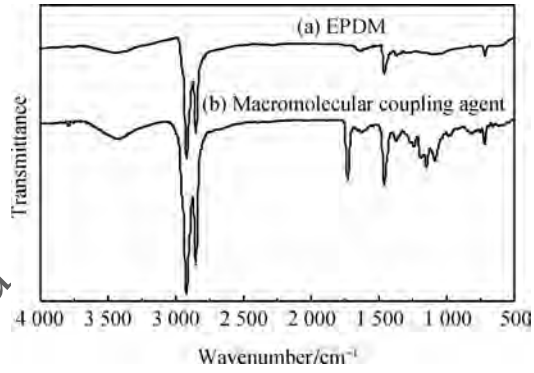


图 2 EPDM 与大分子偶联剂的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of EPDM and macromolecular coupling agent

图 3 为 EPDM 和大分子偶联剂的^{1}H-NMR 谱图。对比(a)和(b)谱线，化学位移 δ 在 3.5×10^{-6} 处为 MMA 和 KH-570 结构单元中—O—CH_3 上质子氢的化学位移，在 $\delta=0.8\times10^{-6}\sim2.0\times10^{-6}$ 处为甲基和亚甲基上氢的化学位移，对比纯 EPDM，大分子偶联剂吸收峰的强度明显增强，这是因为聚合物中引入了 MMA 和 KH-570 结构单元，而其中化学位移在 1.53×10^{-6} 处的为叔碳原子上质子氢的化学位移，对比(a)和(b)中叔碳上质子氢的化学位移吸收峰强度明显减弱，证明接枝反应发生在叔碳原子上。

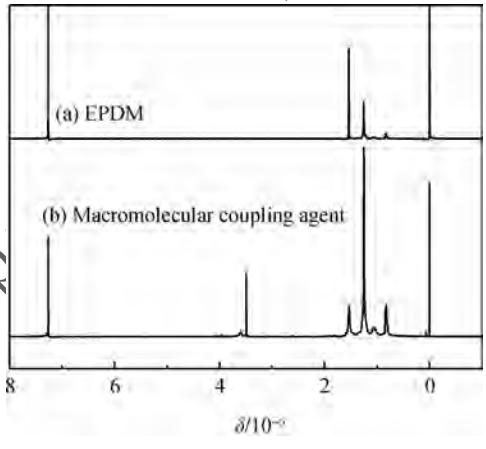


图 3 EPDM 和大分子偶联剂的^{1}H-NMR 谱图

Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of EPDM and macromolecular coupling agent

2.2 大分子偶联剂的热性能

图 4 为 EPDM 和大分子偶联剂的 TGA 曲线。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

从曲线(b)中可以看出，大分子偶联剂的主要分解区间在400～500 ℃之间，当温度高于513 ℃时，接枝共聚物的失重趋于稳定，在此温度下热分解后的残余质量为2.73%，最后残余的是由大分子偶联剂中KH-570结构单元中含有的硅元素引起的。此外还可以看出：大分子偶联剂初始分解温度比纯EPDM的初始温度低，这是因为接枝反应发生在叔碳原子上，合成的大分子偶联剂链上会形成季碳原子，靠近季碳原子的化学键容易发生断裂，使得聚合物的热分解温度下降，但是聚合物的初始分解温度依然在300 ℃左右，对于以EPDM为基体的复合材料来说，这一性能可以保证偶联剂在对SiO_2/EPDM复合材料进行加工及改性过程中不至于受热分解，满足其热稳定性的要求。

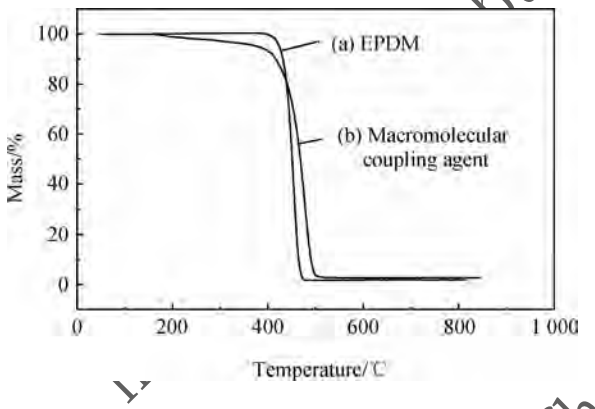


图4　EPDM和大分子偶联剂的TGA曲线

Fig. 4　TGA curves of EPDM and macromolecular coupling agent

2.3　SiO_2/EPDM复合材料的力学性能

2.3.1　不同偶联剂对SiO_2/EPDM力学性能的影响

图5为大分子偶联剂C对SiO_2/EPDM复合材料力学性能的影响。可见，SiO_2对EPDM有一定的增强作用，这是因为SiO_2加入以后，其活性表面较强烈地吸附橡胶的分子链，形成链间的物理交联，吸附了分子链的粒子能起到均匀分布负荷的作用，降低了橡胶发生断裂的可能，从而起到增强作用。而加入大分子偶联剂EPDM-g-(MMA-co-KH-570)后SiO_2/EPDM复合材料的拉伸强度达到4.67 MPa，比未添加偶联剂及添加小分子偶联剂KH-570的SiO_2/EPDM复合材料分别提高了109.4%和73.6%。撕裂强度达到27.19 kN/m，比未添加偶联剂及小分子偶联剂KH-570的SiO_2/EPDM复合材料分别提高了35.8%和32.8%。这主要是因为大分子偶联剂不仅含有更多能与无机填料SiO_2表面基团起反应的硅氧活性基团，以降低SiO_2的极性，使其能够更加均匀地分散在非极性的聚合物基体中，而且其较长的分子链与聚合物基体分子链能够形成程度较高的相互扩散及缠结，从而与基体间形成牢固的界面粘接，其中甲基丙烯酸甲酯形成较刚性结构，使无机填料与聚合物基体间能够形成较刚性的界面。

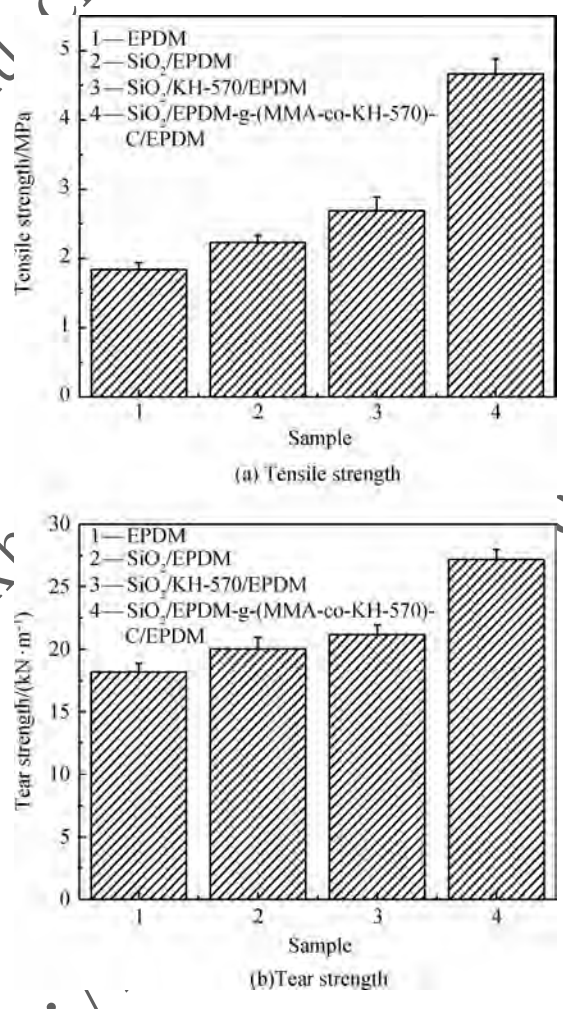


图5　大分子偶联剂对SiO_2/EPDM复合材料力学性能的影响

Fig. 5　Effects of macromolecular coupling agent on mechanical properties of SiO_2/EPDM composites

2.3.2　不同接枝率的偶联剂对SiO_2/EPDM力学性能的影响

分别将相同用量的合成大分子偶联剂A、B、C、D、E添加到SiO_2/EPDM复合材料中，研究不同接枝率的大分子偶联剂对SiO_2/EPDM复合材料力学性能的影响，结果如图6所示。可知：随着大分子偶联剂接枝率的增加，SiO_2/EPDM复合材料

赠阅 复合材料学报

的拉伸和撕裂强度呈现出先增加后减小的趋势，这是因为在一定范围内，随着接枝率的增加，不仅能够引入更多的硅氧活性基团与无机填料表面起反应，改善 SiO_2 在聚合物基体中的分散性，其分子链与聚合物基体分子链之间的物理缠结变得更加强烈，更有利于增强无机填料与聚合物基体间的相互作用而改善其相容性；此外随着接枝率的增加，会引入更多的甲基丙烯酸甲酯形成的刚性结构，从而增强了 SiO_2/EPDM 复合材料的力学性能。但随着接枝率的继续增加，一方面聚合物中引入的极性结构越来越多，与基体非极性的 EPDM 产生相分离，另一方面，随着接枝率的增加，聚合物中引入的 KH-570 含量增加，更易形成交联网络结构，而交联度过高时，交联网络不能均匀承载而易集中于局部网链上，造成强度下降。

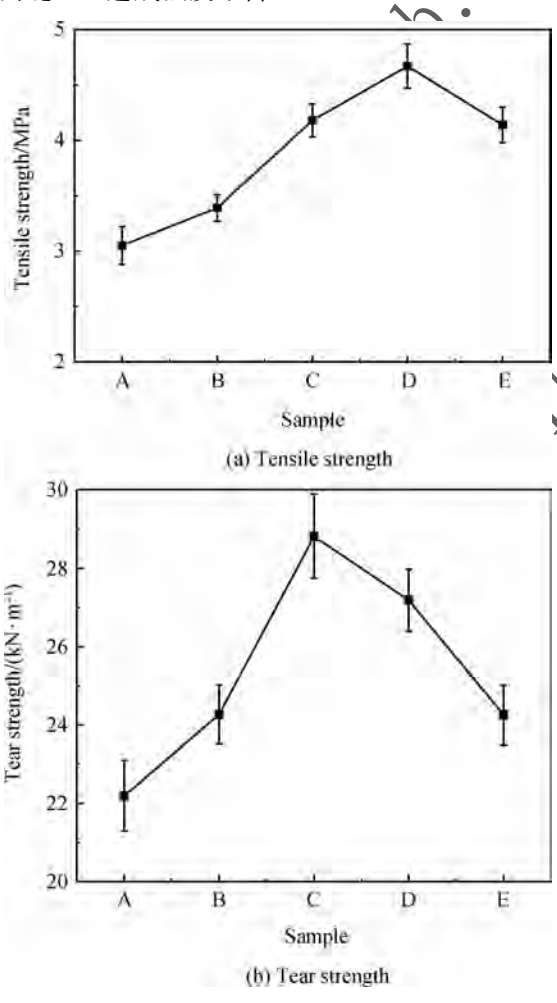


图 6　不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO_2/EPDM 复合材料力学性能的影响

Fig. 6　Effects of macromolecular coupling agents with different graft ratios on mechanical properties of SiO_2/EPDM composites

2.4　SiO_2/EPDM 复合材料的 DMA 性能

图 7 为 EPDM 和 SiO_2/EPDM 复合材料的储能模量曲线。可以看出，刚性无机粒子 SiO_2 的加入显著提高了 EPDM 的储能模量，而大分子偶联剂 EPDM-g-(MMA-co-KH-570)的加入，使 SiO_2/EPDM 复合材料的储能模量显著升高，这是因为大分子偶联剂的加入，引入了甲基丙烯酸甲酯形成的刚性结构，无机填料与聚合物基体之间产生了相对刚性的界面。

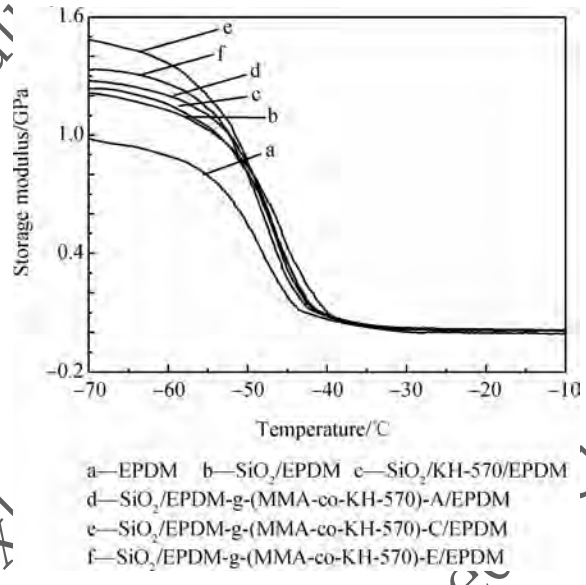


图 7　EPDM 和 SiO_2/EPDM 复合材料的储能模量曲线

Fig. 7　Storage modulus curves of EPDM and SiO_2/EPDM composites

从包含不同接枝率的大分子偶联剂的 SiO_2/EPDM 复合材料储能模量曲线(d、e、f)可以看出，在一定范围内随着大分子偶联剂接枝率的增加，SiO_2/EPDM复合材料的储能模量先增加后减小，这是因为随着接枝率的增加，引入了更多的硅氧活性基团与填料表面的羟基基团反应，从而改善了 SiO_2 的分散性；另一方面聚合物分子链与基体分子链之间的链缠结越来越强且引入的聚甲基丙烯酸甲酯刚性链段越来越多，导致 SiO_2/EPDM 复合材料的刚性增加，储能模量升高。随着接枝率的继续增加，会引入更多的聚甲基丙烯酸甲酯链段，与基体非极性的 EPDM 产生相分离，储能模量降低。

图 8 为 EPDM 和 SiO_2/EPDM 复合材料的损耗因子(tan δ)曲线。可以看出 EPDM 的 tan δ 曲线在 −39.4 ℃处出现峰值即玻璃化转变温度 T_g，表明 EPDM 的分子链段开始运动。从图 8 曲线 b 可

http://fhclxb.buaa.edu.cn

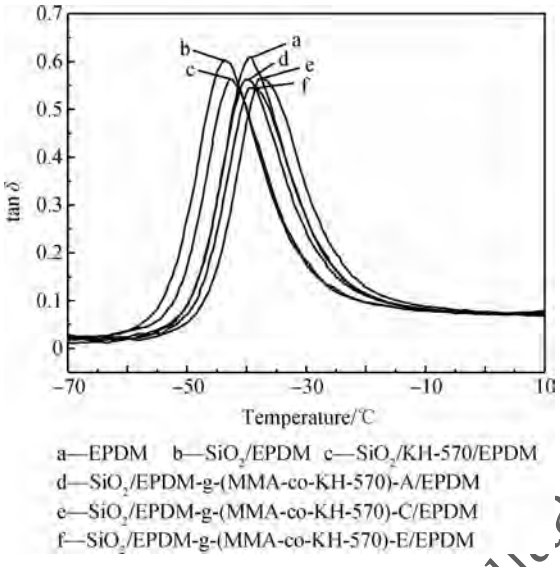


图 8　EPDM 和 SiO_2/EPDM 复合材料的损耗因子曲线

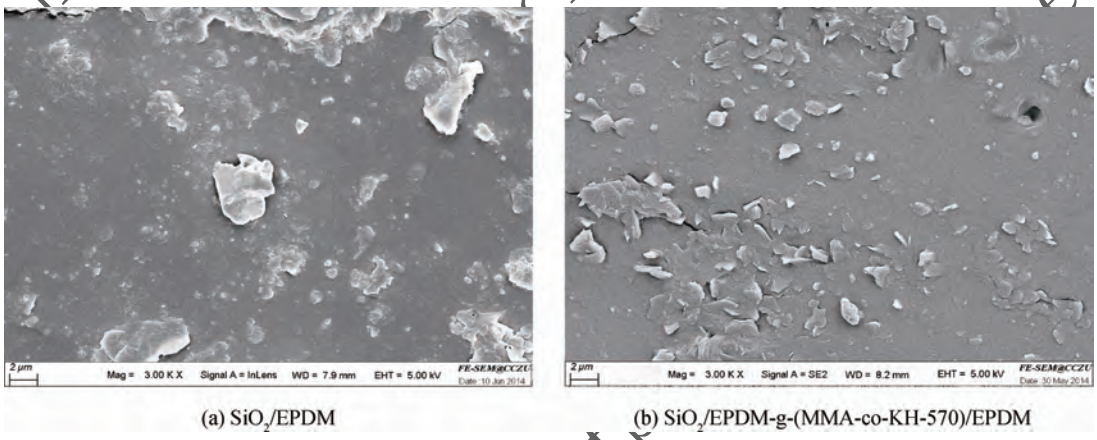
Fig. 8　Loss factor curves of EPDM and SiO_2/EPDM composites

以看出，SiO_2 加入到 EPDM 中使其 T_g 下降了约 4 ℃，这是因为复合材料中聚合物基体的 T_g 取决于无机填料在聚合物基体中的平均分散程度，且 T_g 随无机粒子的分散性变差而降低[16]，而添加大分子偶联剂的 SiO_2/EPDM 复合材料，并没有出现这种弱化现象，这是因为大分子偶联剂的加入，一方面 SiO_2 的分散性得到改善，另一方面，无机粒子 SiO_2 表面的聚合物分子链与基体分子链之间产生了强烈的物理缠结，二者之间形成了较强的界面结合，阻碍了基体分子链段的运动，提高了 SiO_2/EPDM 复合材料中 EPDM 的 T_g。但不同接枝率的大分子偶联剂对 SiO_2/EPDM 复合材料的玻璃化温度影响程度较小。

2.5　SiO_2/EPDM 复合材料的微观形貌

图 9 为 SiO_2/EPDM 复合材料的拉伸断面 SEM 照片。从未添加偶联剂的 SiO_2/EPDM 复合材料拉伸断面(见图 9(a))的 SEM 照片中可以看出，SiO_2 在聚合物基体中存在着很明显的团聚现象，且界面清晰，断面比较光滑，说明无机填料和聚合物基体的相容性很差。图 9(b)为添加大分子偶联剂的 SiO_2/EPDM 复合材料的拉伸断面 SEM 照片，其 SiO_2 均匀分散在聚合物基体中，几乎未出现团聚现象。此外还可以看出，SiO_2/EPDM 复合材料的界面模糊，界面结合紧密，断面比较粗糙。

以上分析表明，大分子偶联剂的处理提高了 SiO_2 与基体 EPDM 之间的相容性，增强了两者之间的界面粘接，从而改善了 SiO_2/EPDM 复合材料的力学性能。



(a) SiO_2/EPDM　　(b) SiO_2/EPDM-g-(MMA-co-KH-570)/EPDM

图 9　SiO_2/EPDM 复合材料的拉伸断面 SEM 照片

Fig. 9　SEM micrographs of tensile fracture surface for SiO_2/EPDM composites

3　结　论

(1) 添加大分子偶联剂的 SiO_2/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料的拉伸和撕裂强度比未添加偶联剂的 SiO_2/EPDM 复合材料分别提高了 109.4%和 44.0%，且偶联剂接枝率对 SiO_2/EPDM 复合材料的性能有一定影响。SEM 结果表明：偶联剂的处理改善了增强体 SiO_2 和基体 EPDM 间的相容性，增强了两者之间的界面粘接。

(2) 添加大分子偶联剂后，SiO_2/EPDM 复合材料的储能模量升高，玻璃化转变温度升高，但偶联剂的接枝率对 SiO_2/EPDM 复合材料的玻璃化温度影响不大。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

参考文献：

[1] Su J, Chen S J, Zhang J, et al. Comparison of cure, mechanical, electric properties of EPDM filled with Sm_2O_3 treated by different coupling agents[J]. Polymer Testing, 2009, 28(3): 235-242.

[2] Li T. Study on applications of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) and preparation, structure and properties of new blends[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006 (in Chinese).
李铁. 三元乙丙橡胶(EPDM)的应用研究及其新型共混物的制备、结构与性能[D]. 北京：北京化工大学，2006.

[3] Shahin A, Mohammadreza K, Saeedeh M, et al. Effect of zinc oxide nanoparticles on isothermal cure kinetics, morphology and mechanical properties of EPDM rubber[J]. Thermochimica Acta, 2012, 527(10): 91-98.

[4] He H W, Li K X, Wang J, et al. Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites[J]. Materials & Design, 2011, 32(8-9): 4521-4527.

[5] Zhang M C, Gu A J, Liang G Z, et al. Preparation of high thermal conductive aluminum nitride/cyanate ester nanocomposite using a new macromolecular coupling agent[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(11): 1503-1510.

[6] Ma C G, Yu Y J. Coupling agent modification of carbon nanotubes and their applications for epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3): 22-28 (in Chinese).
马传国，于英俊. 碳纳米管的偶联剂修饰及其在环氧树脂复合材料中的应用[J]. 复合材料学报，2010，27(3)：22-28.

[7] Shen T, Zhou X D, Lin Q F. Influence of grafting density of diblock copolymers on interfacial assembly behavior and interfacial shear strength of glass fiber/polystyrene composites [J]. Composite Interfaces, 2011, 18(8): 701-714.

[8] Long J, Zhang Z Q, Wei Y Z, et al. Study on interface modification of F-12/epoxy composite by grafting-coupling agent [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(3): 15-19 (in Chinese).
龙军，张志谦，魏月贞，等. 接枝偶联剂对 F-12 纤维/环氧复合材料界面改性的研究[J]. 复合材料学报，2000，17(3)：15-19.

[9] Sonia M B N, Maximiliano M, Elisangela E S, et al. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials[J]. European polymer, 2006, 42(5): 990-999.

[10] Li M C, Ur R C. Effectiveness of coupling agents in the poly (methyl methacrylate)-modified starch/styrene-butadiene rubber interfaces [J]. Materials Letters, 2013, 92 (1): 132-135.

[11] Zhou S H, Gao Y, Wang Y T, et al. Styrene/tetradecyl methyl acrylate/3-methacryloxylpropyl trimethoxyl silane triblock copolymers: Atom transfer radical polymerization synthesis and effects on the glass-fiber/polypropylene interphase properties as a macromolecular coupling agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3): 1661-1670.

[12] Zhang J, Mao J Y, Zhou N L, et al. Study on mechanical and thermal ageing property EPDM-g-MAH/$CaCO_3$ composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22 (4): 130-133 (in Chinese).
章峻，茅嘉原，周宁琳，等. EPDM-g-MAH/$CaCO_3$ 复合材料力学及热老化性能的表征[J]. 高分子材料科学与工程，2006，22(4)：130-133.

[13] Xia R, Zhang Y C, Zhu Q R, et al. Surface modification of nano-sized silicon nitride with BA-MAA-AN tercopolymer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1): 562-570.

[14] Tai Y L, Qian J S, Miao J B, et al. Preparation and characterization of Si_3N_4/SBR nanocomposites with high performance[J]. Materials & Design, 2012, 34: 522-527.

[15] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 528—1998 Determination of vulcanized rubber or thermoplastic rubber tensile stress-strain properties[S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 528—1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京：中国标准出版社，1998.

[16] Amitabh B, Yang H C, Li C Z, et al. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymers films[J]. Nature Materials, 2005, 4(9): 693-698.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Synthesis of macromolecular coupling agent and its effects on properties of SiO_2/ethylene-propylene-diene monomer composites

ZHANG Hongwen*[1], ZHANG Yang[1], JIANG Yan[1,2,3], YU Qiang[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
3. Jiangsu Chenguang Coatings Company Limited, Changzhou 213154, China)

Abstract: To obtain good dispersion and interface properties of SiO_2 in ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) composites, a series of macromolecular coupling agents with different grafting ratios were synthesized by conventional free radical polymerization, that is EPDM, methyl methacrylate (MMA) and γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane (KH-570) terpolymer. The macromolecular coupling agents with different grafting ratios were used to modify SiO_2/EPDM composites. FTIR, ^{1}H-NMR, TGA, DMA and SEM were used to characterize the structure of terpolymer and properties of SiO_2/EPDM composites. The results show that the compatibility of SiO_2/EPDM composites is improved significantly after SiO_2 surface treated by macromolecular coupling agent. The tensile and tear strength of SiO_2/EPDM composites is increased up to 109.4% and 44.0% respectively when comparing with the composites without coupling agent. The storage modulus and glass transition temperature of SiO_2/EPDM composites have been increased after SiO_2 surface treatment.

Keywords: ethylene-propylene-diene monomer; SiO_2; composites; interface; grafting ratio; ingmacromolecular coupling agent; compatibility

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141105.005

铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料性能

全文下载

周亚巍[1]，宁莉萍*[1,2]，李贤伟[1,2]，张娟[1]，陈琦[1]，杨晓艳[1]
（1. 四川农业大学 林学院，雅安 625014；2. 四川农业大学 木材工业与家具工程重点实验室，雅安 625014）

摘 要： 为制备高性能的木塑复合材料，扩展其应用领域，采用 A-171 硅烷偶联剂对竹粉进行表面改性，并添加一定量的铝矾土，经热压成型制备了竹粉/高密度聚乙烯（HDPE）复合材料。分析了铝矾土用量对竹粉/HDPE 复合材料力学性能、耐热性和摩擦性能的影响。采用 XRD 分析了铝矾土的结晶特性，利用 SEM 和 EDS 分析了竹粉/HDPE 复合材料的断面形貌和表面元素分布情况。结果表明：加入适量铝矾土后，竹粉/HDPE 复合材料的力学强度、耐热性及耐磨性能得以改善。铝矾土在竹粉/HDPE 复合材料基体中分布均匀，可有效承担载荷，同时提高了竹粉/HDPE 复合材料的结晶性能，降低了竹粉/HDPE 复合材料在外在应力下引起的变形和破坏；但铝矾土用量过高，分布不均匀，容易形成团聚现象，导致竹粉/HDPE 复合材料的力学强度和耐磨性降低，线性热膨胀系数增大。

关键词： 铝矾土；竹粉；HDPE；复合材料；力学性能；摩擦性能；耐热性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-0977-06

木塑复合材料（Wood Plastic Composites，WPC）是以木材、竹材和农作物秸秆等木质纤维为主要原料，利用高分子界面化学原理和塑料填充改性的特点，添加一定比例的塑料基料（如聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等），经特殊工艺处理后加工成型的一种新型复合材料[1]。木质纤维作为木塑复合材料的主要成分之一，其矿物质含量较低，木粉中通常含有约 0.25wt%的矿物质，木塑复合材料中若含有 50wt%的木材，则矿物质的量仅为 0.125wt%，所以对木塑复合材料的性能影响较小[2]。但矿物质作为增强填料，如碳酸钙、滑石粉和硅土等，不仅可以降低成本，替代价格较高的塑料，同时具有提高材料力学强度、耐热性及耐磨性能的作用，但在木塑复合材料中的应用研究相对较少[3-6]。

铝矾土作为一种天然矿物质填料，具备强度高、硬度大、耐高温和耐磨性好等特点。同时，中国铝矾土资源丰富，截止 2010 年底，中国铝矾土资源储量为 37.5 亿吨，主要分布在山西、河南、广西、重庆、贵州和云南等地[7-8]。本文拟利用铝矾土对竹粉/高密度聚乙烯（HDPE）复合材料进行增强改性处理，考察铝矾土用量对竹粉/HDPE 复合材料力学性能、耐热性及摩擦性能的影响，制备综合性能优良的木塑复合材料，同时分析铝矾土的增强机理，为实际应用和相关研究提供数据参考和理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为：慈竹粉，粒径 180～425 μm，实验室自制；高密度聚乙烯，粒径 96～180 μm（黑龙江大庆市高新区瑞驰精细化工有限公司）；铝矾土，粒径 45～53 μm（成都武侯区宏强耐火材料厂）；A-171 硅烷偶联剂（南京优普化工有限公司）；冰乙酸、无水乙醇，分析纯（成都市科龙化工试剂厂）；蒸馏水，实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 竹粉表面预处理

首先配制浓度为 95% 的乙醇水溶液，用冰乙酸将溶液的 pH 值调节至 4.5～5.5，边搅拌边加入硅烷偶联剂，用量为纤维量的 4%，使其浓度为 4%，于 DF-101.S 集热式恒温加热磁力搅拌器（巩义市予华仪器有限责任公司）中，加热至 60 ℃，水

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-10-18；**网络出版时间：** 2014-11-05 13:36
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141105.005.html
基金项目： 四川省教育厅重点项目（10ZA042）
通讯作者： 宁莉萍，博士，教授，研究方向为木质复合材料。 E-mail：1374515621@qq.com

引用格式： 周亚巍，宁莉萍，李贤伟，等. 铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：977-982. Zhou Y W，Ning L P，Li X W，et al. Properties of bamboo flour/HDPE composites modified by bauxite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：977-982.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

解 10～15 min；然后，用配置好的硅烷溶液对竹粉进行喷淋，喷淋完毕后在 CH-10 小型混合机（吉首市中诚制药机械厂）中搅拌 20～30 min；最后，将处理后的竹粉于室温下晾置 12 h，然后放入 101A-3 型电热鼓风干燥箱（上海实验仪器厂有限公司）中，在 105 ℃下干燥至含水率小于 3%[9]。

1.2.2　竹粉/HDPE 复合材料的制备

表 1 为竹粉/HDPE 复合材料组分含量。首先，按照表 1 中比例，将各组分原料在小型混合机中混合均匀后，于 BL-6172-B 实验室密炼机（东莞市宝轮精密检测仪器有限公司）中在 160～180 ℃下密炼 15～20 min；然后将混炼好的物料置于 XLB-D 平板硫化机（湖州顺力橡胶机械有限公司）中热压成型，热压温度为 175～180 ℃，压力为 10 MPa，保压时间为 25～30 min；最后在（25±5）℃条件下，冷却 4～5 h。将压制好的竹粉/HDPE 复合材料按照测试标准，制备成用于性能测试的试样。

表 1　竹粉/HDPE 复合材料组分含量

Table 1　Component contents of bamboo flour/HDPE composites

wt%

No.	Bamboo flour	Bauxite	HDPE
1	70	0	30
2	67	3	30
3	65	5	30
4	62	8	30
5	60	10	30
6	55	15	30

1.3　性能测试与表征

利用 RGM-4100 型微机控制电子万能试验机（深圳市瑞格尔仪器有限公司），对试样的力学性能进行测试。弯曲强度测试参照 ASTM D790－2010[10]，跨度为 80 mm，测试速度为 10 mm/min。拉伸强度测试参照 ASTM D638－2010[11]，标距为 50 mm，测试速度为 5 mm/min。

使用 ZRPY-300 热机械分析仪（湘潭市仪器仪表有限公司）测试试样的耐热性能。维卡软化温度测试参照 GB/T 1633－2000[12]，压力为 10 N，加热速率为 50 ℃/h（A_{50} 法）。线膨胀系数测试参照 GB/T 2572－2005[13]，升温速率为 1 ℃/min。

采用 MS-T3000 摩擦磨损试验仪（中国科学院固体润滑国家重点实验室），对试样的摩擦学性能进行测试。试样规格为∅100 mm 的圆片，摩擦副为 M5 钢栓，总长度为 10 mm，由两部分构成，分别为∅5 mm×5 mm 和∅7 mm×5 mm，材质为淬火后的 45# 钢，测试条件为转速 500 r/min，载荷 9.8 N，测试时间 2 h，测量半径 35 mm，测试温度（20±5）℃，相对湿度（50±10）%。

利用 DX-2700X 射线衍射仪（丹东方圆仪器有限公司），分析试样的结晶特性。采用 Cu-Kα 辐射，管压为 40 kV、管流为 40 mA、扫描范围为 5°～65°、扫描速度为 1.8 (°)/min。利用 MDI Jade6.0 软件对数据进行分析处理，图像经过 1 次扣除背景及 1 次平滑处理。

采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜（日本 JEOL 公司）观察试样的断面微观形貌。试样经液氮冷冻后淬断，表面喷金，测试电压为 20 kV，同时测定试样表面元素的分布情况。

2　结果与讨论

2.1　铝矾土用量对竹粉/HDPE 力学性能的影响

图 1 为铝矾土用量对竹粉/HDPE 复合材料力学性能的影响。可见，随着铝矾土用量的增加，竹粉/HDPE 复合材料的弯曲及拉伸强度均先增大后减小，当铝矾土用量为 5wt%时，复合材料的弯曲及拉伸强度均达到最大值，分别为 43.48 MPa、24.03 MPa，比未添加铝矾土的复合材料分别提高了 11.93%和 19.17%。

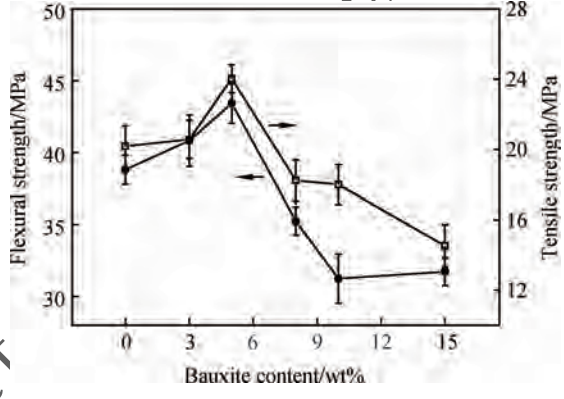


图 1　铝矾土用量对竹粉/HDPE 复合材料力学性能的影响

Fig. 1　Effects of bauxite contents on mechanical properties of bamboo flour/HDPE composites

在竹粉/HDPE 复合材料体系中，竹纤维含量大，热压过程中竹纤维的内摩擦可导致复合材料存在一些微小的空隙。由于铝矾土粒径较小，加入竹粉/HDPE 复合材料中，部分填充在竹纤维束中被 HDPE 包裹，部分分散在复合材料的空隙中。图 2

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

为铝矾土 XRD 谱图。可得，铝矾土中含有 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等刚性物质，在竹粉/HDPE 复合材料受到外力作用时可有效承载外力，有效抑制材料的变形和破坏，因此材料的强度增大[14]。

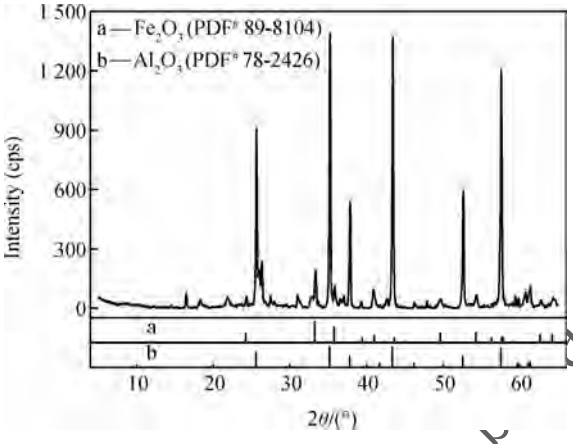


图 2　铝矾土 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of bauxite

图 3 为添加 5wt%铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料的 SEM 照片和 EDS 谱图。分析可得，铝矾土中的部分 Al 及 Fe 元素均匀地分布在竹纤维与 HDPE 间的空隙中。同时，由图 3(a)和图 3(b)可以看出，大量的 Al 元素富集在竹纤维束的表面。说明铝矾土用量较低时，铝矾土中的刚性物质主要是填充在竹纤维束中被 HDPE 包裹，而且填充在竹纤维束中的铝矾土硬质微粒越多，阻止竹纤维束变形的能力越强。但是，铝矾土作为一种无机矿物质材料，在与竹纤维及 HDPE 混合时，只是机械地混合在一起，相互间没有产生交联作用。随铝矾土用量的增加，铝矾土容易形成团聚现象，除了填充在竹纤维束中的铝矾土以外，大部分形成较大的铝矾土颗粒分散在材料空隙中，因此铝矾土用量过高导致竹粉/HDPE 复合材料的结合强度减小[15]。

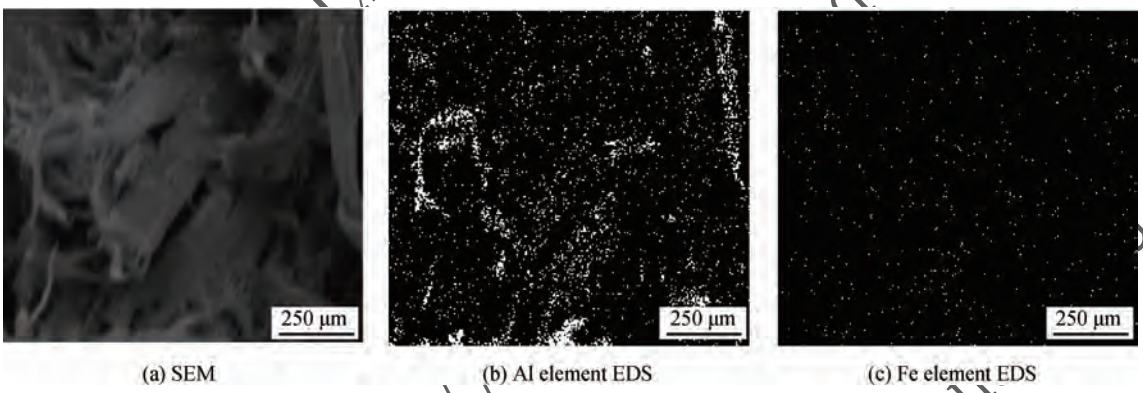


图 3　添加 5wt%铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料的 SEM 照片和 EDS 谱图

Fig. 3　SEM photograph and EDS patterns of 5wt% bauxite modified bamboo flour/HDPE composites

2.2　铝矾土用量对竹粉/HDPE 摩擦性能的影响

图 4 为铝矾土用量对竹粉/HDPE 复合材料摩擦性能的影响。可见，随着铝矾土用量的增加，竹粉/HDPE 复合材料的摩擦系数先减小后增大，当铝矾土用量为 3wt%时，复合材料的摩擦系数达到最小值 0.1，已基本达到润滑场所的使用要求；当铝矾土用量为 15wt%时，复合材料的摩擦系数大于 0.5，已达到运动地板的使用要求。另外，随着铝矾土用量的增加，竹粉/HDPE 复合材料的磨损率先减小，而后逐渐趋于稳定，当铝矾土用量高于 5wt%后，磨损率基本保持平稳。当铝矾土用量为 5wt%时，摩擦系数约为 0.3，能满足日常行走的使用要求，且磨损率较低，该材料作为行走路面的地板材料时综合性能最优。当然，对竹粉/HDPE 复合材料的性能评价必须取决于其适用场合的具体要求。

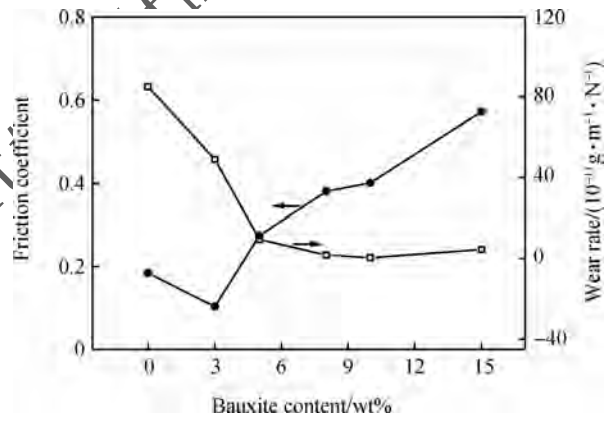
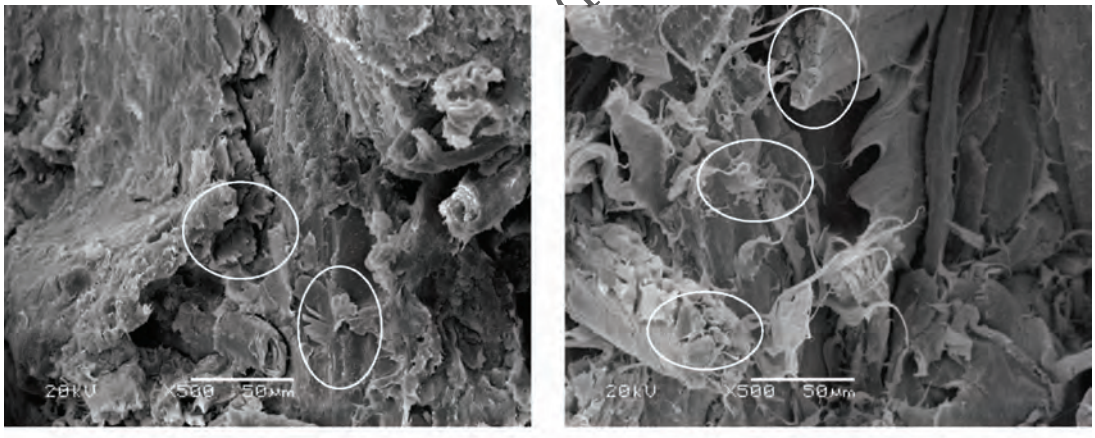


图 4　铝矾土用量对竹粉/HDPE 复合材料摩擦性能的影响

Fig. 4　Effects of bauxite contents on tribological behavior of bamboo flour/HDPE composites

铝矾土用量较小时，主要填充在竹纤维束中，可有效承担载荷，这样不仅使得竹粉/HDPE 复合材料的硬度提高从而其耐磨性也提高，而且由于复合材料变硬使得与摩擦副之间的粘滞性减小从而摩擦系数也稍有下降。但是当用量很高时，分散在竹粉/HDPE 复合材料空隙中的铝矾土容易团聚成大颗粒，易从摩擦表面脱落，造成复合材料表面粗糙度增大[16]，且有可能在摩擦副界面之间存在磨粒，从而使得竹粉/HDPE 复合材料的摩擦系数增加。

图 5 为未改性竹粉/HDPE 复合材料与添加 5wt%铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料的 SEM 照片。由图 5(a)可以看出，未添加铝矾土时，HDPE 均匀包覆在竹纤维表面，与竹纤维界面结合良好，竹粉/HDPE 复合材料空隙处散落有少量的基体碎片。由图 5(b)可以看出，除了少量呈现脆性断裂的薄片以外，竹粉/HDPE 复合材料断面存在很多卷曲的细丝，空隙处和竹纤维束表面粘附有不规则形状的铝矾土颗粒，复合材料呈现出了脆性断裂和韧性断裂共存的特征。说明适量铝矾土的加入提高了竹粉/HDPE 复合材料的韧性。



(a) 0wt% bauxite　　(b) 5wt% bauxite

图 5　未改性竹粉/HDPE 复合材料与添加 5wt%铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photographs of unmodified bamboo flour/HDPE composites and 5wt% bauxite modified bamboo flour/HDPE composites

2.3　铝矾土用量对竹粉/HDPE 耐热性能的影响

表 2 为竹粉/HDPE 复合材料的耐热性数据。可见，随着铝矾土用量的增加，竹粉/HDPE 复合材料的软化温度逐渐升高，而线性热膨胀系数先减小后增大，在铝矾土用量为 5wt%时，热膨胀系数达到最小值 15.46×10^{-6}℃$^{-1}$。由于铝矾土作为一种天然矿物质，耐热性能优于竹纤维和 HDPE，在竹粉/HDPE 复合材料中添加铝矾土后，复合材料的软化温度升高、热膨胀系数减小[17-18]。当铝矾土用量高于 5wt%时，竹粉/HDPE 复合材料的热膨胀系数逐渐增大，可能是由于铝矾土用量增大，在复合材料基体中分散不均匀，形成团聚现象，从而导致竹粉/HDPE 复合材料在受热后各方向上的膨胀程度不一致[7]。

表 2　竹粉/HDPE 复合材料的耐热性数据

Table 2　Heat resistance data of bamboo flour/HDPE composites

No.	Vicat softening temperature/℃	Coefficient of linear thermal expansion/ (10^{-6}℃$^{-1}$)
1	132.5±0.57	28.15±1.20
2	134.3±0.82	18.84±0.76
3	137.7±0.52	15.46±0.81
4	138.5±0.55	16.20±0.63
5	139.3±0.39	18.41±0.83
6	141.8±0.61	19.70±0.93

图 6 为未改性竹粉/HDPE 复合材料与添加 5wt%铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料的 XRD 谱图。可以看出，添加 5wt%铝矾土后，竹粉/HDPE 复合材料在 21.48°、23.84°、25.57°、35.15°、43.37°处有很强的衍射峰，分别对应 HDPE 的(110)、(200)晶面和铝矾土的(012)、(104)、(210)晶面的特征衍射峰，且强度均有不同程度的增大；当衍射角为 10°～25°时，竹粉/HDPE 复合材料的非结晶区的衍射峰强度显著减小，当衍射角大于 25°时，竹粉/HDPE 复合材料的非结晶区的衍射峰强度无明显变化。说明在填充 5wt%铝矾土后，竹粉/HDPE 复合材料的结晶度增大。在竹粉/

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

HDPE 复合材料中加入铝矾土后，由于铝矾土的粒径较小，可均匀地填充在竹纤维和 HDPE 之间的空隙中，减小了热压过程中竹纤维的内摩擦，提高了 HDPE 分子链的相对运动，起到了结晶成核剂的作用，利于 HDPE 的结晶。同时铝矾土作为一种矿物质填料，其耐热性能优异，在受到外界热作用时，能较好地限制竹粉/HDPE 复合材料的变形，从而使其耐热性提高。

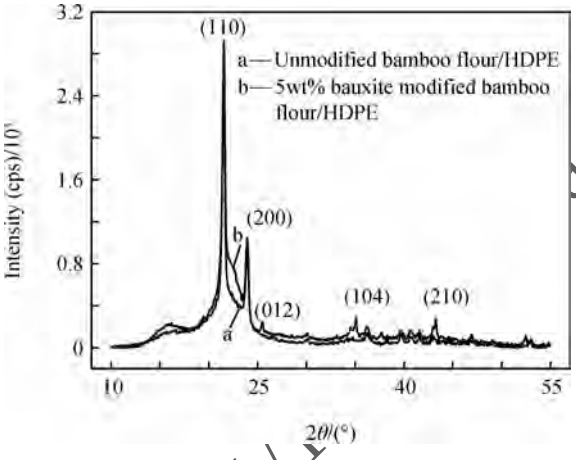


图 6 未改性竹粉/HDPE复合材料与添加 5wt%铝矾土改性竹粉/HDPE 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of unmodified bamboo flour/HDPE composites and 5wt% bauxite modified bamboo flour/HDPE composites

3 结 论

（1）铝矾土加入竹粉/高密度聚乙烯（HDPE）复合材料基体后，不仅可以降低材料的成本，同时可提高材料的综合性能，通过比较分析可得，当铝矾土用量为 5wt%时，竹粉/HDPE 复合材料的弯曲强度为 43.43 MPa，拉伸强度为 24.03 MPa，磨损率为 9.5×10^{-11} g·m^{-1}·N^{-1}，摩擦系数达到 0.27，维卡软化温度为 137.7 ℃，线性热膨胀系数为 15.46×10^{-6} ℃$^{-1}$，竹粉/HDPE 复合材料的力学强度、耐磨性能及耐热性能达到最优。

（2）将适量铝矾土加入竹粉/HDPE 复合材料基体后，铝矾土不仅可均匀地分布在基体材料中，同时可提高材料的结晶程度，降低了材料在外应力作用下引起的变形和破坏，从而提高了竹粉/HDPE 复合材料的综合性能。

（3）当铝矾土用量过大时，在基体材料中分布不均匀，容易形成团聚现象，反而导致竹粉/HDPE 复合材料的力学强度和耐磨性降低，线性热膨胀系数增大。

参考文献：

[1] Shen F C, Jia R L. Research progress and prospect of wood-plastic composites[J]. Plastic Additives, 2010(1): 5-9 (in Chinese).
沈凡成，贾润礼. 木塑复合材料的研究进展与发展前景[J]. 塑料助剂，2010(1)：5-9.

[2] Klosoy A A. Wood-plastic composites[M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007: 123-124.

[3] Wang W H, Lu G J. The silane coupling agent treatment of basalt fibers reinforced wood-plastic composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(Suppl. 1): 315-320 (in Chinese).
王伟宏，卢国军. 硅烷偶联剂处理玄武岩纤维增强木塑复合材料[J]. 复合材料学报，2013，30(增刊 1)：315-320.

[4] Lee S Y, Chun S J, Doh G H, et al. Influence of chemical modification and filler loading on fundamental properties of bamboo fibers reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(15): 1639-1657.

[5] Huang R, Xu X, Lee S, et al. High density polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: Morphology, mechanical and thermal expansion performance[J]. Materials, 2013, 6(9): 4122-4138.

[6] Guan S J, Wan C F, Wang L N, et al. Mechanical properties of basalt fiber reinforced wood-plastic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 162-167 (in Chinese).
关苏军，万春风，汪丽娜，等. 玄武岩纤维增强木塑复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：162-167.

[7] Zhang Y P, Wang L J, Ni W, et al. Present situation and development proposals of the use of bauxite resource[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2012(Suppl. 1): 210-211 (in Chinese).
张彦平，王林俊，倪文，等. 我国铝矾土资源利用现状及发展建议[J]. 矿物学报，2012(增刊 1)：210-211.

[8] Cheng X S, Zeng L K. Composition and property of bauxitic clay[J]. Foshan Ceramics, 2004, 14(5): 7-9 (in Chinese).
程小苏，曾令可. 铝矾土的组成和工艺性能研究[J]. 佛山陶瓷，2004，14(5)：7-9.

[9] Song Y M, Li C T, Wang W H, et al. Coupling effects of silane on the mechanical properties and water absorption of wood flour/HDPE composites[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(6): 122-127 (in Chinese).
宋永明，李春桃，王伟宏，等. 硅烷偶联剂对木粉/HDPE 复合材料力学与吸水性能的影响[J]. 林业科学，2011，47(6)：122-127.

[10] American Society for Testing and Materials International. ASTM D790—2010 Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical in-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

sulating materials[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

[11] American Society for Testing and Materials International. ASTM D638—2010 Standard test method for tensile properties of plastics[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

[12] General Administration of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. GB/T 1633—2000 Plastics thermoplastic materials determination of vicat softening temperature[S]. Beijing: Standards Press of China, 2000 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量技术监督局. GB/T 1633—2000 热塑性塑料维卡软化温度的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2000.

[13] General Administration of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. GB/T 2572—2005 Fiber-reinforced plastics composites—Determination for mean coefficient of linear expansion[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量技术监督局. GB/T 2572—2005 纤维增强塑料平均线性热膨胀系数试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2005.

[14] Nie H K, Liu F, Xu D M, et al. Properties of WPC based on PP filled and modified by egg shell powder[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(6): 21-23 (in Chinese).
聂恒凯，柳峰，徐冬梅，等. 蛋壳粉填充改性聚丙烯基木塑复合材料性能研究[J]. 工程塑料应用，2011，39(6)：21-23.

[15] Sun X Q, Li Q Y, Huang P P, et al. The influence of filler on bending property of wood-plastic composite[J]. Journal of Qingdao Technological University, 2010, 31(2): 28-31 (in Chinese).
孙学全，李秋义，黄萍萍，等. 填料对木塑复合材料弯曲性能的影响[J]. 青岛理工大学学报，2010，31(2)：28-31.

[16] Chen S R. Study on the tribological properties of carbon fiber reinforced PEEK[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007 (in Chinese).
陈世仁. 碳纤维增强 PEEK 复合材料摩擦磨损性的研究[D]. 西安：西北工业大学，2007.

[17] Kim B J, Yao F, Han G, et al. Mechanical and physical properties of core-shell structured wood plastic composites: Effect of shells with hybrid mineral and wood fillers[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 1040-1048.

[18] Cai P X, Lv Q, Liang M J, et al. Effect of main components on the linear thermal expansion coefficient of wood-plastic composite[J]. Plastics, 2012, 40(6): 79-82 (in Chinese).
蔡培鑫，吕晴，梁梦杰，等. 木塑复合材料配方组成对其线性热膨胀系数的影响[J]. 塑料，2012，40(6)：79-82.

Properties of bamboo flour/HDPE composites modified by bauxite

ZHOU Yawei[1], NING Liping[*1,2], LI Xianwei[1,2], ZHANG Juan[1], CHEN Qi[1], YANG Xiaoyan[1]

(1. College of Forestry, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China; 2. Key Laboratory of Wood Industry and Furniture Engineering, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: For preparing high-performance wood plastic composites and broading the application fields, the surface of bamboo flour was modified by A-171 silane coupling agent and an amount of bauxite was added into it. The bamboo flour/high density polyethylene (HDPE) composites were prepared by hot pressing technology. The influence of bauxite content on mechanical properties, heat resistance and tribological behavior of the bamboo flour/HDPE composites were investigated. The crystallization characteristics of bauxite were observed using XRD and their morphology of fracture surface and distribution of elements on the surface were analyzed by SEM and EDS. The results show that the mechanical strength, heat resistance and the wear resistance of bamboo flour/HDPE composites are improved by adding the appropriate content of bauxite. Bauxite can be evenly distributed in bamboo flour/HDPE composite matrix and bear the load effectively, and the crystallization properties of bamboo flour/HDPE composites are improved. The deformation and failure of bamboo flour/HDPE composites under exterior stress were reduced. However, when the content of bauxite is too high, the mechanical strength and the wear resistance decrease, and the coefficient of linear thermal expansion of bamboo flour/HDPE composites increases, because that the bauxite is unevenly distributed and formes agglomeration easily.

Keywords: bauxite; bamboo flour; HDPE; composites; mechanical properties; tribological behavior; heat resistance

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.005

热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验

全下文载

张聪[1]，信春玲[1]，唐可[1]，闫宝瑞[1]，任峰[1]，何亚东*[1,2]
(1. 北京化工大学 机电工程学院，北京 100029；2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心，北京 100029)

摘 要： 利用自行设计的浸渍模具，通过拉挤熔融浸渍工艺，定量考察了牵引速度、熔体温度和浸渍辊个数等工艺参数对连续玻璃纤维增强热塑性复合材料复合过程中纤维断裂的影响，旨在通过所建立的纤维断裂数学模型，预测预浸料生产过程中纤维断裂率并描述实验结果。结果表明：模型与实验数据吻合较好，能够为工业化生产提供指导与借鉴；纤维束在模具中拖曳而产生的黏性剪切作用是影响纤维断裂的主要因素，适当减少浸渍辊数及采用低黏度树脂能够显著降低纤维断裂，提高工艺稳定性。

关键词： 纤维断裂；熔融浸渍；断裂机制；连续纤维；热塑性复合材料
中图分类号： TQ327.1+1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-0983-06

先进树脂基复合材料以有机高分子材料为基体、高性能连续纤维为增强材料，通过复合工艺制备而成[1]，已在航空航天、汽车、化工及电子电器等众多领域得到了广泛的应用。连续纤维增强热塑性复合材料预浸料的主要种类包括单向纤维预浸料、织物纤维预浸料及树脂纤维混偏预浸料等，相应产品的制备和应用是目前市场上的主流技术[2-3]。而熔融浸渍工艺由于具有相对的简单性，在工业上用于制备预浸料取得了相当大的成功[4]。

随着复合材料的广泛应用，人们在原材料、复合工艺、界面理论和复合效应等方面的实践和理论研究中逐步取得进展[5]，但对于纤维在复合过程中的断裂仅仅停留在经验层面，无法准确描述实验工艺参数及原料结构参数对浸渍过程中纤维断裂的影响。

本文采用熔融浸渍工艺法，通过实验室自行设计的浸渍模具对 2 400 tex 的玻璃纤维进行浸渍并制成预浸料，旨在研究浸渍过程中树脂熔体对纤维束断裂的影响，并结合 Weibull 强度分布函数[6]建立与工艺参数相关的断裂模型。

1 断裂模型研究进展

1.1 前人研究成果

脆性材料发生断裂归根到底是由其受力导致的，要研究在浸渍过程中的纤维断裂机制就必须弄清楚纤维在浸渍过程中的受力情况。Turkovich 和 Erwin[7]通过研究单螺杆挤出机在不同位置处的纤维断裂情况，归纳出纤维断裂机制分为 3 部分：纤维之间的相互作用、纤维与外部设备的摩擦以及树脂对纤维的剪切应力，并且剪切应力的作用更显著。文献[8-10]通过研究拉挤工艺制备连续纤维增强复合材料，建立了纤维受力模型，并认为其受到的最大应力等于入口处压应力、熔体剪切应力和摩擦阻力 3 个部分相加，纤维受力模型示意图如图 1 所示。图中：h 和 w 为模具的几何尺寸；λ 为黏性剪切层厚度。Durin 等[11]研究了利用双螺杆挤出机制备玻璃纤维增强热塑性复合材料过程中的纤维断裂模型，认为在纤维弯曲时其外表面将受到较大的拉伸应力，是造成纤维断裂的主因。R'Mili 等[12]应用了 Weibull 强度分布函数研究了脆性材料诸如玻璃纤维等的受力断裂问题。

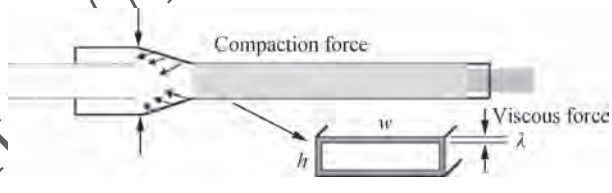


图 1 纤维受力模型示意图
Fig. 1 Schematic of fiber stress model

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-11-02；**网络出版时间：** 2014-11-18 11:34
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.005.html
通讯作者： 何亚东，教授，研究方向为高分子加工及成型。 E-mail：heyd@mail.buct.edu.cn

引用格式： 张聪，信春玲，唐可，等. 热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：983-988. Zhang C, Xin C L, Tang K, et al. Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 983-988.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

因此，可以通过设定一些条件建立纤维在熔融浸渍过程中的受力模型，并结合 Weibull 分布对纤维的断裂做出预测。

1.2　模型建立

连续纤维在浸渍模具浸渍过程中可看作是纤维束在树脂熔体中拖曳运动。做出如下假设：① 把纤维束等效成一个由成百上千根单丝组成的圆柱体，在牵引过程中束内的单丝分布均匀并且平行排布。② 纤维束内树脂基体与纤维单丝速度相同，并忽略流体运动中的重力以及纤维单丝之间直接接触而产生的应力影响。

根据以上假设，建立柱坐标系下纤维束受力物理模型，如图 2 所示。图中：δ 为边界层厚度；R 为等效圆半径；U 为牵引速度；r 坐标轴为纤维束的径向方向；z 坐标轴为纤维束的运动方向。纤维束微元所受到的黏性剪切力为

$$F_\mu = F(z+\mathrm{d}z) - F(z) \tag{1}$$

式中：$F(z)$ 和 $F(z+\mathrm{d}z)$ 分别为微元前后所受到的张力。

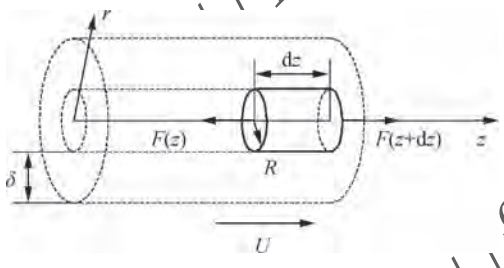


图 2　柱坐标系下纤维束受力物理模型

Fig. 2　Physical model of fiber bundle stress in cylindrical coordinates

通过连续性方程和动量方程可得纤维在模具中所受到的剪切力：

柱坐标系下连续性方程为

$$\frac{\partial r u_r}{\partial r} + \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + r\frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$

式中：θ 为与极轴的夹角；u_z、u_r 及 u_θ 分别为柱坐标系下速度在 3 个方向上的分量。

z 方向动量方程为

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} + u_r\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\theta \partial u_z}{r\partial\theta} + u_z\frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\rho\partial z} + \frac{\mu}{\rho}\Delta u_z$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial}{r\partial r} + \frac{\partial^2}{r^2\partial\theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

式中：P 为流体压力；ρ 为流体密度；Δ 为拉普拉斯算子；μ 为熔体黏度。

忽略质量力，求解得纤维束周围速度场为

$$u_z = \frac{U}{\ln\dfrac{R}{R+\delta}}\left[\ln r - \ln(R+\delta)\right]$$

纤维束所受 z-r 方向上的剪切应力为

$$\tau_{zr_{r=R}} = \mu\left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z}\right) = \mu\frac{U}{R\ln\dfrac{R}{R+\delta}}$$

所以

$$F_\mu = \tau_{zr_{r=R}} 2\pi R\mathrm{d}z = \frac{2\pi\mu U\mathrm{d}z}{\ln\dfrac{R}{R+\delta}} \tag{2}$$

$$\sigma = \frac{F_\mu}{s} = \mu\frac{2U\mathrm{d}z}{NR_f^2 M\ln\dfrac{R}{R+\delta}} \tag{3}$$

式中：N 为纤维总根数；R_f 为纤维半径；σ 为纤维束所受应力；s 为纤维束受力面积；M 为浸渍程度，计算公式为

$$M = 1 - \varnothing \tag{4}$$

式中：$\varnothing$ 为孔隙率。

对式(3)积分，纤维在模具各位置受力为

$$\sigma(l) = \mu\frac{2Ul}{NR_f^2 M\ln\dfrac{R}{R+\delta}} \tag{5}$$

式中：l 为距模具入口的距离。

辊子对纤维受力的作用包括以下两方面。

(1) 纤维与辊子接触间隙的剪切应力：推导过程如上所述，纤维与辊子接触间隙如图 3 所示，得

$$\sigma_f = \mu\frac{2US}{NR_f^2 M\ln\dfrac{R}{R+\varepsilon}} \tag{6}$$

式中：σ_f 为纤维与辊子接触间隙的剪切应力；S 为接触弧长；ε 为间隙。

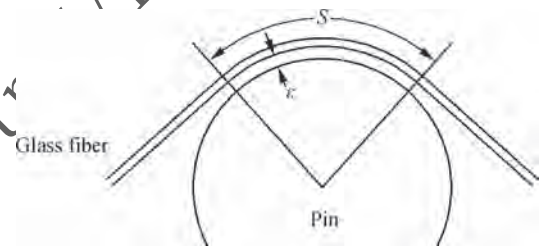


图 3　纤维与辊子接触间隙

Fig. 3　Contact gap between fiber and pin

(2) 辊子产生的弯曲应力：玻璃纤维作为一种脆性材料，在辊子处由于弯曲而在纤维表面产生拉应力，在应力 T 作用下，辊子处纤维束弯曲如图 4 所示。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

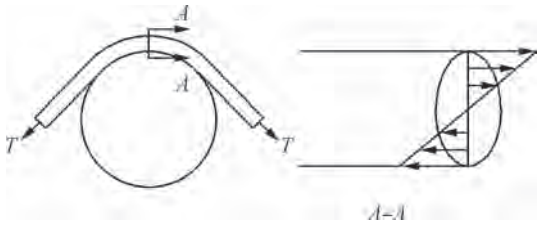


图 4　辊子处纤维束弯曲

Fig. 4　Fiber bundle bending through pin

A-A 截面处最大应力为

$$\sigma_b = \frac{2ER_f}{D} \tag{7}$$

式中：D 为辊子直径；E 为弹性模量。

因此纤维在浸渍过程中的最大应力在靠近出口的第一个辊子处：

$$\sigma_{max} = \sigma(l_0) + \sigma_b + n\sigma_f \tag{8}$$

式中：l_0 为最靠近出口的辊子与模具入口的距离；n 为浸渍辊数。

玻璃纤维作为一种脆性材料，其断裂强度分布用 Weibull 分布来描述：

$$P' = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma_{max}}{\sigma_0}\right)^m\right) \tag{9}$$

式中：P' 为理论断裂率；σ_0 为尺度参数；m 为形状参数。将式(8)代入式(9)即可得到玻璃纤维在浸渍过程中的断裂模型，并可以预测模具长度、模具温度及牵引速度等参数对纤维断裂的影响。

通过以上所建立的模型，可以知道纤维在浸渍过程中的断裂与浸渍辊个数、牵引速度和树脂黏度有关。

2　实验材料及方法

采用熔融浸渍工艺，流程示意图如图 5 所示。首先纤维束先经过分丝辊系得到分散，然后在烘道中进行预加热，最后被牵入到充满熔体的浸渍模具中，在浸渍模具中经过互相交错的圆柱形辊子，使树脂能够浸润纤维。

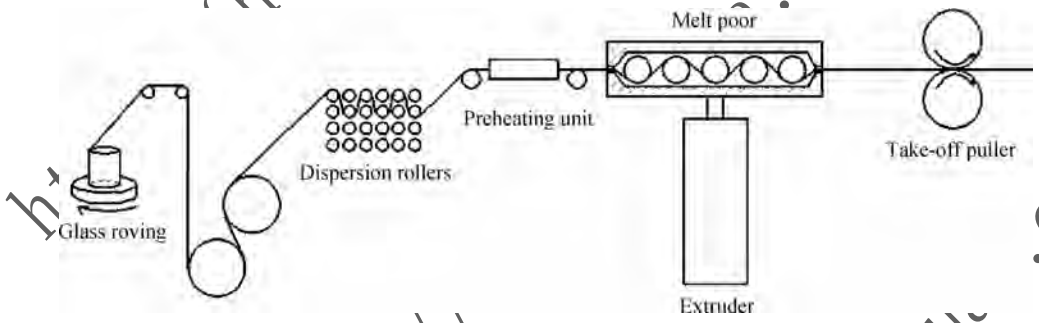


图 5　熔融浸渍工艺流程示意图

Fig. 5　Schematic of melt impregnation process

2.1　设备与原料参数

采用的设备为：单螺杆挤出机，Brabender；浸渍机头与浸渍模具(实验室自行设计加工)；毛细管流变仪，HAAKE19/25(美国赛默飞世尔科技有限公司)；马弗炉，中温箱式电炉 SX2-4-10(武汉亚华电炉有限公司)。

采用的原料为：聚丙烯(PP)，BX3900，熔融指数 60 g/10 min，用作树脂基体(SK 股份有限公司)；玻璃纤维，362K，2 400 tex，纤维直径 17 μm，表面已涂覆硅烷型浸润剂用作增强材料(浙江巨石集团有限公司)。形状参数和尺度参数通过纤维束的拉伸试验测得[10]：m=2.617 95，σ_0=820.25 MPa。

2.2　表征方法

将制得的预浸料通过煅烧法测量其中纤维的质量，进而通过计算得到孔隙率及断裂率。实验过程按照 GB/T 2577—2005[13]、GB/T 1463—2005[14]和 GB/T 7690.1—2001[15]标准进行。

孔隙率表示材料内部孔隙所占的比例，直接反映出材料的浸渍好坏。采用密度法计算复合材料的表观孔隙率，计算公式为

$$\varnothing = \frac{100(D_M - D_T)}{D_M} \tag{10}$$

式中：

$$\begin{cases} D_M = \dfrac{m'}{v} \\ D_T = \dfrac{m'}{m_f/\rho_f + m_{pp}/\rho_{pp}} \end{cases}$$

其中：D_M 为理论密度；D_T 为实际密度；v 为待测复合材料体积；m' 为待测复合材料质量；m_f 为纤维质量；ρ_f 为纤维密度；m_{pp} 为聚丙烯树脂质量；ρ_{pp} 为 PP

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

树脂密度

断裂率表示纤维束在经过浸渍后单位长度损失质量与浸渍前单位长度质量之比，即通过纤维束的线密度变化来求得

$$P'' = 1 - \frac{T_A}{T_B} \tag{11}$$

式中：P''为实验计算得到的断裂率；T_A 为浸渍后纤维线密度；T_B 为浸渍模具入口处纤维线密度。

3　结果与讨论

3.1　牵引速度对断裂率的影响

图 6 为牵引速度对预浸料浸渍程度的影响。可以看出，随着牵引速度增加，浸渍程度减小。其原因为牵引速度增加导致纤维在浸渍模具内的停留时间减少，树脂基体还来不及渗透进入纤维束内部便被牵出模具。

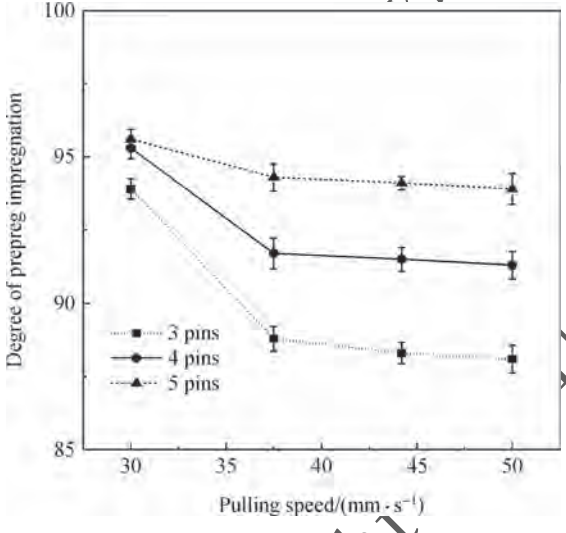


图 6　牵引速度对预浸料浸渍程度的影响

Fig. 6　Effects of pulling speed on degree of prepreg impregnation

图 7 为 220 ℃下，浸渍辊个数分别为 3、5 时，纤维断裂率随牵引速度的变化曲线。可以看出，随着牵引速度的增大，纤维断裂率逐渐升高。这是因为牵引速度的增加导致纤维拖曳熔体所产生的剪切应力提高，进而使纤维的断裂率持续增加，理论预测和实际结果较为符合。工业上往往为追求产量而提高牵引速度，这样不仅导致浸渍程度的降低，而且会使纤维断裂加剧，直至出现纤维束整体断开，影响产品性能及工艺稳定性。

3.2　浸渍辊数量对断裂率的影响

图 8 为预浸料浸渍程度与浸渍辊数关系曲线。可以看出，随着浸渍辊个数的增加，浸渍程度逐渐增大。这是由于浸渍辊在浸渍过程中能起到局部建压的作用，促进树脂浸渍纤维，辊子数越多，建压的次数就越多，故浸渍程度增大。

图 9 为浸渍辊个数与纤维断裂率的关系。可见，

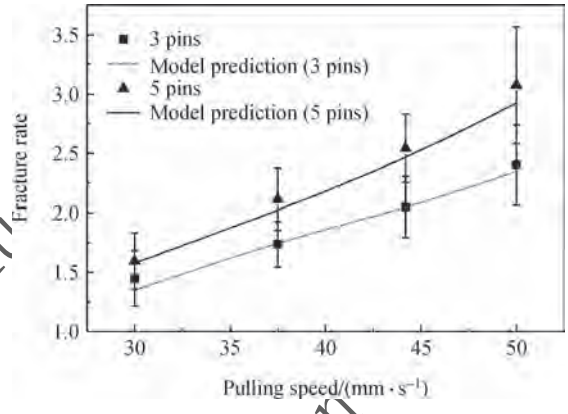


图 7　纤维断裂率随牵引速度的变化曲线

Fig. 7　Fiber fracture rate variation curves with pulling speed

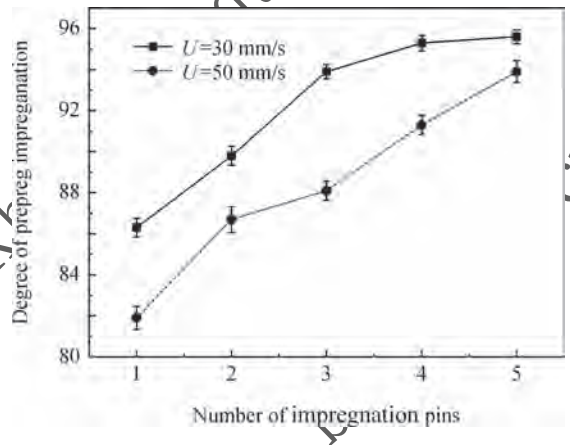


图 8　预浸料浸渍程度与浸渍辊数关系曲线

Fig. 8　Relationship curves between degree of prepreg impregnation and number of impregnation pins

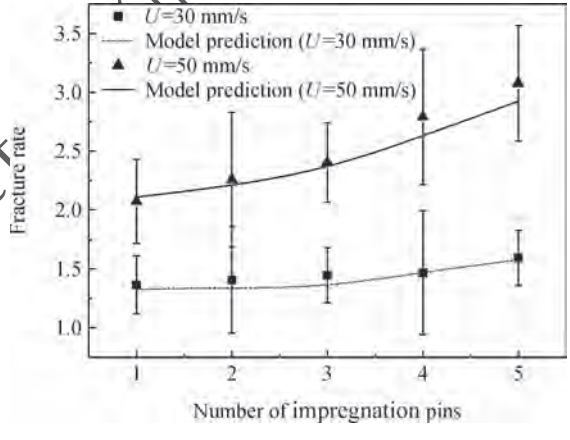


图 9　浸渍辊个数与纤维断裂率的关系

Fig. 9　Relationship between number of impregnation pins and fiber fracture rate

随着浸渍辊的增加，断裂率逐渐升高。辊子数增加，由于纤维经过小间隙剪切场变多，导致纤维受到的剪切应力增大，故而引起断裂率增加。

3.3 黏度对断裂率的影响

图 10 为实验所用聚丙烯 BX3900 黏度特性曲线。可以看到，在同一温度 T' 下，随着剪切速率的增大，黏度降低；在同一剪切速率下，随着温度升高，树脂黏度有所降低。

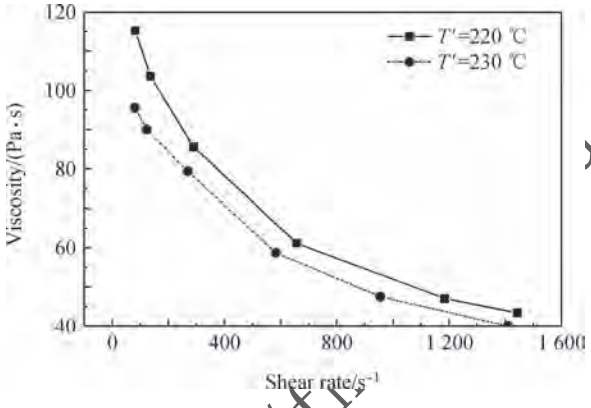


图 10 聚丙烯 BX3900 黏度特性曲线

Fig. 10 Viscosity characteristic curves of polypropylene BX3900

图 11 为 230 ℃下、辊子数为 5 时，纤维断裂率随牵引速度变化曲线。可以看出，实验数据与模型预测较为符合。图 12 和图 13 分别为当辊子数为 5 时，220 ℃和 230 ℃两种温度下预浸料浸渍程度和纤维断裂率随牵引速度变化曲线。由于温度升高，树脂黏度降低，树脂更容易渗入纤维束，故孔隙率降低。黏度降低意味着树脂拖曳能力的降低，纤维受到的剪切应力变小，故而断裂率降低。

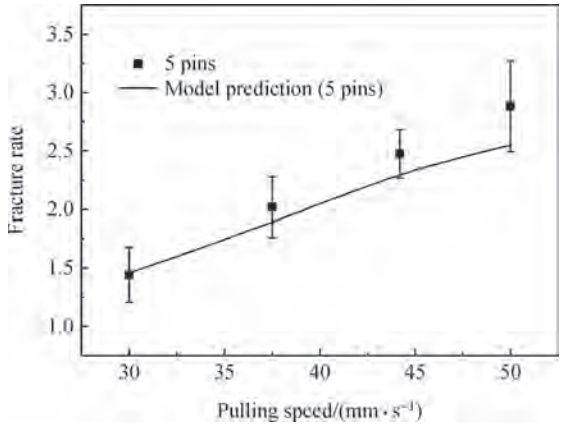


图 11 纤维断裂率随牵引速度变化曲线(230 ℃，辊子数为 5)

Fig. 11 Variation curves of fiber fracture rate with pulling speed (230 ℃, number of pins is 5)

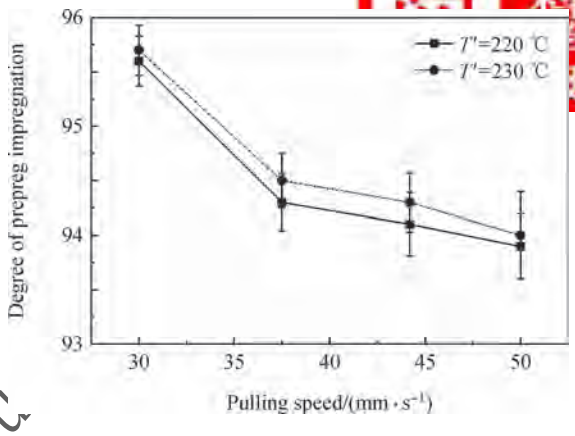


图 12 预浸料浸渍程度随牵引速度变化曲线(辊子数为 5)

Fig. 12 Variation curves of degree of prepreg impregnation with pulling speed (number of pins is 5)

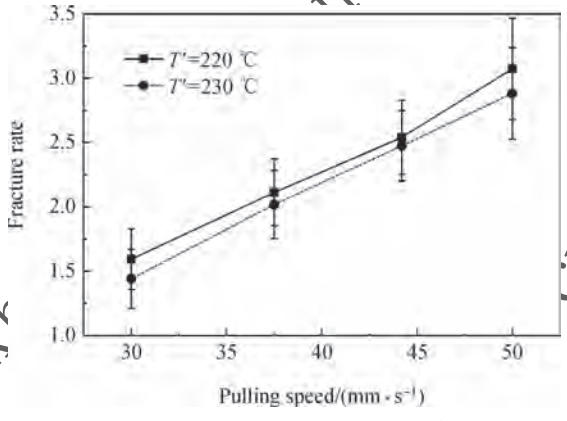


图 13 纤维断裂率随牵引速度变化曲线(辊子数为 5)

Fig. 13 Variation curves of fiber fracture rate with pulling speed (number of pins is 5)

4 结 论

(1) 应用 Weibull 强度分布理论建立了纤维断裂的数学模型，用以表征连续纤维在浸渍过程中断裂率与实验工艺条件、原料参数(树脂黏度特性及玻璃纤维束结构参数)的关系，并通过实验验证了模型的可靠性。

(2) 降低纤维在浸渍过程中断裂的方法有：采用较低的牵引速度，保证浸渍程度的情况下减少浸渍辊数量以及适当提高加工温度或采用低黏度树脂。

参考文献：

[1] Xing L Y, Jiang S C, Zhou Z G. Progress of manufacturing technology development of advanced polymer matrix composites[J]. Acta Matreiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 1-9 (in Chinese).

赠阅 复合材料学报

邢丽英，蒋诗才，周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展[J]. 复合材料学报，2013，30(2)：1-9.

[2] Fang L，Zhou X D. The stability of continuous glass fiber reinforced polypropylene pultruded rods[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2013(9)：13-16 (in Chinese).
方立，周晓东. 连续纤维增强聚丙烯拉挤棒材的性能稳定性[J]. 玻璃钢/复合材料，2013(9)：13-16.

[3] Tian Z S，Liu D W，Li G，et al. Research progress of continuous fiber reinforced thermoplastic prepregs[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2012(7)：53-58 (in Chinese).
田振生，刘大伟，李刚，等. 连续纤维增强热塑性树脂预浸料的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料，2012(7)：53-58.

[4] Bates P J，Charrier J M. Pulling tension monitoring during the melt impregnation of glass roving[J]. Polymer Composites，2000，21(1)：104-113

[5] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：1-12.

[6] Gurvich M R，Dibenedetto A T. Evaluation of the statistical parameters of a Weibull distribution[J]. Journal of Materials Science，1997，32(14)：3711-3716.

[7] Turkovich R，Erwin L. Fiber fracture in reinforced thermoplastic processing[J]. Polymer Engineering & Science，1983，23(13)：743-749.

[8] Astrom B T，Pipes R B. A modeling approach to thermoplastic pultrusion. Ⅰ：Formulation of models[J]. Polymer Composites，1993，14(3)：173-183.

[9] Srinivasagupta D，Potaraju S，Kardos J L，et al. Steady state and dynamic analysis of a bench-scale injected pultrusion process[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2003，34(9)：835-846.

[10] Yun M S，Lee W L. Analysis of pulling force during pultrusion process of phenolic foam composites[J]. Composites Science and Technology，2008，68(1)：140-146.

[11] Durin A，De Micheli P，Ville J. A matricial approach of fibre breakage in twin-screw extrusion of glass fibres reinforced thermoplastics[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2013，48：47-56.

[12] R' Mili M，Bouchaour T，Merle P. Estimation of weibull parameters from loose-bundle tests[J]. Composites Science and Technology，1996，56(7)：831-834.

[13] China Building Material Federation. GB/T 2577—2005 Test method for resin content of glass fiber reinforced plastics[S]. Beijing：Standards Press of China，2005 (in Chinese).
中国建筑材料工业协会. GB/T 2577—2005 玻璃纤维增强塑料树脂含量测试方法[S]. 北京：中国标准出版社，2005.

[14] China Building Material Federation. GB/T 1463—2005 Test methods for density and relative density of fiber reinforced plastics[S]. Beijing：Standards Press of China，2005 (in Chinese).
中国建筑材料工业协会. GB/T 1463—2005 纤维增强塑料密度和相对密度试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2005.

[15] Chinese Bureau of Building Materials Industry. GB/T 7690.1—2001 Reinforcements—test method for yarns Part 1：Determination of linear density[S]. Beijing：Standards Press of China，2001 (in Chinese).
中国建筑材料工业局. GB/T 7690.1—2001 增强材料——纱线试验方法第一部分：线密度的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2001.

Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments

ZHANG Cong[1]，XIN Chunling[1]，TANG Ke[1]，YAN Baorui[1]，REN Feng[1]，HE Yadong[*1,2]

(1. College of Mechanical and Electronically Engineering，Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029，China；2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center，Ministry of Education，Beijing 100029，China)

Abstract：Though the homemade impregnation mold，the effects of processing parameters such as roving pulling speed，melt temperature and number of pins on fiber fracture of continuous glass fiber reinforced thermalplastic composites were studied quantitatively in compound process. A fiber fracture mathematical model was developed for producing prepreg process to predict the fiber fracture rate and describe the experimental results. The results suggest that the model and experimental data are in good agreement. The model can provide guidance and reference for industrial production. The fiber fracture is mainly caused by viscous shear effect on fiber bundle when pulling the fiber bundle. Reducing the number of impregnation pins and using low-viscosity resin can significantly ease the fiber fracture，as well aspromote the process stability.

Keywords：fiber fracture；melt impregnation；fracture mechanism；continuous fibers；thermoplastic composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.003

静电植绒法处理多壁碳纳米管改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的制备及力学性能

全文下载

孟姗姗，王洋，张博明*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘　要： 为提高玻纤增强环氧树脂复合材料的力学性能，采用静电植绒法将多壁碳纳米管（MWCNTs）附着在玻纤织物表面，得到改性的玻纤织物。利用一种低黏度的环氧树脂和所制得的改性织物，采用真空辅助成型工艺（VARI）制备了 MWCNTs 改性格玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板，表征了层合板的力学性能。对进行力学实验后的 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料试样断口进行了 SEM 和 OPM 观察。结果显示：与未添加 MWCNTs 的玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板相比，添加了 MWCNTs 的层合板的拉伸强度降低了 10.24%，弯曲强度降低了 13.90%，压缩强度降低了 17.35%，拉伸模量和弯曲模量分别提高了 19.38% 和 16.04%，压缩模量提高了 13%；MWCNTs 与玻纤织物之间的结合较弱，在拉伸作用下，存在明显的脱粘和分层；将改性玻纤织物在 200 ℃下热压处理 2 h 后，制备的 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的力学性能均有所提高，热压处理后树脂与玻纤织物之间的界面结合得到改善。

关键词： 静电植绒法；多壁碳纳米管；玻纤织物；力学性能；热压
中图分类号： TB332　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0989-08

碳纤维具有质轻、高强和高模的特点，还具有耐高温、导电和膨胀系数小等优点[1]。玻纤具有强度高、耐腐蚀和电绝缘性好等优点[2]。与碳纤维相比，玻纤具有较大的应变率和价格低廉等优点，但是玻纤的模量要远低于碳纤维的，一般碳纤维的抗拉模量＞230 GPa，而玻纤的拉伸模量为 60～80 GPa，因此有必要提高玻纤增强环氧树脂复合材料的力学性能，尤其是提高模量，以使低成本的玻纤可以部分替代碳纤维。

碳纳米管（CNTs）自 1991 年被 Iijima[3] 发现以来，因其优异的力学性能，在复合材料领域一直被广泛关注。少量 CNTs 的加入就可以大幅提高树脂的力学性能，同时能相应提高复合材料的热性能和电磁性等功能性[4-6]。传统上是通过将 CNTs 分散在树脂中，从而将 CNTs 引入复合材料中。但是 CNTs 的比表面积大，极易团聚。研究发现，CNTs 之间的团聚不能使其起到有效的增强作用[7]。因此很多研究者通过高能的分散方法，如超声法[8] 和三辊机分散法[9] 等将 CNTs 团聚体分散开，但仍然存在严重的 CNTs 团聚现象。而且 CNTs 混入树脂后，会大大增加树脂的黏度，从而增加了树脂的加工难度，因此限制了 CNTs 在树脂中的含量。研究者通过化学气相沉积（CVD）法使得 CNTs 生长在纤维表面[10-11]，或者在电场等外力作用下，将 CNTs 附着在纤维表面[12-13]，包括静电喷涂法[14] 和电泳法[15-17]。前者能增加 CNTs 与纤维之间的化学键合，但是纤维经过高温处理，造成表面结构损伤，往往并不能提高复合材料的力学性能，且该方法成本高，限制了其大规模应用。现有的利用电场作用附着的方法也受限于低效率和高成本。

静电植绒法是印刷中印花常用的工艺，将纤维绒毛和承印物放置在存在电位差的高压电场下，带静电的绒毛会顺着电位差运动到承印物表面，完成植绒过程。

本文采用静电植绒法将羟基化多壁碳纳米管（MWCNTs）附着在玻纤表面，并采用获得的改性玻纤织物通过真空辅助成型（VARI）工艺制备了 MWC-

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-10-21；**网络出版时间：** 2014-11-18 11:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.003.html
基金项目： 国家“863”计划（2012AA03A202）
通讯作者： 张博明，教授，博士生导师，研究方向为复合材料工艺、健康监测、固化变形、界面性能及力学性能。 E-mail：zbm@buaa.edu.cn

引用格式： *孟姗姗，王洋，张博明. 静电植绒法处理多壁碳纳米管改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：989-996. Meng S S，Wang Y，Zhang B M. Preparation and mechanical properties of MWCNTs modified glass fiber fabric/epoxy composites disposed by electrostatic flocking method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：989-996.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

NTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板。测试其力学性能，探讨了热压处理改性玻纤织物对层合板力学性能的影响。以期为此种改性织物应用到低成本、高刚及高强的复合材料中提供数据参考。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

HUNTSMAN 环氧树脂 LY1564 和 HUNSTMAN Aradur®3486 二胺类固化剂均由北京伊诺瓦科技有限责任公司提供，两者按照质量比 100∶34 混合后，40 ℃下的黏度为 0.3 Pa·s。E-51 环氧树脂(玻纤丝束浸胶时的用胶)由无锡树脂厂提供。三乙烯四胺固化剂由天津恒胜化工有限公司提供，羟基化多壁碳纳米管由南京吉仓纳米科技有限公司提供，直径为 11 nm，平均长度为10 μm，比表面积为 200 m^2/g。玻纤单向织物由泰山玻璃纤维有限公司提供，面密度为 1 300 g/m^2。玻纤丝束由泰山玻璃纤维有限公司提供，单根直径为 17 μm，丝束大小为 4K。

1.2　样品制备

1.2.1　静电植绒法制备 MWCNTs/玻纤丝束

为了初步验证静电植绒法将 MWCNTs 附着在纤维上的可行性，先简单地采用静电植绒法(植绒设备是自制的，能手动控制植绒电压，电压范围为 0～120 kV，具有过流保护功能，植绒箱的高度为 13 cm)将 MWCNTs 附着在玻纤丝束表面，然后将丝束浸胶后进行丝束拉伸实验。

采用如图 1 所示的静电植绒设备，用纱网将 MWCNTs 均匀分布在长方形的下极板上，厚度约为 0.5 mm。玻纤丝束固定在上极板，在 50 kV 的高压下植绒 5 s，植绒的操作简便，效率高。然后将

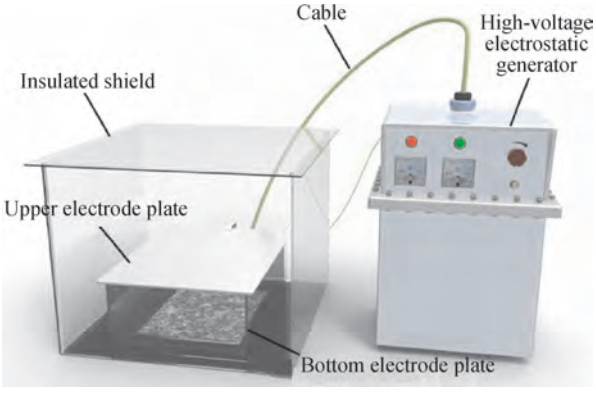


图 1　静电植绒设备示意图

Fig. 1　Schematic of electrostatic flocking equipment

附着了 MWCNTs 的丝束缠绕在丝束浸胶设备上制备 MWCNTs/玻纤浸胶丝束，收卷速度为 10 r/min，浸胶体系为 E-51 环氧树脂-三乙烯四胺，两者的质量比为 3∶1。将浸胶后的玻纤丝束在 120 ℃下固化 2 h 后自然冷却至室温。

1.2.2　静电植绒法制备 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料

采用如图 1 所示的静电植绒设备，将 MWCNTs 放置在下极板，下极板通过电缆与高压静电发生器连接；将玻纤织物固定于上极板，采用单面植绒，在 50 kV 的高压下植绒 5 s 后得到改性玻纤织物，MWCNTs 的吸附量约为 10 g/m^2。采用 VARI 成型工艺制备玻纤织物/环氧树脂 0°复合材料。LY1564 和 Aradur®3486 的质量比为 100∶34，充分混合后，室温下真空除气泡 20 min，固化制度为 80 ℃_8 h。

另外将附着了 MWCNTs 的玻纤织物在烘箱中 200 ℃下热压预处理 2 h 后制备 MWCNTs-玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板，并考查热压预处理改性玻纤织物对层合板力学性能的影响。

1.3　测试方法

1.3.1　力学性能测试

制备有效长度为 150 mm 的玻纤浸胶丝束，采用 WDW-100 型电子万能试验机(长春科新试验仪器有限公司)进行丝束拉伸性能测试，试验机的拉伸速度为 2 mm/min，并采用 50 mm 的引伸计记录轴向位移。

按表 1 所列的测试标准对复合材料层合板进行力学测试(采用的力学试验机为长春科新试验仪器有限公司的 WDW-300 型电子万能试验机)，每组测试的试样数为 5 个，数据结果给出了平均值和偏差。

1.3.2　物理性能测试

按照 GB/T 2577—2005 标准计算复合材料的纤维体积分数，采用的马弗炉的型号为 SX2-2.5-10(郑州恩格电子科技有限公司)，最高炉温为 1 000 ℃。采用定量金相分析软件表征了热压前后复合材料内部的孔隙率。

1.3.3　微观形貌观察

取拉伸试验后试样观察纤维和树脂的粘结情况，断面喷金后使用 Apollo300 型扫描电子显微镜进行观察。

将附着了 MWCNTs 的玻纤织物侧面在 LEica DM4000 M 光学显微镜下观察，粗略表征 MWCNTs 在纤维表面的附着情况。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板力学测试

Table 1 Mechanical tests of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates

Item	Test method	Size of sample/mm³	Test speed/(mm·min⁻¹)	Note
0° tensile	ASTM D3039	250×15×1	2	
0° compressive	ASTM D905	140×13×(≥2)	5	
0° flexural	ASTM D7264	153.6×13×(≥4)	1	Span-to-depth ratio is 20∶1

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 对玻纤丝束拉伸性能的影响

表 2 为浸胶前后玻纤丝束的线密度 ρ。

表 2 浸胶前后玻纤丝束的线密度 ρ

Table 2 Line density ρ of glass fiber rovings before and after impregnation resin

No.	Line density/(g·m⁻¹)			
	ρ_{01}	ρ_{02}	ρ_1	ρ_2
1	2.289	2.354	4.020	4.111
2	2.241	2.360	3.854	4.302
3	2.294	2.268	4.234	4.203
4	2.272	2.273	4.140	4.285
5	2.268	2.289	3.943	3.867
Average	2.273	2.309	4.038	4.160

Notes: ρ_{01}—Line density of pure glass rovings before impregnation; ρ_{02}—Line density of glass rovings with MWCNTs before impregnation; ρ_1—Line density of pure glass rovings after impregnation; ρ_2—Line density of glass rovings with MWCNTs after impregnation.

树脂质量分数计算公式为

$$C_R=100(1-\rho_0/\rho_i) \quad (1)$$

式中：ρ_0 为未浸胶玻纤丝束的线密度；ρ_i 为浸胶后丝束的线密度。根据式(1)可以计算得到未添加 MWCNTs 的浸胶丝束的树脂质量分数为 43.71%，改性丝束的树脂质量分数为 44.50%。

在玻纤丝束拉伸试验过程中记录最大拉伸力值、引伸计采集到的轴向位移以及力值-应变曲线。拉伸强度计算公式为

$$\sigma=P_{max}D/\rho_0 \quad (2)$$

式中：P_{max} 为最大拉伸力值；D 为纤维密度。拉伸模量计算公式为

$$E=(\Delta P/\Delta\varepsilon)D/\rho_0 \quad (3)$$

式中：$\Delta P/\Delta\varepsilon$ 为力值-应变曲线的斜率，一般应变的取值范围为 0.25%～1.50%。分别计算改性前后玻纤丝束的拉伸强度和模量。

图 2 为 MWCNTs 对玻纤丝束拉伸性能的影响。可见，将 MWCNTs 通过静电植绒法引入到玻纤丝束表面，丝束的拉伸强度降低了 8.5%，丝束的拉伸模量增加了 25.7%。高模量的 MWCNTs 附着在丝束表面，增加了丝束的拉伸模量。由于树脂不可能完全浸透 MWCNTs，与玻纤充分接触，使 MWCNTs 改性玻纤丝束/环氧树脂复合材料内部存在缺陷，应力不能有效传递，且 MWCNTs 和玻纤之间的附着力小，使纤维不能充分发挥其力学性能，从而降低了丝束的拉伸强度。

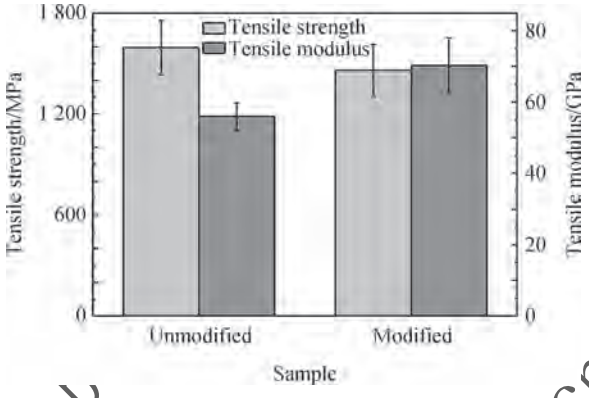
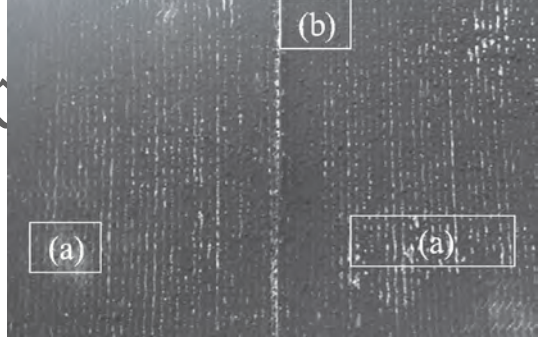


图 2 MWCNTs 对玻纤丝束拉伸性能的影响

Fig. 2 Effects of MWCNTs on tensile properties of glass rovings

2.2 MWCNTs 对玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板性能的影响

在实验过程中，通过透明的植绒箱可以看到，MWCNTs 在高压电场作用下呈现沸腾的状态，认为 MWCNTs 是均匀附着在玻纤织物表面的。但在植绒初期，由于仪器的不稳定，MWCNTs 在纤维表面分布不均匀，呈现黑白程度不一的区域，如图 3所示。初期造成了明显的 MWCNTs 厚度差异。



(a)—Areas of less MWCNTs; (b)—Arears of more MWCNTs.

图 3 静电植绒初期纤维织物表面 MWCNTs 的分布情况

Fig. 3 Distribution of MWCNTs on surface of fiber fabrics at beginning of electrostatic flocking

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

MWCNTs 的引入增加了复合材料内部的缺陷数量，使 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的树脂和纤维之间的界面结合变差，降低了材料的强度[18]。

表 3 为改性前后拉伸、弯曲和压缩试件的纤维体积分数 V_f。可见，加入 MWCNTs 后，每组内复合材料的纤维体积分数均略微降低。但可以忽略纤维体积分数差异对复合材料力学性能的影响。

图 4 为 MWCNTs 对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板力学性能的影响。由

表 3　改性前后拉伸、弯曲和压缩试件的纤维体积分数 V_f

Table 3　Fiber volume fraction V_f of tensile, flexural, compressive samples before and after modification

No.	V_f of tensile sample/%		V_f of flexural sample/%		V_f of compressive sample/%	
	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified
1	48.31	48.98	54.65	54.23	56.36	52.89
2	51.23	52.21	56.92	53.57	53.89	54.06
3	54.89	51.18	58.39	52.03	52.83	56.97
4	53.30	48.89	57.94	54.07	55.17	50.50
5	52.59	53.58	53.01	55.98	51.85	52.43
Average	52.060	50.970	56.180	53.976	54.020	53.370
CV	4.76	4.01	4.08	2.63	3.33	4.47

Note: CV — Coefficient of variation.

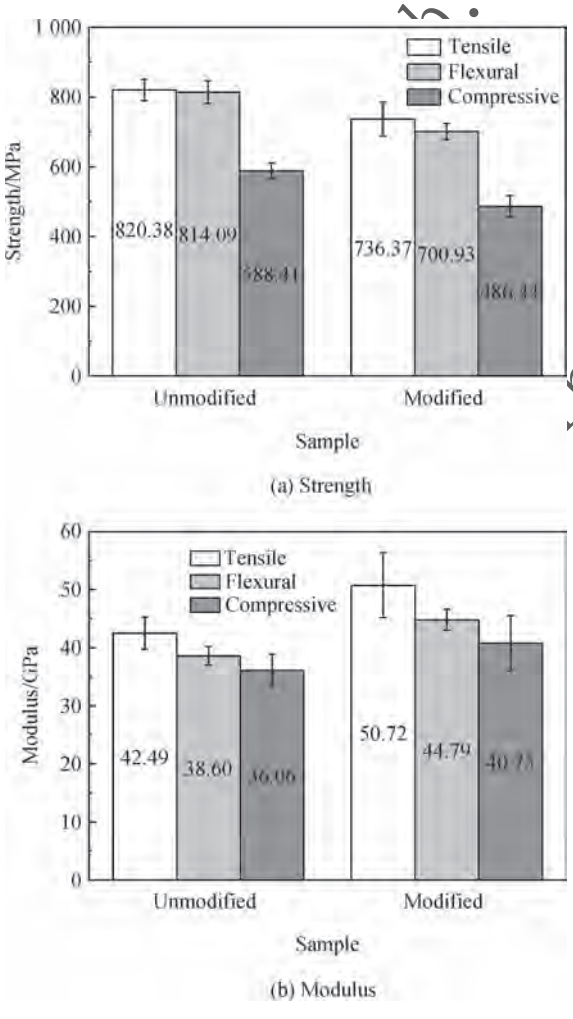


图 4　MWCNTs 对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板力学性能的影响

Fig. 4　Effects of MWCNTs on mechanical properties of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates

图 4(a)可见，通过静电植绒法引入 MWCNTs 后，MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的拉伸、弯曲和压缩强度与玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的相比分别降低了 10.24%、13.90%和 17.33%，实验结果验证了上文推测。由图 4(b)可见，MWCNTs 使 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的拉伸模量提高了 19.38%，这与 MWCNTs 改性丝束拉伸模量的趋势一致，且弯曲模量提高了 16.04%，压缩模量提高了 13.00%，另外从图 4(b)中可以看出，引入 MWCNTs 后，MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板模量的分散性变大，这是由于 MWCNTs 在纤维表面不同位置的附着量存在一定的差异，说明 MWCNTs 对层合板的改性效果还有很大的改善空间。

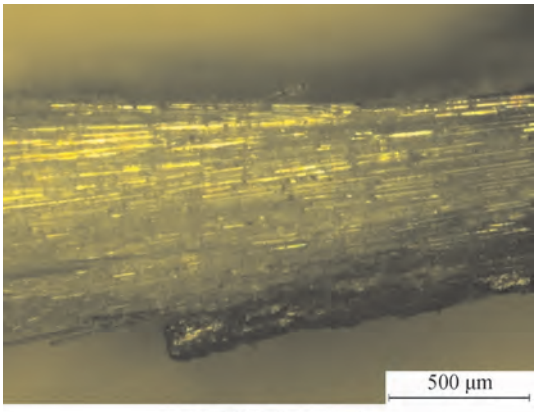
图 5 为 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的微观形貌。由图 5(a)可见，纤维表面附着一层树脂和 MWCNTs 的混合物，MWCNTs 并没有进入玻纤织物内部。由图 5(b)可见，在拉伸作用下，MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料外层的 MWCNTs 和树脂涂覆层与纤维分裂，树脂层与纤维的界面结合较差，这导致加入 MWCNTs 后复合材料的拉伸强度产生了一定程度的下降。

2.3　热压预处理对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板性能的影响

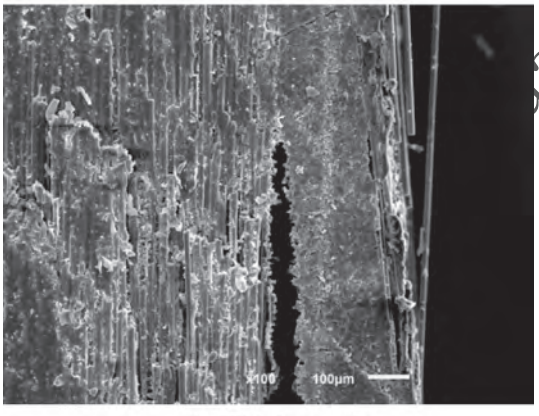
通过静电植绒法将 MWCNTs 附着在玻纤表面后，MWCNTs 和纤维之间的附着较为松散，因此导致 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的拉伸、压缩和弯曲强度下降。因此，将附

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报



(a) OPM photograph



(b) SEM photograph

图 5　MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的微观形貌

Fig. 5　Micro morphologies of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composites

着了 MWCNTs 的玻纤织物在烘箱中 200 ℃下热压 2 h，然后与树脂复合，制备复合材料层合板。

表 4 为热压前后拉伸、弯曲和压缩试件的纤维体积分数。可见在 VARI 工艺阶段控制浸胶量相同的情况下，热压后试样的纤维体积分数与热压前的试样相差不大。表 5 为热压对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料孔隙率的影响。可见，热压后复合材料内部的孔隙率降低，热压增加了纤维和 MWCNTs 之间的结合，减少了孔隙和缺陷的存在。孔隙率是决定材料性能的关键因素，热压预处理对提高 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的力学性能是有效的。

图 6 为热压处理改性玻纤织物对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板力学性能的影响。从图 6(a)中可见，热压后，虽然与未添加 MWCNTs 的层合板相比，强度仍略有下降，但是与未热压的改性层合板相比，热压后层合板的强度均有一定程度的提高。从图 6(b)中可见，热压后，MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的模量有了大幅提高。推测原因为：热压使 MWCNTs 和玻纤织物的结合更为紧密，发挥了 MWCNTs 的高模量优势，MWCNTs 对复合材料模量的贡献增加。由于热压能增加玻纤织物之间以及 MWCNTs 与玻纤的密实程度和接触面积，使蓬

表 4　热压前后拉伸、弯曲和压缩试件的纤维体积分数

Table 4　Fiber volume fraction of tensile, flexural, compressive samples before and after hot pressing

No.	V_f of tensile sample/%		V_f of flexural sample/%		V_f of compressive sample/%	
	Unpresssed	Pressed	Unpresssed	Pressed	Unpresssed	Pressed
1	48.98	50.33	54.23	52.31	52.89	50.16
2	52.21	52.06	53.57	55.04	54.06	53.47
3	51.18	49.19	52.03	51.98	56.97	52.98
4	48.89	52.36	54.07	56.79	50.50	54.86
5	53.58	52.08	55.98	51.69	52.43	54.07
Average	50.970	51.200	53.976	53.562	53.370	53.108
CV	4.01	2.70	2.63	4.19	4.47	3.37

表 5　热压对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料孔隙率的影响

Table 5　Effects of hot pressing on void ratio of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composites

No.	Void ratio of tensile sample/%		Void ratio of flexural sample/%		Void ratio of compressive sample/%	
	Unpresssed	Pressed	Unpresssed	Pressed	Unpresssed	Pressed
1	3.06	2.84	3.67	3.61	3.69	3.45
2	3.03	2.75	4.05	3.58	3.41	3.29
3	3.12	3.35	3.98	4.02	3.57	3.65
4	2.89	2.86	4.12	3.77	3.93	3.22
5	3.16	2.91	3.46	3.67	3.43	3.31
Average	3.052	2.942	3.856	3.730	3.606	3.384
CV	3.4	6.8	7.27	4.76	5.93	5.04

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

松的 MWCNTs 附着层在有限空间内再排布，相较未热压试样的排布，均匀性会提高，减少了 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料的内部缺陷，因此能改善树脂和与纤维间的界面性能。图 7 为热压前后改性玻纤织物和 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的微观形貌。图 7(a)和图 7(b)对比了热压前后含有 MWCNTs 的树脂层与玻纤之间的大致附着情况，热压后 MWCNTs

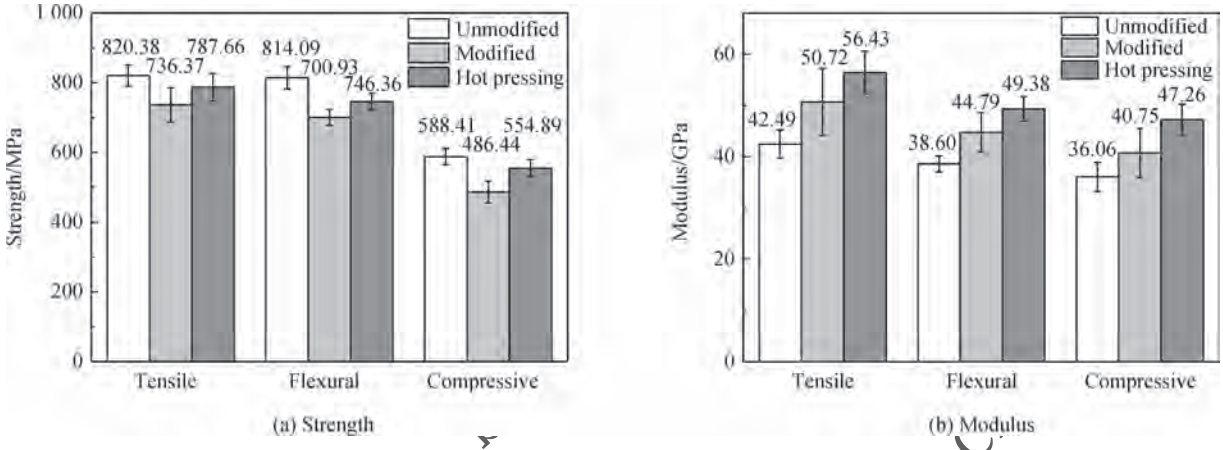
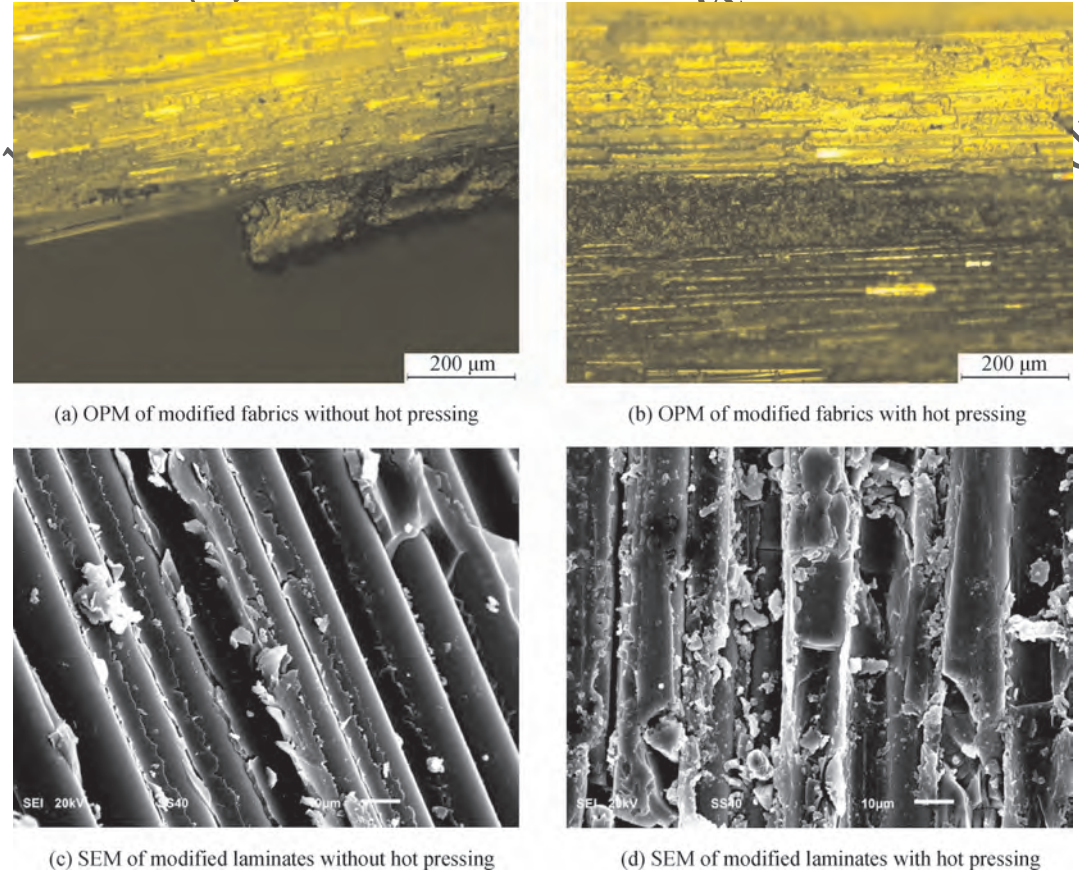


图 6　热压处理改性玻纤织物对 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板力学性能的影响

Fig. 6　Effects of hot pressing modified glass fiber fabrics on mechanical properties of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates



(a) OPM of modified fabrics without hot pressing

(b) OPM of modified fabrics with hot pressing

(c) SEM of modified laminates without hot pressing

(d) SEM of modified laminates with hot pressing

图 7　热压前后改性玻纤织物和 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的微观形貌

Fig. 7　Micro morphologies of modified glass fiber fabrics and MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates before and after hot pressing

赠阅 复合材料学报

与玻纤的粘结更加密实，而不是简单地附着在玻纤表面，部分 MWCNTs 渗入到玻纤织物内部。由图 7(c)可见，未对 MWCNTs 改性玻纤织物进行热压预处理得到的层合板内部的纤维表面较为光滑，少量树脂附着在纤维表面，热压后树脂和玻纤的粘结性较强，表现在图 7(d)中纤维表面粘附有大量的树脂。因此热压后 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的强度均有所提高[19]。

3 结 论

(1) 采用静电植绒法将多壁碳纳米管(MWCNTs)附着在玻纤丝束表面，丝束的拉伸模量提高了 25.7%，拉伸强度降低了 8.5%。而且证明了静电植绒法的可操作性。

(2) 采用静电植绒法将 MWCNTs 附着在玻纤织物表面，制得的 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的拉伸、弯曲和压缩强度分别比未添加 MWNCTs 的玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板降低了 10.24%、13.90%和 17.33%；拉伸、弯曲和压缩模量分别提高了 19.38%、16.04%和 13.00%。MWCNTs 的引入对模量的提高作用较为明显，但是由于 MWCNTs 在玻纤表面附着松散，导致缺陷的产生及二者附着力的下降，从而降低了层合板的强度。

(3) 采用静电植绒法引入 MWCNTs 后，将玻纤织物在 200 ℃下热压处理 2 h，MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的强度提高，模量也大幅提高，热压后 MWCNTs 与玻纤的附着力增加，缺陷大幅减少，且大量树脂附着在玻纤表面，从而提高了 MWCNTs 改性玻纤织物/环氧树脂复合材料层合板的强度和模量，证明热压是有效提高 MWCNTs 改性效果的方法。

参考文献：

[1] Li X P, Zhang X P, Wang H W. Progress in development and application of carbon fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, 30(5): 24-30 (in Chinese).
黎小平，张小平，王红伟. 碳纤维的发展及其应用现状[J]. 高科技纤维与应用，2005，30(5)：24-30.

[2] Liu X H. Overview of the comparison of CBF (continuous basalt fiber) with CF(carbon fiber), AF(aramid fiber) and GF (glass fiber) and their properties[J]. Shanxi Science and Technology, 2014, 29(1): 87-90 (in Chinese).
刘学慧. 连续玄武岩纤维与碳纤维、芳纶、玻璃纤维的对比及其特性概述[J]. 山西科技，2014，29(1)：87-90.

[3] Iijima S. Helical microtubules of graphite[J]. Nature, 1991, 354(2): 56-58.

[4] Wang H F, Li Z H, Wang X Q, et al. Preparation and mechanical properties of carbon nanotubes/resin epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 48-51 (in Chinese).
汪华锋，李振华，王新庆，等. 纳米碳管/环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. 复合材料学报，2004，21(5)：48-51.

[5] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B, et al. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—A comparative study[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(15-16): 2300-2313.

[6] Montazeri A, Javadpour J, Khavandi A, et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites [J]. Materials and Design, 2010, 31(9): 4202-4208.

[7] Salvetat J P, Briggs G A D, Bonard J M, et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(5): 944-947.

[8] Zhu L L, Gu Y Z, Sun Z J, et al. Effects of dispersing methods on the properties of low content of carbon nanotubes-glass fiber/epoxy resin laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 11-17 (in Chinese).
朱莉莉，顾铁卓，孙志杰，等. 分散方法对低含量碳纳米管-玻纤/环氧层板性能的影响[J]. 复合材料学报，2012，29(5)：11-17.

[9] Gojny F H, Wichmann M H G, Köpke U, et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(15): 2363-2371.

[10] Rahmanian S, Thean K S, Suraya A, et al. Carbon and glass hierarchical fibers: Influence of carbon nanotubes on tensile, flexural and impact properties of short fiber reinforced composites[J]. Materials & Design, 2013, 46(10): 10-16.

[11] Garcia E, Wardle B, Johnhar A. Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown in situ[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9): 2034-2041.

[12] Khan S U, Pothnis J R, Kim J K. Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 49: 26-34.

[13] Martin C A, Sandler J K W, Windle A H, et al. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites[J]. Polymer, 2005, 46(3): 877-886.

[14] Su S. Preparation of PVDF thin film by electrospray and the research of gas sensing properties[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2009 (in Chinese).
苏好. 静电喷雾法制备 PVDF 薄膜及气敏特性研究[D]. 成

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

都：电子科技大学，2009.

[15] Du C, Yeh J, Pan N. Carbon nanotube thin films with ordered structures[J]. Material Chemistry, 2005, 15: 548-550.

[16] Boccaccini, Cho A R J, Roether J A, et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3149-3160.

[17] An Q, Rider A N, Thostenson E T, et al. Hierarchical composite structures prepared by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto glass fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(6): 2022-2032.

[18] Thostenson E T, Chou T W. Processing-structure-multifunctional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2006, 44: 3022-3029.

[19] Zhao Y W, Gu Y Z, Li M, et al. Double vacuum assisted resin infusion molding and property of carbon nanotube glass fiber/epoxy resin laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 13-19 (in Chinese).
赵艳文，顾铁卓，李敏，等. 碳纳米管-玻璃纤维/环氧层板双真空灌注工艺及性能[J]. 复合材料学报，2011，28(3)：13-19.

Preparation and mechanical properties of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composites disposed by electrostatic flocking method

MENG Shanshan, WANG Yang, ZHANG Boming*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy composites, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were attached to glass fiber fabrics surface using electrostatic flocking method to get modified glass fiber fabrics. The MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates were prepared using method of vacuum assisted resin infusion (VARI) with low-viscosity epoxy and the prepared modified fabrics. The mechanical properties of the laminates were characterized. The fracture surfaces of the MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite specimens after mechanical experiments were observed by SEM and OPM. The results show that compared with the unmodified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates without MWCNTs, the tensile strength of MWCNTs modified laminates decreases by 10.24%, flexural strength decreases by 13.90%, and compressive strength decreases by 17.33%. The tensile modulus and flexural modulus improve by 19.38% and 16.04% respectively, while compressive modulus increases by 13%. The bondings between MWCNTs and glass fiber fabrics are weak and there are debondings and delaminations between them under tensile loading. After the modified glass fiber fabrics treated by hot pressing at 200 ℃ for 2 h, the mechanical properties of MWCNTs modified glass fiber fabrics/epoxy composite laminates increase. The interface bondings between resin and glass fiber fabrics is improved after hot pressing treatment.

Keywords: electrostatic flocking method; multi-walled carbon nanotubes; glass fiber fabric; mechanical properties; hot pressing

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica 第32卷 第4期 8月 2015年 Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140925.002

全下文载

明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的制备与性能

刘云[1,2]，张传杰[1,2]，赵瑾朝[1,2]，郭义[1,2]，崔莉[1,2]，朱平*[1,2]

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院，湖北省生物质纤维与生态染整重点实验室，武汉 430073；
2. 武汉纺织大学 纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室培育基地，武汉 430073)

摘　要： 为了提高海藻酸钠与明胶各自的性能，首先，以海藻酸钠和明胶为原料，以京尼平、$CaCl_2$ 为交联剂，采用分步交联法制备了明胶/海藻酸钠互穿网络膜。然后，利用 FTIR 对明胶/海藻酸钠互穿网络结构进行了表征与分析，根据 FTIR 结果推测了互穿网络结构形成的机制。最后，探讨了京尼平的加入量和明胶与京尼平的质量比对互穿网络膜力学性能和交联度的影响，及海藻酸钠与明胶的质量比对互穿网络膜力学性能、断面形貌、热稳定性和吸水保水性能的影响。结果表明：当明胶与京尼平的质量比为 200∶1、海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 时，互穿网络膜具有最佳的力学性能、吸水保水性能和相容性；此外，互穿网络膜的力学性能也优于纯海藻酸钠膜与纯明胶膜的。明胶的加入提高了互穿网络膜在低温区的热稳定性，但降低了高温区的热稳定性。海藻酸钠与明胶之间可能以分子间作用力、氢键及离子键等相互作用，提高了二者各自的初始分解温度与最大热分解温度。研究解决了海藻酸钠与明胶力学性能差的问题，为拓展海藻酸钠在医用领域的应用提供参考。

关键词： 京尼平；明胶/海藻酸钠互穿网络膜；制备；性能；交联机制

中图分类号： TQ316.6　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-0997-10

海藻酸钠作为一种天然多糖，因其优异的降解性、成膜性及生物相容性等被广泛应用于化学、生物、医药及食品等领域[1-3]。明胶是由胶原蛋白水解而得的多肽混合物，具有价格低廉、可降解、成膜性好且在生理条件下不表现抗原性等优点，因此被广泛应用于制药工业以及生物医学领域[4-5]。

海藻酸钠、明胶各自的力学性能均较差[6-7]，限制了二者在生物医用材料领域的进一步应用；已有研究表明，通过共混、交联制备互穿网络聚合物的方法较简单地共混更能改善材料的力学性能[8]。同时，由于海藻酸钠、明胶具有良好的水溶性，必须对它们进行化学交联处理，以提高其在水介质中的稳定性[9]。目前一般采用 Ca^{2+} 交联海藻酸钠[10-11]。而对于明胶的交联，在化学交联剂中，戊二醛稳定明胶材料性能的效率比较高，是迄今为止应用最为广泛的交联剂[12-13]；但戊二醛具有一定的细胞毒性[14-15]，使由此制备的材料在医用领域的应用受到了一定的限制。近年来，许多学者致力于开发细胞毒性相对较小的绿色交联剂交联明胶[16-18]。京尼平是一种新型的天然交联剂，具有极低的细胞毒性、基因毒性和优良的生物相容性等优点，被广泛应用于生物材料的交联[19-22]。

笔者通过溶液共混法制备了明胶/海藻酸钠互穿网络膜，采用京尼平作为交联剂交联明胶、$CaCl_2$ 为交联剂交联海藻酸钠，通过分步交联的方法固定在溶液共混过程中形成的互穿网络结构。详细研究明胶与京尼平的质量比对互穿网络膜力学性能和交联度等的影响，探讨海藻酸钠与明胶的质量比对互穿网络膜力学性能、形貌、热稳定性及吸水保水性能等的影响。

1　实验材料及方法

1.1　实验材料

采用的实验材料为：海藻酸钠，数均分子量为 35 775，数均分子量与重均分子量之比为 1.392，β-D-甘露醛酸(M)单元与 α-L-古罗糖醛酸(G)单元的

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-09-20；**网络出版时间：** 2014-09-25　13:49
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140925.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51073122，51203126)；湖北省自然科学基金重点项目(2009CDA033)
通讯作者： 朱平，博士，教授，博士生导师，研究方向为功能纤维及功能纺织品。　E-mail：pzhu@wtu.edu.cn

引用格式： *刘云，张传杰，赵瑾朝，等. 明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的制备与性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：997-1006.*
Liu Y, Zhang C J, Zhao J C, et al. Preparation and properties of gelatin/sodium alginate (cross-linked with genipin) interpenetrating polymeric network films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 997-1006.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

质量比为 0.32，食品级(青岛明月海藻集团有限公司)；京尼平(临川之信生物科技有限公司)；明胶，数均分子量为 $5\times10^4\sim6\times10^4$，食品级，化学纯(国药集团化学试剂有限公司)；茚三酮(苯骈戊三酮)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；一水合柠檬酸(柠檬酸)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；二水合氯化亚锡(II)(氯化亚锡，$SnCl_2\cdot2H_2O$)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2　明胶/海藻酸钠互穿网络膜的制备

首先，配制 7 份 50 mL 的海藻酸钠含量为 4wt%的水溶液，静置 24 h。然后，按海藻酸钠与明胶的质量比分别为 4∶1、3∶1、2∶1、1∶1、1∶2、1∶3 和 1∶4 的比例配制 7 份 50 mL 的不同浓度的明胶水溶液，在 45 ℃下搅拌至完全溶解。接着，加入配制好的海藻酸钠水溶液，充分搅拌，使海藻酸钠与明胶混合均匀，超声消泡 10 h 后，加入适量京尼平水溶液，搅拌反应一定时间，使明胶充分交联。最后，将其流延成膜，室温下自然晾干，揭膜后浸入 5wt% $CaCl_2$ 水溶液中交联 30 min，蒸馏水冲洗，室温晾干得明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜。

1.3　结构与性能表征

1.3.1　FTIR 光谱测试

通过 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR，德国布鲁克光谱仪器公司)采用 KBr 压片法表征明胶、京尼平交联明胶膜、京尼平、海藻酸钠以及明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的结构。

1.3.2　拉伸试验

根据 GB/T 4456—2008[23]采用 GT-7010-D2E-PC 型万能强力仪(台湾高铁检测仪器有限公司)测试各种互穿网络膜的力学性能。样品的尺寸为 50 mm× 10 mm，拉伸速率为 5 mm/min，于室温条件下测试。

1.3.3　交联度测试

采用茚三酮法测定交联度[16]。茚三酮溶液的配制方法如下：① 首先，称取 1.05 g 柠檬酸与 0.04 g $SnCl_2\cdot2H_2O$ 于烧杯中，加入 10 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液，待溶解后加去离子水至 25 mL；然后，另将 1.00 g 茚三酮加入 25 mL 乙二醇甲醚中；最后，将上述两种溶液混合搅拌 45 min，配成茚三酮溶液，避光保存。② 将待测样品冻干，24 h 后取出，称取 1.5 mg 样品加入 2 mL 茚三酮溶液中，于 100 ℃ 水浴中加热 20 min。③ 将溶液冷却至室温，加入 50vol%的异丙醇溶液进行稀释，用分光光度计在 570 nm 处测定吸光度。④ 用甘氨酸溶液做标准曲线，并通过此标准曲线计算各样品中自由氨基的物质的量。所有反应均在暗室中进行。样品的交联度为

$$D_C=(M_o-M_t)/M_o\times100\% \tag{1}$$

式中：M_o 为未加京尼平时样品中含自由氨基的物质的量，M_t 为交联样品中剩余自由氨基的物质的量。

1.3.4　扫描电镜测试

采用 JASM-6200 型扫描电子显微镜(SEM，日本电子株式会社)对拉伸测试后互穿网络膜样品的断面进行扫描，扫描电压为 20 kV，样品表面进行喷金处理。

1.3.5　热稳定性测试

采用 TG 209 F1 型热重分析仪(德国 NETZSCH 公司)测试材料的热稳定性。测试条件为氮气氛围，温度范围为 40～700 ℃，升温速率为 10 ℃/min，氮气流速为 50 mL/min。

1.3.6　吸水保水性测试

裁取尺寸为 1 cm × 1 cm 单位面积的互穿网络膜，干重为 M_d(g)，分别将其浸入蒸馏水和生理盐水中 24 h 后取出，用滤纸迅速吸去表面水分后称重，湿重为 M_w(g)，吸水率为

$$W_A=(M_w-M_d)/M_d\times100\% \tag{2}$$

将吸水率测试后的样品放入离心管内，以 3 500 r/min 的速度离心 3 min 后取出，用滤纸迅速吸去表面水分后称重，此时的质量记为 M_h(g)，保水率为

$$W_R=(M_h-M_d)/M_d\times100\% \tag{3}$$

2　结果与讨论

2.1　结构及交联机制

明胶、京尼平交联明胶及京尼平的 FTIR 谱图如图 1 所示。明胶的 FRIT 谱图中，位于 3 328 cm^{-1} 左右的宽吸收峰为—O—H 与—N—H 的伸缩振动吸收峰发生叠加所致，3 074 cm^{-1} 左右的弱吸收峰归属为氨基酸中—NH_3^+ 的伸缩振动吸收峰，位于 2 950 cm^{-1} 左右的吸收峰归属为 C—H 的伸缩振动吸收峰，1 651 cm^{-1} 和 1 571 cm^{-1} 左右的吸收峰分别归属为酰胺 I 带(C═O 反对称伸缩振动)与酰胺 II 带(—NH 弯曲振动)的吸收峰，1 451 cm^{-1} 左右的吸收峰归属为 C═O 的对称伸缩振动吸收峰，

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

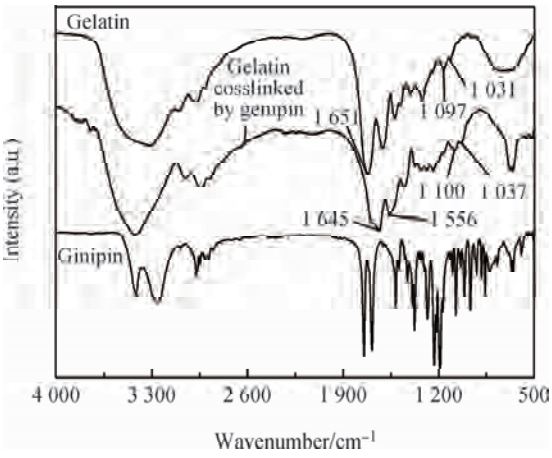


图 1　明胶、京尼平交联明胶和京尼平的 FTIR 谱图

Fig. 1　FTIR spectra of gelatin, gelatin crosslinked by genipin and genipin

1 243 cm^{-1}左右的吸收峰归属为 O═C—O 的伸缩振动吸收峰，1 097 cm^{-1} 左右的吸收峰归属为—C—O—C—的伸缩振动吸收峰。对比明胶与京尼平交联明胶的 FTIR 谱图可以发现，京尼平交联明胶中酰胺 I 带的吸收峰向低波数移动(由 1 651 cm^{-1}移到 1 645 cm^{-1})，说明京尼平中的酯基(O═C—O)与明胶中的—NH_2 发生了亲核取代反应生成了酰胺；京尼平交联明胶的 FTIR 谱图中，位于 664 cm^{-1}左右的吸收峰归属为含氮杂环环胺化合物的骨架振动吸收峰，意味着明胶中的氨基与京尼平中六元环上的烯碳原子发生了亲核取代反应，最终生成了含氮杂环环胺化合物。以上分析表明京尼平成功交联了明胶。已有研究表明京尼平与含氨基聚合物的交联过程主要由两个反应完成[16]：① 京尼平上的烯碳原子受到氨基的亲核攻击，形成含氮杂环胺化合物；② 京尼平上的酯基与氨基反应生成酰胺，同时释放出甲醇，从而产生交联作用。京尼平交联明胶的机制如图 2 所示。

图 3 为明胶/海藻酸钠膜、海藻酸钙与明胶的 FTIR 谱图，明胶/海藻酸钠膜中明胶与海藻酸钠的质量比为 1∶2。从海藻酸钠的 FTIR 谱图中可以看到，3 445 cm^{-1}左右的吸收峰归属为—OH 的伸缩振动，由于钙离子交联破坏了海藻酸分子间氢键作用，使—OH 伸缩振动峰向高波数移动；位于2 928 cm^{-1}左右的吸收峰归属为—CH_2—的伸缩振动，1 627 cm^{-1}与 1 424 cm^{-1}左右的吸收峰分别归属为 COO^- 的反对称与对称伸缩振动，同样由于钙离子的交联使 COO^- 的反对称伸缩振动吸收峰向低波数方向移动；1 033 cm^{-1}左右的吸收峰归属为海藻酸环中—C—O—C—的伸缩振动。明胶/海藻酸钠膜的 FTIR 谱图上，1 648 cm^{-1}左右的宽吸收峰归属为 C═O 的反对称伸缩振动与—C═N—伸缩振动吸收峰的叠加，1 544 cm^{-1}左右的吸收峰归属为酰胺 II 带(—NH 弯曲振动)的吸收峰，1 411 cm^{-1}的吸收峰归属为 C═O 的对称伸缩振动吸收峰。与海藻酸钙和明胶的FTIR 谱图相比，明胶/海藻酸钠膜的 FTIR 谱图中位于 1 648 cm^{-1}左右的吸收峰变宽，这主要是由 C═O 的反对称伸缩振动与—C═N—伸缩振动吸收峰的叠加造成的，说明京尼平成功交联了明胶；同时与明胶的 FTIR 谱图中酰胺 II 带与酰胺 I 带吸收峰的相对强度相比，明胶/海藻酸钠膜的 FTIR 谱图中，吸收峰的相对强度明显减小，说明京尼平与明胶中的氨基发生了反应，减少了 N—H 键的相对含量。以上结果说明京尼平成功交联了明胶，可以通过京尼平交联明胶制备明胶/海藻酸钠互穿网络膜。

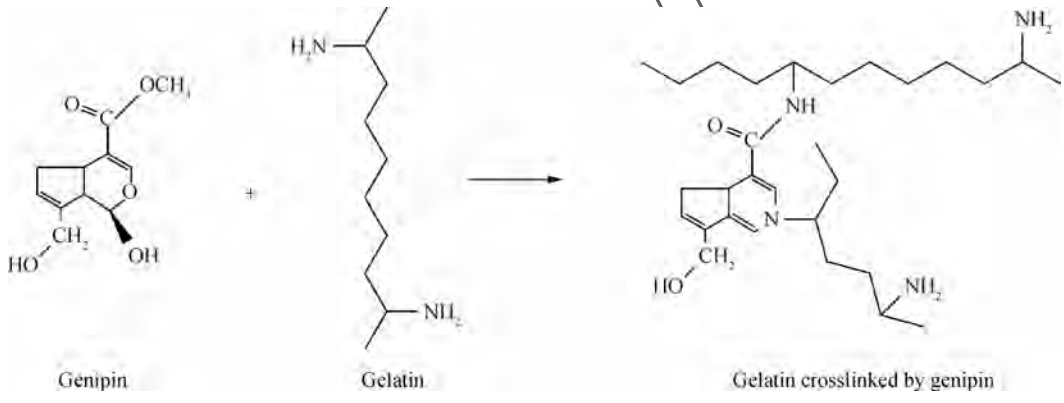


图 2　京尼平交联明胶的机制

Fig. 2　Mechanism of gelatin crosslinking genipin

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

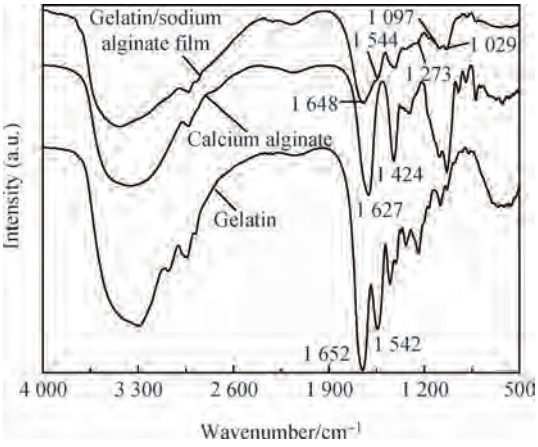


图 3　明胶/海藻酸钠膜、海藻酸钙与明胶的 FTIR 谱图

Fig. 3　FTIR spectra of gelatin/sodium alginate film, calcium alginate and gelatin

根据明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的制备方法以及 FTIR 谱图的分析结果可以推断京尼平与 $CaCl_2$ 交联明胶/海藻酸钠形成互穿网络结构的过程可能为：① 海藻酸钠与明胶分别溶解；② 按照一定质量比将二者的水溶液共混，在共混的过程中海藻酸钠与明胶之间通过分子间作用力、氢键及离子键等相互作用力形成互穿网络结构；③ 在海藻酸钠与明胶形成互穿网络结构的混合溶液中加入一定量的京尼平，采用京尼平交联明胶，固定二者所形成的互穿网络结构后流延成膜；④ 将互穿网络膜浸入 5wt% $CaCl_2$ 溶液中，采用 Ca^{2+} 交联海藻酸钠，进一步固定海藻酸钠与明胶所形成的互穿网络结构，水洗之后将膜于室温下晾干，即得具有互穿网络结构的明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜。可能的京尼平与 $CaCl_2$ 交联明胶/海藻酸钠形成互穿网络结构的机制如图 4 所示。

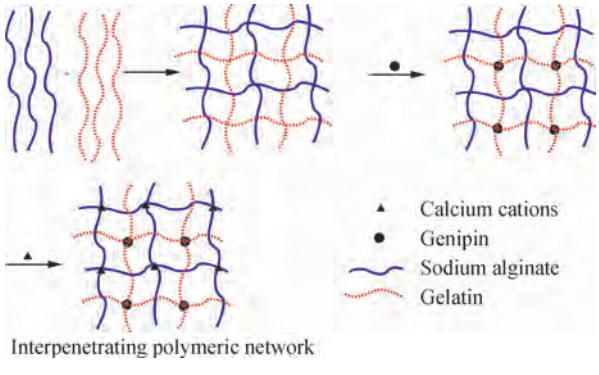


图 4　可能的京尼平与 $CaCl_2$ 交联明胶/海藻酸钠形成互穿网络结构的机制

Fig. 4　Possible mechanisms of gelatin/sodium alginate forming interpenetrating polymeric network structure crosslinked by genipin and $CaCl_2$

2.2　力学性能

图 5 为明胶与京尼平的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜力学性能的影响。可以看到，随着明胶与京尼平质量比的增加(即京尼平含量的减小)，互穿网络膜的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势，断裂伸长率逐渐减小；在明胶与京尼平的质量比为 200∶1 时，互穿网络膜的拉伸强度达到最大(56.63 MPa)。其可能的原因为随着京尼平用量的增加，明胶的交联程度增加，互穿网络膜交联度的上升提高了拉伸强度。由于京尼平交联明胶固定了海藻酸钠与明胶在共混过程中形成的互穿网络结构，使互穿网络膜形成一种三维网状结构，分子链由于交联点的束缚可以承受较大的外力，宏观上表现为互穿网络膜拉伸强度的增加。但随着京尼平加入量的进一步增加，互穿网络膜的拉伸强度变化不大。可能是因为随着京尼平加入量的进一步增加，部分京尼平之间发生了共聚，导致互穿网络膜的交联度并没有明显的变化，从而使互穿网络膜的拉伸强度变化不大。

图 6 为明胶与京尼平的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜交联度的影响。可以看出，随着明胶与京尼平的质量比的增加(即京尼平含量的减小)，互穿网络膜的交联度逐渐减小，这主要是因为随着京尼平加入量的减小，与之交联的明胶中氨基数目也减少，导致自由氨基量增大，从而使交联度减小。但是在明胶与京尼平的质量比为 100∶1～200∶1范围内，互穿网络膜交联度的变化率小于二

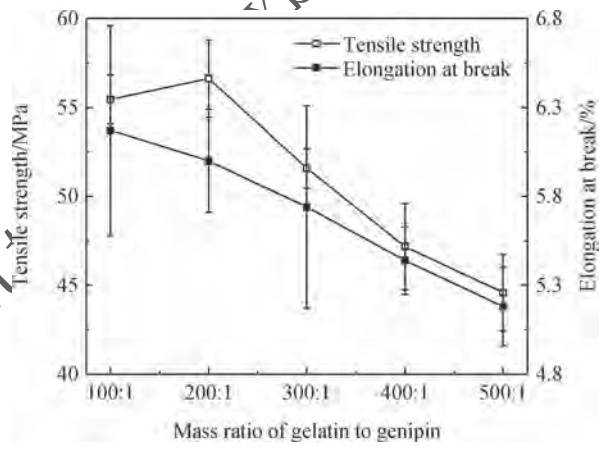


图 5　明胶与京尼平的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜力学性能的影响

Fig. 5　Effects of mass ratio of gelatin to genipin on mechanical properties of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

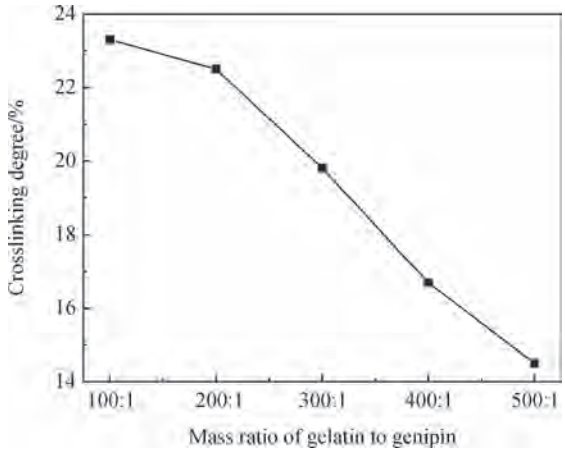


图 6　明胶与京尼平的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜交联度的影响

Fig. 6　Effects of mass ratio of gelatin to genipin on crosslinking degree of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films

者质量比为 300∶1～500∶1 范围内的，说明继续增加京尼平的加入量对互穿网络膜交联度的影响不大，其原因可能为超过一定的浓度京尼平有可能发生自聚反应，导致用于交联的京尼平含量减少。以上结果说明了互穿网络膜的交联度与力学性能之间的关系，从侧面解释了互穿网络膜力学性能随明胶与京尼平质量比的变化而发生变化的原因。

图 7 为海藻酸钠与明胶的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜力学性能的影响。可以看出，随着互穿网络膜中明胶含量的增加，互穿网络膜的拉伸

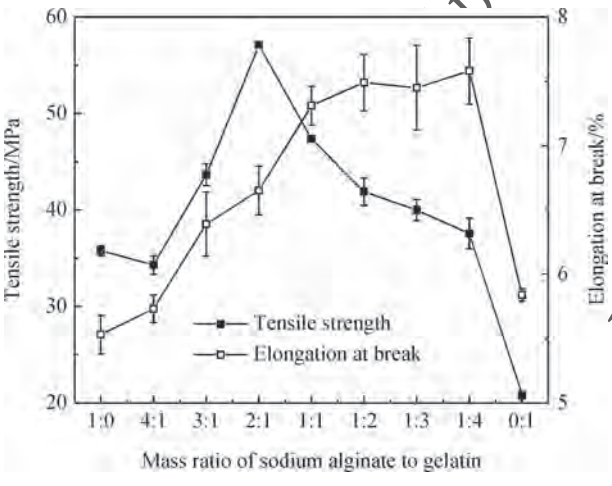


图 7　海藻酸钠与明胶的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜力学性能的影响

Fig. 7　Effects of mass ratio of sodium alginate to gelatin on mechanical properties of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films

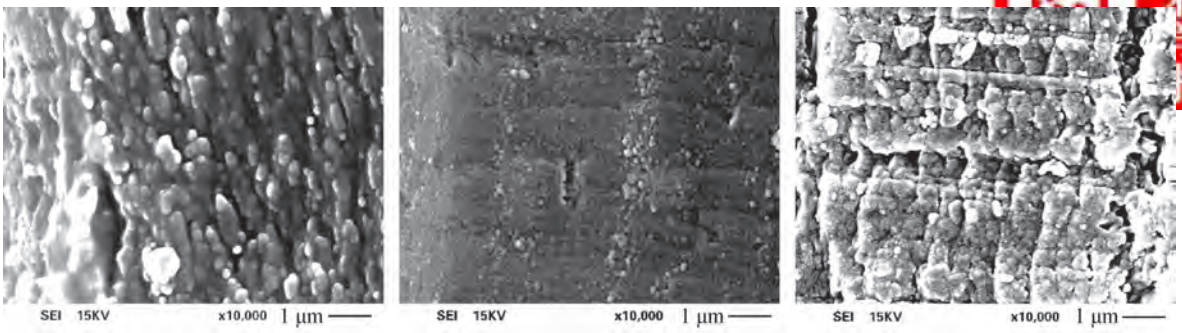
强度先增大后减小，当海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 时，明胶/海澡酸钠互穿网络膜的拉伸强度达到最大(57.12 MPa)，比没有采用交联剂交联明胶的明胶/海藻酸钠互穿网络膜的(43.12 MPa)、纯海藻酸钠膜的(35.77 MPa)、纯明胶膜的(20.78 MPa)拉伸强度分别提高了 32.47%、59.69%与 174.88%。可能的原因是在这一质量比时，海藻酸钠与明胶通过分子间作用力、氢键及离子键等作用相互穿插，彼此分子间有较强的作用力，产生了协同效应，提高了两者间的相容性；同时采用京尼平交联明胶增强了明胶的强度，进而改善了互穿网络膜的拉伸强度。随着明胶含量的继续增加，明胶成为复合材料的基体，明胶的低拉伸强度成为影响互穿网络膜拉伸强度的主要因素，进而降低了互穿网络膜的拉伸强度。

从图 7 中还可以看到，随着明胶加入量的增加，互穿网络膜的断裂伸长率呈现增大的趋势，除海藻酸钠与明胶质量比为 4∶1 时外，其他互穿网络膜的断裂伸长率都大于纯海藻酸钠膜和纯明胶膜的断裂伸长率，但增加的幅度不大。此外，由图 7 还可以发现，以其中 6 种不同海藻酸钠与明胶质量比制备的明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的拉伸强度都高于纯海藻酸钠膜和纯明胶膜的，其可能的原因为海藻酸钠与明胶之间协同效应以及京尼平交联明胶共同作用的影响，两种因素共同作用增强了互穿网络膜的力学性能。

2.3　断面形貌

图 8 为不同海藻酸钠与明胶质量比的明胶/海藻酸钠互穿网络膜断面的 SEM 照片。可见，海藻酸钠与明胶的质量比分别为 4∶1 和 1∶4 的互穿网络膜断面均很粗糙，有团聚的小颗粒出现，并且小颗粒之间存在明显的相分离，显示出明显的多组分结构，在受到外力时容易产生应力集中点，从而对材料的拉伸性能造成不利影响；由于海藻酸钠和明胶在这一比例下相容性差，导致材料存在缺陷，材料受力时内应力的平均分布状态将发生变化，使缺陷附近局部范围内的应力急剧增加，远远超过应力平均值，导致材料在该处发生断裂。而对于海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 的样品，从图 8(b)中可以看到断面相对比较光滑，没有出现明显的相分离的现象，海藻酸钠与明胶相容性较好，宏观表现为拉伸强度提高。以上分析说明对于明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜存在海藻酸钠与明胶的最

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Mass ratio of sodium alginate to gelatin is 4:1　(b) Mass ratio of sodium alginate to gelatin is 2:1　(c) Mass ratio of sodium alginate to gelatin is 1:4

图 8　不同海藻酸钠与明胶质量比的明胶/海藻酸钠互穿网络膜断面的 SEM 照片

Fig. 8　SEM photographs of fracture surfaces of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films with different mass ratios of sodium alginate to gelatin

佳质量比，只有在此质量比时二者才具有最佳的相容性，制备的互穿网络膜才具有最佳力学性能。

2.4　热稳定性

图 9 为不同海藻酸钠与明胶质量比的明胶/海藻酸钠互穿网络膜的 TG 与 DTG 曲线，不同海藻酸钠与明胶质量比的明胶/海藻酸钠互穿网络膜的 TG 与 DTG 数据如表 1 所示。

由图 9(a)可以看出，明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的热分解主要分 3 个阶段：第 1 阶段为 50～200 ℃，在此过程中主要为互穿网络膜中结

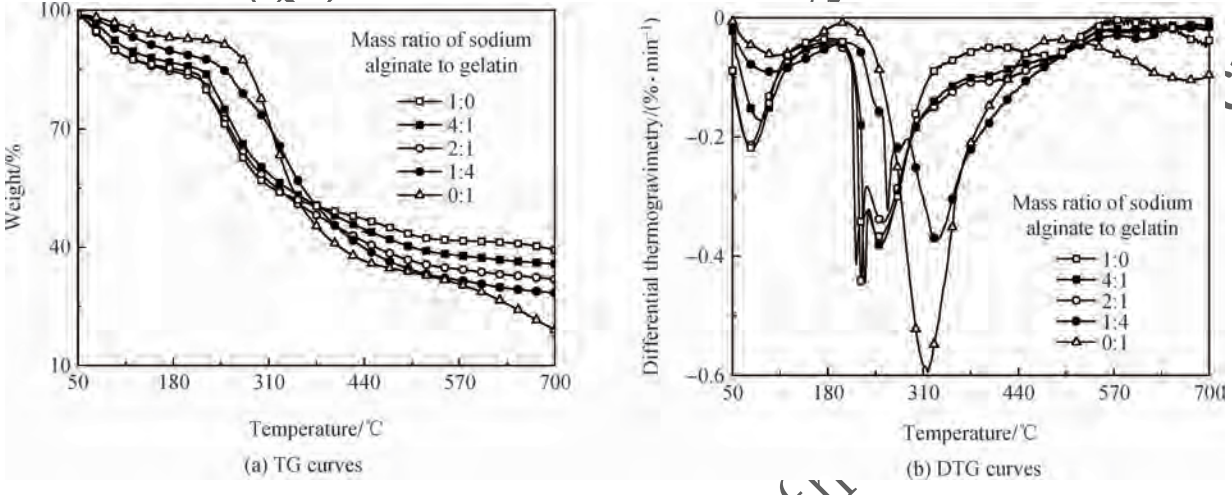


图 9　不同海藻酸钠与明胶质量比的明胶/海藻酸钠互穿网络膜的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 9　TG and DTG curves of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films with different mass ratios of sodium alginate to gelatin

表 1　不同海藻酸钠与明胶质量比的明胶/海藻酸钠互穿网络膜的 TG 与 DTG 数据

Table 1　TG and DTG data of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films with different mass ratios of sodium alginate to gelatin

Mass ratio of sodium alginate to gelatin	T_{onset}/℃	T_{max}/℃	R_{max}/(% · min^{-1})	Residue/wt%		
				500 ℃	600 ℃	700 ℃
1∶0	73.5	219.0	0.41	43.42	41.47	39.27
4∶1	72.5	230.5	0.45	40.32	37.29	35.80
2∶1	84.0	225.5	0.45	36.79	33.71	31.89
1∶4	104.5	327.5	0.37	34.56	30.69	28.42
0∶1	107.0	316.5	0.59	33.78	28.65	19.06

Notes：T_{onset}— Temperature when mass loss is 5wt%；T_{max}— Maximum-rate decomposition temperature；R_{max}— Decomposition rate at T_{max}.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

合水的损失，并伴随着部分糖苷键的断裂；第 2 阶段为 200～550 ℃，该阶段的质量损失最大，在此过程中主要为糖苷键的断裂及相邻羟基以水分子的形式脱去，海藻酸钠开始炭化成中间产物以及中间产物的进一步分解和炭化，并脱羧放出 CO_2，同时伴随着明胶降解为多肽、氨基酸及两种产物的进一步的降解，这一过程提高了残炭中钙元素的含量；第 3 阶段为 550～700 ℃，在此阶段中残炭的热降解趋于平缓，残炭中的热不稳定性物质进一步降解，最终反应生成含有氧化钙的残炭。

由图 9(a)还可以发现，在 50～350 ℃的温度范围内，海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 的互穿网络膜热稳定性与纯海藻酸钠膜的相差不大，在此温度区间内，两个样品的 TG 曲线几乎重合；在 350～375 ℃温度范围内，海藻酸钠与明胶的质量比为 4∶1的互穿网络膜的热稳定性稍高于纯海藻酸钠膜的，海藻酸钠与明胶的质量比为 1∶4 的互穿网络膜的热稳定性高于纯海藻酸钠膜的，此外，在此温度区间内，互穿网络膜的热稳定性均低于纯明胶膜的。在高温区(高于 375 ℃)，海藻酸钠与明胶的质量比为 4∶1 的互穿网络膜的热稳定性最好，海藻酸钠与明胶的质量比为 1∶4 的互穿网络膜的热稳定性最差。以上现象显示明胶的加入提高了互穿网络膜在低温区(低于 375 ℃)的热稳定性，但是降低了其在高温区(高于 375 ℃)的热稳定性。由表 1 可以发现，随着明胶含量的增加，互穿网络膜的初始分解温度(定义为质量损失为 5wt%时的温度)逐渐升高，高温区的残炭量逐渐减少，同样说明明胶的加入提高了互穿网络膜在低温区的热稳定性，降低了互穿网络膜在高温区的热稳定性。

由图 9(b)可以看到，海藻酸钠与明胶的质量比分别为 4∶1 与 2∶1 的互穿网络膜的热分解曲线与纯海藻酸钠膜的热分解曲线类似，说明在海藻酸钠占主体的互穿网络膜中，明胶的加入没有改变海藻酸钠的热分解行为。对比纯海藻酸钠膜、海藻酸钠与明胶质量比为 1∶4 的互穿网络膜与纯明胶膜的热分解曲线可以发现，在海藻酸钠与明胶的质量比为 1∶4 的互穿网络膜中海藻酸钠位于 219 ℃的分解峰基本消失，而明胶的最大分解温度由 316.5 ℃提高到 327.5 ℃，以上现象说明海藻酸钠与明胶之间发生了化学或物理反应，明胶与海藻酸钠分子之间可能通过分子间作用力、氢键及离子键等相互作用结合，进而提高了各自的最大热分解温度。

2.5 吸水保水性

吸湿性能是衡量医用敷料性能的重要指标，只有具有良好吸湿性的敷料才能为伤口提供湿润的愈合环境，促进伤口愈合。图 10 为海藻酸钠与明胶的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜在去离子水及生理盐水中吸水保水性能的影响。

由图 10(a)可以观察到，随着互穿网络膜中明胶含量的增加，所制备的互穿网络膜在去离子水中的吸水保水率均呈现先增大后减小的趋势，其变化趋势与力学性能的变化趋势相似。当海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 时，互穿网络膜的吸水率达到最大，为 155.65wt%；当海藻酸钠与明胶的质量比为1∶1 时，互穿网络膜的保水率达到最大，为

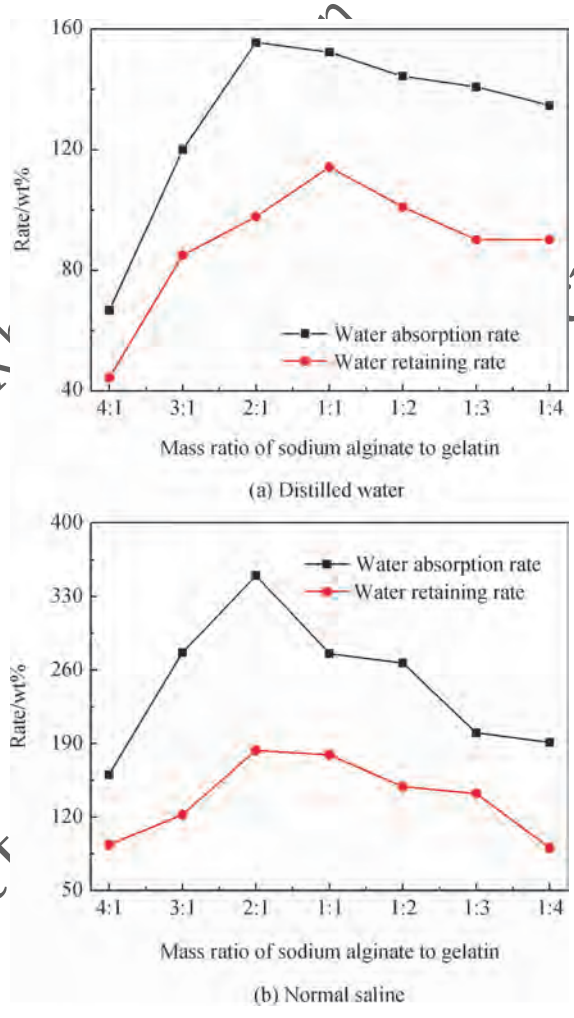


图 10 海藻酸钠与明胶的质量比对明胶/海藻酸钠互穿网络膜在去离子水及生理盐水中吸水保水性能的影响

Fig. 10 Effects of mass ratio of sodium alginate to gelatin on water absorption and water retaining properties of gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films in distilled water and normal saline

http://fhclxb.buaa.edu.cn

114.26wt%。其原因可能是在海藻酸钠与明胶以适当的质量比共混时，制备的互穿网络膜在交联剂的作用下形成的三维网络具有最佳的结构，能够容纳更多的水分子。随着明胶含量的继续增加，互穿网络膜的吸水保水率呈现缓慢降低的趋势，下降幅度远小于增加海藻酸钠含量对于互穿网络膜吸水保水率的影响，说明明胶具有更好的吸水保水性能。

由图 10(b)可以看到，明胶/海藻酸钠互穿网络膜在生理盐水中的吸水保水率变化趋势与在去离子水中的相似；随着互穿网络膜中明胶含量的增加，所制备的互穿网络膜在生理盐水中的吸水保水率同样呈现先增大后减小的趋势。当海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 时，吸水保水率达到最大，分别为 350.00wt%和 183.33wt%。其原因可能是在海藻酸钠与明胶以合适的质量比共混时，制备的互穿网络膜在交联剂的作用下形成的三维网络具有最佳的结构，能够容纳更多的水分子。

从图 10 中还可以看出，互穿网络膜在生理盐水中的吸水保水率高于其在去离子水中的吸水保水率，说明此互穿网络膜对盐更敏感，这主要是因为互穿网络膜在生理盐水中能够发生 Na^+ 与 Ca^{2+} 的交换，从而极大增强了互穿网络膜的吸水性。

3　结　论

(1) 明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜的 FTIR 谱图表明，京尼平与明胶中的伯氨基发生了反应，能够成功交联明胶；采用京尼平和 $CaCl_2$ 分步交联明胶与海藻酸钠可成功制备明胶/海藻酸钠互穿网络膜。

(2) 当明胶与京尼平的质量比为 200∶1、海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 时，互穿网络膜具有最佳的力学性能；此外，互穿网络膜的力学性能均优于纯海藻酸钠膜与纯明胶膜的。SEM 测试结果表明海藻酸钠与明胶在这一例时相容性较好，故提高了互穿网络膜的力学性能。

(3) 热重分析结果显示明胶的加入提高了互穿网络膜在低温区的热稳定性，但降低了其在高温区的热稳定性；海藻酸钠与明胶之间可能以分子间作用力、氢键和离子键等形式相互作用，提高了二者各自的初始分解温度与最大热分解温度。

(4) 吸水保水性能测试结果表明，明胶/海藻酸钠(京尼平交联)互穿网络膜具有良好的吸水保水性能；随着明胶含量的增加，互穿网络膜在去离子水及生理盐水中的吸水保水率均呈现先增大后减小的趋势，并且在海藻酸钠与明胶的质量比为 2∶1 时达到最大。

参考文献：

[1] Lee K Y, Mooney D J. Alginate: Properties and biomedical applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(1): 106-126.

[2] Lin N, Huang J, Chang P R, et al. Effect of polysaccharide nanocrystals on structure, properties, and drug release kinetics of alginate-based microspheres[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 85(2): 270-279.

[3] Chen H B, Wang Y Z, Sánchezsoto M, et al. Low flammability, foam-like materials based on ammonium alginate and sodium montmorillonite clay[J]. Polymer, 2012, 53(25): 5825-5831.

[4] Zheng H, Tan Z A, Jian X. Preparation of chitosan/gelatin composite fibers and their biodegradability[J]. Key Engineering Materials, 2003, 249: 437-440.

[5] Shuai X H, Wang S Q, Song Z F, et al. Applications and developing process of gelation[J]. Leather Chemicals, 2007, 24(3): 20-23 (in Chinese).
帅兴华，王少强，宋增峰，等. 明胶应用性能的研究[J]. 皮革化工，2007，24(3)：20-23.

[6] Zheng J P, Xi L F, Yang X W, et al. Mechanical properties of gelatin and gelatin/montmorillonite nanocomposite crosslinked via different methons[J]. Journal of Materials Engineering, 2003(9): 26-29 (in Chinese).
郑俊萍，奚利飞，杨学稳，等. 不同交联方式的明胶及明胶/蒙脱土纳米复合材料的力学性能[J]. 材料工程，2003(9)：26-29.

[7] Ji H, Liu Y, Zhao J C, et al. The preparation and thermal properties of calcium alginate/gelatin (semi) IPNs crosslinked with oxidized sodium alginate[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(4): 4130-4133 (in Chinese).
冀虎，刘云，赵瑾朝，等. 氧化海藻酸钠交联海藻酸钙/明胶(半)互穿网络的制备及热稳定性研究[J]. 功能材料，2014，45(4)：4130-4133.

[8] Zou Y, Huang Y Q, Xia Y Z. The development of wound dressing made with gelatin and natural polymers[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(21): 2310-2313 (in Chinese).
邹勇，黄雅钦，夏宇正. 明胶与天然聚合物复合制备创伤敷料的研究进展[J]. 功能材料，2004，35(21)：2310-2313.

[9] Cao M Y, Chen Z J, Tu K H, et al. Studies on one-step electrospinning for preparing crosslinked gelatin fibers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(11): 1157-1160 (in Chinese).
曹墨源，陈正坚，涂克华，等. 原位交联明胶电纺纤维的制备工艺研究[J]. 高分子学报，2009(11)：1157-1160.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

[10] Chan L W, Jin Y, Heng W S. Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242(1): 255-258.

[11] Nokhodchi A, Tailor A. In situ cross-linking of sodium alginate with calcium and aluminum ions to sustain the release of theophylline from polymeric matrices[J]. Il Farmaco, 2004, 59(12): 999-1004.

[12] Farris S, Song J H, Huang Q R. Alternative reaction mechanism for the cross-linking of gelatin with glutaraldehyde[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(2): 998-1003.

[13] Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking[J]. Biomaterials, 2001, 22(8): 763-768.

[14] Sung H W, Liang I L, Chen C N, et al. Stability of a biological tissue fixed with a naturally occurring crosslinking agent (genipin)[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2001, 55(4): 538-546.

[15] Sisson K, Zhang C, Farach-Carson M C, et al. Evaluation of cross-linking methods for electrospun gelatin on cell growth and viability[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(7): 1675-1680.

[16] Cui L, Jia J F, Guo Y, et al. Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 31-38.

[17] Cao N, Fu Y H, He J H. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(4): 575-584.

[18] Choi Y S, Hong S R, Lee Y M, et al. Studies on gelatin-containing artificial skin: II. Preparation and characterization of cross-linked gelatin-hyaluronate sponge[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, 48(5): 631-639.

[19] Tsai C C, Huang R N, Sung H W, et al. In vitro evaluation of the genotoxicity of a naturally occurring crosslinking agent (genipin) for biologic tissue fixation[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 52(1): 58-65.

[20] Dong X, Tian H Y, Chen J, et al. Synthesis and characterization of genipin cross-linker oligoethylenimine for gene delivery[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(9): 1086-1091 (in Chinese).
董璇，田华雨，陈杰，等. 京尼平交联低聚乙烯亚胺智能基因载体的制备与表征[J]. 高分子学报，2011(9): 1086-1091.

[21] Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, et al. Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin[J]. Biomaterials, 2002, 23(24): 4827-4832.

[22] Liang H C, Chang W H, Lin K J, et al. Genipin-crosslinked gelatin microspheres as a drug carrier for intramuscular administration: In vitro and in vivo studies[J]. Journal of Biomedical Materials Part A, 2003, 65(2): 271-282.

[23] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 4456—2008 Polyethylene blown film for packaging applications[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量监督检疫总局. GB/T 4456—2008 包装用聚乙烯吹塑薄膜[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Preparation and properties of gelatin/sodium alginate (cross-linked with genipin) interpenetrating polymeric network films

LIU Yun[1,2], ZHANG Chuanjie[1,2], ZHAO Jinchao[1,2], GUO Yi[1,2], CUI Li[1,2], ZHU Ping*[1,2]

(1. Hubei Biomass Fibers and Eco-dyeing & Finishing Key Laboratory, College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China; 2. State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technologies, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract: In order to improve the properties of sodium alginate and gelatin respectively, sodium alginate and gelatin were used as raw materials, genipin and $CaCl_2$ were used as the cross-linkers, and the gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films were prepared by step-by-step crosslinking method firstly. Then, the gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network formation was characterized and analyzed by FTIR, and the formation mechanisms of interpenetrating polymeric network were speculated by FTIR results. Finally, the effects of the additive amount of genipin and the mass ratio of gelatin to genipin on the mechanical properties and crosslinking degree of interpenetrating polymeric network films, and the mass ratio of sodium alginate to gelatin on the mechanical properties, fracture morphologies, thermal stabilities, water absorption and retaining properties of interpenetrating polymeric network films were discussed. The results show that when the mass ratio of gelatin to genipin is 200 : 1 and the mass ratio of sodium alginate to gelatin is 2 : 1, the mechanical properties, water absorption and retaining properties and compatibility of interpenetrating polymeric network films reach the best. In addition, the mechanical properties of interpenetrating polymeric network films are also superior to that of pure sodium alginate film and pure gelatin film. The addition of gelatin improves the thermal stabilities of interpenetrating polymeric network films at lower temperature zone, while decreases the thermal stabilities at higher temperature zone. Sodium alginate and gelatin interact each other by intermolecular forces, hydrogen bonding, ionic bond and so on, which improves the initial decomposition temperatures and the maximum-rate thermal decomposition temperatures of the two components. The research solves the problem of the poor mechanical properties of sodium alginate and gelatin, and provides a reference for the application of sodium alginate used in medical fields.

Keywords: genipin; gelatin/sodium alginate interpenetrating polymeric network films; preparation; properties; cross-linking mechanisms

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141103.001

炭黑增强橡胶复合材料的大变形细观力学模型

全文下载

李旭[1]，夏勇[*2]
(1. 武汉理工大学 理学院，武汉 430070；2. 清华大学 汽车安全与节能国家重点实验室，北京 100084)

摘 要： 为考察炭黑对橡胶复合材料超弹性力学行为的影响，首先，利用不同填充体积分数的炭黑增强橡胶复合材料的准静态力学试验数据，对现有的基于均质化方法的“变形放大”细观力学模型的大变形表征能力进行了评估。其次，在此基础上提出了新的“第一不变量放大”关系，并获得了较为合理的预测结果。最后，利用随机序列吸附算法建立了较接近材料真实细观结构的球形颗粒填充数值模型，进行了大变形情况下的三维数值模拟；为考察颗粒聚集效应的影响，还设置了颗粒均匀随机分布和团聚随机分布两种形式。计算结果与试验数据的对照表明：提出的三维细观数值模型已经能在一定程度上预测填充橡胶的大变形宏观力学行为，且颗粒团聚随机分布模型的预测能力更好一些。试验结果验证了该模型的合理性，所建模型为进一步的相关研究提供了参考。

关键词： 炭黑增强；填充橡胶；大变形行为；细观力学模型；数值模拟
中图分类号： TB330.1；O343 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1007-10

工业上所使用的橡胶材料多为填充有增强相的复合材料，其中最常用的填料是炭黑；炭黑颗粒的加入能够有效改善橡胶弹性体在多个方面的力学性能(如模量、强度和耐磨性等)，使之具备了广泛的应用背景[1]。炭黑颗粒增强橡胶是一类以低模量高聚物为基体的非线性超弹性[2]复合材料，从宏观上看，它是各向同性的均匀材料；但从细观上看，它是非均质的多相材料，其性能不仅与基体和填料本身的性能及用量有关，还与填料的尺寸、形状和分布形式等细观结构特征有关[3-4]。为指导相关材料的设计、研发和生产，有必要探索填充组分对橡胶力学行为的影响规律，建立炭黑颗粒细观因素与复合体系宏观性能间的定量联系。这至今仍是橡胶工业界和学术界中广受关注的课题之一。

要描述橡胶材料的超弹性力学行为特征需要建立一个具体、合适的应变能密度函数形式[2]。以 Hill 的均质化理论[5]为基础，得到了复合材料应变能密度与基体橡胶应变能密度的一阶函数关系，由此形成了基于不同假设的“变形放大”(即“应变放大”、“变形梯度放大”和“第一不变量放大”)细观力学模型[6-8]。Bergstrom 和 Boyce[8]用单向压缩试验对这三者进行了验证，结果表明“应变放大”和“变形梯度放大”理论的预测结果出现较大偏差，而“第一不变量放大”理论的预测结果虽然与试验数据相对接近，但仍未达到准确预测的要求。此外，Castaneda 和 Tiberio[9]还提出了橡胶基超弹性复合材料的二阶均质化求解方法，但其中涉及到多个变量的偏微分方程，过程相当繁琐，暂时只能得到二维情况下的有效解。总的来说，由于颗粒增强橡胶的细观结构与变形机制都较为复杂，相关理论模型的研究还有待进一步的发展。

随着有限元法及计算机技术的发展，目前已有越来越多的学者开始采用数值方法研究各类复合材料的宏细观力学响应。就颗粒增强复合材料的细观数值模型而言，一直以来国内外针对金属基材料的考察较多，但对于橡胶基材料，因其特有的低模量、大变形和超弹性特征导致力学行为更加复杂，这方面的研究发展还较为缓慢。早期有 Govindjee[7]建立的颗粒随机分布的二维平面模型，但由于二维模型与实际情况有很大差别，因此无法给出准确的分析预测结果。Bergstrom 和 Boyce[8]、Li 等[10]采用一种较富有技巧性的“基元”堆积法(即先

收稿日期： 2014-08-26；**录用日期：** 2014-10-26；**网络出版时间：** 2014-11-03 07:55
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141103.001.html
基金项目： 中央高校基本科研业务费专项资金(2013-IV-109)；教育部博士点基金(20130143120005)
通讯作者： 夏勇，博士，副研究员，研究方向为车用聚合物材料的力学行为表征及模拟。 E-mail：xiayong@tsinghua.edu.cn

引用格式： *李旭，夏勇. 炭黑增强橡胶复合材料的大变形细观力学模型[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1007-1016. Li X，Xia Y. Micromechanics models for finite deformation of carbon black reinforced rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1007-1016.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

用一系列相同形状的多面体“基元”进行堆砌，再将其中的某些“基元”随机指定为颗粒）建立了增强橡胶的三维数值模型，但在填充颗粒的形状设定和网格划分上都还比较粗糙。近年来，Lopez-Pamies 等[11]、胡小玲等[12]、李庆和杨晓翔[13]借鉴金属基复合材料研究领域中最具有代表性的 Segurado 和 Llorca[14]的工作，采用随机序列吸附（Random Sequential Absorption，RSA）方法[14]建立了较为精细的球形颗粒填充数值模型，以颗粒增强橡胶复合材料为对象进行了研究。尽管这些模型从数值分析的角度初步揭示了炭黑填料对橡胶基体的增强效应及机制，但实际考察的因素仅有颗粒体积分数一种，因此仍有必要以上述工作为基础，考虑多方面的炭黑增强影响因素，建立更加完善的颗粒填充橡胶细观数值本构模型。

针对上述研究现状，笔者首先讨论颗粒增强超弹性复合材料的大变形细观本构理论，并依据准确可靠的试验数据对现有的几种“变形放大”关系加以分析评估，在此基础上提出修正的“变形放大”细观力学模型，以获得更好的理论预测效果。然后，利用 RSA 方法建立炭黑增强橡胶复合材料的球形颗粒填充细观数值模型，进行大变形情况下的三维有限元模拟；为考察颗粒聚集效应对材料宏观力学性能的影响，设置了填充颗粒在橡胶基体内部的两种分布形式，即颗粒均匀随机分布和颗粒团聚随机分布，并将模拟结果与试验数据进行了对比。

1　细观力学理论模型

1.1　应变能密度函数

设参考构型中复合材料占据的总体积为 Ω_0，其中填充颗粒和橡胶基体部分占据的体积分别为 Ω_0^{f} 和 Ω_0^{m}。按照 Hill 的均质化理论[5]，该复合体系的体积平均应变能密度函数 $\overline{W}$ 可表示为体积平均变形梯度 $\overline{\boldsymbol{F}}$ 的函数：

$$\begin{aligned}\overline{W}(\overline{\boldsymbol{F}}) &= \frac{1}{\Omega_0}\int_{\Omega_0} W(\boldsymbol{F})\mathrm{d}V \\ &= \frac{1}{\Omega_0}\int_{\Omega_0^{\mathrm{f}}} W(\boldsymbol{F})\mathrm{d}V + \frac{1}{\Omega_0}\int_{\Omega_0^{\mathrm{m}}} W(\boldsymbol{F})\mathrm{d}V \\ &= \frac{\Omega_0^{\mathrm{f}}}{\Omega_0}W^{\mathrm{f}}(\boldsymbol{F}) + \frac{\Omega_0^{\mathrm{m}}}{\Omega_0}W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}) \\ &= v_{\mathrm{f}}W^{\mathrm{f}}(\boldsymbol{F}) + (1-v_{\mathrm{f}})W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}) \end{aligned} \tag{1}$$

式中：W 和 $\boldsymbol{F}$ 分别为现时构型中材料的应变能密度函数和变形梯度张量；$\mathrm{d}V$ 为体积微元；$W^{\mathrm{f}}(\boldsymbol{F})$ 和 $W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F})$ 分别为颗粒部分和基体部分的体积平均应变能密度函数；v_{f} 为填充颗粒的体积分数。

考虑到所研究的炭黑颗粒模量比橡胶基体模量高几个量级[8]，可近似认为颗粒是刚性的，即颗粒部分的应变能密度变化可忽略不计，有

$$\overline{W}(\overline{\boldsymbol{F}}) = (1-v_{\mathrm{f}})W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}) \tag{2}$$

严格来说，式(2)中的 $\boldsymbol{F}$ 是一个随时间和空间变化的二阶张量，难以确定。为此，考虑对 $W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F})$ 作泰勒级数展开，将其转化为基体平均变形梯度 $\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}$ 的函数：

$$\begin{aligned}W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}) = {} & W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}) + \\ & \frac{1}{2}(\boldsymbol{F}-\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}):\frac{\partial^2 W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})}{\partial \boldsymbol{F}^2}:(\boldsymbol{F}-\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}) + \\ & \text{high order terms}\end{aligned} \tag{3}$$

忽略式(3)中的高阶项，只取一阶近似（二阶均质化方法则是取二阶近似），即得到复合体系的总体应变能密度与橡胶基体平均应变能密度的关系：

$$\overline{W}(\overline{\boldsymbol{F}}) \approx (1-v_{\mathrm{f}})W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}) \tag{4}$$

比较式(3)和式(4)可看出，式(4)给出的是 $\overline{W}(\overline{\boldsymbol{F}})$ 与 $W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})$ 关系的下界，它忽略了高阶项所代表的变形梯度场的均方波动，一般认为这种波动是由颗粒填充随机性的存在所导致的[9]。

根据连续介质力学，由应变能密度函数 $\overline{W}$ 计算体积平均名义应力 $\overline{\boldsymbol{T}}$ 遵循一般形式：

$$\begin{aligned}\overline{\boldsymbol{T}} &= \frac{\partial \overline{W}(\overline{\boldsymbol{F}})}{\partial \overline{\boldsymbol{F}}} = (1-v_{\mathrm{f}})\frac{\partial W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})}{\partial \overline{\boldsymbol{F}}} \\ &= (1-v_{\mathrm{f}})\frac{\partial W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})}{\partial \boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}}:\frac{\partial \boldsymbol{F}^{\mathrm{m}}}{\partial \overline{\boldsymbol{F}}}\end{aligned} \tag{5}$$

1.2　修正八链模型

式(5)中的 $W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})$ 对应着橡胶基体的平均应变能密度。在这一方面，目前国内外已提出很多本构模型[2]用于描述橡胶弹性体的大变形力学行为，其中具有较好表征效果的是修正八链模型[15]，其应变能密度函数的表达式为

$$W = nk\theta N\left(\beta\sqrt{\frac{I_1}{3N}} + \ln\frac{\beta}{\sinh\beta}\right) - \frac{a}{b+1}\left(\frac{I_1-3}{2}\right)^{b+1} \tag{6}$$

式中：n 为单位体积内的分子链数目；k 为 Boltzmann 常数；θ 为环境温度；N 为单分子链中的链段数目，$\beta = l^{-1}(\sqrt{I_1/3N})$，为逆 Langevin 函数[15]，通常可取对应的 Pade 近似展开[15]，其中 l 为 Langevin函数，I_1 为第一拉伸主不变量；a 和 b 为与分子网络链间相互作用有关的参数[15]。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

相应的，通过应变能密度函数得到单向拉伸情况下修正八链模型的名义应力为

$$T = \mu\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)\left[\frac{9\lambda_m^2 - I_1}{9\lambda_m^2 - 3I_1} - a\left(\frac{I_1 - 3}{2}\right)^b\right] \tag{7}$$

式中：

$$\begin{cases}\mu = nk\theta \\ \lambda_m = \sqrt{N}\end{cases}$$

其中：λ_1 为主拉伸比。a 和 b 在实际使用时均作为拟合参数，可通过对应的宏观力学试验数据确定。

1.3 “变形放大”假设

由式(5)可以看出，要得到具体的复合体系应力-应变关系，不仅需要橡胶基体的应变能密度函数，还需要确定基体平均变形梯度 $\boldsymbol{F}^m$ 与复合材料总体的体积平均变形梯度 $\overline{\boldsymbol{F}}$ 的关联，由此形成了不同关联的“变形放大”细观力学模型。

Mullins 和 Tobin[6] 引入了单向拉伸情况下的“应变放大”假设：

$$\Lambda = 1 + X_\lambda(\lambda - 1) \tag{8}$$

式中：Λ 为基体伸长量；X_λ 为应变放大因子；λ 为宏观整体伸长量。

颗粒填充材料小变形有效模量计算公式[16]（Guth-Gold 模型）为

$$\overline{E} = E^m(1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2) \tag{9}$$

式中：$\overline{E}$ 为颗粒填充材料有效模量；E^m 为基体模量。

通过 X_λ 将 Λ 与 λ 联系起来，其形式采用与颗粒填充材料小变形有效模量计算公式相同的因子形式：

$$X_\lambda = 1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2 \tag{10}$$

Govindjee[7] 则通过假设和分析刚性颗粒在橡胶基体中的仿射运动（即填充颗粒只发生转动而不产生变形）提出“变形梯度放大”假设：

$$\boldsymbol{F}^m = (\overline{\boldsymbol{F}} - v_f\boldsymbol{R}^f)/(1 - v_f) \tag{11}$$

式中：$\boldsymbol{R}^f$ 为颗粒部分的平均转动量。

Bergstrom 和 Boyce[8] 则考虑在一般变形状态下建立关联，提出“第一不变量放大”假设：

$$I_1^m = X_I(\overline{I}_1 - 3) + 3 \tag{12}$$

式中：I_1^m 和 $\overline{I}_1$ 分别为橡胶基体部分和复合材料总体的第一不变量；X_I 为反映两者之间关联的放大因子。对于式(12)，Bergstrom 和 Boyce 在文献[8]中指出 X_I 并无确定的形式，但通过将式(12)代入经典的 Neo-Hookean 模型[2] 求出小变形下的有效模量表达式，再与 Guth-Gold 模型进行类比，可得到单向拉伸情况的 $X_I = 1 + Av_f + Bv_f^2$，其中：$A = 3.5$，为一次项系数；$B = 30$，为二次项系数。

可以看出，不同的“变形放大”理论着眼于从不同角度建立复合材料总体变形与橡胶基体平均变形的定量关系：Mullins 和 Tobin[6] 在建立大变形的“应变放大”关系时直接推广了小变形情形下的 Guth-Gold 模型；Govindjee[7] 通过假设和分析刚性颗粒的变形状况，进而考虑总体变形梯度的放大；Bergstrom 和 Boyce[8] 则认为“第一不变量放大”关系更适合于一般变形状态。从变形机理来看，笔者在总体上较认同“第一不变量放大”关系，但该假设中的“第一不变量放大”因子的形式仍值得商榷。另外必须指出的是，Bergstrom 和 Boyce[8] 的试验直接采用压头位移测量变形，对于橡胶类超弹性材料，这种接触式测量方法无论就精度还是可靠性而言都存在一定的问题，因此也仍有必要以更准确可靠的试验数据为基础，对上述 3 种代表性的“变形放大”理论进行验证。

1.4 修正的“第一不变量放大”关系

如 1.3 节所述，Bergstrom 和 Boyce[8] 提出的“第一不变量放大”因子 X_I 是基于小变形下有效模量表达式的类比结果；但对于橡胶材料的大变形行为，有效模量显然无法准确描述炭黑颗粒对这种非线性力学特征的影响。针对单向拉伸情况，本文直接从复合材料总体的第一不变量 $\overline{I}_1$ 与橡胶基体部分的第一不变量 I_1^m 表达式出发，重新确定“第一不变量放大”关系的放大因子（即两者之比）。

对橡胶基超弹性材料，一般可认为其在变形过程中保持体积不变[2]，则复合同材料总体的第一不变量为

$$\overline{I}_1 = \lambda^2 + 2/\lambda = (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) + 3 \tag{13}$$

相应的，橡胶基体部分的第一不变量为

$$I_1^m = \Lambda^2 + 2/\Lambda = (\Lambda^2 + 2/\Lambda - 3) + 3 \tag{14}$$

于是，第一不变量的放大因子为

$$X_I' = \frac{I_1^m - 3}{\overline{I}_1 - 3} = \frac{\Lambda^2 + 2/\Lambda - 3}{\lambda^2 + 2/\lambda - 3} \tag{15}$$

引入 Mullin-Tobin“应变放大”假设（如式(10)所示），在极小变形阶段（$\lambda \to 1$）有

$$X_I \approx \frac{\Lambda^2}{\lambda^2} = X_\lambda^2 = (1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2)^2 \tag{16}$$

不难看出，对于式(15)，依据“应变放大”假设（如式(10)所示）进行换算得到的第一不变量放大因

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

子 X_I' 是随拉伸比变化的，而非如式(16)所给出的是一个小变形情况下的近似定值。为确定式(16)的结果能否适用于整个较大变形阶段，计算了不同炭黑含量下橡胶的第一不变量放大因子与拉伸比的关系，如图 1 所示。可以看出，填充量越高，第一不变量放大因子随拉伸比的变化越明显。

对这 5 种不同填充含量下的由式(15)得到的第一不变量放大因子求平均值 $\widetilde{X_I}'$，将其与 Bergstrom 和 Boyce[8] 的放大因子(由式(12)求得)和新放大因子(由(16)求得)进行对比，得橡胶的平均第一不变量放大因子与炭黑含量的关系，如图 2 所示。可以看出，在整个变形阶段内，由式(12)求得的放大因子明显低于 $\widetilde{X_I}'$，而由(16)求得的新放大因子正好处于 $\widetilde{X_I}'$ 的上界，考虑到式(4)给出的是 $\overline{W}(\overline{\boldsymbol{F}})$ 与 $W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})$ 关系的下界，引入新放大因子(如式(16)所示)有可能改善式(4)的不足。

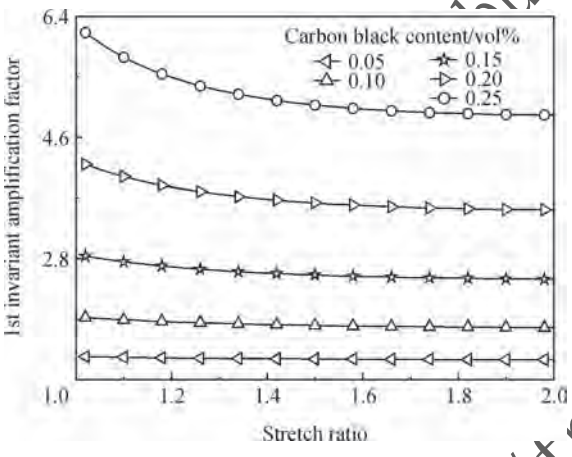


图 1　不同炭黑含量下橡胶的第一不变量放大因子与拉伸比的关系

Fig. 1　Relationship between 1st invariant amplification factor and stretch ratio of rubber at different carbon black contents

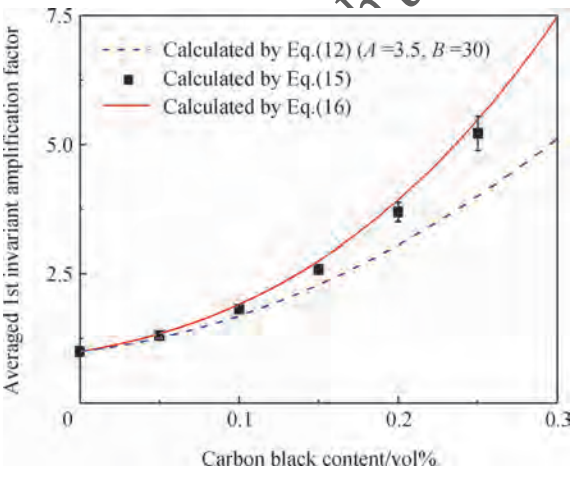


图 2　橡胶的平均第一不变量放大因子与炭黑含量的关系

Fig. 2　Relationship between averaged 1st invariant amplification factor and carbon black content of rubber

为了对这 3 种“变形放大”理论模型的预测效果进行考评，与之作对比的试验数据是一系列具有不同炭黑含量(分别为 0、10.3vol%、17.1vol% 和 20.3vol%)的橡胶复合材料(胶料代号分别为 BSP0、BSPA、BSPB 和 BSPC)的平衡态单向拉伸应力-应变曲线[10]。试验数据是采用非接触式的数据图像同步采集系统开展测试获得的，该方法具有很高的精度，能够满足橡胶类超弹性材料的大变形测量要求[15]。

首先，对式(5)中橡胶基体的本构关系 $W^{\mathrm{m}}(\boldsymbol{F}^{\mathrm{m}})$ 采用 1.2 节中的修正八链模型，即使用不含炭黑的纯胶料 BSP0 的单向拉伸试验数据并按式(7)进行拟合，得到表征橡胶基体超弹性的 4 个材料参数 $\mu=1.779$、$\lambda_{\mathrm{m}}=3.896$、$a=0.8524$ 和 $b=0.0329$。然后，将上述 3 种代表性的“变形放大”关系分别代入式(5)，结合式(7)便可得到单向拉伸情况下对应的 3 种“变形放大”细观力学模型的名义应力表达式。

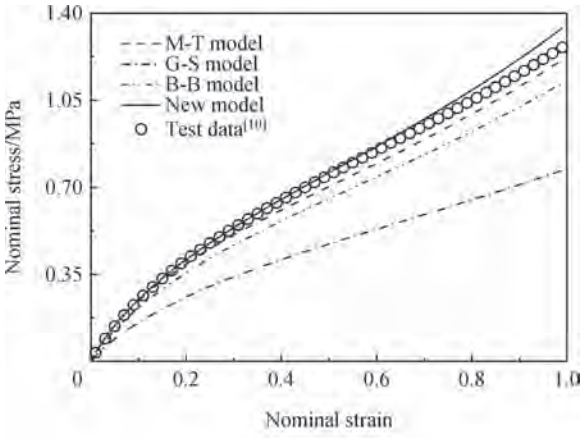
图 3 为 3 种“变形放大”细观力学模型和新模型对不同炭黑含量增强橡胶的单向拉伸力学行为的预测结果与试验数据[10]。可以看出，“应变放大”(M-T)细观力学模型和“变形梯度放大”(G-S)细观力学的预测结果都偏低，尤其是 G-S 模型的预测结果远远偏离试验数据，完全不适用于描述炭黑增强的影响；“第一不变量放大”(B-B)细观力学模型采用 Bergstrom 和 Boyce[8] 的放大因子形式，得到的预测结果与试验数据相比也偏差甚远；而采用笔者提出的修正放大因子形式获得的预测结果最接近试验数据。

2　细观力学数值模型

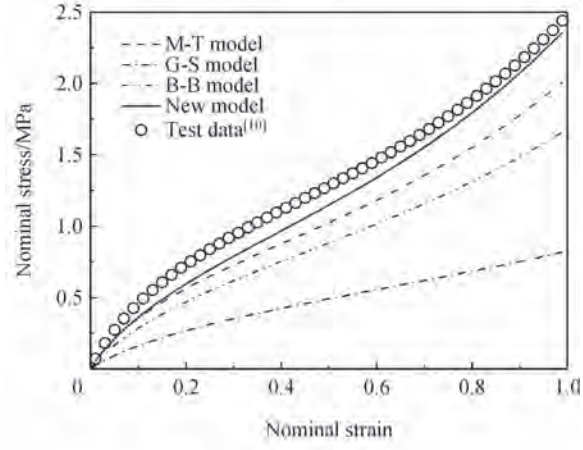
由第 1 节可知，现有的若干细观力学理论模型在描述炭黑增强橡胶材料力学行为时仍存在较多不足。实际上，不同的填充橡胶配方设计会导致在基体内部产生许多细观上不尽相同的颗粒分布形式与聚集状态[4, 17]，而这些因素的差异会在宏观力学行为上有所体现。解析形式的细观力学模型暂时只能通过简化假设和经验性的参数来描述这些细观因素的影响，其中“第一不变量放大”关系不失为一个预

http://tnclxb.buaa.edu.cn

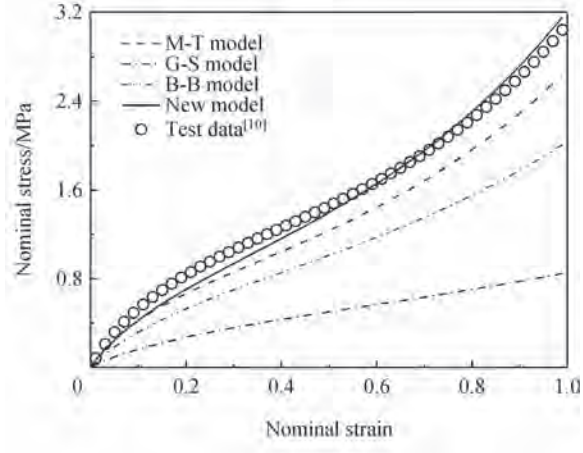
赠阅 复合材料学报



(a) BSPA



(b) BSPB



(c) BSPC

图 3　3 种“变形放大”细观力学模型和新模型对不同炭黑含量增强橡胶的单向拉伸力学行为的预测结果与试验数据[10]

Fig. 3　Prediction results of three kinds of “deformation amplification” micromechanics models and new model and test data[10] for uniaxial tension mechanical behavior of reinforced rubbers with different carbon black contents

测颗粒增强橡胶力学行为的可行方法，但也还远未达到准确预测的要求。

相比于理论本构模型，非均质复合材料细观数值模型的建立主要有两个考虑：一是通过数值求解细观复合材料代表体积单元（Representative Volume Element，RVE）的边值问题来逼近精确解，以此检验各种细观理论方法及模型的准确性和适用范围；二是数值模型所作的假设相对较少，利于考察多方面细观因素对材料宏观本构关系的影响，可为增强橡胶力学行为设计提供较多的信息，因此其研究和发展具有较大的空间和意义。

2.1　代表体积单元

对炭黑增强橡胶复合材料进行细观数值分析时，首先建立边长为 L 的立方体 RVE，再假定基体内部的炭黑颗粒均为尺寸相同的球形（直径为 d），考虑其随机分布特征，采用 RSA 算法[14]生成各个颗粒的随机位置。建模时，假定炭黑颗粒与周围相接触的橡胶基体之间具有完好的界面粘结，即不考虑两者的脱粘。模型中所设的各参数的关系为

$$v_f = \frac{1}{6} n_f \pi \left(\frac{d}{L}\right)^3 \tag{15}$$

式中：n_f 为 RVE 中的颗粒数目。

现阶段已有不少微观观测的结果表明炭黑颗粒在橡胶基体内部往往会形成大小和形状不一的团聚[8, 17]。鉴于此，为考察颗粒聚集效应对材料宏观性能的影响，所建的三维细观数值模型分为两种颗粒分布类型，炭黑增强橡胶数值模型中两种球形颗粒的分布形式如图 4 所示。

一种是颗粒均匀随机分布模型，如图 4(a)所示，即在整个 RVE 内部按顺序生成位置随机的颗粒，该方案中第 i 个颗粒的生成必须符合限制条件，即第 i 个颗粒与之前生成的任意一个颗粒都不能相交，且彼此需保持最小的间距（$0.035d$），以便于相邻颗粒间颈部区域的网格划分[13]；此外，颗粒外缘与 RVE 模型的边界及顶点的距离也不能太近（$\geqslant 0.05d$），这是为了避免可能的单元扭曲，当颗粒与 RVE 的某一边界发生相交时，应将超出的部分复制至对应的另一面，以确保颗粒分布的周期性结构。如生成的颗粒符合上述限制条件，则继续生成下一颗粒，否则即重新生成当前颗粒的位置，直到满足条件为止。当然，该方法只适用于建立颗粒含量不太高（一般小于 30vol%）的填充复合材料 RVE，笔者考察的炭黑增强橡胶填充含量未超过

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

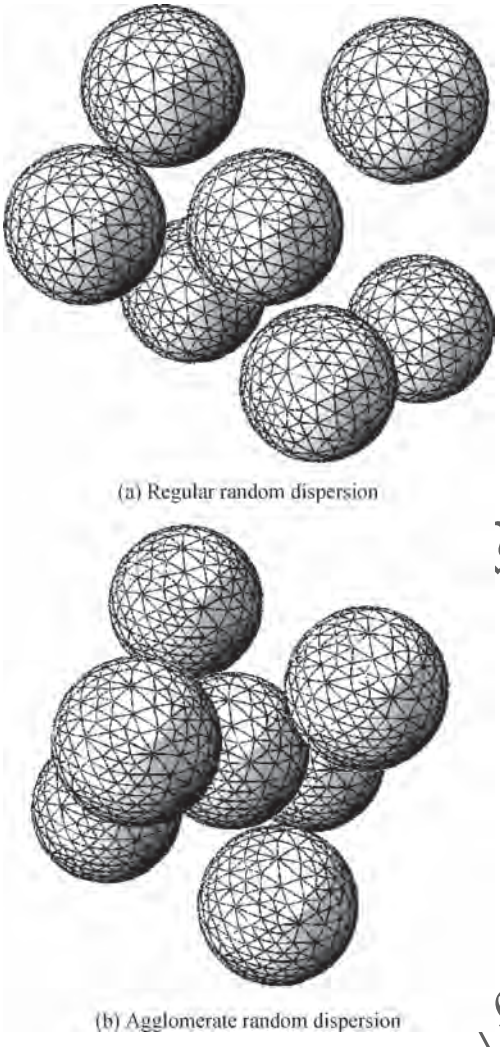


图 4　炭黑增强橡胶数值模型中两种球形颗粒的分布形式

Fig. 4　Two kinds of distribution patterns of spherical particles in numerical model of carbon black reinforced rubber

20.3vol%，满足这一要求。

另一种是颗粒团聚随机分布模型，笔者所考虑的“团聚”聚集在直径为 3.07d 的球形区域内，首先在其中心处生成 1 个颗粒，然后在紧邻中心颗粒的周围(沿 3 个正交方向，距离为 1.035d 处)生成 6 个颗粒，从而构成团聚，如图 4(b)所示。团聚随机分布模型可进一步分为两种情况，即在模型中分别设置 1 个团聚(称为方案 1#)和 2 个团聚(称为方案 2#)。建模时，首先由随机函数确定 1 个或 2 个团聚区域(即前述直径为 3.07d 的球形区域)的中心位置，随后可在其中按前述规则生成 7 个构成此团聚的填充颗粒，如图 4(b)所示；而当模型中包含 2 个团聚时，它们彼此之间仍需保持一个最小的间距(同样为 0.035d)。团聚及其中的颗粒位置确定后，再于 RVE 的剩余空间中按 RSA 方法均匀随机生成剩余的其他颗粒，新生成的颗粒与之前生成的团聚或颗粒均不能相交(最小间距为 0.035d)，直至颗粒含量达到既定的含量。图 5 为含 2 个团聚的炭黑增强橡胶数值模型内部颗粒分布的二维示意图。

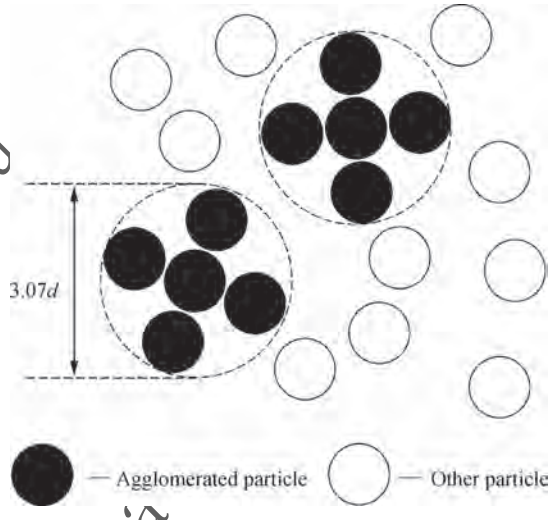


图 5　含 2 个团聚的炭黑增强橡胶数值模型内部颗粒分布的二维示意图

Fig. 5　Bi-dimensional schematic of internal particle distribution for numerical model containing two clusters of carbon black reinforced rubber

2.2　总体建模概况

受硬件资源和计算条件的限制，目前尚无法建立足够大型、精细且能完全反映颗粒增强复合材料内部特征的数值计算模型，因此不得不采用周期性边界条件[18]将实际材料近似为大量具备相同细观结构的 RVE 的集合。为了便于施加周期性边界条件，对模型进行网格划分时应保证 RVE 的对应面网格完全相同，结点相互对应。考虑到颗粒随机分布导致模型内部结构的极度非均匀情况，选用四面体单元完成网格划分，其中橡胶基体采用适合于大变形问题的修正的 10 结点四面体二次杂交单元(C3D10MH)，炭黑颗粒采用修正的 10 结点四面体二次单元(C3D10M)。

橡胶基体的材料模型采用修正八链模型，其 4 个性能参数来自于相应的纯胶料 BSP0 的单向拉伸试验，见 1.4 节；考虑到炭黑颗粒可近似认为是刚性的，其材料模型采用线弹性模型[8, 10]，模量设为 2 500 MPa，泊松比设为 0.3。所有模拟计算均使用 ABAQUS/Standard 6.11 进行求解。计算中使

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

用 ABAQUS 的用户材料子程序 UHYPER 来调用表征橡胶基体超弹性的修正八链模型；采用将沿某一轴向的位移加载施加在 RVE 的边界面上的方法实现单向拉伸模拟；通过关键字 * Equation 来施加 RVE 在 3 个方向上的周期性边界条件。

RVE 的大小或规模（用 RVE 的特征尺寸 L 与颗粒的特征尺寸 d 之比 L/d 来表示）会对计算结果产生影响，一般需要通过试算加以确定，以保证所建的模型在规模合适的同时又能具有较好的代表性。以往很多关于 RVE 尺寸大小的研究表明，对不同的复合材料，L/d 一般可在 3/1 至 10/1 之间进行选择[19]。出于计算成本和计算效率的综合考虑，以炭黑含量为 17.1vol% 的情况为例，建立了 6 种不同规模的颗粒均匀随机分布 RVE 模型进行试算（L/d 取 3/1 ～ 8/1），结果表明当 $L/d = 6/1$ 时已能够得到离散误差相对较小的计算结果。故最终选定的 RVE 规模为 L/d 为 6/1，这种情况下一个典型的模型单元数约为 75 000 个。图 6 为炭黑含量为 17.1vol% 的颗粒均匀随机分布炭黑增强橡胶 RVE 模型示意图。

表 1 为不同炭黑含量增强橡胶三维细观数值模型的计算样本数。考虑到颗粒位置随机分布带来的离散性，对每种炭黑含量的材料都计算了多个样本（即不同随机数对应的不同 RVE 随机模型），再对所得结果取统计平均。

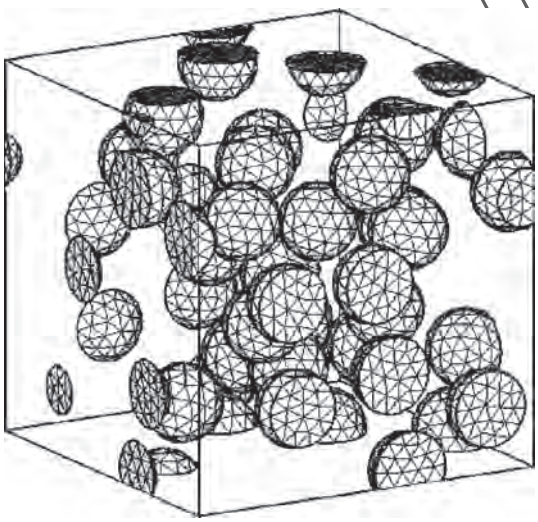


图 6　炭黑含量为 17.1vol% 的颗粒均匀随机分布炭黑增强橡胶 RVE 模型示意图

Fig. 6　Schematic of RVE model with particles regular random distribution of carbon black reinforced rubber when carbon black content is 17.1vol%

表 1　不同炭黑含量增强橡胶三维细观数值模型的计算样本数

Table 1　Sample number of 3D micromechanics numerical models of reinforced rubbers with different carbon black contents

Carbon black content/vol%	Sample number of numerical model		
	Regular random dispersion	Agglomerate random dispersion Scheme 1#	Agglomerate random dispersion Scheme 2#
10.3	8	10	10
17.1	8	10	10
20.3	8	10	10

2.3　计算结果与讨论

图 7 为不同颗粒分布形式下橡胶的细观数值模型的预测结果与试验数据[10]。图中标示出了计算结果的离散误差，同时给出了通过相应的试验数据[10]模拟得出的各胶料的单向拉伸名义应力-应变曲线。可以看出，总体而言三维细观数值模型的计算结果均与试验曲线较为接近，其准确度明显优于理论模型。

可以看出，颗粒团聚随机分布模型和颗粒均匀随机分布模型的计算结果有所不同，前者的计算结果要高于后者的，且设置 2 个团聚的模型计算结果也高于设置 1 个团聚的模型计算结果。由图 7(a) 可见，当炭黑含量为 10.3vol% 时，在变形起始阶段，团聚随机分布模型方案 1# 的计算结果与试验数据更为吻合；但当变形增大至一定程度时（宏观伸长比约为 1.4），计算结果逐渐高于试验数据，而均匀随机分布模型的计算结果则逐渐靠近试验数据。由图 7(b) 可以看出，当炭黑含量为 17.1vol% 时，在名义应变小于 0.2 的范围内，团聚随机分布模型方案 2# 的计算结果与试验数据吻合较好；名义应变大于 0.2 后，计算结果渐渐高于试验数据，而团聚随机分布模型方案 1# 的计算结果逐渐靠近试验数据。由图 7(c) 可以看出，当炭黑含量为 20.3vol% 时，在名义应变小于 0.15 的范围内，团聚随机分布模型方案 2# 的计算结果与试验数据吻合良好，但其求解过程在达到该应变时便不收敛，而另两种模型的计算结果均低于试验数据。

从机理上分析可知，在变形起始阶段橡胶基体内部的颗粒分布形式更接近于团聚随机分布，且炭黑含量越高，颗粒的聚集效应越明显；而随着宏观变形的发展，部分颗粒团聚逐渐发生解离，从而导

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

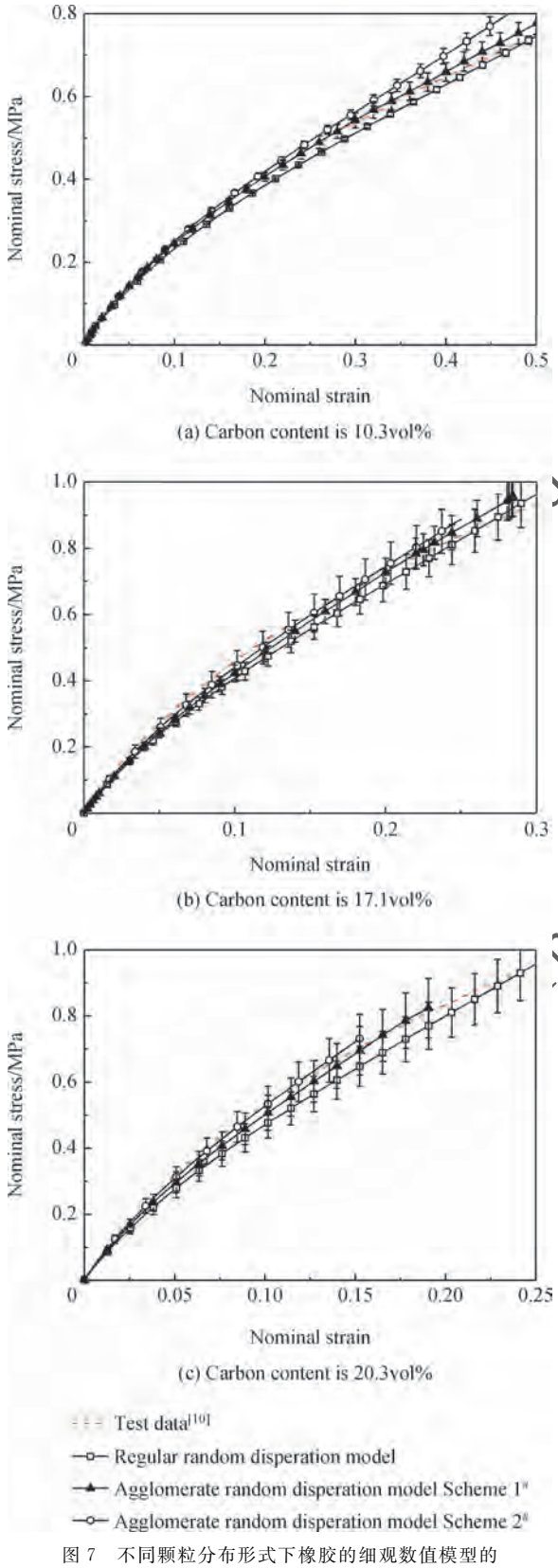


图 7　不同颗粒分布形式下橡胶的细观数值模型的预测结果与试验数据[10]

Fig. 7　Prediction results of micromechanics numerical models with different particle distribution forms and test data[10] of rubbers

致实际的颗粒分布情况有所改变，逐渐趋向于聚集效应较弱或均匀随机分布的形式。

就计算结果来看，所建立的三维球形随机填充细观数值模型已能在一定程度上预测颗粒增强橡胶的大变形宏观力学行为，其中颗粒团聚随机分布模型的预测能力更好一些。当然，必须指出的是就 RVE 模型内部团聚数目和团聚形式的设置尚无充分的依据，目前还仅局限于假设。在进一步工作中，有必要对增强橡胶在典型细观结构形态下的颗粒团聚数目、形式甚至尺寸分布等的影响进行量化分析。同时还必须指出，由于模型规模受硬件资源的限制，现阶段的计算结果还不可避免地存在离散，尤其在填充量较高时离散较大；同样受硬件资源限制，模型的网格划分不可能太细，从而导致填充量越高的 RVE 模型能够模拟的应变范围越小，越早出现不收敛现象，解决这一问题可能需要使用网格重划分技术，但因为 ABAQUS 的网格重划分技术在三维大变形问题方面尚欠成熟，暂未涉及这方面的尝试。

3　结　论

（1）依据试验数据，基于均质化方法和“变形放大”假设，对现有的几种颗粒增强橡胶复合材料的细观力学模型进行了分析评估，并在此基础上提出了新的理论预测模型，即结合“第一不变量放大”假设与“应变放大”假设关系式，得到了新的“第一不变量放大”关系的放大因子；与试验数据的比较结果表明，新的“第一不变量放大”关系较现有的 3 种“变形放大”细观力学模型都更为合理。

（2）利用随机序列吸附方法建立了计及颗粒随机分布与团聚特征的橡胶复合材料三维细观数值模型，计算结果与试验数据的对照表明，该模型能够较好地表征炭黑增强对橡胶超弹性性能的影响，并能在一定程度上预报其大变形宏观力学行为。相比于颗粒均匀随机分布模型，颗粒团聚随机分布模型的预测能力更好一些。这些结果既验证了该模型的合理性，也为进一步的相关研究提供了参考。

参考文献：

[1] Wang Y Q. Basis of rubber materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 115-128 (in Chinese).
王艳秋. 橡胶材料基础[M]. 北京：化学工业出版社，2006：115-128.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

[2] Boyce M C, Arruda E M. Constitutive models of rubber elasticity: A review[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(3): 504-552.

[3] Meinecke E A, Taftaf M I. Effect of carbon black on the mechanical properties of elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(3): 534-547.

[4] Fu Z. Property and design application of rubber materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 60-103 (in Chinese).
傅政. 橡胶材料性能与设计应用[M]. 北京：化学工业出版社，2003：60-103.

[5] Hill R. On constitutive macro-variables for heterogeneous solids at finite strain[J]. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1972, 326(1565): 131-147.

[6] Mullins L, Tobin N R. Stress softening in rubber vulcanizates Part 1: Use of strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9(9): 2993-3009.

[7] Govindjee S. An evaluation of strain amplification concepts via Monte Carlo simulations of an ideal composite[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(1): 25-37.

[8] Bergstrom J S, Boyce M C. Mechanical behavior of particle filled elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72(4): 633-656.

[9] Castaneda P P, Tiberio E. A second-order homogenization method in finite elasticity and applications to black-filled elastomers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2000, 48(6-7): 1389-1411.

[10] Li X, Xia Y, Li Z R, et al. Three-dimensional numerical simulations on the hyperelastic behavior of carbon-black particle filled rubbers under moderate finite deformation[J]. Computational Materials Science, 2012, 55: 157-165.

[11] Lopez-Pamies O, Goudarzi T, Danas K. The nonlinear elastic response of suspensions of rigid inclusions in rubber: II — A simple explicit approximation for finite-concentration suspensions[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2013, 61(1): 19-37.

[12] Hu X L, Liu X, Li M, et al. 3D finite element modeling of the hyperelastic mechanical behavior of CB-filled rubber[J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2013, 33(Suppl. 1): 117-121 (in Chinese).
胡小玲，刘秀，李明，等. 炭黑填充橡胶超弹性力学性能的三维有限元模拟[J]. 固体力学学报，2013，33(增刊1)：117-121.

[13] Li Q, Yang X X. Study on macroscopic and microscopic mechanical behavior of carbon black filled rubber composite[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(18): 132-139 (in Chinese).
李庆，杨晓翔. 炭黑填充橡胶复合材料的宏细观力学行为研究[J]. 机械工程学报，2013，49(18)：132-139.

[14] Segurado J, Llorca J. A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2002, 50(10): 2107-2121.

[15] Xia Y, Li W, Xia Y M. Test and characterization for the incompressible hyperelastic properties of conditioned rubbers under moderate finite deformation[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2004, 17(4): 307-314.

[16] Qiao S R. Mesoscopic mechanical properties of composite materials[M]. Xi'an: Northwest Polytechnic University Press, 1997: 86-97 (in Chinese).
乔生儒. 复合材料细观力学性能[M]. 西安：西北工业大学出版社，1997：86-97.

[17] Yatsuyanagi F, Suzuki N, Ito M, et al. Effect of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems[J]. Polymer, 2001, 42(23): 9523-9529.

[18] Hazanov S, Huet C. Order relationship for boundary conditions effect in heterogeneous bodies smaller than the representative volume[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1994, 42(12): 1995-2011.

[19] Ostoja-Starzewski M, Du X, Khisaeva Z, et al. Comparison of the size of representative volume element in elastic, plastic, thermoelastic and permeable random microstructures[J]. International Journal of Multiscale Computational Engineering, 2007, 5(2): 73-82.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报

赠阅 复合材料学报

Micromechanics models for finite deformation of carbon black reinforced rubber composites

LI Xu[1], XIA Yong[*2]

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to investigate the effects of carbon black on the hyper-elastic mechanical behaviors of rubber composites, first, by employing the quasi-static mechanical test data of carbon black reinforced rubber composites with different filling volume fractions, the finite deformation characterizing abilities of existing "deformation amplification" micromechanics models which based on homogenization method were evaluated. Then, a new "1st invariant amplification" relationship was proposed on the basis, and rational prediction results were obtained. Finally, by using the random sequential absorption algorithm, the spherical particulate filling numerical models which were approximate to the real microstructures of materials were established, and 3D numerical simulations under finite deformation situation were conducted. In order to investigate the influences of particle clustering effect, two forms which were particles regular random dispersion and agglomerate random dispersion were designed. The comparison between computational results and test data indicates that the proposed 3D micromechanics numerical modes are able to predict the finite deformation macroscopic mechanical behavior of filled rubbers to some extent, and the prediction abilities of particles agglomerate random dispersion models are better. The test results confirm the reliability of proposed models, and the proposed models provide some references to the further related research.

Keywords: carbon black reinforcement; filled rubber; finite deformation behavior; micromechanics model; numerical simulation

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica 第32卷 第4期 8月 2015年 Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.002

TiO_2-GO 的制备及 TiO_2-GO/环氧树脂涂层的抗腐蚀性能

全下文载

余宗学*[1]，马瑜[1]，何毅[1,2]，梁灵[1]，吕亮[1]，曾广勇[1]，尹迪[1]

（1. 西南石油大学 化学化工学院，成都 610500；2. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室，成都 610500）

摘　要： 为了提高环氧树脂涂层的抗腐蚀性能，首先，利用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯（GO）。然后，将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷（KH550）改性纳米 TiO_2 负载在 GO 表面，制备了改性纳米 TiO_2 与 GO 的复合颗粒（TiO_2-GO），通过 FTIR、XRD 和 SEM 对 TiO_2-GO 进行了表征。最后，将 TiO_2-GO 分散于环氧树脂中，分别制备出 TiO_2-GO 含量为 1wt%、2wt% 和 3wt% 的 TiO_2-GO/环氧树脂涂层及纯环氧树脂涂层，通过 SEM 观察了涂层断面形貌，利用电化学工作站和高温高压抗腐蚀测试表征了涂层的防腐蚀性能。结果表明：纳米 TiO_2 通过化学键与 GO 结合在一起，将 TiO_2-GO 分散于环氧树脂涂层中可以显著提高环氧树脂涂层的抗腐蚀性能。研究为通过添加 GO 的方法改善环氧树脂涂层的防腐性能提供了参考。

关键词： 氧化石墨烯；KH550；纳米 TiO_2；复合涂层；抗腐蚀

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1017-08

氧化石墨烯（Graphene Oxide，GO）是通过对天然鳞片石墨进行氧化、分离而得到的单片层氧化石墨。与石墨烯相比，GO 中含有大量的羟基、羧基和环氧等反应活性较高的官能团[1-2]。这些活性官能团的存在使 GO 的强度不及石墨烯且热稳定性差，限制了其应用[3]，但 GO 作为一种片状材料可以提高涂层的抗渗透性能。纳米 TiO_2 具有良好抗候性、抗腐蚀性等优点，同时也存在易团聚及在有机相中分散稳定性差等缺点[4-5]。为改善两者的缺点并结合两者的优点，将纳米 TiO_2 表面改性后与 GO 结合，制备改性纳米 TiO_2 与 GO 的复合颗粒（TiO_2-GO），可在减轻纳米 TiO_2 团聚现象的同时，改善 GO 的性能[6-7]。

环氧树脂（Epoxy，EP）涂层作为一种常用的涂层，具有抗热性高、与金属结合力强且价格低的优点。但 EP 涂层固化后交联密度高导致内应力大，存在耐候性差、质地硬脆且不抗冲击等缺点，同时由于溶剂在固化过程中挥发而在涂层内部形成许多微孔道，使涂层的抗腐蚀性能降低[8]。为改善 EP 涂层的性能，可以在其中分散片状纳米材料以减少内应力并有效封堵微孔道，从而增强涂层的抗腐蚀性能[9]。

现阶段，有关 GO 结合纳米粒子的工作研究较多，但有关 TiO_2-GO/EP 复合涂层电化学腐蚀性能及抗高温高压腐蚀性能的研究还很缺乏。笔者使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷（KH550）处理 TiO_2 表面，然后将改性 TiO_2 与 GO 结合制备 TiO_2-GO，并将 TiO_2-GO 分散于 EP 中制备 TiO_2-GO/EP 复合涂层，研究复合涂层的电化学抗腐蚀性能及抗高温高压腐蚀性能。

1　实验原料及方法

1.1　实验原料

采用的实验原料有：鳞片石墨，颗粒粒径小于 37 μm；浓硫酸，AR，纯度大于 98%；高锰酸钾，AR，纯度大于 99.5%；硝酸钠，AR，纯度大于 99%；双氧水，H_2O_2 含量大于 30wt%；浓盐酸，HCl 含量约为 37.5wt%；纳米 TiO_2，粒径约为 30 nm，锐钛型；无水乙醇，AR，纯度大于 99.7%；EP，WSP-6101 型；丙酮，AR，纯度大于 99.5%；硅烷偶联剂 KH550；N，N-二甲基甲酰胺（Dimethylformamide，DMF），AR，纯度大于 99.5%。

收稿日期： 2014-08-26；**录用日期：** 2014-10-22；**网络出版时间：** 2014-11-18　11:32

网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.002.html

基金项目： 四川省应用基础研究计划（V200801）

通讯作者： 余宗学，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为纳米复合材料。　E-mail：haiqingy@163.com

引用格式： 余宗学，马瑜，何毅，等. TiO_2-GO 的制备及 TiO_2-GO/环氧树脂涂层的抗腐蚀性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1017-1024.
Yu Z X，Ma Y，He Y，et al. Preparation of TiO_2-GO and anti-corrosion performances of TiO_2-GO/epoxy coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1017-1024.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

1.2　GO 及 TiO_2-GO 的制备

GO 的制备采用改进的 Hunmmers 法[2, 10]。制备过程包括以下步骤。

(1) 低温反应。首先，称取 1 g 鳞片石墨置于 250 mL 烧瓶中，向其中加入 24 mL 浓硫酸；然后，在冰水浴中搅拌 30 min，加入 1 g 硝酸钠，再搅拌 30 min 后加入 5 g 高锰酸钾；最后，在冰水浴中搅拌 1.5 h。

(2) 中温反应。将烧瓶移入 39 ℃油浴锅中持续搅拌 2.5 h。

(3) 高温反应。首先，将油浴锅的温度上升至 95 ℃并向其中滴加 41 mL 去离子水，搅拌 1 h；其次，加入 120 mL H_2O_2 含量为 10wt%的双氧水，反应 30 min；然后，加入 100 mL 盐酸（浓度为 1 mol/L），待不产生气泡后停止反应；最后，经超声、离心和干燥处理得 GO。

制备 TiO_2-GO 可分为如下两步：

(1) 改性纳米 TiO_2 的制备。首先，称取 0.3 g 纳米 TiO_2 和 6 g KH550 于 150 g 无水乙醇中超声分散 30 min；然后，移入到 500 mL 三口烧瓶中，加热到乙醇回流并进行磁力搅拌；接着，向其中滴加 14 g 蒸馏水和 30 g 无水乙醇的混合溶液，保持加热并搅拌，反应 6 h；最后，待反应结束后趁热抽滤，用无水乙醇洗涤 3 次，在 60 ℃下干燥 24 h，研磨即得改性纳米 TiO_2。

(2) TiO_2-GO 的制备。首先，称取 0.2 g 改性纳米 TiO_2 和 0.3 g GO，将其加入到 100 mL DMF 中超声分散 30 min；然后，在 105 ℃下搅拌 3 h，待反应结束后过滤，并用无水乙醇洗涤 3 次；最后，在 60 ℃下干燥 24 h，研磨即得 TiO_2-GO。图 1 为 TiO_2-GO 制备示意图。

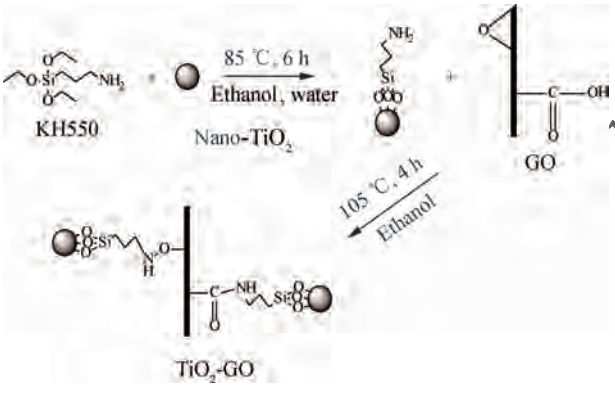


图 1　TiO_2-GO 制备示意图

Fig. 1　Schematic of TiO_2-GO preparation

1.3　TiO_2-GO/EP 电极的制备

先对基体钢片（钢级为 P110）采用 YX-6050 型喷砂机（四川渝鑫机械设备有限公司）进行喷砂处理，然后将钢片背部与铜导线焊接。基体钢片尺寸约为 2 mm×12 mm×20 mm。

首先，在 EP 中分别加入 1wt%、2wt%和 3wt%的 TiO_2-GO，并超声分散 1 h；然后，将分散有 TiO_2-GO 的 EP 以及纯 EP 分别移入喷枪中，均匀喷涂在对应的已喷砂和焊接的基体钢片上，涂层的喷涂在基体钢片喷砂处理完成后的 1 h 内进行；最后，待喷涂完成后，将带有涂层的钢片先于 120 ℃下烘烤 60 min 后，再于 220 ℃下烘烤 120 min，得到试样。

1.4　测试及表征

采用 WQF-520 型傅里叶变换红外光谱仪对 TiO_2-GO 和 GO 进行 FTIR 分析。将粉末样品在 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行测试，采用 Cu 靶，Kα 辐射源，扫描速度为 5 (°)/min，扫描范围为 6°～90°。将涂层在液氮中脆断，采用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜观察 GO、TiO_2-GO 以及涂层断面的形貌。采用 CHI604D 型电化学工作站测试涂层的电化学阻抗谱图（Electrochemical Impedance Spectroscopy，EIS），频率范围为 10^5～10^{-2} Hz，信号为 20 mV 正弦波，采用三电极体系，铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极（Saturated Calomel Electrode，SCE）为参比电极，涂有复合涂层的钢片为工作电极，工作电极连续浸泡在溶液中，并在浸泡一定时间后测量其阻抗。腐蚀介质为 3.5wt%的 NaCl 溶液，涂层的抗高温高压腐蚀测试在海安石油科技仪器有限公司生产的耐 70 MPa、200 ℃高温高压反应釜中进行，并按 SY/T 0544—2010《石油钻杆内涂层技术条件》[11]进行测试，在 pH = 12.5，压力为 65 MPa，介质为 CO_2，温度为 165 ℃的条件下腐蚀 24 h，然后用划痕法和刀挑法[11]评价涂层的附着力。

2　结果与讨论

2.1　TiO_2-GO 的表征

图 2 为 GO 和 TiO_2-GO 的 FTIR 谱图。可见，在 TiO_2-GO 的 FTIR 谱图中，在 2 920、2 843、1 109 和 1 038 cm^{-1} 处出现的分别为 KH550 中—CH_3、—CH_2—、Si—O—Si 和 Si—O—C 的吸收峰[5]，1 640 cm^{-1} 处为—NH_2 的吸收峰[12]，765～

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

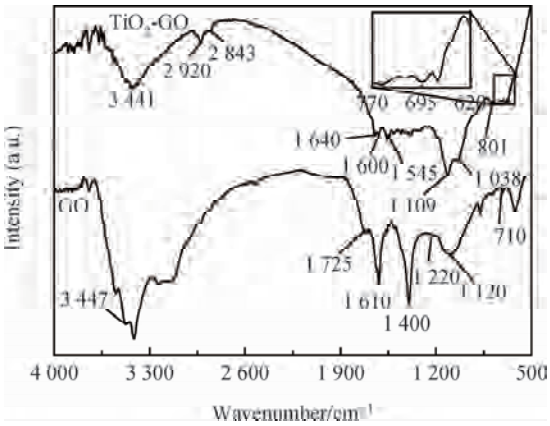


图 2　GO 和 TiO_2-GO 的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of GO and TiO_2-GO

620 cm^{-1}处为 Ti—O—Ti 的吸收峰[5]，由此可知，KH550 已成功地键合在纳米 TiO_2 的表面。

将 TiO_2-GO 的 FTIR 谱图和 GO 进行对比发现，在 GO 谱图中 1 120 cm^{-1}处的 C—O—C 吸收峰消失了，而出现了 1 545 cm^{-1}处的—CN 的吸收峰，以及在 801 cm^{-1}和 1 545 cm^{-1}处的—NH 的吸收峰[12-13]。可以推断 GO 和纳米 TiO_2 表面的 KH550 发生了反应，纳米 TiO_2 通过 KH550 与 GO 结合在一起。

图 3 为纳米 TiO_2、TiO_2-GO 和 GO 的 XRD 谱图。在 GO 的 XRD 谱图中，约 11°处为 GO 的特征衍射峰[2, 3, 8, 14]。在 GO-TiO_2 的 XRD 谱图中，出现了纳米 TiO_2 的特征衍射峰，且约 11°处的 GO 衍射峰仍然存在，这表明纳米 TiO_2 负载并没有破坏 GO 的结构，由此可以判断纳米 TiO_2 已成功地负载在 GO 的表面。

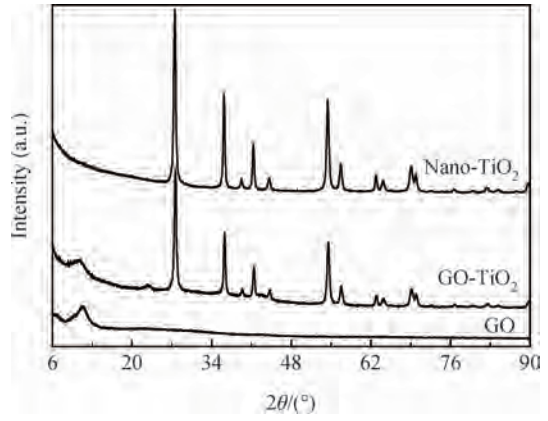


图 3　纳米 TiO_2、TiO_2-GO 和 GO 的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of nano-TiO_2, TiO_2-GO and GO

图 4 为 GO 和 TiO_2-GO 的 SEM 照片。从图 4(a)中可以看出，GO 为无序褶皱结构，这是 Hunmmers 法制备的 GO 特征形貌[2, 15-16]。图 4(b)表明纳米 TiO_2 已成功地负载在 GO 表面，并且纳米 TiO_2 在 GO 上分布得较为均匀，团聚现象并不明显。此外，TiO_2-GO 仍有褶皱形貌，表明 TiO_2 负载在 GO 的表面并没有破坏 GO 的结构。

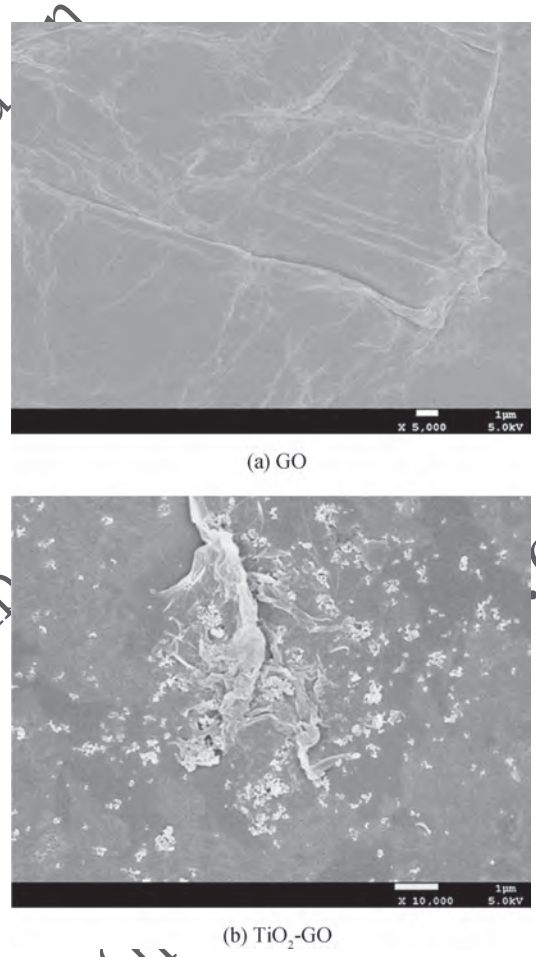


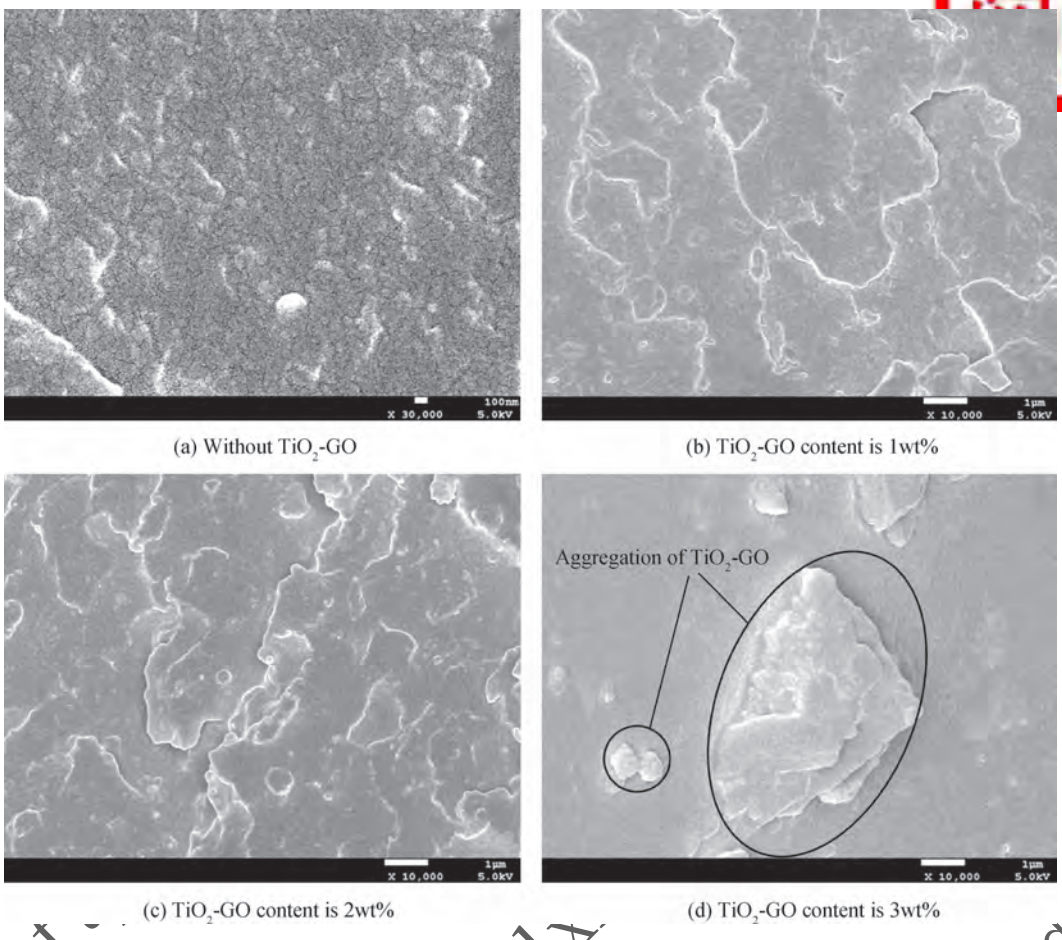
图 4　GO 和 TiO_2-GO 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photographs of GO and TiO_2-GO

2.2　纯 EP 涂层及 TiO_2-GO/EP 复合涂层的断面形貌

图 5 为纯 EP 涂层和不同 TiO_2-GO 含量的 TiO_2-GO/EP 复合涂层断面的 SEM 照片。在图 5(a)中可以看到，纯 EP 涂层的断面比较平滑整齐，属于脆性断裂。从图 5(b)和图 5(c)中可以看出，TiO_2-GO 的加入使得断面的粗糙度增加，趋于韧性断裂的形貌特征，TiO_2-GO 的含量越高，其阻止内应力集中的作用也就越明显。但在图 5(d)所示的 3wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层断面的 SEM 照片中

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Without TiO_2-GO　(b) TiO_2-GO content is 1wt%

(c) TiO_2-GO content is 2wt%　(d) TiO_2-GO content is 3wt%

图 5　纯 EP 涂层和不同 TiO_2-GO 含量的 TiO_2-GO/EP 复合涂层断面的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photographs of fracture surfaces of pure EP coating and TiO_2-GO/EP composite coatings with different TiO_2-GO contents

出现了颗粒状团聚体，如继续增加填料量，团聚现象将更为严重，此时，已不宜再增加 TiO_2-GO 的含量。

2.3　纯 EP 涂层及 TiO_2-GO/EP 复合涂层的抗腐蚀性能

图 6 为纯 EP 涂层和不同 TiO_2-GO 含量的 TiO_2-GO/EP 复合涂层浸泡不同时间后的阻抗谱图。由图 6(a)可见，在 EP 中加入 TiO_2-GO 使涂层的阻抗半径有明显增加。阻抗半径大小可以表示阻抗的大小，这说明在浸泡 1 h 后 2wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的阻抗最大。涂层阻抗会随浸泡延长而变化，这个变化过程可以反映涂层的抗腐蚀性能，在 EP 中加入 TiO_2-GO 可明显增加电解质穿过涂层的路径，从而增强涂层的抗腐蚀性能，在阻抗谱图中表现为阻抗半径增大[17-18]。由图 6(b)～图 6(d)可以看出，4 种涂层的阻抗半径都会随着浸泡时间的增加显著减小，但始终都是 2wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的阻抗最大。涂层阻抗半径的减小是电解质溶液随浸泡时间的延长而逐渐进入到涂层内导致的。

由图 6(b)可见，纯 EP 涂层已经出现了 Warburg 阻抗，而其他 3 种涂层并未出现，这表明纯 EP 涂层浸泡 24 h 后已经开始失效。

由图 6(c)可见，纯 EP 涂层和 1wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的阻抗半径已经十分接近，说明此时 1wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的抗腐蚀性能和纯 EP 涂层的相当，1wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层已开始失效。

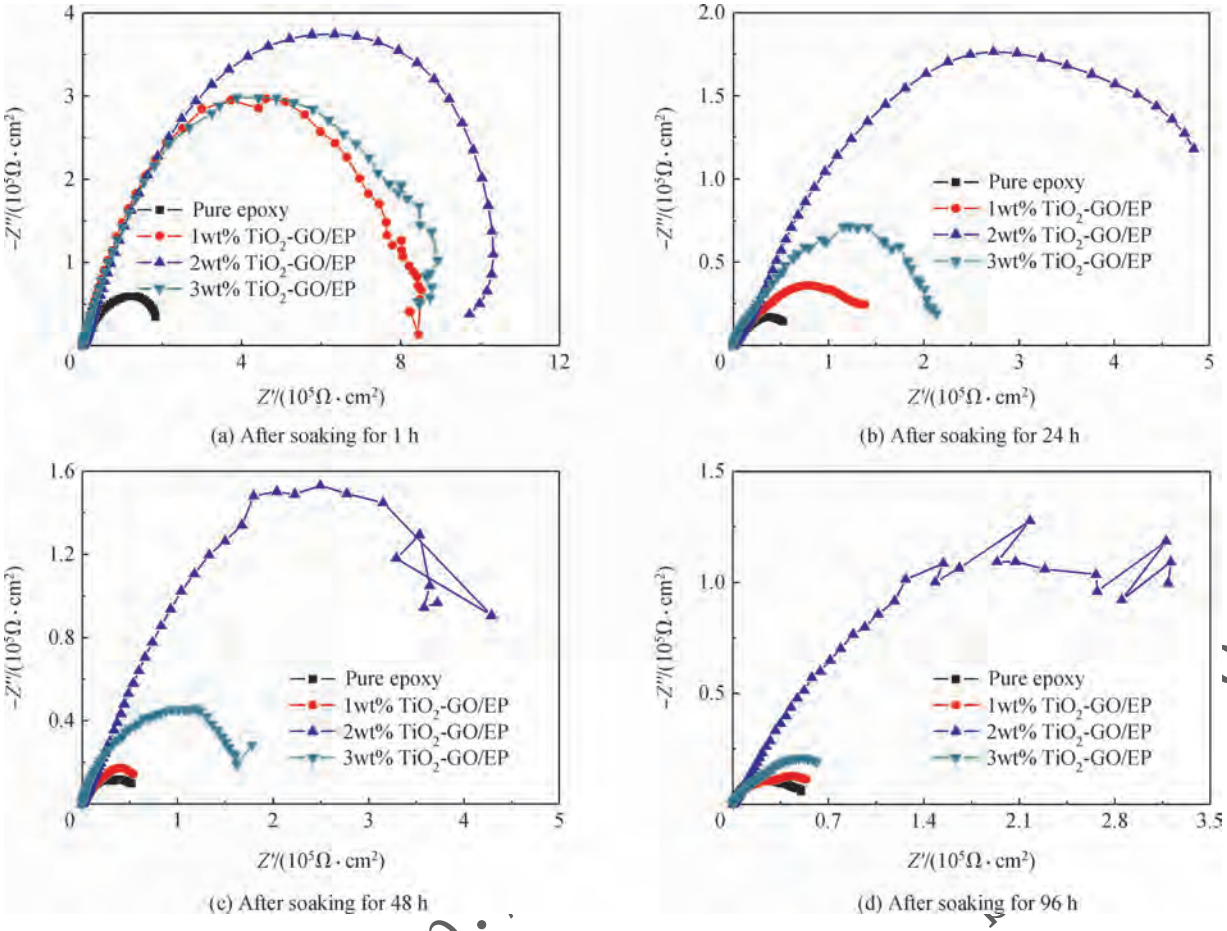
由图 6(d)可见，2wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的阻抗半径比纯 EP 涂层、1wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层和 3wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的阻抗半径大得多，后 3 种涂层的阻抗半径相差不大，表明

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

此时 1wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层、3wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的抗腐蚀性能与纯 EP 涂层的相当，而 2wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层仍能较好地保护基底金属。

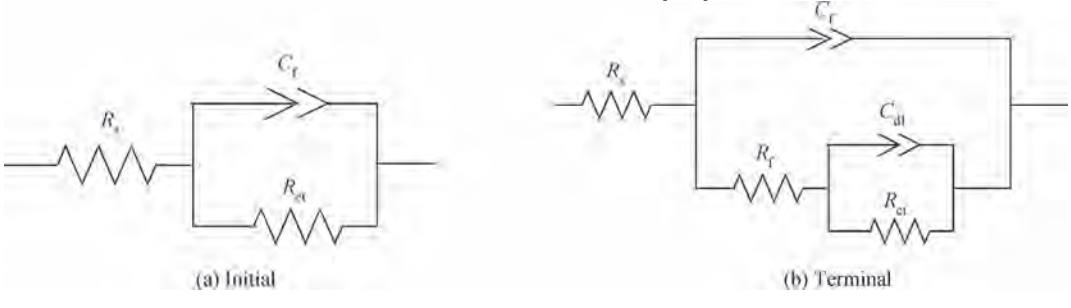
图 7 为不同阶段的阻抗谱图等效电路图。在浸泡初期阶段，腐蚀介质没有穿透涂层，基底钢片没有发生腐蚀，此时涂层可以被认为是一层完全阻隔了电解质溶液与基底钢片的隔绝层[19-21]，这时使用



Z' — Real impedance; Z'' — Imaginary impedance.

图 6 纯 EP 涂层和不同 TiO_2-GO 含量的 TiO_2-GO/EP 复合涂层浸泡不同时间后的阻抗谱图

Fig. 6 Impedance spectra of pure EP coating and TiO_2-GO/EP composite coatings with different TiO_2-GO contents after soaking for different time



R_s — Solution resistance; C_f — Coating capacitance; R_{ct} — Coating resistance; R_f — Microporous coating surface resistance; C_{dl} — Interface blister part of electric double layer capacitance.

图 7 不同阶段的阻抗谱图等效电路图

Fig. 7 Impedance spectra equivalent circuit diagram of different phases

http://fhclxb.com

赠阅 复合材料学报

ZSimpWin(电化学阻抗处理软件)拟合的等效电路图如图 7(a)所示。随着浸泡时间的延长，腐蚀介质到达基底金属表面并与之发生了腐蚀反应，涂层开始失效[19-22]，出现 Warburg 阻抗，此时的阻抗谱图拟合的等效电路如图 7(b)所示。不同涂层的阻抗半径均随着浸泡时间的延长而不断下降，但由于不同涂层的抗腐蚀性能不同，出现 Warburg 阻抗所需的浸泡时间长短不一。Warburg 阻抗出现时间的推迟是由于在 EP 中添加 TiO_2-GO 后，涂层在固化过程中因溶剂挥发而形成的微孔被封堵，使腐蚀介质不易进入涂层内部，从而增强了复合涂层的抗腐蚀性能。不同的涂层随着浸泡时间的持续其阻抗半径均不断地减小，但由于不同涂层的抗腐蚀性能不同，出现 Warburg 阻抗所需的浸泡时间长短不一，但在相同浸泡条件下 Warburg 阻抗出现越晚的涂层其抗腐蚀性能越好。在涂层中加入 TiO_2-GO 会使涂层的抗腐蚀性能增强，这是 TiO_2-GO 的加入增加了电解质的渗透路径导致的，表现为复合涂层的阻抗谱图阻抗谱半径在浸泡 1 h 时均明显较纯 EP 涂层的大。随着填料的含量从 1wt%增加到 2wt%后，这种增加效应会得到加强，但并不会随着增加量的增加进一步加强。当添加量为 3wt%时，涂层中 TiO_2-GO 会发生团聚(如图 5(d)所示)，而团聚现象的存在会降低 TiO_2-GO 的作用，从而导致添加量为 3wt%的复合涂层抗腐蚀性能不及添加量为 2wt%的复合涂层的。在所有涂层中，2wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的抗腐蚀性能最好，这体现在浸泡初期其阻抗半径最大(如图 6(a)所示)，且出现 Warburg 阻抗所需的浸泡时间也最长。

2.4　纯 EP 涂层及 TiO_2-GO/EP 复合涂层的抗高温高压腐蚀性能

图 8 为高温高压腐蚀后纯 EP 涂层和不同 TiO_2-GO 含量的 TiO_2-GO/EP 复合涂层的表面，涂层厚度约为 150 μm。

从图 8(a)中可以看出，纯 EP 涂层经高温高压腐蚀后表面无裂痕，但有不平整和起泡现象，用划痕法和刀挑法测得纯 EP 涂层的附着力为 E 级。图 8(b)～图 8(d)为高温高压腐蚀后 1wt%、2wt% 和 3wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的表面，可见涂层表面光滑平整，无起泡，无裂纹，颜色也较纯 EP 涂层的深，用划痕法和刀挑法得到 1wt%、2wt%和 3wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的附着力分别为 B 级、A 级和 B 级。

经腐蚀介质处理后涂层的附着力可以反映涂层的抗腐蚀性能。这是因为腐蚀介质穿过涂层后可与基体钢材发生反应，从而减小涂层的附着力。若涂层完全失去附着力，则表明涂层已完全失效。比较 4 种涂层在高温高压腐蚀后的附着力可以发现，在 EP 中分散 TiO_2-GO 可有效增强涂层的抗高温高压腐蚀性能，并在 TiO_2-GO 含量为 2wt%时效果较好。

TiO_2-GO 能提高 EP 涂层的高温高压抗腐蚀性能，这是由于在添加 TiO_2-GO 后，复合涂层在高温固化后的冷却过程中收缩率降低，内部不易形成微小的缝隙，结构变得较为致密。在高温高压作用下，基体钢片与复合涂层的热形变之差相较与纯 EP 涂层时的小，腐蚀介质穿过涂层到达钢材基面

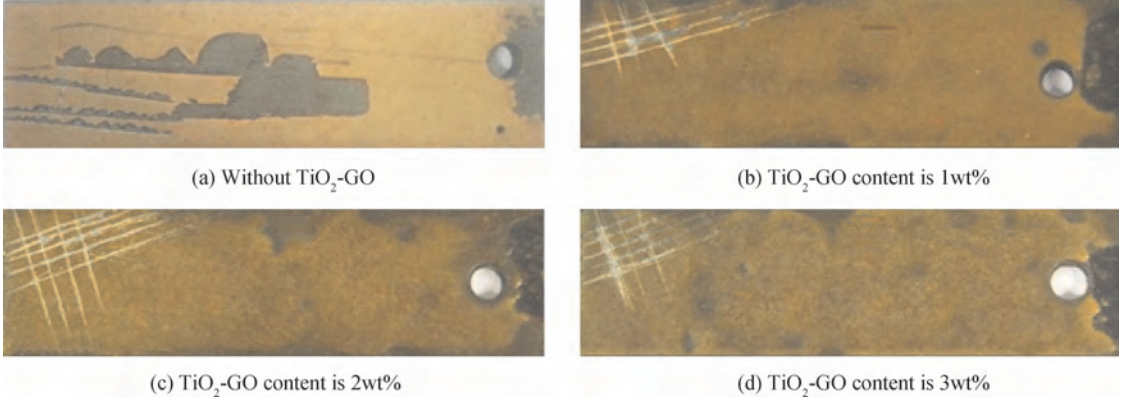


图 8　高温高压腐蚀后纯 EP 涂层和不同 TiO_2-GO 含量的 TiO_2-GO/EP 复合涂层的表面

Fig. 8　Surfaces of pure EP coating and TiO_2-GO/EP coatings with different TiO_2-GO contents after high temperature and high pressure corrosion

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

破坏涂层和基体的附着变得更为困难。当 TiO_2-GO 的含量增加到 3wt%时，TiO_2-GO 发生团聚(如图 5(d)所示)，TiO_2-GO 已不能与 EP 紧密结合，对涂层的增强作用有减弱，使得复合涂层的抗高温高压腐蚀性能反而不及 2wt% TiO_2-GO/EP 复合涂层的。

3 结 论

(1) 用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯(Graphene Oxide，GO)，经硅烷偶联剂 KH550 改性的纳米 TiO_2 可成功负载在 GO 的表面。

(2) 改性纳米 TiO_2 与 GO 的复合颗粒(TiO_2-GO)能显著增强环氧树脂涂层的抗腐蚀性能。TiO_2-GO 的最优添加量为 2wt%。

参考文献：

[1] Guo H，Wang X，Qian Q，et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets[J]. ACS Nano，2009，3(9)：2653-2659.

[2] Botas C，Álvarez P，Blanco P，et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods[J]. Carbon，2013，65：156-164.

[3] Cao Y，Feng J，Wu P. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites[J]. Carbon，2010，48(13)：3834-3839.

[4] Mallakpour S，Barati A. Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO_2 nanoparticles[J]. Progress in Organic Coatings，2011，71(4)：391-398.

[5] Wang C，Mao H，Wang C，et al. Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2011，50(21)：11930-11934.

[6] Min Y，Zhang K，Zhao W，et al. Enhanced chemical interaction between TiO_2 and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue[J]. Chemical Engineering Journal，2012，193-194：203-210.

[7] Jiang G，Lin Z，Chen C，et al. TiO_2 nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants[J]. Carbon，2011，49(8)：2693-2701.

[8] Feng H，Wang X，Wu D. Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2013，52(30)：10160-10171.

[9] Prolongo S G，Jiménez-Suárez A，Moriche R，et al. Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites[J]. European Polymer Journal，2014，53：292-301.

[10] Chen W，Yan L，Bangal P R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves[J]. Carbon，2010，48(4)：1146-1152.

[11] National Energy Administration. SY/T 0544—2010 Specification of internal coating for petroleum drill pipes[S]. Beijing：Petroleum Industry Press，2010 (in Chinese).
国家能源局. SY/T 0544—2010 石油钻杆内涂层技术条件[S]. 北京：石油工业出版社，2010.

[12] Lin Y，Jin J，Song M. Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry，2011，21(10)：3455-3461.

[13] He F，Fan J，Ma D，et al. The attachment of Fe_3O_4 nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding[J]. Carbon，2010，48(11)：3139-3144.

[14] Yusoff N，Huang N M，Muhamad M R，et al. Hydrothermal synthesis of CuO/functionalized graphene nanocomposites for dye degradation[J]. Materials Letters，2013，93：393-396.

[15] Wan Y，Tang L，Gong L，et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties[J]. Carbon，2014，69：467-480.

[16] Wei B J，Xiao T，Li X J，et al. Preparation and properties of graphene and MWCNTs reinforced epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(5)：53-60 (in Chinese).
卫保娟，肖潭，李雄俊，等. 石墨烯与多壁碳纳米管增强环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2012，29(5)：53-60.

[17] Chang K，Hsu M，Lu H，et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel[J]. Carbon，2014，66：144-153.

[18] Huang M R，Yang H J，Li X G. Studies on waterborne polyaniline microlatex and its coating for metal protection[J]. Development and Application of Materials，2005，20(2)：28-32 (in Chinese).
黄美荣，杨海军，李新贵. 水性聚苯胺微乳液及其防腐涂料研究[J]. 材料开发与应用，2005，20(2)：28-32.

[19] Liu J G，Gong G P，Yan C W. EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems[J]. Electrochimica Acta，2005，50(16-17)：3320-3332.

[20] Shreepathi S，Naik S M，Vattipalli M R. Water transportation through organic coatings：Correlation between electrochemical impedance measurements，gravimetry，and water vapor permeability[J]. Journal of Coatings Technology and Research，2012，9(4)：411-422.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[21] He Y, Chen C L, Luo Z, et al. Preparation of TiO_2-MWCNTs and properties of TiO_2-MWCNTs/epoxy composite epoxy coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 429-435 (in Chinese).
何毅，陈春林，罗智，等. TiO_2-MWCNTs 的制备及 TiO_2-MWCNTs/epoxy 复合涂层性能[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：429-435.

[22] Zhu C, Xie R, Xue J, et al. Studies of the impedance models and water transport behaviors of cathodically polarized coating[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(16): 5828-5835.

Preparation of TiO_2-GO and anti-corrosion performances of TiO_2-GO/epoxy coatings

YU Zongxue*[1], MA Yu[1], HE Yi[1,2], LIANG Ling[1], LYU Liang[1], ZENG Guangyong[1], YIN Di[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: In order to enhance the anti-corrosion performances of epoxy coatings, first, graphene oxide (GO) was prepared by modified Hummers method. Then, by loading 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) modified nano-TiO_2 on the surface of GO, composite particles of modified nano-TiO_2 and GO (TiO_2-GO) were prepared, and TiO_2-GO were characterized by FTIR, XRD and SEM. Finally, the TiO_2-GO were dispersed in epoxy, and TiO_2-GO/epoxy coatings whose TiO_2-GO contents were 1wt%, 2wt% and 3wt% and pure epoxy coatings were fabricated, respectively. The fracture surface morphologies of coatings were observed by SEM, and the anti-corrosion performances of coatings were characterized by electrochemical workstation and high temperature and high pressure corrosion test. The results demonstrate that nano-TiO_2 connects with GO by chemical bond, and dispersing TiO_2-GO in epoxy coating can evidently enhance the anti-corrosion performances of epoxy coatings. The research provides references for improving the anti-corrosion performances of epoxy coatings by means of adding GO.

Keywords: graphene oxide; KH550; nano-TiO_2; composite coating; anti-corrosion

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.007

纳米 ZnO 填充乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的动态流变行为

全文下载

刘晶如*，李涛，王克，俞强
（常州大学 材料科学与工程学院，常州 213164）

摘 要： 为提供纳米 ZnO/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)复合材料加工及性能优化的理论依据，通过熔融共混法制备了纳米 ZnO/EVA 复合材料，采用 DSC 研究了复合材料的熔融结晶行为，采用旋转流变仪分析了纳米 ZnO 质量分数以及偶联剂表面处理对复合材料体系动态流变行为的影响。结果表明：随着纳米 ZnO 质量分数的提高，纳米 ZnO/EVA 复合材料的结晶温度和熔融温度均先上升后下降；但改性纳米 ZnO 质量分数对改性纳米 ZnO/EVA 复合材料的熔融温度和结晶温度影响不大。当纳米 ZnO 的质量分数大于 20%时，纳米 ZnO/EVA 体系的复数黏度发生突变，储存模量-角频率曲线在低频区出现第二平台，对应于应变扫描曲线上出现的两段线性黏弹区域，表明因纳米 ZnO 粒子间相互关联、团聚及粒子与基体间的相互作用形成了局部有序的逾渗网络结构；而纳米 ZnO 经偶联剂表面处理后，体系的复数黏度下降，储存模量-角频率曲线没有出现平台，说明改性纳米 ZnO 在复合材料体系中分散得更加均匀。研究表明偶联剂对纳米 ZnO 的表面处理改善了纳米 ZnO 在 EVA 中的分散性。

关键词： 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；纳米 ZnO；复合材料；逾渗网络；动态流变行为
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1025-07

近年来，如何有效利用太阳能备受关注。美国等发达国家提出了光伏(Photovoltaic，PV)组件使用寿命由 20 年提高到 30 年的目标；日本制定了“新阳光计划”推动 PV 产业和市场的发展；中国“十一五”提出建造兆瓦级聚光型并网电站，该系统中 PV 组件需承受 4～6 倍常规组件的光照量，因此硅电池的散热问题亟待解决[1-2]。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer，EVA)作为最常用的太阳能电池封装材料，具有光学性能突出、成本低及成型方便等优异性能，但是 EVA 的导热性能较差，且温度升高会进一步促进 EVA 胶膜的黄变老化，因此，如何提高 EVA 胶膜的导热性成为 PV 系统正常运转的关键因素之一。

纳米 ZnO 是一种多功能的无机材料，由于晶粒的细微化，其表面电子结构和晶体结构发生变化，产生了宏观物体所不具备的表面效应、体积效应、量子尺寸效应以及宏观隧道效应，近年来在催化、光学、磁学及力学等方面展现出许多特殊功能[3-5]。在 EVA 中添加一定量的纳米 ZnO，纳米 ZnO 会相互接触形成导热网链，当导热网链取向与热流方向一致时，就能大幅度提高 EVA 胶膜的导热性。

目前关于纳米 ZnO/EVA 复合材料的研究主要集中于其导热性领域[6-8]，有关高填充量纳米 ZnO/EVA 复合材料熔体动态流变行为的研究鲜见报道。由于动态流变方法测试通常是在小应变条件下进行的，而小应变条件下的测试能够在很大程度上保证材料的微观结构在实验过程中不被破坏，因而被认为是一种有效表征材料相结构/相形态的方法，起到了联系聚合物材料微观结构与宏观性能的桥梁作用。动态流变参数的变化还可以表征复合材料体系中填料粒子的分散状态[9]。笔者采用熔融共混法制备了纳米 ZnO/EVA 复合材料，研究纳米 ZnO 粒子在 EVA 基体中的分散状态及结构，探讨纳米 ZnO 的质量分数以及偶联剂表面处理对复合材料体系动态流变行为的影

收稿日期： 2014-09-03；**录用日期：** 2014-10-21；**网络出版时间：** 2014-11-18 11:35
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.007.html
基金项目： 江苏省太阳能电池材料与技术重点实验室资助项目(201105)
通讯作者： 刘晶如，博士，讲师，研究方向为高分子材料的合成及改性。 E-mail：ruruliu1028@163.com

引用格式： *刘晶如，李涛，王克，等. 纳米 ZnO 填充乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的动态流变行为[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1025-1031.*
Liu J R，Li T，Wang K，et al. Dynamic rheological behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with nano-ZnO[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1025-1031.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

响，从而为纳米 ZnO/EVA 复合材料的加工及性能优化提供理论依据。

1　实验原料及方法

1.1　实验原料

采用的实验原料有：EVA，醋酸乙烯酯含量为 28wt%（扬子石化有限公司）；纳米 ZnO，亲水，平均粒径为 20～30 nm，粒子形状为球形（安徽宣城纳米科技股份有限公司）；硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米 ZnO（安徽宣城纳米科技股份有限公司）。

1.2　ZnO/EVA 复合材料的制备

首先，在 EVA 中加入一定质量分数（0、1%、2%、5%、10%、20%、30%和 40%）的纳米 ZnO 或改性纳米 ZnO，配成不同的共混样品。然后，采用广州市普同实验分析仪器有限公司生产的 PPt-3/LLZ-40 型转矩流变仪以机械共混的方法制备纳米 ZnO/EVA 复合材料和改性纳米 ZnO/EVA 复合材料，设定加工温度为 95 ℃，转速为 80 r/min，时间为 15 min。最后，将纯 EVA 及复合材料在东莞市锡华检测仪器有限公司生产的 406 型平板硫化机上于 100 ℃、10 MPa 的条件下热压成厚度约为 1.2 mm的片状试样，用于动态流变性能测试。

1.3　性能测试

复合材料在液氮中脆断，断面喷金。采用日本电子株式会社生产的 JSM-6510 型扫描电子显微镜观察复合材料断面的相态结构，加速电压为 30 kV。

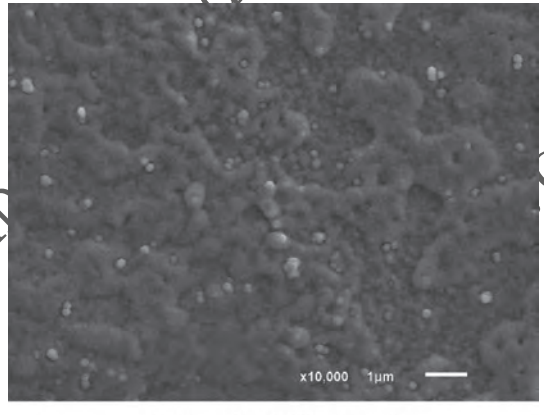
采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 DSC 8500 型差示扫描量热仪测试 EVA 及复合材料的相转变温度，样品质量约为 10 mg，氮气气氛，氮气流量为 20 mL/min。为消除热历史，采用二次升温的办法。首先，快速升温至 150 ℃使样品熔融，恒温 5 min以消除热历史；然后，以 10 ℃/min 的降温速率降至－50 ℃，恒温 3 min；最后，以 10 ℃/min 的升温速率升温至 150 ℃，采集结晶熔融数据。

在奥地利 Anton Paar 公司生产的 Physica MCR 102 型旋转流变仪上测试样品的动态流变性能。平行板直径为 25 mm，板间距为 1 mm，测试时仪器选择“振荡测试”模式。动态黏弹性测试在线性黏弹区之间进行，线性黏弹区由应变扫描测试确定。应变扫描测试的扫描范围为 0.1%～100.0%，温度为 135 ℃，角频率为 10 (°)/s。以储存模量随角频率的变化曲线所在的线性黏弹区转折点对应的应变值为样品的应变值。频率扫描测试的范围为 0.01～100 (°)/s，温度为 135 ℃，得样品储存模量、复数黏度与角频率的关系曲线。

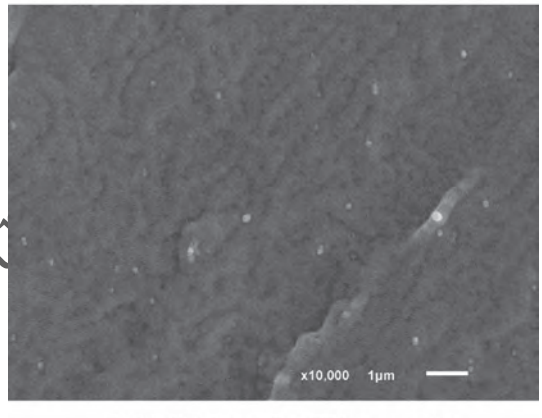
2　结果与讨论

2.1　微观结构

图 1 为纳米 ZnO（或改性纳米 ZnO）质量分数为 2%时，纳米 ZnO/EVA 复合材料和改性纳米 ZnO/EVA 复合材料冲击断面的 SEM 照片。可以看出：ZnO/EVA 复合材料体系中的纳米 ZnO 粒子间相互团聚的现象较为严重；纳米 ZnO 经偶联剂表面处理后，在 EVA 中的分散情况有明显改善，照片中未出现大的团聚粒子，空隙和空洞都相对减少，断面平滑，说明纳米 ZnO 经偶联剂处理后在 EVA 中的分散性及两相的界面黏结力均得到了提高。



(a) Nano-ZnO/EVA composites



(b) Modified nano-ZnO/EVA composites

图 1　纳米 ZnO/EVA 复合材料和改性纳米 ZnO/EVA 复合材料冲击断面的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of impact fracture surfaces of nano-ZnO/EVA composites and modified nano-ZnO/EVA composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

2.2 结晶性能

表 1 为纳米 ZnO/EVA 复合材料和改性纳米 ZnO/EVA 复合材料的熔融结晶参数。可以看出，当纳米 ZnO 的质量分数小于 2%时，随着 ZnO 质量分数的提高，纳米 ZnO/EVA 体系的结晶温度 T_{mc}和熔融温度 T_m 均向高温区移动，过冷度 ΔT_c 下降；但当纳米 ZnO 的质量分数大于 2%时，随着 ZnO 质量分数的提高，T_{mc} 和 T_m 开始下降。这是因为当纳米 ZnO 质量分数较低（< 2%）时，纳米 ZnO 在 EVA 中能起到成核作用；但随着 ZnO 质量分数的增加，体系逐渐形成逾渗网络结构[10]，体系黏度增加使得 EVA 大分子链运动受阻，大分子链重排受到限制，因而体系的结晶时间延长，结晶能力下降。对于改性纳米 ZnO/EVA 体系，改性纳米 ZnO 质量分数对 T_{mc} 和 T_m 的影响不大。这是因为纳米 ZnO 经偶联剂表面处理后，在 EVA 中的分散性较好，没有形成逾渗网络结构，因而体系黏度增加不大，不影响 EVA 的结晶。

2.3 动态流变行为

2.3.1 应变扫描曲线

图 2 为纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的储存模量-应变曲线。可以看出，随着应变的增加，先为一段线性黏弹区域；达到临界应变时，储存模量下降，出现了 Payne 效应[11-12]，且纳米 ZnO 质量分数越高，体系临界应变值越小。对于纳米 ZnO/EVA 体系，当纳米 ZnO 质量分数

表 1 纳米 ZnO/EVA 复合材料和改性纳米 ZnO/EVA 复合材料的熔融结晶参数

Table 1 Melting and crystallization parameters of nano-ZnO/EVA composites and modified nano-ZnO/EVA composites

Composite	Mass fraction/%	T_{mc}/℃	T_m/℃	ΔT_c/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})
Nano-ZnO/EVA	0	53.28	72.47	19.19	139.22
	1	54.32	73.21	18.89	142.87
	2	58.94	76.35	17.41	148.74
	5	53.12	71.86	18.74	128.75
	10	51.34	71.72	20.38	116.10
	20	48.04	69.81	21.77	79.13
	40	44.66	67.21	22.55	70.84
Modified nano-ZnO/EVA	0	53.28	72.47	19.19	139.22
	1	53.37	72.09	18.72	139.48
	2	53.32	72.64	19.32	139.26
	5	53.51	72.49	18.98	140.92
	10	53.19	72.70	19.51	130.75
	20	52.36	72.72	20.36	118.10
	40	52.25	72.62	20.37	100.68

Note: ΔH_m— Melting enthalpy.

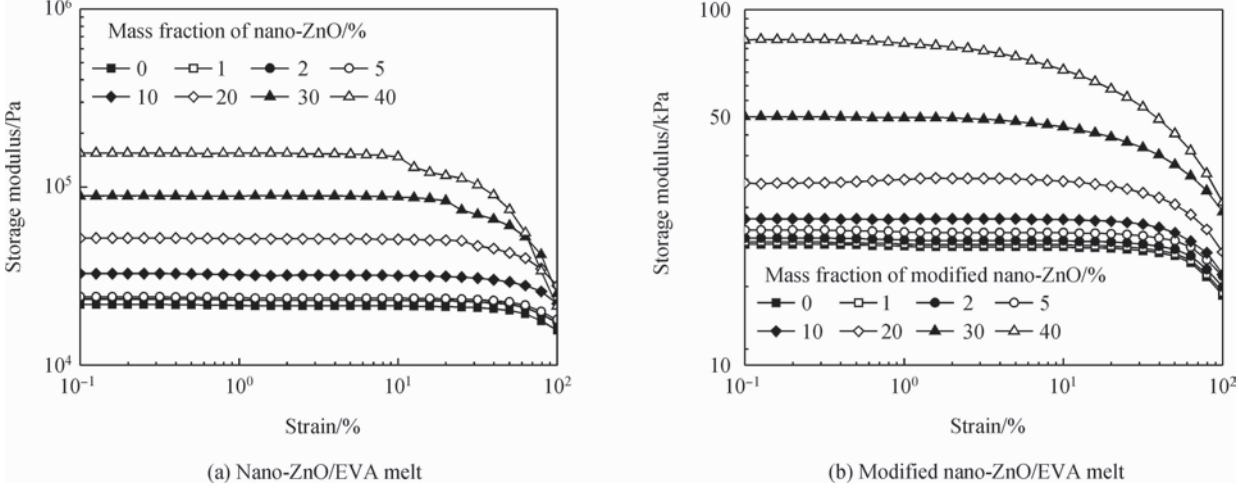


图 2 纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的储存模量-应变曲线

Fig. 2 Storage modulus-strain curves of nano-ZnO/EVA melts and modified nano-ZnO/EVA melts

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

达到 20%时，体系出现两段线性黏弹区域，储存模量先出现小幅下降，这是由体系中纳米粒子形成逾渗网络结构，在小应变下结构发生破坏所致；而储存模量在高应变区出现大幅下降，这是由 EVA 大分子链缠结破坏所致。对于改性纳米 ZnO/EVA 体系，改性纳米 ZnO 质量分数对临界应变影响较大；在改性纳米 ZnO 质量分数较高时，线性黏弹区域较窄，明显不同于纳米 ZnO/EVA 体系的，说明纳米 ZnO 表面经过改性处理后，储存模量对应变更为敏感。

2.3.2　频率扫描曲线

图 3 为纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的复数黏度-角频率曲线。可以看出，两体系的复数黏度都是随着角频率的增加而不断下降。对于纳米 ZnO/EVA 体系，在高频区，纳米 ZnO 质量分数对复数黏度的影响不大，剪切变稀起到了更重要的作用；而在低频区，高填充量体系的复数黏度明显高于低填充量体系的，并且复数黏度对角频率的依赖性增加，随角频率的提高，复数黏度大幅度降低。造成此现象的原因可能是逾渗网络结构的破坏、EVA 大分子链缠结点密度的下降以及大分子链在剪切场中发生了取向[13]。对于改性纳米 ZnO/EVA 体系，低频区的复数黏度随着改性纳米 ZnO 质量分数的增加而增大，但远没有纳米 ZnO/EVA 体系的增幅那么明显，推测可能是使用偶联剂对纳米 ZnO 进行表面处理后，复合材料体系的界面状况得到了改善，纳米 ZnO 粒子的分散性变好，因而加工性能得到了改善。

图 4 为纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的储存模量-角频率曲线。可以看出，在高频区，储存模量趋于一致，说明在整个填充体系中高频黏弹性主要由聚合物基体决定。对于纳米 ZnO/EVA 体系，当纳米 ZnO 质量分数达到 20%时，储存模量与角频率的关系明显偏离了经典的线性黏弹性理论[14]，出现了具有平台特征的特殊黏弹响应[15]，低频区储存模量随纳米 ZnO 质量分数的变化而表现出逾渗现象；对于改性纳米 ZnO/EVA 体系，随着改性纳米 ZnO 质量分数的提高，却没有出现储存模量平台，该结果进一步说明了偶联剂表面处理能改善纳米 ZnO 粒子在 EVA 基体中的分散性，因此改性纳米 ZnO 未形成逾渗网络结构。

一般来讲，纳米填料/聚合物复合材料作为一种颗粒填充聚合物体系，其纳米粒子的质量分数通常不超过 10%。对于纳米 ZnO/EVA 体系，在高固含量(ZnO 质量分数大于 20%)时才出现“第二平台”，这可能是由 EVA 未经交联，ZnO/EVA 体系中的网络结构尚不完善所致。

2.3.3　松弛行为

将复数黏度-角频率曲线转换为加权松弛谱，135 ℃下纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的加权松弛谱如图 5 所示。可以看出，纳米填料的加入使松弛谱跨越的时间范围变宽，主要向长时区延伸，说明纳米填料的加入使 EVA 大分子链运动困难，松弛时间延长。

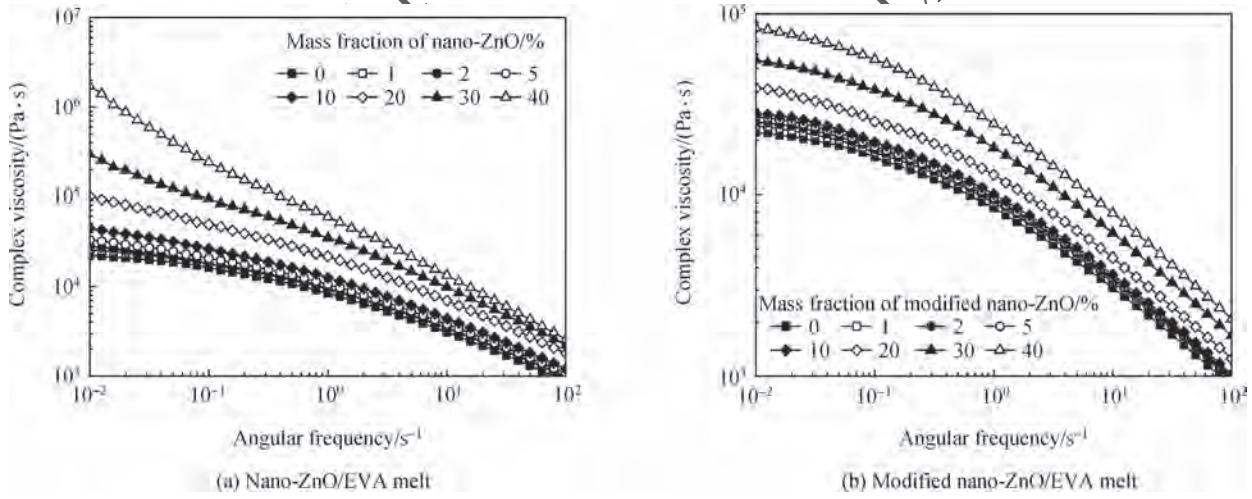


图 3　纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的复数黏度-角频率曲线

Fig. 3　Complex viscosity-angular frequency curves of nano-ZnO/EVA melts and modified nano-ZnO/EVA melts

http://fhclxb.buaa.edu.cn

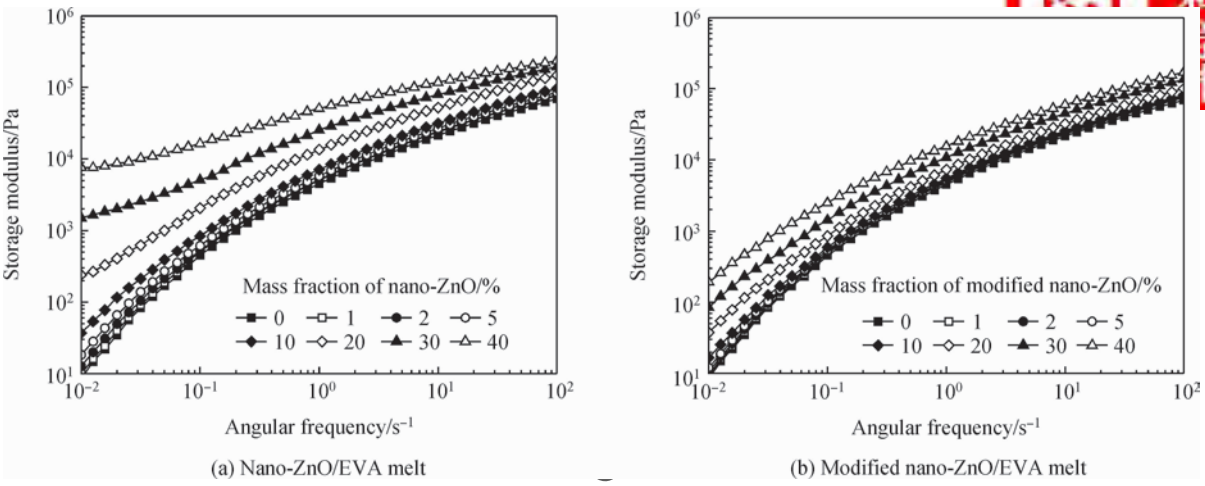


图 4　纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的储存模量-角频率曲线

Fig. 4　Storage modulus-angular frequency curves of nano-ZnO/EVA melts and modified nano-ZnO/EVA melts

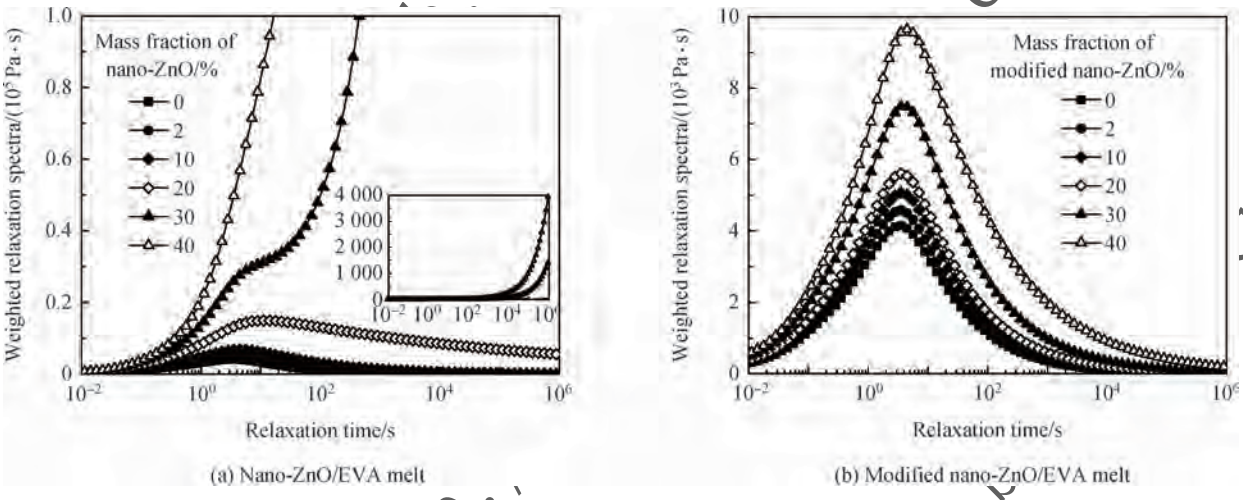


图 5　135 ℃下纳米 ZnO/EVA 熔体和改性纳米 ZnO/EVA 熔体的加权松弛谱

Fig. 5　Weighted relaxation spectra of nano-ZnO/EVA melts and modified nano-ZnO/EVA melts at 135 ℃

已在许多复合材料中观察到加权松弛谱随无机填料含量增加而变宽的行为[16]，这通常是由两种结构因素所造成的[17]：一是在大分子长程运动过程中填料之间的内摩擦，这种摩擦阻力不仅使链的运动受阻，表现出复数黏度与储存模量的增加，同时使加权松弛谱中的松弛时间范围向长时区延伸；二是大分子同无机填料之间的物理化学相互作用造成的分子受限。如果是第 2 个原因引起的松弛时间延长，高分子的结晶行为应该发生较大的改变。这是因为受限大分子的结晶完善性变差会导致结晶度降低、熔点下降及结晶过冷度降低等。结合表 1 中的数据可以发现，当纳米填料的质量分数大于 20%时，随着质量分数的进一步提高，改性纳米 ZnO/EVA 复合材料的 T_{mc} 和 T_m 变化不大，说明改性纳米 ZnO 同 EVA 基体之间的内摩擦才是引起改性纳米 ZnO/EVA 复合材料松弛时间增长的主要原因；而对于纳米 ZnO/EVA 复合材料体系，由于此时纳米 ZnO 粒子间形成了逾渗网络，限制了聚合物大分子链的长程运动，这就导致 T_{mc}、T_m 以及结晶度显著下降，在加权松弛谱的长时区出现了上翘现象，表现出更高的松弛谱强度和更大的宽度。

3　结　论

（1）随着纳米 ZnO 质量分数的提高，纳米 ZnO/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer，EVA）复合材料的结晶温度和熔

赠阅 复合材料学报

融温度均先上升后下降，而改性纳米 ZnO 质量分数对改性纳米 ZnO/EVA 复合材料的熔融温度和结晶温度影响不大，说明改性纳米 ZnO 的加入不影响 EVA 的结晶。

（2）当纳米 ZnO 的质量分数大于 20%时，体系因纳米 ZnO 粒子间相互关联、团聚及粒子与基体间的相互作用而形成了局部有序的逾渗网络结构，从而导致纳米 ZnO/EVA 熔体的复数黏度发生突变、储存模量随角频率的变化曲线在低频区出现第二平台以及在应变扫描曲线上出现两段线性黏弹区域；而纳米 ZnO 经偶联剂表面处理后，体系的复数黏度下降，储存模量-角频率曲线没有出现平台，说明偶联剂对纳米 ZnO 的表面处理改善了纳米 ZnO 在 EVA 中的分散。

（3）纳米 ZnO 或改性纳米 ZnO 的加入使 EVA 大分子链运动困难，松弛时间延长，有利于改善 EVA 的抗蠕变性能。与改性纳米 ZnO/EVA 体系相比，高固含量的纳米 ZnO/EVA 体系在加权松弛谱的长时区出现了上翘现象，表现出更高的松弛谱强度和更大的宽度。

参考文献：

[1] Lee B, Liu J Z, Sun B, et al. Thermally conductive and electrically insulating EVA composite encapsulants for solar photovoltaic (PV) cell[J]. Express Polymer Letters, 2008, 2(5): 357-363.

[2] Shen M X, Cui Y X, He H, et al. The influence of high-Al_2O_3 on the thermal conductivity of EVA film[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(10): 38-41 (in Chinese).
申明霞，崔寅鑫，何辉，等. 高含量氧化铝对 EVA 胶膜导热性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程，2009，25(10)：38-41.

[3] Wang Z L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16(25): 830-857.

[4] Kulkarni A J, Zhou M. Size-dependent thermal conductivity of zinc oxide nanobelts[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(14): 19-41.

[5] Wang Z L. Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: A new nanomaterial family for nanotechnology[J]. ACS Nano, 2008, 2(10): 1987-1992.

[6] Chu L X, Yao B L, Li X, et al. Effect of high filling ZnO on the thermal conductivity of EVA film[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(9): 143-145 (in Chinese).
褚路轩，姚伯龙，李祥，等. 高填充 ZnO 对 EVA 胶膜导热性能的影响[J]. 化工新型材料，2012，40(9)：143-145.

[7] Zhou L, Xiong C X, Dong L J. Preparation and performance on insulating thermal conductive ZnO whisker/epoxy composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(5): 165-167 (in Chinese).
周柳，熊传溪，董丽杰. 氧化锌晶须/环氧树脂导热绝缘复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程，2009，25(5)：165-167.

[8] Li G J, Feng H, Tong Q Y. Study on the preparation and properties of thermally conductive and electric-insulating T-ZnO_w/PP composites[J]. Materials Research and Application, 2008, 2(4): 511-516 (in Chinese).
李光吉，冯晖，童奇勇. 四针状氧化锌晶须/PP 导热绝缘复合材料的制备与性能研究[J]. 材料研究与应用，2008，2(4)：511-516.

[9] Suleiman M A, Hussein I A, Williams M C. Rheological investigation of the influence of short chain branching and M_w of LDPE on the melt miscibility of LDPE/PP blends[J]. Open Macromolecules Journal, 2011, 5(1): 13-19.

[10] Wu G, Lin J, Zhang Q, et al. Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene[J]. Polymer, 2006, 47(7): 2442-2447.

[11] Payne A R, Whittaker R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44(2): 440-478.

[12] Yu F B, Song J B, Wu Q N, et al. Grafting modification of bamboo flour and its effect on the rheological behavior of bamboo flour/PETG composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 578-583 (in Chinese).
余方兵，宋剑斌，吴秋宁，等. 竹粉接枝改性及其对竹粉/PETG 复合材料流变行为的影响[J]. 复合材料学报，2014，31(3)：578-583.

[13] Durmus A, Kasgoz A, Macosko C W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology[J]. Polymer, 2007, 48(15): 4492-4502.

[14] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. New York: Wiley, 1980: 1-10.

[15] Lim H T, Ahn K H, Hong J S, et al. Nonlinear viscoelasticity of polymer nanocomposites under large amplitude oscillatory shear flow[J]. Journal of Rheology, 2013, 57(3): 767-789.

[16] Krikorian V, Pochan D J. Unusual crystallization behavior of organoclay reinforced poly (L-lactic acid) nanocomposites [J]. Macromolecules, 2004, 37(17): 6480-6491.

[17] Wang B, Sun G P, Sun G E, et al. The thermal characterization and rheology behavior of PP/MWNTs nanocomposites [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(3): 408-413 (in Chinese).
王彪，孙广平，孙国恩，等. 聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料的热性能和流变性能[J]. 高分子学报，2006(3)：408-413.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Dynamic rheological behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer filled with nano-ZnO

LIU Jingru*, LI Tao, WANG Ke, YU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to provide the theoretical basis for the process and performance optimization of nano-ZnO/ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites, nano-ZnO/EVA composites were prepared by melt blending method. The melting and crystallization behaviors of the composites were studied by DSC. The influence of the mass fraction and surface-modification by coupling agent of nano-ZnO on dynamic rheological behavior of the composite system was analyzed by rotational rheometer. The results show that both of the crystallization temperature and melting temperature of nano-ZnO/EVA composites increase firstly, and then decrease with the nano-ZnO mass fraction increasing, while the modified nano-ZnO mass fraction has little effect on melting temperature and crystallization temperature of modified nano-ZnO/EVA composites. The complex viscosity of nano-ZnO/EVA system changes suddenly when the mass fraction of nano-ZnO is greater than 20%, and the storage modulus-angular frequency curve shows the second plateau at low frequency region which corresponding to the two section of linear viscoelastic regions at strain scanning curves, and indicate that local ordered percolation network structure is formed due to the correlation, glomeration between nano-ZnO particles and the interaction between particles and matrix. While after the surface-modification of nano-ZnO by coupling agent, the complex viscosity of system decreases and the plateau of storage modulus-angular frequency curve does not appear, which indicates that the modified nano-ZnO particles are dispersed more homogeneously in the composite system. The research shows that surface-modification of nano-ZnO by coupling agent improves the dispersibility of nano-ZnO in EVA.

Keywords: ethylene-vinyl acetate copolymer; nano-ZnO; composites; percolation network; dynamic rheological behavior

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141031.001

复合材料层合板基体裂纹的协同损伤演化模型

全文下载

沈浩杰[1]，姚卫星*[2]，吴义韬[1]
（1. 南京航空航天大学 飞行器先进设计技术国防重点学科实验室，南京 210016；
2. 南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室，南京 210016）

摘 要： 首先，为研究复合材料层合板在准静态载荷下的基体裂纹演化特征，提出了一个基于能量的协同损伤演化模型。然后，通过模型对损伤进行了多尺度分析：从微观角度，采用三维有限元方法求得裂纹表面位移；从宏观角度，结合裂纹表面位移，推导了萌生基体裂纹的能量释放率。最后，根据裂纹萌生准则对基体裂纹的演化过程进行预测。模型考虑了演化过程中损伤的相互影响、残余应力、基体材料非线性、材料初始损伤分布及损伤演化的不均匀性。根据演化分析流程计算了$[\pm\theta/90_4]_s$铺层玻璃纤维复合材料的基体裂纹演化过程。结果表明：这一模型能够准确地预测准静态载荷下复合材料层合板基体裂纹的损伤演化规律。

关键词： 复合材料层合板；准静态载荷；协同损伤演化；基体裂纹；多尺度分析
中图分类号： TB330.1；V258+.3 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1032-10

复合材料内部常见的损伤模式有层内的基体裂纹、基纤界面脱胶、纤维断裂和层间分层等。这些损伤的萌生和演化对材料宏观力学性能和寿命有着决定性的影响，是评估复合材料结构耐久性和损伤容限的基础。

迄今为止，学者们对基体裂纹的演化规律已经做了大量研究。Singh 和 Talreja[1] 总结了基体裂纹损伤演化的规律，发现可将损伤演化过程分为 3 个阶段：裂纹萌生阶段、裂纹密度快速增加阶段和裂纹密度缓慢增加直至饱和状态阶段。Nairn 等[2] 分析总结出裂纹演化过程的推导受两方面因素影响：裂纹附近应力场的计算方法和裂纹的演化准则。应力场的计算方法包括一维剪滞理论、二维剪滞理论、变分原理和有限元等方法，前人已对其进行相关总结评述。裂纹的演化准则分为强度准则[3-8] 和能量准则[9-14]。强度准则中强度值与开裂层的厚度、受到临层的约束相关，应选用就位强度值，该强度并不是复合材料的固有属性，而是取决于材料体系和铺层形式。Nairn 等[2] 用大量试验数据说明了强度准则和试验数据的吻合不理想。学者们尝试采用统计强度的概念提高预测精度，但这需要大量试验获取相关参数[5-7]。能量准则认为在无能量耗散的假设下，复合材料释放的能量大于形成新基体裂纹所需要的能量（即断裂韧度，等于两倍的裂纹面表面能）时，会萌生新的基体裂纹。Hashin[14] 最早提出了“有限断裂力学”（Finite Fracture Mechanics）的概念，区别于传统断裂力学，“有限断裂力学”在单一裂纹主控的各向同性材料中用能量准则判断裂纹的扩展情况，并用能量准则判断新基体裂纹的萌生演化。Joffe 等[15-18] 提出了一种基于虚拟裂纹闭合技术的能量方法，并以此分析了横向裂纹的演化规律。

笔者采用能量准则判断基体裂纹的演化过程。假设在开裂层内基体裂纹已经贯穿厚度和宽度方向，并且演化过程中裂纹等间距均匀分布，进行多尺度分析。结合基体裂纹的微观响应和宏观的层合板应力应变，推导能量释放率的一般表达式并进行简化。模型还充分考虑了损伤的相互作用、热残余应力、材料非线性、材料初始损伤与损伤演化的不确定性。通过计算玻璃纤维复合材料$[\pm\theta/90_4]_s$铺层层合板的损伤演化过程，对提出的准静态载荷下层合板的损伤演化模型进行验证。

收稿日期： 2014-09-10；**录用日期：** 2014-10-15；**网络出版时间：** 2014-10-31 14:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141031.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(11202098)；教育部长江学者创新团队项目(IRT0968)；江苏高校优势学科建设工程
通讯作者： 姚卫星，博士，教授，研究方向为飞行器综合设计和结构设计理论。 E-mail：wxyao@nuaa.edu.cn

引用格式： *沈浩杰，姚卫星，吴义韬. 复合材料层合板基体裂纹的协同损伤演化模型[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1032-1041.*
Shen H J, Yao W X, Wu Y T. Synergistic damage evolving model for matrix cracking in composite laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1032-1041.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

1 基体裂纹的损伤演化规律

在准静态载荷下，复合材料层合板首先在较弱层产生基体裂纹，并且基体裂纹密度随着载荷水平的增加而增加。能量法的观点认为，当基体开裂引起的能量释放率等于起裂位置的临界能量释放率时，将产生一个新的基体裂纹。

1.1 基体裂纹萌生的能量释放率

假设准静态加载时，形成新的基体裂纹前后加载系统对复合材料未做功且无任何能量耗散。试验通常采用位移控制，认为开裂前后复合材料轴向应变不变。由于只有开裂层的刚度下降，故只考虑开裂层的应变能发生改变。

若开裂前复合材料某单层内已经萌生 N 个均匀分布的基体裂纹，并且每个裂纹已经贯穿厚度方向和宽度方向，此时的应变能密度可以表示为

$$u_N = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_N^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_N^{\mathrm{a}} \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{\sigma}_N^{\mathrm{a}}$ 与 $\boldsymbol{\varepsilon}_N^{\mathrm{a}}$ 分别为已经萌生 N 个均匀分布的基体裂纹的开裂层材料的平均应力和平均应变；上标 a 表示该变量为平均参量；下标 N 表示基体裂纹的数量。

笔者曾提出了一种研究含有弥散型裂纹的复合材料刚度性能的协同损伤力学方法[19]：

$$\boldsymbol{Q}_{\mathrm{d}} = \left(\boldsymbol{I} + \frac{1}{E_1}\boldsymbol{Q}_0\boldsymbol{D}^*\right)^{-1}\boldsymbol{Q}_0 \tag{2}$$

式中：$\boldsymbol{Q}_{\mathrm{d}}$ 为总体坐标系下开裂层的损伤刚度矩阵；$\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵；E 为拉伸模量；下标 1 表示纵向；$\boldsymbol{Q}_0$ 为单向板的初始刚度矩阵；$\boldsymbol{D}^*$ 为根据微观损伤响应定义的损伤矩阵。图 1 为复合材料层合板弥散型损伤均匀化等效示意图，图中：t_{c} 为开裂层厚度；L_{c} 为裂纹间距。该方法协调了微观和宏观尺度：首先，对含有均匀分布损伤的层合板进行微观响应分析，微观尺度的分析对象如图 1(a)所示；而后，对开裂层弥散分部的基体裂纹进行均匀化处理，开裂层可以看作由损伤导致性能衰减的均匀实体，如图 1(b)所示，这是宏观尺度的分析对象。

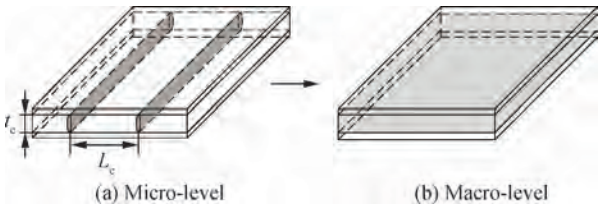


图 1 复合材料层合板弥散型损伤均匀化等效示意图

Fig. 1 Schematic of diffused damage equivalent homogenization in composite laminates

在层合板总体坐标系下求得开裂层的刚度，进而计算得到开裂层的应力状态，由于材料内部的平均应力等于施加在该层的应力，可得：

$$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{a}} = \boldsymbol{Q}_{\mathrm{d}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \tag{3}$$

式中：$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{a}}$ 为开裂层材料的平均应力；$\boldsymbol{\varepsilon}$ 为施加在层合板的应变。

Allen 和 Yoon[20] 指出，内部材料的平均应变等于施加在材料边缘的应变减去裂纹表面(内边界)的平均应变。复合材料单向板的内部材料应变由施加在边缘的应变和单层内部缺陷表面的平均应变决定：

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{a}} = \boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\omega} \tag{4}$$

式中：$\boldsymbol{\omega}$ 为 Vakulenko-Kachanov 张量[21]，表征材料内部裂纹表面的平均应变。

将式(4)代入式(1)，可得：

$$u_N = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_N^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\omega}_N) \tag{5}$$

当有新的裂纹萌生时，该裂纹萌生造成的应变能密度的变化可以表示为

$$\Delta u_N = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_N^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\omega}_N) - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_{N+1}^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\omega}_{N+1}) \tag{6}$$

假设裂纹萌生前后开裂层内部平均应力的变化可以忽略不计，则式(6)可以简化为

$$\Delta u_N = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_N^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot (\boldsymbol{\omega}_{N+1} - \boldsymbol{\omega}_N) \tag{7}$$

开裂层体积 V 和裂纹面积 S_{c} 分别表示为

$$\begin{cases} V = wlt_{\mathrm{c}} \\ S_{\mathrm{c}} = \dfrac{wt_{\mathrm{c}}}{\sin\theta} \end{cases} \tag{8}$$

式中：w 为开裂层宽度；l 为开裂层长度；θ 为开裂层的铺层角。

则能量释放率可表示为

$$G_{\mathrm{m}} = \frac{l\sin\theta}{2}(\boldsymbol{\sigma}_N^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot (\boldsymbol{\omega}_{N+1} - \boldsymbol{\omega}_N) \tag{9}$$

通过坐标转换，在单层的局部坐标系下，亦有

$$G_{\mathrm{m}} = \frac{l\sin\theta}{2}(\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{L},N}^{\mathrm{a}})^{\mathrm{T}} \cdot (\boldsymbol{\omega}_{\mathrm{L},N+1} - \boldsymbol{\omega}_{\mathrm{L},N}) \tag{10}$$

式中：下标 L 表示局部坐标系下变量。附录中给出了在单层局部坐标系下 Vakulenko-Kachanov 张量 $\boldsymbol{\omega}$ 的确定方法，将式(A6)代入式(10)，则有

$$G_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2}\left\{\frac{(\sigma_2^{\mathrm{a}})^2}{E_2}[(N+1)(a_2)_{N+1} - N(a_2)_N] + 2\frac{(\tau_{12}^{\mathrm{a}})^2}{G_{12}}[(N+1)(b_1)_{N+1} - N(b_1)_N]\right\} \tag{11}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

式中：σ 为应力；下标 2 表示横向；a_2 和 b_1 分别为标准化裂纹表面张开位移（Crack Opening Displacement，COD）和滑移位移（Crack Sliding Displacement，CSD）；τ_{12} 为面内剪切应力；G_{12} 为面内剪切模量。

假设裂纹萌生前后标准化裂纹表面相对位移的变化亦可以忽略不计，式(11)可以简化为

$$G_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2}\left\{\frac{(\sigma_2^{\mathrm{a}})^2}{E_2}a_2 + 2\frac{(\tau_{12}^{\mathrm{a}})^2}{G_{12}}b_1\right\} \tag{12}$$

1.2　基体裂纹的萌生准则

将基体裂纹萌生的能量释放率沿着裂纹面的法向和切向进行分解，令

$$\begin{cases} G_{\mathrm{mI}} = \dfrac{1}{2}\dfrac{(\sigma_2^{\mathrm{a}})^2}{E_2}a_2 \\ G_{\mathrm{mII}} = \dfrac{(\tau_{12}^{\mathrm{a}})^2}{G}b_1 \end{cases} \tag{13}$$

式中：G_{mI} 为沿着法向的能量释放率；G_{mII} 为沿着切向的能量释放率。

当能量释放率超过临界能量释放率 G_{mc}，即 $G_{\mathrm{m}} \geqslant G_{\mathrm{mc}}$ 时，萌生一个新的基体裂纹。采用幂指数形式，基体裂纹演化的能量准则表示为

$$\left(\frac{G_{\mathrm{mI}}}{G_{\mathrm{Ic}}}\right)^2 + \left(\frac{G_{\mathrm{mII}}}{G_{\mathrm{IIc}}}\right)^2 \geqslant 1 \tag{14}$$

式中：G_{Ic} 和 G_{IIc} 分别为起裂位置的 I 型和 II 型裂纹的临界能量释放率。

2　影响损伤演化的几个重要因素

复合材料层合板基体裂纹的演化规律研究需要考虑损伤的相互作用、残余应力、材料的非线性、材料初始缺陷以及损伤演化的不均匀性对损伤演化的影响。

2.1　损伤的相互作用

在损伤前期，损伤的相互作用主要体现在基体裂纹的相互影响上。基体裂纹演化经历萌生和演化直至饱和等阶段。在裂纹形成初期，裂纹间距较大，裂纹间相互作用较弱，随着载荷水平的提高，裂纹密度 ρ 增加，裂纹间距 L_{c} 变小，裂纹间相互作用逐渐显著。根据对称性，选取了一半铺层进行建模，$[0_2/90_4]_{\mathrm{s}}$ 铺层的复合材料层合板在不同横向基体裂纹密度下的横向应力分布如图 2 所示，图中颜色表示应力的大小，越偏蓝色则应力越大。可见，随着裂纹间距的变化，裂纹周围的应力分布情况明显发生变化，对标准化裂纹表面位移产生影响，所以需要通过对不同裂纹密度下的层板进行参数化建模，求得标准化裂纹表面位移随着裂纹间距的变化关系，从而考虑基体裂纹间的相互作用。

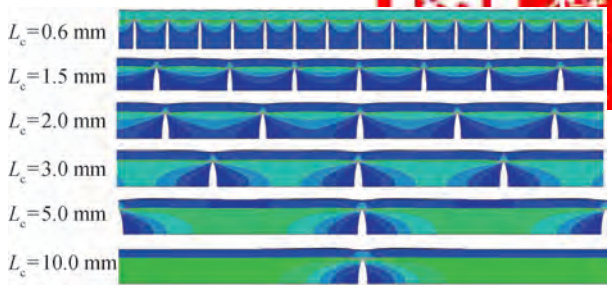


图 2　$[0_2/90_4]_{\mathrm{s}}$ 铺层的复合材料层合板在不同横向基体裂纹密度下的横向应力分布

Fig. 2　Transverse stress distributions with different densities of transverse matrix cracks in composite laminate with $[0_2/90_4]_{\mathrm{s}}$ ply

2.2　残余应力与材料的非线性

纤维和基体的热膨胀性能不同，导致复合材料单向板在热膨胀性能方面也具有各向异性。对于纤维增强热固性树脂基复合材料层合板，当层合板从固化温度冷却到室温时，各层内存在温度应力；同样的，层合板在湿度变化的环境中也会存在应力。湿热变化时产生的应力称为残余应力。忽略湿度变化对残余应力的影响，热残余应变可以表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{Te}} = \Delta T\boldsymbol{\alpha} \tag{15}$$

式中：ΔT 为室温和固化温度的温差；$\boldsymbol{\alpha}$ 为单向板的热膨胀向量。

考虑到基体损伤出现前，基体材料一般都有非线性行为，并对损伤演化存在影响。引入 Hahn[22] 提出的剪切非线性表达式：

$$\gamma^{\mathrm{p}} = \frac{\tau_{12}^{\mathrm{a}}}{G_{12}} + \eta(\tau_{12}^{\mathrm{a}})^3 \tag{16}$$

式中：γ^{p} 为非线性剪切应变；η 为材料剪切非线性系数。其中，η 的确定需要通过对$[\pm\theta]$铺层的角铺设层合板进行轴向拉伸试验，测得剪切应力-应变曲线或者剩余剪切模量随外载荷的退化曲线才能求得。需要注意的是，在试验过程中应确保没有层内基体裂纹的出现。

综合考虑热残余应力和基体的非线性，材料应变可以表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{a}} + \boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{Te}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{p}} \tag{17}$$

式中：$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{p}}$ 为非线性塑性应变。

2.3　材料初始损伤与损伤演化的不均匀性

复合材料中存在一定的工艺缺陷，造成同一试

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

件的局部材料性能有所不同。试验件的材料总是从强度最弱的地方开始失效，所以考虑材料初始损伤才能准确模拟损伤的萌生和演化过程。

针对基体裂纹损伤的萌生，根据式(14)的能量准则。假设临界能量释放率 G_c 在横向服从两参数 Weibull 分布，则失效概率满足

$$F(G_c) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{G_c}{\alpha}\right)^{\beta}\right] \tag{18}$$

式中：α 为 Weibull 分布的尺度参数；β 为形状参数。

模型中损伤的表征和损伤的演化规律模拟均假设层合板中损伤均匀分布在开裂层内。Liu 和 Nairn[23] 在研究中发现新裂纹并不一定萌生于已经存在的两个裂纹的正中位置。当裂纹密度较小时，损伤演化的不均匀性对能量释放率的影响可以忽略不计；而在裂纹密度较大时，引入了等效裂纹间距的概念，并采用 f 表示实际萌生裂纹与已有裂纹的等效间距与假设的平均间距的比值。在损伤演化模拟过程中，将采用等效间距计算损伤的表征和演化：

$$f = \frac{l_c^{\mathrm{eff}}}{l_c^{\mathrm{ave}}} \tag{19}$$

式中：l_c^{eff} 为等效间距；l_c^{ave} 为平均间距。

Weibull 分布参数与 f 可以通过以下步骤确定。① 选取参考铺层，并通过试验观测记录基体裂纹损伤的演化规律。② 在层合板会出现基体裂纹的单层，沿着垂直于纤维的方向划分单元，每个单元都可能出现基体裂纹，建议选取开裂层的厚度作为划分单元的长度。③ 设定 Weibull 分布参数，为每一个单元分配随机生成的临界能量释放率。④ 设定 f，采用所提出的模型计算基体裂纹演化规律，并和参考铺层的试验数据进行比对，优化确定该材料的 Weibull 分布参数和 f。

3 分析流程

准静态加载试验通常采用位移控制，准静态加载下复合材料层合板基体裂纹损伤演化计算流程如图 3 所示。在试件两端施加一定位移载荷，层合板共有 k 层，各层变形协调产生相同的应变，该应变包含材料内部应变、裂纹表面平均应变、温度应变和材料塑性应变。其中，裂纹表面平均应变和材料塑性应变通过求解损伤刚度矩阵加以考虑。对损伤匀质化后，带裂纹的复合材料单向板可以看作均匀的各向异性材料，该材料的损伤刚度矩阵由初始刚度矩阵、裂纹密度、标准化 COD 和 CSD 共同确定。其中，初始刚度矩阵是由试验测得的单向板 4 个独立工程弹性常数确定的。考虑基体剪切非线性的影响，根据式(16)可得面内剪切模量 G_{12} 随着剪切应力而变化：

$$G_{12} = \frac{1}{G_{120}^{-1} + \eta(\tau_{12}^{a})^2} \tag{20}$$

式中：G_{120} 为初始面内剪切模量。

首先，经过参数化建模求得标准化 COD 和 CSD 随基体裂纹密度的变化规律，从而考虑了损伤的相互作用。然后，剔除了温度应变后的总应变表示含有损伤匀质材料的应变，结合损伤刚度矩阵，分别求得施加在各层的应力，亦是材料内部的平均应力。该应力与标准化 COD 和 CSD 构成了裂纹萌生的能量释放率。最后，根据裂纹萌生的能量准则，对开裂层划分的 x 个单元分别判断是否产生新的裂纹。如产生新的裂纹，则对损伤状态进行更新；如未产生新的裂纹，则进一步施加位移载荷，循环计算。

4 算例分析

由于受到无损检测技术的制约，对于弥散型损伤，现有的试验手段仅能测量基体裂纹的损伤模式，即通过边缘复刻、X 射线检测等技术获得基体裂纹的裂纹密度或者裂纹间距。

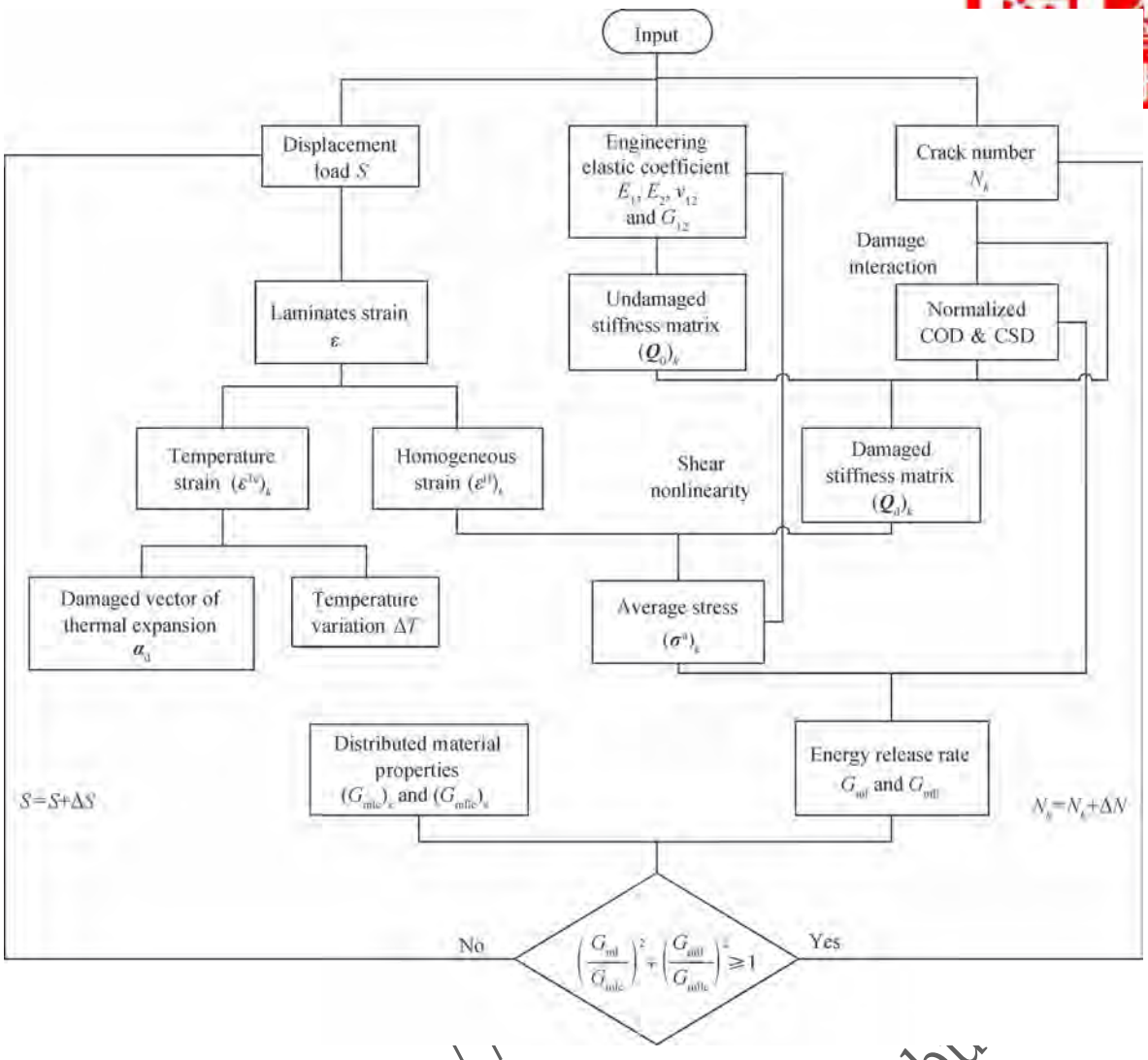
选用文献[16]中的基体裂纹演化试验对演化模型进行验证。采用玻璃纤维增韧聚合物(Glass Fiber Reinforced Polymer，GFRP)，GFRP 的性能如表 1 所示。铺层为 $[\pm\theta/90_4]_s$，$\theta = 0°, 15°, 30°, 40°$，单层厚度为 0.144 mm，试件为尺寸为21 mm×230 mm 的平板件，记录了层合板在不同外载荷水平下的基体裂纹损伤以及刚度性能的变化。

4.1 求解标准化裂纹表面位移

$[\pm\theta/90_4]_s$ 铺层的层合板在轴向加载时，首先产生 90°子层基体横向裂纹，并贯穿试件的厚度和宽度方向。由于载荷与裂纹面垂直，故仅存在 I 型裂纹 COD。参考文献[19]中的方法，建立典型胞元(Representative Volume Element，RVE)的三维有限元模型，计算得到标准化 COD。

选取 $[0_2/90_4]_s$ 为参考铺层，考虑到基体裂纹的相互作用，对该铺层基体裂纹密度进行参数化建模，即可得到裂纹密度与标准化 COD 之间的关系，GFPR 的标准化裂纹 COD 随裂纹密度的变化如图 4(a)所示。

http://fhclxb.buaa.edu.cn



ν — Possion's ratio; ΔS — Displacement increment; ΔN — Damage increment.

图 3　准静态加载下复合材料层合板基体裂纹损伤演化计算流程

Fig. 3　Calculation flow of matrix cracking damage evolution under quasi-static loading in composite laminates

表 1　GFRP 的性能

Table 1　Properties of GFRP

Parameter	E_1/MPa	E_2/MPa	G_{12}/MPa	G_{23}^a/MPa	ν_{12}	ν_{23}	α_1/℃$^{-1}$	α_2/℃$^{-1}$	ΔT/℃
Value	44 730	12 760	5 800	4 490	0.297	0.42	8.6×10^{-6}	22.1×10^{-6}	−105

Notes: Subscript 3 — Outside surface direction; α_1 — Thermal expansion coefficient in axial direction; α_2 — Thermal expansion coefficient in transverse direction.

当铺层角不为 0°时，[±θ]子层沿着加载方向的轴向刚度随着铺层角度的变化而变化，同时外层对 90°子层的开裂抑制作用亦发生变化，进而影响了标准化 COD。故在相同的裂纹密度下，对外层的轴向刚度进行参数化建模，获得了外层轴向刚度与标准化 COD 的关系。分析认为，子层的轴向刚度与横向刚度的比值直接影响了标准化 COD，GFPR 的标准化裂纹 COD 随轴向刚度与横向刚度比值的变化如图 4(b)所示，对曲线进行拟合得：

$$C=-0.402\ln\frac{E_{\pm\theta}}{E_{90}}+3.128 \tag{21}$$

式中：C 为标准化 COD，10^{-4}mm；$E_{\pm\theta}$ 为子层的轴向刚度；E_{90} 为横向刚度。

http://fhclxb.buaa.cn

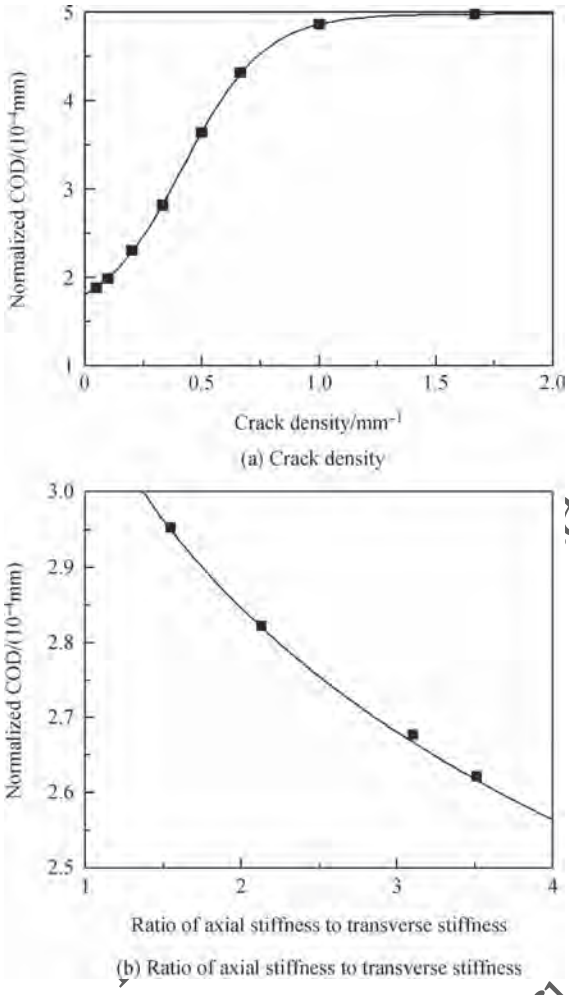


图 4　GFPR 的标准化裂纹 COD 随裂纹密度、轴向刚度与横向刚度比值的变化

Fig. 4　Changes of normalized COD with crack density, ratio of axial stiffness to transverse stiffness in GFRP

4.2　确定剪切非线性系数

文献[24]中采用同样的材料体系，对$[\pm 27_4]_s$和$[\pm 40_4]_s$两种不同铺层角度的角铺设层合板进行了轴向准静态拉伸试验。$[\pm 27_4]_s$和$[\pm 40_4]_s$铺层的 GFRP 层合板归一化剪切模量随剪切应变的衰减如图 5 所示。可以发现试验测得的剪切模量在加载初期并没有衰减，在剪切应变为 0.6%附近开始衰减，而根据式(20)模拟后发现，剪切模量随着加载历程一直下降，这和试验结果不相符。因此，对式(20)进行改进，分段表示剪切模量的衰减：

$$G_{12}=\begin{cases} G_{120} & \dfrac{\tau_{12}}{G_{12}}\leqslant\gamma_{120} \\ \dfrac{1}{\dfrac{1}{G_{120}}+\eta(\tau_{12}-\gamma_{120}G_{120})^2} & \dfrac{\tau_{12}}{G_{12}}>\gamma_{120} \end{cases} \tag{22}$$

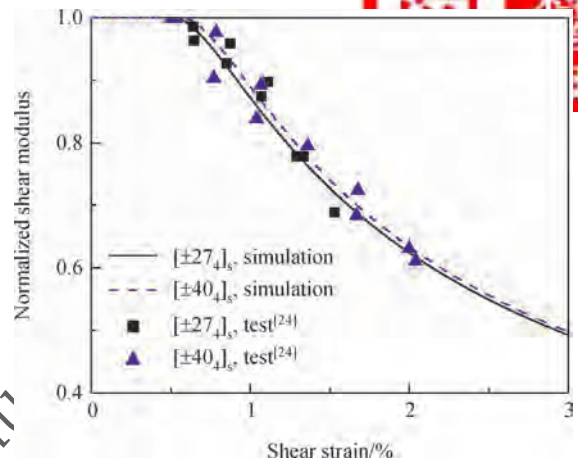


图 5　$[\pm 27_4]_s$ 和$[\pm 40_4]_s$ 铺层的 GFRP 层合板归一化剪切模量随剪切应变的衰减

Fig. 5　Degradation of normalized shear modulus with shear strain in GFRP laminate with $[\pm 27_4]_s$ and $[\pm 40_4]_s$ ply

式中：γ_{120}为临界剪切应变。拟合得到该材料体系的 $\gamma_{120}=0.6\%$，$\eta=6\times10^{-8}\,\mathrm{MPa}^{-3}$。

4.3　确定临界能量释放率分布参数和不均匀参数

图 6 为$[0_2/90_4]_s$ 铺层的 GFRP 层合板基体裂纹演化模拟和试验[16]结果对比。参考分布参数和不均匀参数 f 的确定步骤进行分析。① 在$[0_2/90_4]_s$铺层的 GFRP 层合板中，试验观测基体裂纹损伤的演化规律。② 假设试研段的长度为 100 mm，在 90°子层沿试件长度方向划分了 100 个单元。③ 假设不同分布参数和 f，采用 Monte Carlo 方法给每个单元分配一个随机生成的 G_{Ic}。④ 根据所建立的模型计算基体裂纹演化过程，将预测结

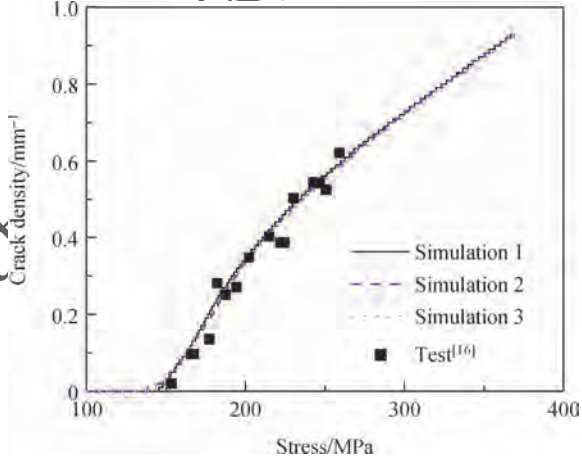


图 6　$[0_2/90_4]_s$ 铺层的 GFRP 层合板基体裂纹演化模拟和试验[16]结果对比

Fig. 6　Comparison between simulation and test[16] results of matrix crack evolution in GFRP laminate with $[0_2/90_4]_s$ ply

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

果和试验观测到的演化规律进行比对。

针对步骤③中的一组参数，进行 n 次 Monte Carlo 模拟，先根据每一次模拟结果计算距离参量 X：

$$X = \sum_{i=1}^{P} W_i (\rho_i^c - \rho_i^e)^2 \tag{23}$$

式中：P 为试验点个数；W_i 为权重系数；ρ_i^c 和 ρ_i^e 分别为同一应力水平下模拟计算得到的基体裂纹密度和试验测得的基体裂纹密度。虽然基体裂纹萌生初期在演化历程中所占比例较小，但是对 Weibull 形状参数 β 的确定有较大影响，故选取对应的 W_i 较大。

再对 n 次模拟的 X 求平均可得评价参量 $\bar{X}$。通过比较不同分布参数求得的评价参量，认为最小的 $\bar{X}$ 对应的参数为该材料参数：

$$\alpha = 700\ \mathrm{J/m^2},\ \beta = 18,\ f = 1.2 \tag{24}$$

4.4　结果分析

根据以上确定的模型参数，模拟预测 θ 为 15°、30°和 40°的层合板 90°子层的裂纹演化规律，其他 $[\pm\theta/90_4]_s$ 铺层的层合板基体裂纹演化模拟和试验[16]结果对比如图 7 所示。

从图 7 中可以看出，模型预测结果反映了基体裂纹损伤演化的 3 个阶段，并且 θ 为 15°或 30°时，预测结果较理想。对于 $\theta = 40°$的层合板，基体裂纹萌生预测较准，而在之后裂纹的进一步演化过程中，模拟的裂纹密度增加速率大于试验数据的。从图 7 中还可以发现试验观测点存在从模拟 $\theta = 40°$ 层合板的演化曲线向模拟 $\theta = 30°$的层合板的演化

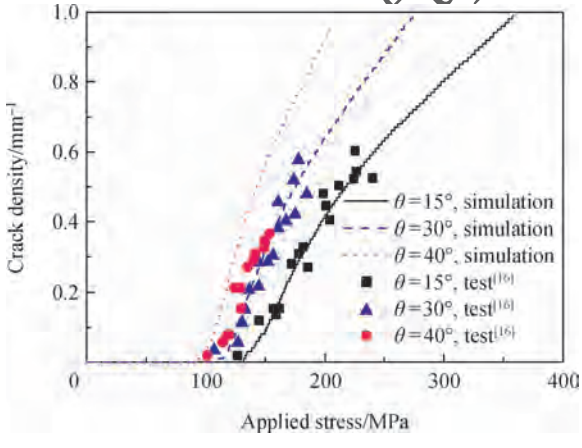


图 7　其他$[\pm\theta/90_4]_s$铺层的层合板基体裂纹演化模拟和试验[16]结果对比

Fig. 7　Comparison between simulation and test[16] results of matrix crack evolution in GFRP laminates with other $[\pm\theta/90_4]_s$ ply

曲线倾斜的趋势，分析认为在基体出现裂纹的同时可能发生了分层等损伤，受到无损检测技术的制约，无法定量准确地测得这些损伤。另外，猜测在加载过程中，子层纤维向加载方向发生旋转，在准静态加载位移控制时，加载应力偏小，进而测得的轴向刚度进一步衰减，同时推迟了横向裂纹的演化。该猜测在文献[25]中得到了一定支持：Rotem 和 Haslin[25]在试验中发现，$[\pm\theta]$铺层的层合板当 θ 在 45°附近时会发生纤维转动的现象。

图 8 为$[\pm\theta/90_4]_s$ 铺层的 GFRP 层合板中 4 个工程弹性常数的模拟结果与轴向刚度、主泊松比的试验结果[16]的对比。可见，随着施加应变的增加，除了$[0_2/90_4]_s$ 铺层的 GFRP 层合板中剪切模量未发生改变外，其他$[\pm\theta/90_4]_s$ 铺层的层合板的所有弹性常数均有单调下降的趋势。E_1 及 E_2 的衰减随着 θ 的增加而增加；G_{12}的衰减随着 θ 的增加先增加再减小；主泊松比 ν_{12}的衰减随着 θ 的增加而减小。

5　讨　论

复合材料层合板中的损伤具有多向性。通过所建立的模型对损伤的演化进行了模拟，同时采用协同损伤力学模型表征了损伤造成的刚度性能衰减。变化的刚度性能并不仅仅局限于纵向刚度和面内主泊松比，横向刚度与面内剪切模量亦可以通过模型进行预测分析。虽然 Talreja[26]给出了独立的 4 个弹性常数测量的试验设计，但是存在测量误差难以控制等局限性，因此相关试验数据较少。建议可以通过多轴加载的试验系统，分别对双轴的模量和面内剪切模量进行试验测量，更好地检验模型的完备性。

其他损伤模式对层合板前期的演化规律亦有一定影响。虽然基体裂纹的演化是主要矛盾，但是外层 θ 临近 45°时发生的纤维旋转、随机产生的弥散性局部分层与纤维断裂一定程度上也会影响到刚度性能的衰减和演化，所以在此后的研究中要对这些效应进行合理地修正。

“有限断裂力学”中，临界能量释放率的概念区别于传统意义上的临界能量释放率。通常，复合材料基础性能测试试验中需要对层间与面内的断裂韧度进行测量，或者用层间断裂韧度代替横向断裂韧度。其实，这一等效存在两个问题：① 层间和面内的材料性能存在差异；② 两种模式断裂过程的差别导致裂纹扩展所受到的约束不同。层间断裂韧度的

http://fhclxb.buaa.edu.cn

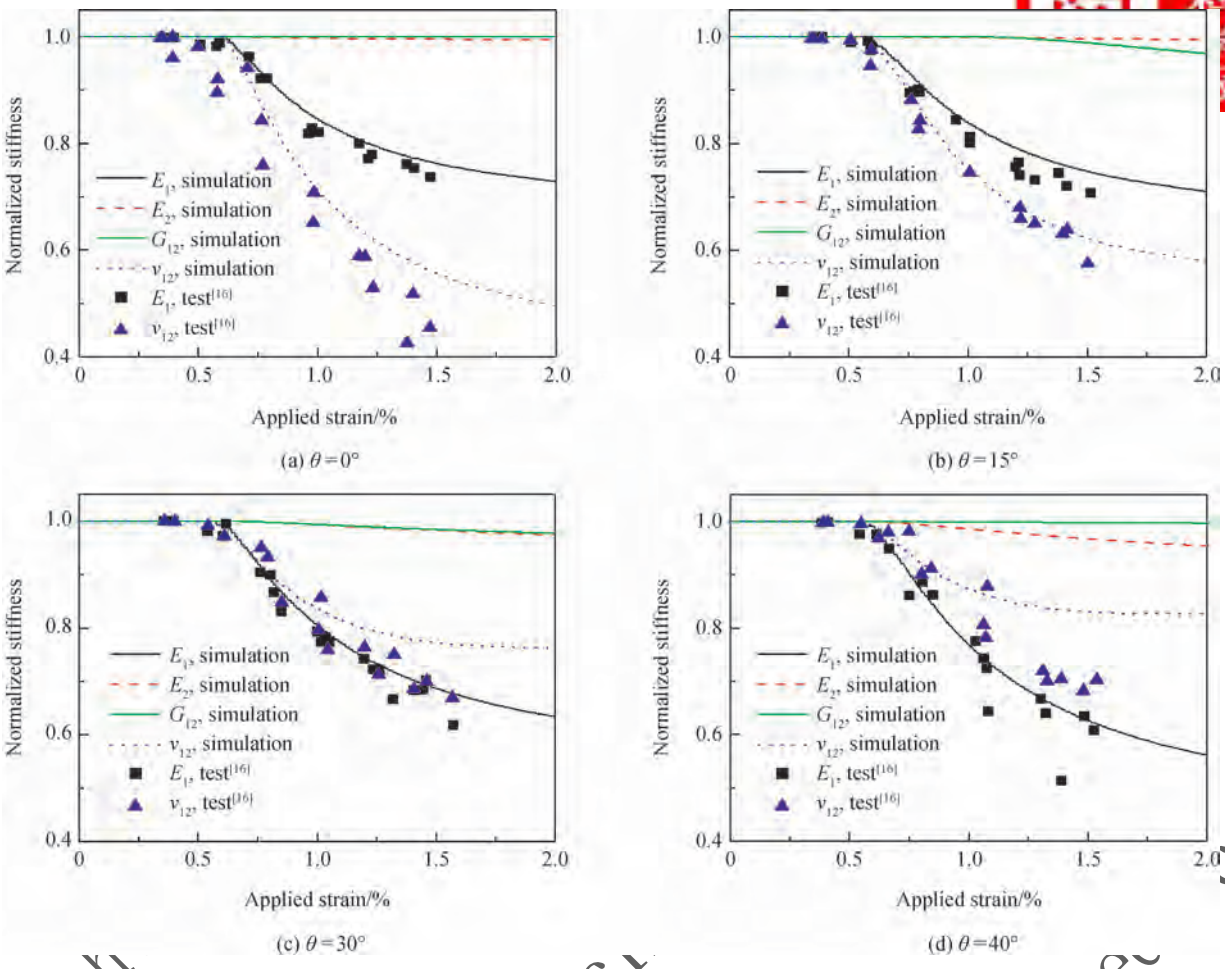


图 8 $[\pm\theta/90_4]_s$ 铺层的 GFRP 层合板中 4 个工程弹性常数的模拟结果与轴向刚度、主泊松比的试验结果[16]的对比

Fig. 8 Comparison between simulation results of four engineering elastic constants and test results[16] of axial stiffness, main Poisson's ratio in GFRP laminates with $[\pm\theta/90_4]_s$ ply

测量过程是单个裂纹在层间不断扩展的过程；而面内横向的断裂过程包括两个阶段：首先，单个基体裂纹起始萌生，并沿着开裂层的厚度和宽度方向扩展，直至贯穿；接着，新的裂纹不断产生，能量不断释放。“有限断裂力学”中，单个基体裂纹的能量释放包含了横向断裂的第 1 阶段。所建立的模型对第 2 阶段的演化过程进行了模拟，结合对参考铺层进行的损伤演化试验，通过比对试验和预测结果，反推得到第 1 阶段的临界能量释放率。

6 结 论

对准静态载荷下复合材料层合板中基体裂纹损伤模型采用多尺度分析方法，结合基体裂纹的微观响应分析以及宏观的连续介质力学分析，并采用能量法对裂纹演化进行了判断。通过参数化有限元建模研究了复合材料层合板中基体裂纹损伤间相互作用以及相邻层刚度对标准化裂纹表面位移的影响，得到以下结论：

（1）标准化裂纹表面位移不仅仅是损伤刚度性能表征的关键参数，而且决定了开裂层的能量释放率和对开裂的判定。

（2）由于复合材料存在初始缺陷，将临界能量释放率视为满足一定分布的随机变量，更能准确地模拟整个损伤演化过程。

（3）算例中，预测和试验结果很好地验证了所建立的模型，在考虑损伤的相互作用、残余应力、材料非线性、材料初始损伤与损伤演化的不确定性的情况下，能够较准确地预测复合材料层合板中基体裂纹损伤和刚度的演化规律。

参考文献：

[1] Singh C V, Talreja R. Evolution of ply cracks in multidirec-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

tional composite laminates[J]. International Journal of Solids and Structures, 2010, 47(10): 1338-1349.

[2] Nairn J A, Hu S, Bark J S. A critical evaluation of theories for predicting microcracking in composite laminates[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(18): 5099-5111.

[3] Garrett K W, Bailey J E. Multiple transverse fracture in 90 cross-ply laminates of a glass fibre-reinforced polyester[J]. Journal of Materials Science, 1977, 12(1): 157-168.

[4] Manders P W, Chou T, Jones F R, et al. Statistical analysis of multiple fracture in 0/90/0 glass fibre/epoxy resin laminates[J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(10): 2876-2889.

[5] Fukunaga H, Chou T, Peters P, et al. Probabilistic failure strength analyses of graphite/epoxy cross-ply laminates[J]. Journal of Composite Materials, 1984, 18(4): 339-356.

[6] Peters P. The strength distribution of 90 plies in 0/90/0 graphite-epoxy laminates[J]. Journal of Composite Materials, 1984, 18(6): 545-556.

[7] Takeda N, Ogihara S. In situ observation and probabilistic prediction of microscopic failure processes in CFRP cross-ply laminates[J]. Composites Science and Technology, 1994, 52(2): 183-195.

[8] Berthelot J. Transverse cracking and delamination in cross-ply glass-fiber and carbon-fiber reinforced plastic laminates: Static and fatigue loading[J]. Applied Mechanics Reviews, 2003, 56(1): 111-147.

[9] Laws N, Dvorak G J. Progressive transverse cracking in composite laminates[J]. Journal of Composite Materials, 1988, 22(10): 900-916.

[10] Nairn J A. The strain energy release rate of composite microcracking: A variational approach[J]. Journal of Composite Materials, 1989, 23(11): 1106-1129.

[11] Qu J, Hoiseth K. Evolution of transverse matrix cracking in cross-ply laminates[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 1998, 21(4): 451-464.

[12] Adolfsson E, Gudmundson P. Matrix crack initiation and progression in composite laminates subjected to bending and extension[J]. International Journal of Solids and Structures, 1999, 36(21): 3131-3169.

[13] Mccartney L N. Energy-based prediction of failure in general symmetric laminates[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2005, 72(6): 909-930.

[14] Hashin Z. Finite thermoelastic fracture criterion with application to laminate cracking analysis[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996, 44(7): 1129-1145.

[15] Joffe R, Varna J. Damage evolution modeling in multidirectional laminates and the resulting nonlinear response[C]//International Committee on Composite Materials Proceedings, 1999.

[16] Joffe R, Krasnikovs A, Varna J. COD-based simulation of transverse cracking and stiffness reduction in $[S/90_n]_s$ laminates[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(5): 637-656.

[17] Varna J, Joffe R, Talreja R. A synergistic damage-mechanics analysis of transverse cracking in $[\pm\theta/90_4]_s$ laminates[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(5): 657-665.

[18] Varna J, Joffe R, Talreja R. Mixed micromechanics and continuum damage mechanics approach to transverse cracking in $[S, 90_n]_s$ laminates[J]. Mechanics of Composite Materials, 2001, 37(2): 115-126.

[19] Shen H J, Yao W X, Wu F Q. Synergistic damage mechanic model for stiffness properties of composite laminates[J]. Acta Mechanica Sinica, 2014, 46(2): 255-263 (in Chinese).
沈浩杰，姚卫星，吴富强. 复合材料刚度性能表征的协同损伤力学模型[J]. 力学学报，2014，46(2)：255-263.

[20] Allen D H, Yoon C. Homogenization techniques for thermo viscoelastic solids containing cracks[J]. International Journal of Solids and Structures, 1998, 35(31): 4035-4053.

[21] Kachanov M. Continuum model of medium with cracks[J]. Journal of the Engineering Mechanics Division, 1980, 106(5): 1039-1051.

[22] Hahn H T. Nonlinear behavior of laminated composites[J]. Journal of Composite Materials, 1973, 7(2): 257-271.

[23] Liu S, Nairn J A. The formation and propagation of matrix microcracks in cross-ply laminates during static loading[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1992, 11(2): 158-178.

[24] Varna J, Joffe R, Akshantala N V, et al. Damage in composite laminates with off-axis plies[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(14): 2139-2147.

[25] Rotem A, Hashin Z. Failure modes of angle ply laminates[J]. Journal of Composite Materials, 1975, 9(2): 191-206.

[26] Talreja R. Fatigue of composite materials[M]. Lancaster: Technomic, 1987: 73-81.

附　录

在单层局部坐标系下，复合材料单向板的内部材料应变由施加在边缘的应变和单层内部缺陷表面的平均应变所决定，如式(4)所示，分量形式可以表示为

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \tau_{12}\end{bmatrix}^{a}=\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \gamma_{12}\end{bmatrix}-\begin{bmatrix}\omega_1\\ \omega_2\\ 2\omega_{12}\end{bmatrix} \tag{A1}$$

式中：

$$\begin{bmatrix}\omega_1\\ \omega_2\\ 2\omega_{12}\end{bmatrix}=\boldsymbol{\omega}=\frac{1}{V}\sum_{N}\int_{S_c}(\boldsymbol{a}^{*}+\boldsymbol{b}^{*})\otimes \mathrm{d}\boldsymbol{S}_c \tag{A2}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

其中：ε 为应变分量；γ 为剪切应变分量；ω 为 Vakulenko-Kachanov 张量分量；$\boldsymbol{a}^*$ 和 $\boldsymbol{b}^*$ 分别为裂纹表面相对张开和相对滑移的平均位移；$\boldsymbol{S}_c$ 为裂纹面积。在横向开裂损伤模式中，裂纹沿纤维方向，故平均位移的非零分量表示为

$$\begin{cases} a_2^* = \dfrac{1}{t_c}\displaystyle\int_{-\frac{t_c}{2}}^{\frac{t_c}{2}} \Delta u_n \mathrm{d}t \\ b_1^* = \dfrac{1}{t_c}\displaystyle\int_{-\frac{t_c}{2}}^{\frac{t_c}{2}} \Delta u_t \mathrm{d}t \end{cases} \tag{A3}$$

式中：Δu_n 和 Δu_t 分别为裂纹表面相对法向张开位移和相对切向滑移位移；t 为厚度。

用单向板内部平均应力对裂纹表面相对张开和相对滑移的平均位移进行标准化，可得标准化平均位移分量：

$$\begin{cases} a_2 = a_2^* \dfrac{E_2}{\sigma_2^{\mathrm{a}}} \\ b_1 = b_1^* \dfrac{G_{12}}{\tau_{12}^{\mathrm{a}}} \end{cases} \tag{A4}$$

标准化裂纹表面位移 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 从微观角度刻画损伤，客观地表征了裂纹对材料性能的影响，同时反映了周围材料对裂纹的约束和材料的载荷状态无关，可以通过试验法和有限元方法确定。

将式(A4)代入式(A2)，则 $\boldsymbol{\omega}$ 非零分量可表示为

$$\begin{cases} \omega_{22} = \dfrac{1}{V}\displaystyle\sum_N \int_{S_2} a_2^* \,\mathrm{d}S_2 = \dfrac{a_2 N}{l \sin\theta}\dfrac{\sigma_2^{\mathrm{a}}}{E_2} \\ \omega_{12} = \dfrac{1}{V}\displaystyle\sum_N \int_{S_2} b_1^* \,\mathrm{d}S_2 = \dfrac{b_1 N}{l \sin\theta}\dfrac{\tau_{12}^{\mathrm{a}}}{G_{12}} \end{cases} \tag{A5}$$

式中：S_2 为裂纹的面积，其中下标“2”表示裂纹面的法向和单向板的横向相一致。

则在局部坐标系下，Vakulenko-Kachanov 张量 $\boldsymbol{\omega}$ 可表示为

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{bmatrix} \omega_{11} \\ \omega_{22} \\ 2\omega_{12} \end{bmatrix} = \frac{N}{l \sin\theta} \begin{bmatrix} 0 \\ \dfrac{a_2 \sigma_2^{\mathrm{a}}}{E_2} \\ 2\dfrac{b_1 \tau_{12}^{\mathrm{a}}}{G_{12}} \end{bmatrix} \tag{A6}$$

Synergistic damage evolving model for matrix cracking in composite laminates

SHEN Haojie[1], YAO Weixing[*2], WU Yitao[1]

(1. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense-Advanced Design Technology of Flight Vehicle, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: First, in order to investigate the evolution characteristics of matrix cracks in composite laminates under quasi-static loading, a synergistic damage evolving model based on energy was proposed. Then, the damage was analyzed in multi-scale through the model: in micro-level, crack surface displacements were calculated by three-dimensional finite element method; in macro-level, the energy released rates of matrix crack initiation were obtained with the crack surface displacements. Finally, the evolving process of matrix cracks was predicted by the crack initiation criterion. The model had taken the damage interaction, residual stress, nonlinearity of matrix, material initial damage distribution and inhomogeneity of damage evolving in evolutionary process into consideration. According to the evolutionary analysis process, matrix crack evolution process in glass fiber composites with the configuration of $[\pm\theta/90_4]_s$ was analyzed. The results show that the model is capable to predict the damage evolution laws of matrix cracks of composite laminates under quasi-static loading.

Keywords: composite laminates; quasi-static load; synergistic damage evolution; matrix crack; multi-scale analysis

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141204.003

天然纤维素/聚丙烯腈抗菌纳米纤维的制备与表征

全文下载

曹延娟[1]，辛斌杰*[1]，张杰[1]，吴湘济[1]，杜卫平[2]
（1. 上海工程技术大学 服装学院，上海 201620；2. 上海纺织控股（集团）公司，上海 200336）

摘　要： 为了拓展天然纤维素材料的应用，在综合国内外对天然纤维素材料、纳米材料和抗菌材料相关研究的基础上，首先，利用 LiCl/二甲基乙酰胺（DMAC）溶剂体系配置了不同共混比例的天然纤维素/聚丙烯腈纺丝液，采用静电纺丝技术制备了纤维素/聚丙烯腈纳米纤维。然后，用铜氨溶液对纳米纤维进行了抗菌处理，制备了具有一定抗菌功能的纤维集合体。最后，采用 SEM 观察不同共混比例下纳米纤维的微观形貌；采用 TG 和 DSC 表征其热性能；采用 FTIR 和表面接触角测量仪表征共混后纳米纤维的化学组成和亲水性的变化；采用振荡法测定纳米纤维的抗菌性能。结果表明：通过静电纺丝技术可制得直径在 200～400 nm 范围内的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维。随着纤维素含量的提高，纳米纤维的表面越来越粗糙，粘连愈加严重，且直径离散度也变大。当纤维素与聚丙烯腈的共混质量比大于 75∶25 时，纤维的直径标准偏差由纯聚丙烯腈纤维的 100 nm 以下变为 150 nm 以上。纤维素/聚丙烯腈纳米纤维具有良好的热性能，与纯纤维素纳米纤维相比热稳定性有一定提高，当纤维素与聚丙烯腈的共混质量比为 25∶75 时热稳定性最好。纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的亲水性优于普通医用纱布的。经过铜氨溶液抗菌处理的纳米纤维具有良好的抗菌性能，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别为 82%和 75%。

关键词： 纤维素；聚丙烯腈；静电纺丝；纳米纤维；铜离子抗菌处理
中图分类号： TB34　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1042-11

静电纺丝技术制备的纳米纤维因具有小直径、大比表面积和高孔隙率等优良特性，被广泛应用于膜材料、药物释放载体、组织工程和过滤材料等领域[1]。天然纤维素性能良好、来源丰富且价格低廉，特别是在血液净化用膜这一应用领域具有主导地位。然而，天然纤维素结晶度和聚合度通常较高，使其较难溶于普通溶剂，早期的纤维素纤维及其相关的衍生物多是通过传统的湿法纺丝制备的，如粘胶纤维，但因其污染严重，产量逐年下降，生产基地多转移到第三世界的国家[2-3]。20 世纪末，研究人员发现纤维素可直接溶于 N-甲基氧化吗啉/水（N-Methyl Morpholine Oxide/H_2O，NMMO/H_2O）体系，并将其应用于商业化生产。随着对纤维素溶解研究的深入，纤维素的非衍生化溶剂体系不断出现，但是目前可用于静电纺丝研究的溶剂体系较少，通常以 NMMO/H_2O、LiCl/二甲基乙酰胺（N，N-Dimethylacetamide，DMAC）和室温离子体系等直接溶剂为代表[4]。聚丙烯腈耐化学品、光、热和微生物性能较好，可溶于 DMAC、二甲基甲酰胺、甲基吡咯烷酮等有机溶剂。制备纤维素和聚丙烯腈的共混材料能够综合两者的优点，纤维素/聚丙烯腈复合材料可用于生物医学中的载药释放、生物敷料、组织工程及精密过滤等领域，具有广泛的应用前景[5]。

据报道，在膜材料的使用过程中，膜污染是造成材料失效的重要原因之一，可抗菌且抵抗环境污染的纳米级膜材料具有广阔的产业应用前景[6]。抗菌剂通常分为天然、有机和无机 3 个系列，无机抗菌剂以其具有广谱抗菌、无毒、耐久、安全且应用范围广泛等优势，在抗菌市场中立于不败之地。铜属于银系列无机抗菌剂，也被称为“第二银”，是价格相对低廉且抗菌效果良好的抗菌剂。

目前关于纤维素在直接溶剂中进行静电纺丝的研究主要集中在改性纤维素的制备或应用方面，如醋酸纤维素（Cellulose Acetate，CA）[7]和细菌纤维素[8]。哈丽丹・买买提[9]以聚合度为 1 000～

收稿日期： 2014-09-10；**录用日期：** 2014-10-11；**网络出版时间：** 2014-12-04　11:10
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20141204.1110.003.html
基金项目： 上海工程技术大学研究生科研创新项目（A0903-13-01116）；上海工程技术大学四技合同项目（D-6000-12-0145-(12)FZ-019）
通讯作者： 辛斌杰，男，副教授，硕士生导师，研究方向为功能性纺织品开发。　E-mail：xinbj@sues.edu.cn

引用格式： *曹延娟，辛斌杰，张杰，等. 天然纤维素/聚丙烯腈抗菌纳米纤维的制备与表征[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1042-1052.*
Cao Y J，Xin B J，Zhang J，et al. Preparation and characterization of natural cellulose/polyacrylonitrile antibacterial nanofibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1042-1052.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

5 000、羧甲基纤维素含量在 94wt%以上的棉浆粕为实验材料，制备了纤维素/LiCl/DMAC 溶液；研究发现纤维素含量越大，制备该溶液所需的搅拌时间越长，且纤维素聚合度越大，其溶解效果越差。然而，对于采用天然棉纤维(聚合度介于 10 000～15 000 之间)在 LiCl/DMAC 溶剂体系下静电纺丝的研究仍然缺乏系统性的探讨。

虽然对于聚丙烯腈静电纺丝的前期研究相对较多，但主要集中于静电纺丝工艺参数的变化方面[10-11]。关于天然纤维素/聚丙烯腈共混静电纺丝的研究很少，且大多集中在改性纤维素与聚丙烯腈共混后采用静置成膜或传统的湿法纺丝工艺方面，其纤维直径为微米级[12]。张瑞民[13]采用干湿法纺丝工艺在离子体系[BMIM]Cl 下制备聚丙烯腈/纤维素共混纤维，对其可纺性和相溶性进行研究和探讨。东华大学的魏洁林[14]以 CA 膜作为功能分离层，以化纤膜作为基层膜支撑，制备了多层复合超滤/纳滤膜，探讨了 CA 浓度及制膜工艺对其超滤性能的影响。2012 年徐广明[15]在此基础上制备了三醋酸纤维素(Cellulose Triacetate，CTA)复合滤膜。但两人都是将相转化法制备的纤维素膜与静电纺丝方法制备的聚丙烯腈纳米纤维膜进行复合而制成超滤膜，间接避免了天然纤维素静电纺丝的困难。

在综合国内外对天然纤维素纤维、纳米材料和抗菌膜材料相关研究的基础上，笔者提出采用 LiCl/DMAC 溶剂体系溶解高聚合度的天然纤维素和聚丙烯腈。LiCl/DMAC 是一种代表性的纤维素直接溶剂，能够直接溶解纤维素材料，且溶解过程不产生其他衍生物[16-19]。此外，尝试利用静电纺丝法制备纤维素/聚丙烯腈纳米纤维，优化静电纺丝工艺参数，并对纳米纤维进行抗菌处理，为天然纤维素基抗菌纤维的开发奠定研究基础。笔者利用 SEM、TG、DSC、FTIR、接触角测量仪及抗菌测试实验(参照 GB/T 20944.3—2008[20])对纳米纤维的形貌、热学性能、化学性能、接触角及抗菌性能进行系列化表征。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用的实验原料有：DMAC，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；LiCl，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；天然棉纤维，白棉，聚合度为 10 000～15 000(武城县信科纺织品有限公司)；聚丙烯腈(中国石化上海石油化工股份有限公司)；硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；氨水($NH_3 \cdot H_2O$)，分析纯(国药集团化学试剂有限公司)；金黄色葡萄球菌，革兰阳性菌，菌种编号为 ATCC6538(广东环凯微生物科技有限公司)；大肠杆菌(大肠埃希氏菌)，革兰阴性菌，菌种编号为 ATCC8739(广东环凯微生物科技有限公司)。

1.2 纺丝液的制备

(1) 天然纤维素纤维溶解

首先，将一定量的 DMAC 加入三口烧瓶中，通过油浴锅加热升温到 130 ℃，在 N_2 保护、冷凝回流的条件下，加入剪碎处理过的天然棉纤维，活化 60 min；然后，停止加热并降温到 100 ℃，迅速加入 9wt%的无水 LiCl 粉末，以 470 r/min 的速率搅拌溶解 120 min；最后，降温至室温(20～25 ℃)，继续搅拌 120 min，用超声波对纺丝液进行消泡处理，即制得均匀稳定的纤维素纺丝液。

(2) 聚丙烯腈纤维溶解

将一定量的 DMAC 加入三口烧瓶，常温条件下加入剪碎的聚丙烯腈，搅拌 60 min 即可得到聚丙烯腈纺丝液。

(3) 混合制备纺丝液

按照纤维素/聚丙烯腈共混质量比为 0∶100、25∶75、50∶50、75∶25 和 100∶0 的配比，将上述两种溶液进行超声波振荡共混，制备不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纺丝液。

1.3 静电纺丝

利用 KH-2 型静电纺丝机，将高压直流电源的正极夹住针头，负极与接收装置连接，开启高压电源进行纺丝。通过调节电压、接收距离、推进速度等参数优化纺丝工艺。

经系统验证优化后，设定的纺丝工艺参数为：湿度为 41.3%，温度为 38 ℃，电压为 20 kV，纺丝推进速度为 5×10^{-4} mm/s，接收器的转速为30 r/min。

纺丝液中聚丙烯腈的含量为 10wt%(低于 5wt%则无法纺丝成纤，高于 15wt%则易堵针头)，纤维素的含量为 3.5wt%～4.5wt%(低于 3.5wt%则难以成膜，高于 4.5wt%则流动困难)。

制备不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维，真空烘箱干燥处理 24 h 后(去除多余溶剂)进

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

行各项性能的表征测试。

1.4　铜氨溶液抗菌处理

Cu^{2+}可与纤维素或聚丙烯腈形成稳定的络合物。铜离子与纤维素的络合机制如图 1 所示，纤维素上的—OH 给 Cu^{2+} 提供空轨道，从而结合二者。聚丙烯腈有极性极强的氰基(—CN)，有强负诱导效应，络合能力强于纤维素上的—OH[21]。抗菌处理在参考 Qin 等[22]研究工作的基础上优化工艺参数，采用铜氨溶液处理纤维素/聚丙烯腈纳米纤维，制备抗菌纳米纤维，并进行抗菌测试。

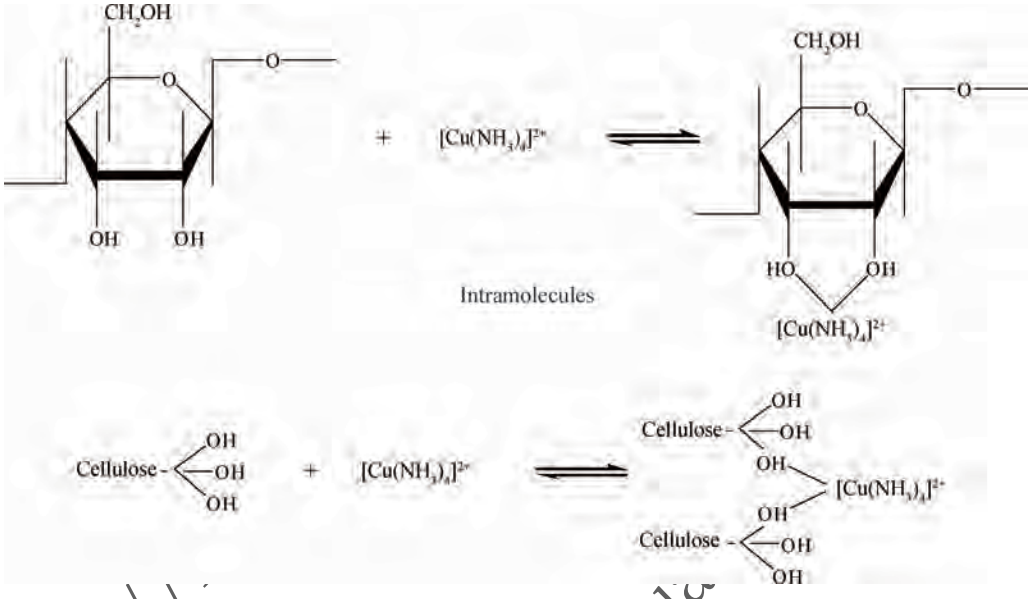


图 1　铜离子与纤维素的络合机制

Fig. 1　Complexation mechanisms of copper ions and cellulose

首先称取一定量的 $CuSO_4$ 和 2 倍于 $CuSO_4$ 质量的 NaOH，分别溶于去离子水中；其次，将二者在烧杯中混合，即产生蓝色 $Cu(OH)_2$ 沉淀；然后，进行真空抽滤，再用去离子水洗涤沉淀数次，得到纯净的 $Cu(OH)_2$；最后，将 $Cu(OH)_2$ 沉淀用稀氨水(浓氨水与水的体积比为 1∶2)溶解，待沉淀完全溶解后，即得铜氨溶液[23-24]，溶液呈现浅蓝色。

将纳米纤维浸入铜氨溶液中，用玻璃棒轻轻搅动，反应一定时间后取出；然后，低温烘干，即制成 Cu^{2+} 络合的纤维素/聚丙烯腈抗菌纳米纤维。

1.5　性能表征

纺丝液黏度对纤维直径和形貌都有重要影响。不同的纺丝液均有特性黏度(临界数值)，高于和低于这个值，纺丝射流在表面张力的作用下就会出现两种极端的情况，即凝固在喷丝口或断裂形成微珠；静电纺丝直径与纺丝液浓度的 3 次方成正相关[25]。在考察纺丝电压、纺丝距离及纺丝液流速等静电纺丝工艺参数对纤维形态的影响时，笔者得到的结论与多数研究者得到的结论[25-27]一致：① 在一定范围内，随着纺丝电压和纺丝距离的增加，纤维直径变细；② 若超过这个范围，纤维直径随纺丝电压和纺丝距离的变化不明显；③ 若纺丝电压低于某值，则由于电场力不能克服纺丝液滴的表面张力，不能形成射流，无法形成纤维；④ 纺丝液流速较低时，有利于溶剂挥发，可减少纤维的溶并，纤维直径较细，外观形貌良好；⑤ 随着纺丝液流速的增大，纤维的直径增加；⑥ 若纺丝液流速太小，也会导致无法形成泰勒锥，影响纤维形貌。限于篇幅原因，对以上单因素参数不做重点研究，而是着重研究在相同纺丝工艺条件下不同纤维素/聚丙烯腈混合比例对纤维外观形貌的影响。

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)表征纤维外观形貌，利用 Image-Pro-Plus 图像处理软件对不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 SEM 照片进行数字化统计，即在每种纳米纤维的 SEM 照片上随机选取 50 根纤维，测量其直径并统计每种纳米纤维的直径分布情况。

采用 STA PT-1000 型热失重分析仪(DTG)和 Perkinelmer 8500 型差示扫描热量仪(DSC)分析纳

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

米纤维的热性能；采用 Nicolte AVATAR 380 型红外光谱测试分析仪（FTIR）表征共混后纳米纤维的化学组成；采用 OCA15EC 型光学接触角测量仪表征纳米纤维的亲水性。

参照 GB/T 20944.3—2008[20] 培养金黄色葡萄球菌和大肠杆菌，测定纳米纤维的抗菌性能。即首先，将抗菌处理过的样品与未经抗菌处理的样品分别装入一定浓度的实验菌液锥形瓶中；然后，在规定的温度下振荡一定时间，测定锥形瓶内菌液在振荡前与振荡一定时间后的活菌浓度；最后，评价试样的抗菌效果。先按照规定采用 10 倍稀释法将菌液稀释到一定倍数，利用琼脂培养基制作平板；然后，在(37 ± 1) ℃下培养 24～48 h 后，对平板上的菌落数进行计数，得到相应试样锥形瓶内的活菌浓度，从而计算抑菌率：

$$Y = (W_t - Q_t)/W_t \times 100\% \tag{1}$$

式中：

$$\begin{cases} W_t = Z_W R \\ Q_t = Z_Q R \end{cases}$$

其中：W_t 为未抗菌处理试样锥形瓶内的活菌浓度值；Q_t 为抗菌处理试样锥形瓶内的活菌浓度值；Z_W 和 Z_Q 分别为抗菌处理前后试样平板菌落数的平均值；R 为稀释倍数。

2 结果与讨论

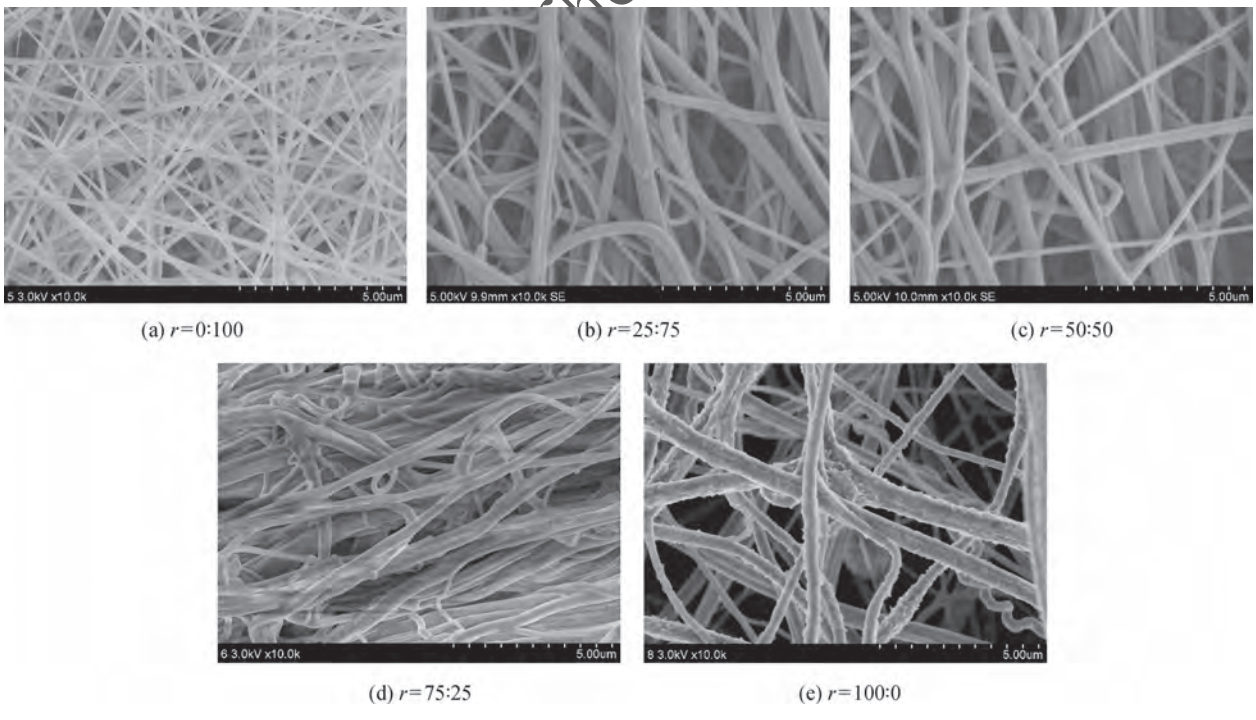
2.1 微观形貌

图 2 和图 3 分别为不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 SEM 照片和直径分布，图中：r 为纤维素/聚丙烯腈共混质量比。由图 2(a)～图 2(c)可见，纤维直径较细且成型较好，没有明显珠结，表面光滑；对应的直径分布如图 3(a)～图 3(c)所示，可见直径分布相对集中，不匀率较小。而由图 2(d)和图 2(e)可见，纤维直径较粗，虽然没有明显的珠结产生，但粘连严重且表面有很多毛刺；对应的直径分布如图 3(d)和图 3(e)所示，可见样品直径的标准偏差大于 150 nm，直径的离散程度明显高于低纤维素含量纳米纤维的。可能的原因有两个方面：一是随着纤维素含量的增加，纺丝液黏度急剧增加，不利于纺丝时的分裂细化[28]；二是纤维素和聚丙烯腈虽然都可以溶解在 DMAC 中，但二者的相容性不好，从实际的实验现象中也可以看出，随着纤维素含量的升高，相分离现象严重，纤维的可纺性变差，接收时容易分叉。

2.2 热性能

2.2.1 热分解

图 4 为不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 TG 和 DTG 曲线。从图 4(a)中可以看出，



(a) r=0:100 (b) r=25:75 (c) r=50:50

(d) r=75:25 (e) r=100:0

图 2 不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with different blending ratios

http://fhclxb.buaa.edu.cn

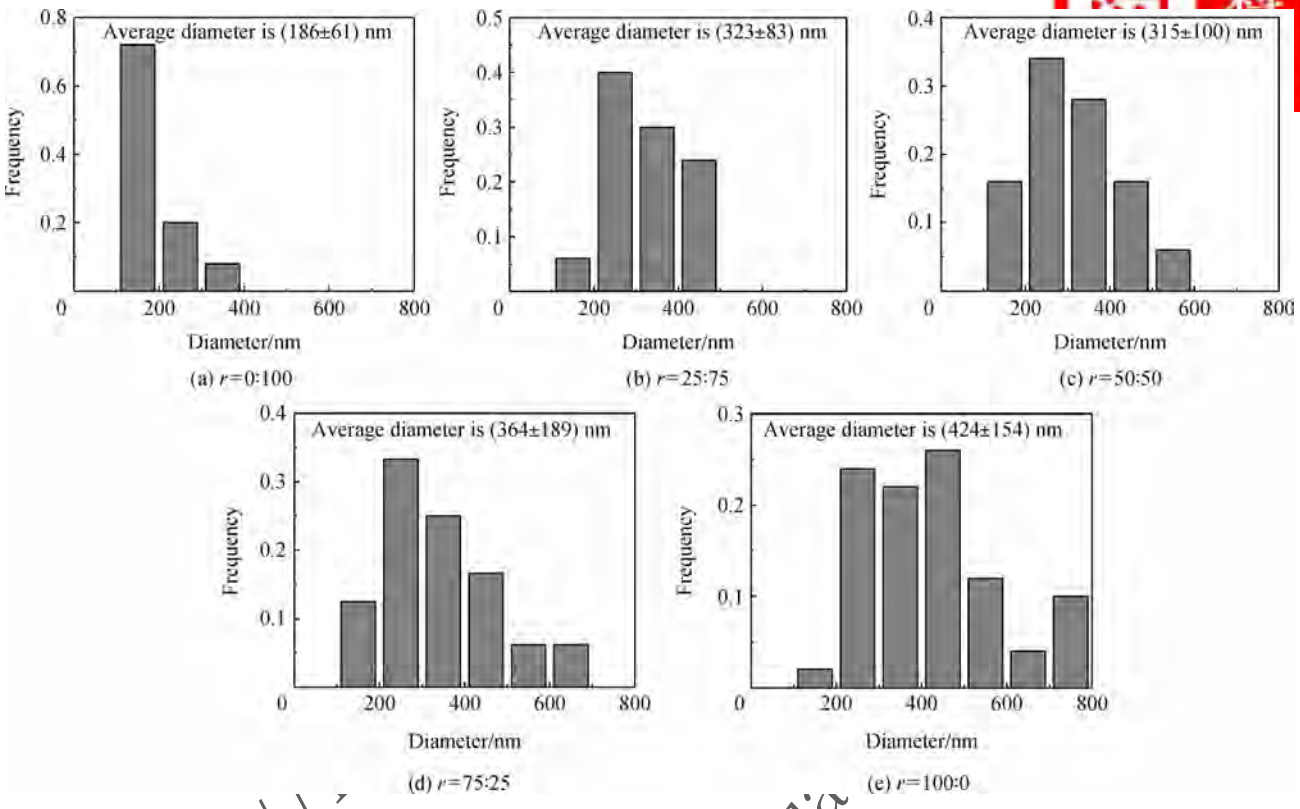


图 3　不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的直径分布

Fig. 3　Diameter distribution of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with different blending ratios

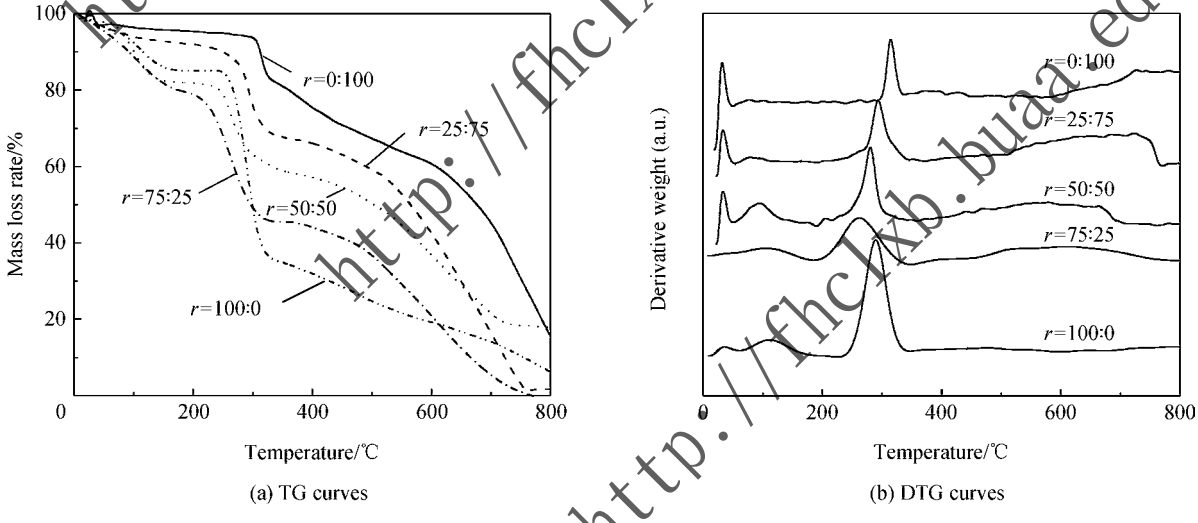


图 4　不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4　TG and DTG curves of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with different blending ratios

所有不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的热分解行为都表现为失重分解过程，此过程大概可分为 3 个阶段：第 1 阶段为微量失重阶段，质量的减少主要归因于高聚物分子间结合水和各种助剂的挥发；第 2 阶段为热分解阶段，主要是由于小分量低聚物分解引起的失重；第 3 阶段为成碳稳定阶段，在此阶段大部分材料已被碳化，温度的升高对残余物的重量影响较小。纤维素和聚丙烯腈都有良好的热稳定性，由图 4(b)得到不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的热分解参数，如表 1 所示。可

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的热分解参数

Table 1　Thermal decomposition parameters of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with different blending ratios

Cellulose/polyacrylonitrile blending ratio	T_0/℃	$T_{10wt\%}$/℃	T_{max}/℃	Residual rate at 700 ℃/%
0∶100	300	315	315	45.8
25∶75	240	250	295	17.5
50∶50	240	100	280	20.0
75∶25	205	100	260	5.5
100∶0	250	146	285	15.6

Notes：T_0— Initial decomposition temperature；$T_{10wt\%}$— Corresponding temperature when mass loss rate is 10wt%.

见，不同共混比例的纳米纤维的最大热分解速率对应温度 T_{max} 不同：纤维素/聚丙烯腈的共混质量比为 0∶100 时（即纯聚丙烯腈纳米纤维）的 T_{max} 为 315 ℃，100∶0 时（即纯纤维素纳米纤维）的 T_{max} 为 285 ℃，25∶75 时的 T_{max} 为 295 ℃，即此时纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的热稳定性介于纯纤维素纳米纤维和纯聚丙烯腈纳米纤维之间，T_{max} 比纯纤维素纳米纤维的高 10 ℃左右；此外，当纤维素/聚丙烯腈的共混质量比为 25∶75 时，纳米纤维的热稳定性优于共混质量比为 50∶50 和 75∶25 时的。

2.2.2　玻璃化温度

图 5 为不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 DSC 曲线。所用聚丙烯腈的玻璃化温度 T_g 为 110 ℃左右，纤维素的 T_g 较大且高于其分解温度，因此从 DSC 曲线中无法得到纯纤维素纳米纤维的 T_g。可以看出，共混纳米纤维的 T_g 会随着纤维素含量的增加而增大，纤维素/聚丙烯腈共混质量比为 100∶0 时（即纯纤维素纳米纤维），DSC 曲线上无法再测出其 T_g 值。可预测纤维素和聚丙烯腈有一定分子级别的混合，组分间有一定的扩散，表现为共混体系中聚丙烯腈的 T_g 向较高温度方向移动。

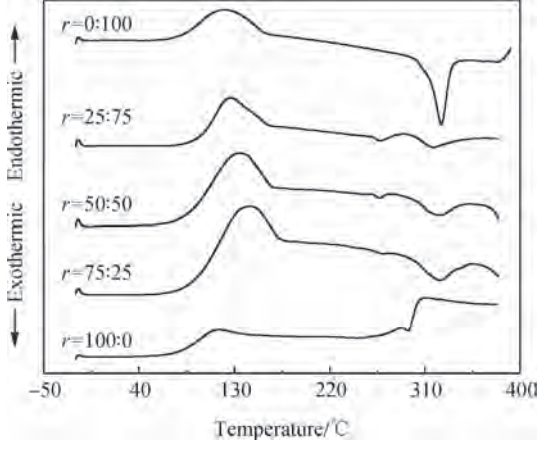


图 5　不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 DSC 曲线

Fig. 5　DSC curves of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with different blending ratios

2.3　结构变化

图 6 为不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 FTIR 谱图。可知，纯聚丙烯腈纳米纤维的 FTIR 谱图在 2 243 cm^{-1} 和 1 041 cm^{-1} 处为 C—CN 键特征峰。纯纤维素纳米纤维的 FTIR 谱图在 3 400、2 900 和 1 050 cm^{-1} 处为纤维素的特征吸收峰；纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 FTIR 谱图中，各组分特征峰的位置没有明显改变，但在指纹区各组分特征峰的强度减弱，且向低频方向偏移。由 FTIR 结果分析可知，在纤维素/聚丙烯腈共混体系中，各自组分没有改变，结晶区部分不相容，无定形区中有部分分子级相容，但相容程度不高[28]。

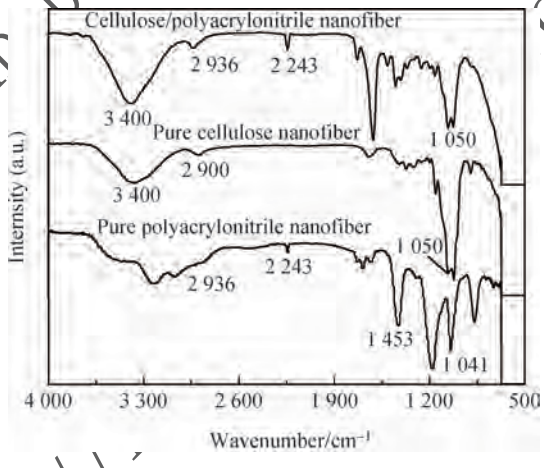


图 6　不同共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的 FTIR 谱图

Fig. 6　FTIR spectra of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with different blending ratios

2.4　动态接触角

棉纱布是一种传统性医用敷料，棉纱布的吸湿性越好则越利于伤口愈合[29]。由于棉纤维具有吸湿、柔软、不过敏、耐热性和耐碱性较好等特点，目前传统的棉纱布仍然是伤口护理中使用的主要材料，是纺织材料在医用领域应用最多的产品之一[30]。高吸水材料在医疗卫生和外科手术等方面的研究应用进展很快，对天然或再生纤维素纤维和

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

织物进行表面处理或纳米级细化以提高其亲水性能成为目前高性能医用敷料领域的研究热点[5]。为考察纳米纤维膜在医疗卫生领域的潜在价值，将其与普通医用纱布的亲水性作对比。图 7 为纯聚丙烯腈纳米纤维、纤维素/聚丙烯腈纳米纤维及医用纱布的动态接触角，图中：t 为时间。选择纤维素/聚丙烯

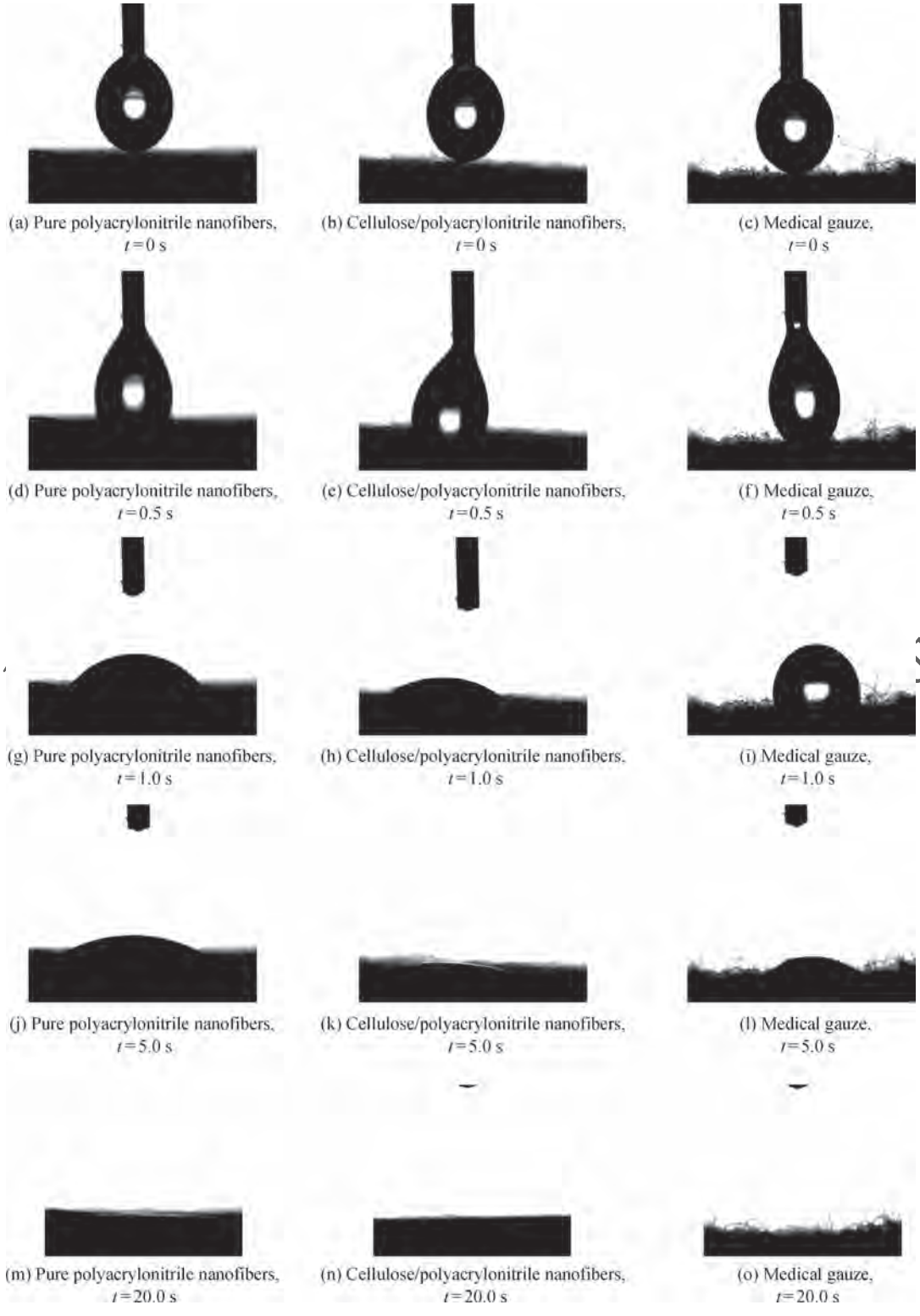


图 7　纯聚丙烯腈纳米纤维、纤维素/聚丙烯腈纳米纤维及医用纱布的动态接触角

Fig. 7　Dynamic contact angles of pure polyacrylonitrile nanofibers, cellulose/polyacrylonitrile nanofibers and medical gauze

复合材料学报 赠阅

腈共混比例为 25∶75 的纳米纤维进行动态接触角测试，因为这一质量比的纳米纤维有良好的可纺性，热性能佳且兼具天然纤维与化学纤维的优点。可以看出，在相同时间段内纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的动态接触角最小，其亲水性优于普通医用纱布和纯聚丙烯腈纳米纤维的。

2.5 抗菌性

根据 GB/T 20944.3—2008[20]培养金黄色葡萄球菌和大肠杆菌，测定纳米纤维膜的抗菌性能。

选择纤维素/聚丙烯腈共混比例为 25∶75 的纳米纤维进行抗菌性测试，因为在本文的实验条件下，该共混比例的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维可纺性好、热性能佳且亲水性优于普通医用纱布。

图 8 为抗菌处理前后纤维素/聚丙烯腈共混比例为 25∶75 的纳米纤维的细菌生长情况。可以看出，经过抗菌处理后的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维有良好的抗菌效果，无论是金黄色葡萄球菌还是大肠杆菌，抗菌处理前纤维素/聚丙烯腈纳米纤维的培养基中均有大量菌落存在，抗菌处理之后菌落数量大幅度下降。根据式(1)可计算得出纤维素/聚丙烯腈纳米纤维对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 82%，对大肠杆菌的抑菌率为 75%。由于 GB/T 20944.3—2008[20]中对抗菌效果评价为“对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抑菌率≥70%的样品具有抗菌效果”，可知铜氨溶液处理过的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维有良好的抗菌性。

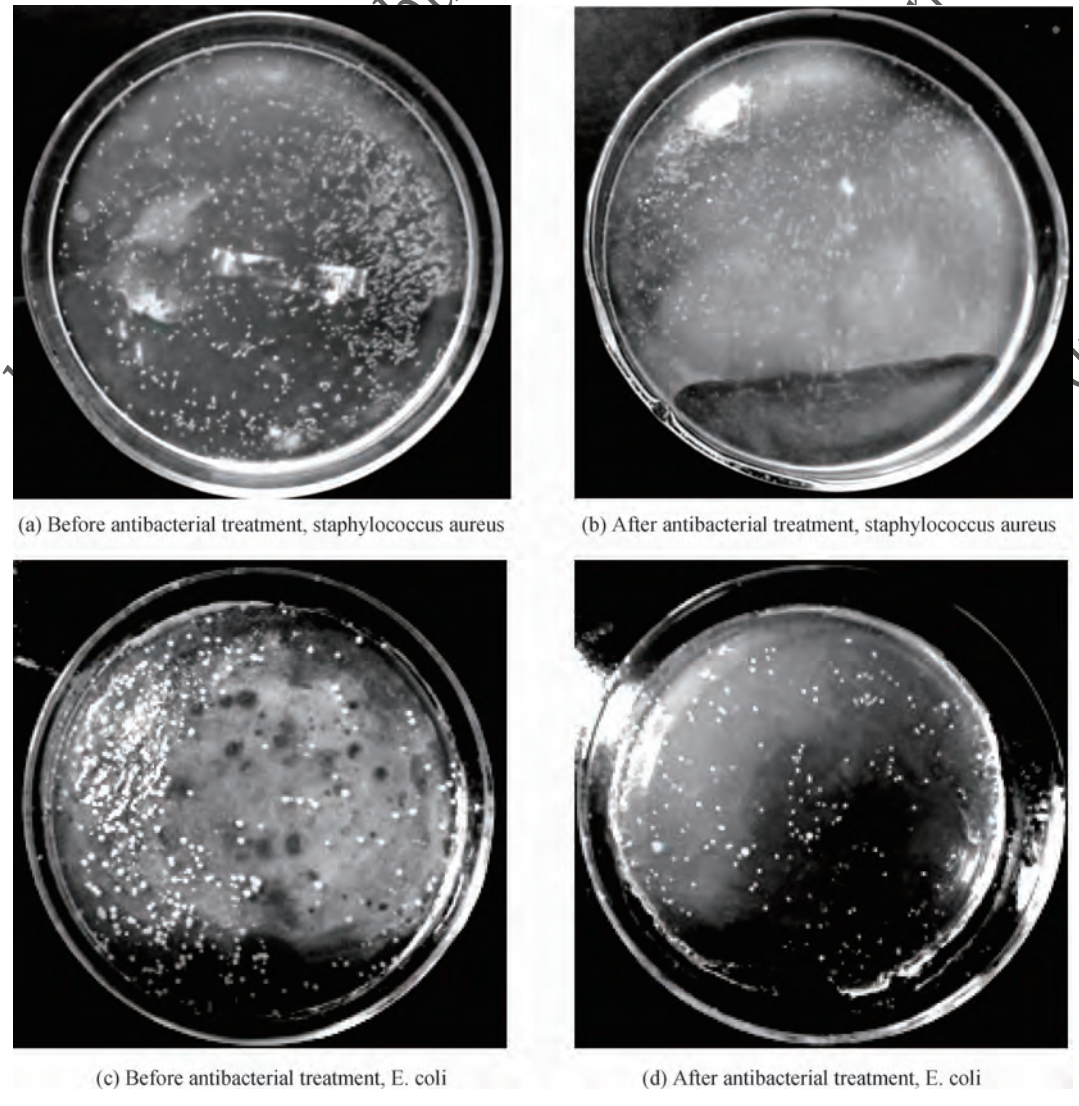


图 8 抗菌处理前后纤维素/聚丙烯腈共混比例为 25∶75 的纳米纤维的细菌生长情况

Fig. 8 Bacterial growth situations with nanofibers before and after antibacterial treatment which cellulose/polyacrylonitrile blending ratio is 25∶75

复合材料学报 赠阅

3 结　论

（1）利用 LiCl/二甲基乙酰胺直接溶剂体系可溶解高聚合度的天然纤维素和聚丙烯腈，且无衍生物生成。在实验条件范围内，以静电纺丝技术可制备直径在 200～400 nm 范围内的纤维素/聚丙烯腈纳米纤维；随着纤维素含量的提高，纳米纤维表面变得越来越粗糙，直径离散度明显增大。

（2）纤维素/聚丙烯腈纳米纤维有良好的热性能，当纤维素/聚丙烯腈共混质量比为 25∶75 时，纳米纤维的热稳定性比较理想，最大热分解速率对应温度为 295 ℃，比纯纤维素纳米纤维的 285 ℃提高了 10 ℃。

（3）经过铜氨溶液抗菌处理的纳米纤维有良好的抗菌性能，拓展了 Cu^{2+} 在无机抗菌剂领域的应用。

（4）本研究在利用静电纺丝法制备纤维素/聚丙烯腈纳米纤维时还存在一些不足之处：① 随着纤维素含量的增加，共混纺丝液的可纺性变差，纺丝效率较纯聚丙烯腈的有明显下降，纤维粘连严重，针头容易堵塞；② 共混的纳米纤维难于长时间保存，即使经过真空干燥处理，也会有少量溶剂难于挥发干净，从而腐蚀铝箔纸，破坏纳米纤维；③ 纳米纤维的抗菌处理方法需要进一步的优化，如添加抗菌剂到纺丝液中，效果可能会更好；④ 在溶剂的选取或抗菌剂的添加方式上需要重新考虑，因为 LiCl/二甲基乙酰胺溶剂体系为非水溶剂体系，铜氨溶液中有大量水分存在；⑤ 抗菌纤维有良好的吸湿性，优于普通医用纱布，但在医学领域的应用需要进行更多的医学实验。

参考文献：

[1] Ding B, Yu J Y. Electrospinning and nanofiber[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2011: 10-35 (in Chinese).
丁彬，俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 北京：中国纺织出版社，2011：10-35.

[2] Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, et al. Ionic liquid-reconstituted cellulose composites as solid support matrices for biocatalyst immobilization[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(5): 2497-2502.

[3] Fong H, Chun I, Reneker D H. Beaded nanofibers formed during eletrospinning[J]. Polymer, 1999, 40(6): 4585-4592.

[4] Kim C W, Kim D S, Kang S Y, et al. Structural studies of electrospun cellulose nanofibers[J]. Polymer, 2006, 47(14): 5097-5107.

[5] Wang C, Lu X F. High voltage electrospinning and nanofibers[M]. Beijing: Science Press, 2011: 96-99 (in Chinese).
王策，卢晓峰. 高压静电纺丝技术与纳米纤维[M]. 北京：科学出版社，2011：96-99.

[6] Lin S. Preparation of antibacterial cellulose membranes and their application in the depth treatment of water[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013 (in Chinese).
林珊. 纤维素抗菌膜的制备及其深度水处理研究[D]. 福州：福建农林大学，2013.

[7] Manisara P, Thawatchai P. Gallic acid-loaded cellulose acetate electrospun nanofibers: Thermal properties, mechanical properties and drug release behavior[J]. Open Journal of Polymer Chemistry, 2012, 2(1): 21-29.

[8] Liu B B. Dissolution and electrostatic spinning process of bacterial cellulose[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
刘备备. 细菌纤维素的溶解与静电纺丝工艺研究[D]. 南京：南京理工大学，2012.

[9] Halidan M. Preparation and stability of cellulose LiCl/DMAc solution[J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(8): 6-11 (in Chinese).
哈丽丹·买买提. 纤维素 LiCl/DMAc 溶液的制备及其稳定性[J]. 纺织学报，2010，31(8)：6-11.

[10] Qin X H, Wang S Y, He J H, et al. Effect of LiCl on electrospinning of PAN polymer solution: Theoretical analysis and experimental verification[J]. Polymer, 2004, 45(18): 6409-6413.

[11] Gu S Y, Ren J, Wu Q L. Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers[J]. Synthetic Metals, 2005, 155(1): 157-161.

[12] He C J, Pang F, Wang Q. Properties of cellulose/PAN blend membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(14): 3105-3111.

[13] Zhang R M. Research and preparation on polyacrylonitrile/cellulose/ionic liquid blend spinning solution[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2011 (in Chinese).
张瑞民. 聚丙烯腈/纤维素/离子液体共混纺丝溶液制备与纤维结构和性能的研究[D]. 天津：天津工业大学，2011.

[14] Wei J L. High flux composite ultra/ nanofiltration membrane based on polyacrylonitrile nanofibrous substrates and cellulose acetate hydrophilic coatings[D]. Shanghai: Donghua University, 2010 (in Chinese).
魏洁林. 基于聚丙烯腈(PAN)静电纺纳米纤维的醋酸纤维素(CA)复合超滤/纳滤膜的结构与性能研究[D]. 上海：东华大学，2010.

[15] Xu G M. Thin film filtration composite member and based on nanofiberous scaffolds and cellulose triacetate (CAT) coatings[D]. Shanghai: Donghua University, 2012 (in Chinese).
徐广明. 纳米纤维基三醋酸纤维素(CTA)复合滤膜的研究[D]. 上海：东华大学，2012.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[16] Dawsey T R, McCormick C L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review[J]. Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1990, 30(3-4): 405-440.

[17] Rosenau T, Potthast A, Hofinger A, et al. Hydrolytic processes and condensation reactions in the cellulose solvent system N, N-dimethylacetamide/lithium chloride. Part 1[J]. Holzforschung, 2001, 55(6): 661-666.

[18] Potthast A, Rosenau T, Sartori J, et al. Hydrolytic processes and condensation reactions in the cellulose solvent system dimethylacetamide/lithium chloride. Part 2: Degradation of cellulose[J]. Polymer, 2003, 44(1): 7-17.

[19] Potthast A, Rosenau T, Buchner R, et al. The cellulose solvent system N, N-dimethylacetamide/lithium chloride revisited: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability[J]. Cellulose, 2002, 9(1): 41-53.

[20] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 20944.3—2008 Textiles—Evaluation for antibacterial activity—Part 3: Shake flask method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 20944.3—2008 纺织品抗菌性能的评价 第 3 部分 振荡法[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

[21] Chen W X, Shen Z Q, Liu G F, et al. Coordination structure and antibacterial activity of copper (II) complex fibers[J]. Acta Polymerica Sinica, 1998(4): 431-437 (in Chinese).
陈文兴，沈之荃，刘冠峰，等. 铜(II)络合纤维的配位结构与抗菌性[J]. 高分子学报，1998(4)：431-437.

[22] Qin Z Y, Chen Y Y, Zhang P, et al. Structure and properties of Cu(II) complex bamboo pulp fabrics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(3): 1843-1850.

[23] Zhang X Y. Dissolving and regeneration of cellulose in copper ammonia solution and copper ethylenediamine solution[D]. Qingdao: Qingdao University, 2012 (in Chinese).
张须友. 纤维素在铜氨溶液和铜乙二胺溶液中的溶解及再生[D]. 青岛：青岛大学，2012.

[24] Zhang X Y, Zhu P, Zhang L, et al. Rheological properties and solubility of cellulose cuprammonium complex solution [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(3): 28-30 (in Chinese).
张须友，朱平，张林，等. 纤维素铜氨溶液的溶解性能及流变性能[J]. 合成纤维工业，2012，35(3)：28-30.

[25] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, et al. Electrospinning of polyurethane fibers[J]. Polymer, 2002, 43(11): 3303-3309.

[26] Katti D S, Robinson K W, Frank K K, et al. Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004, 70(2): 286-296.

[27] Faruk G, Ibrahim U, Arda A. Preparation and characterization of PVA/PVP nanofibers as promising materials for wound dressing[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(12): 1259-1265.

[28] Zhou M. Preparation and characterization of PAN/CA composite nanofibers[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011 (in Chinese).
周明. PAN/CA 复合纳米纤维的制备及性能表征[D]. 无锡：江南大学，2011.

[29] Dai H L. Preparation and properties of absorbent medical cotton cloth[D]. Shanghai: Donghua University, 2014 (in Chinese).
戴海玲. 高吸水性医用棉纱布的制备及性能研究[D]. 上海：东华大学，2014.

[30] Xu X L. Study on the preparation and environmental impact of new wound dressing gelatin-based antibacterial nanofiber hydrogels[D]. Shanghai: Donghua University, 2009 (in Chinese).
徐雄立. 新型医用敷料——明胶基抗菌纳米纤维水凝胶的制备及其环境影响研究[D]. 上海：东华大学，2009.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Preparation and characterization of natural cellulose/polyacrylonitrile antibacterial nanofibers

CAO Yanjuan[1], XIN Binjie*[1], ZHANG Jie[1], WU Xiangji[1], DU Weiping[2]

(1. College of Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;
2. Shanghai Textile Holdings (Group) Co., Shanghai 200336, China)

Abstract: In order to develop the application of natural cellulose material, based on the domestic and international relative research of natural cellulose materials, nanomaterials and antibacterial materials, LiCl/N, N-dimethylacetamide (DMAC) solvent system was used to prepare the natural cellulose/polyacrylonitrile spinning solutions with different blending proportions, and cellulose/polyacrylonitrile nanofibers were prepared by electrospinning technique firstly. Then, copper ammonia solution was used to prepare the fibrous assemblies with anti-bacterial function at a certain extend through antibacterial treatment of nanofibers. Finally, the morphology of nanofibers with different blending ratios was characterized by SEM; the thermal properties were characterized by TG and DSC; the changes of chemical compositions and hydrophilicity of nanofibers after blending were determined by FTIR and optical contact angle measuring instrument; antibacterial properties of the nanofibers were detected by oscillation technique. The results indicate that the cellulose/polyacrylonitrile nanofibers with diameter ranges from 200-400 nm can be prepared by electrospinning technology. With the increasing of cellulose content, the surfaces of nanofibers tend to be more rough, the adhesion becomes serious, and the discrete degree of diameter also increases. When the blending mass ratio of cellulose to polyacrylonitrile exceeds 75 : 25, the standard deviation of diameter increases from less than 100 nm of pure polyacrylonitrile fiber to more than 150 nm. The cellulose/polyacrylonitrile nanofibers have good thermal performance, the thermostability has a certain improvement comparing with pure cellulose nanofibers. When the blending mass ratio of cellulose to polyacrylonitrile is 25 : 75, the thermostability achieves the best. The hydrophily of cellulose/polyacrylonitrile nanofibers is better than that of ordinary medical gauze. The nanofibers after antibacterial treatment using copper ammonia solution have good antibacterial abilities, and the bacteriostasis rates of staphylococcus aureus and E. coli are 82% and 75%, respectively.

Keywords: cellulose; polyacrylonitrile; electrospinning; nanofibers; copper ions antibacterial treatment

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140917.004

引入 $MgAl_2O_4$ 对 Ti_3SiC_2 基复合材料性能的影响

全下文载

陈金学，尹洪峰*，田养利，蔡艳芝，帅航
（西安建筑科技大学 材料与矿资学院，西安 710055）

摘 要： 采用反应热压烧结法制备 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料，研究热压温度和 $MgAl_2O_4$ 含量对该复合材料相组成、力学性能及抗氧化性能的影响。结果表明：热压温度影响 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料相组成，在 1 450 ℃烧结可得到性能良好的 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料。引入适量的 $MgAl_2O_4$，起到弥散强化的作用，有助于提高复合材料的力学性能，当引入量为 20wt%时，抗弯强度为 527.6 MPa，断裂韧性为 7.09 MPa·$m^{1/2}$。$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 试样的抗氧化性能优于 Ti_3SiC_2 试样。$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料在 1 400 ℃氧化后的氧化层分两层，外层是 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 和金红石型 TiO_2，内层是由 TiO_2、方石英 SiO_2 及少量未氧化的基体相混合组成。

关键词： $MgAl_2O_4$；Ti_3SiC_2；复合材料；热压烧结；力学性能；抗氧化性能
中图分类号： TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1053-08

Ti_3SiC_2 材料结合了金属和陶瓷的许多优良性能，在常温下有良好的导热性能和导电性能，高温下具有塑性[1-2]，同时，具有高屈服强度、高熔点、高热稳定性[3]。众多的优良性能使 Ti_3SiC_2 可望在高温结构陶瓷、电极材料、可加工陶瓷材料、自润滑材料等领域得到应用，因此受到材料界的重视[4]。但是纯 Ti_3SiC_2 材料在 1 100 ℃以上抗氧化性较差，同时由于高温塑性变形，导致其在高温下的强度降低，使用受限[5]。目前研究者采用材料复合来制备性能良好的 Ti_3SiC_2 基复合材料，研究体系主要有：SiC/Ti_3SiC_2[6]，TiC/Ti_3SiC_2[7]，及 Al_2O_3/Ti_3SiC_2[8]。

$MgAl_2O_4$ 是一种高熔点（2 135 ℃）、高硬度、高强度、耐各种腐蚀介质作用的高温稳定性材料，被广泛用于高温工业[9]。基于其热膨胀系数（7.3×10^{-6}/℃）与 Ti_3SiC_2（9.1×10^{-6}/℃）相近，因此本研究中制备了 $MgAl_2O_4$ 增强 Ti_3SiC_2 基复合材料，试图在提高力学性能的同时，提高其高温抗氧化性能。并对其致密度、显微结构、相组成、力学性能及抗氧化性能进行了研究。

1 实验材料及方法

1.1 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料的制备

以 TiC（粒度≤2.6 μm、纯度 99.9%、宝鸡市赛特钛业有限公司）、Ti（粒度≤45 μm、纯度 99.5%、宝鸡市赛特钛业有限公司）、Si（粒度≤45 μm、纯度 99.5%、中钢集团洛阳耐火材料研究院），$MgAl_2O_4$（平均粒径为 4.3 μm、三门峡电熔刚玉有限责任公司）为原料。将 TiC∶Si∶Ti＝2∶1.2∶1（摩尔比）配料，分别引入 10wt%、20wt%、25wt%、30wt%、40wt%、50wt%的 $MgAl_2O_4$，在行星式球磨机中以无水乙醇为分散介质湿混 3 h，干燥后置于∅44 mm 石墨磨具内进行热压烧结制备 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料，升温速率为 10 ℃/min，热压压力为 25 MPa，保温时间为 3 h，气氛条件为真空。

1.2 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料的表征

采用阿基米德法测试试样的显气孔率和体积密度。弯曲强度和断裂韧度在 DWD-5 微机控制电子万能试验机（长春机械科学研究院有限公司）上进行，使用三点弯曲梁法测定试样弯曲强度，试样尺寸为 3 mm×4 mm×40 mm，跨距为 30 mm，十字头移动速率为 0.5 mm/min。使用单边切口梁法（SENB）测定试样的断裂韧性，试样尺寸为 3 mm×4 mm×30 mm，切口深度为 2 mm，跨距为 16 mm，十字头移动速度为 0.05 mm/min。氧化实验在高

收稿日期： 2014-06-25；**录用日期：** 2014-08-04；**网络出版时间：** 2014-09-17 17:13
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140917.004.html
基金项目： 国家自然科学基金青年基金(51302206)
通讯作者： 尹洪峰，博士，教授，研究方向为耐火材料、陶瓷基复合材料和固体废弃物综合利用。 E-mail：yinhf01@163.com

引用格式： *陈金学，尹洪峰，田养利，等. 引入 $MgAl_2O_4$ 对 Ti_3SiC_2 基复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1053-1060. Chen J X, Yin H F, Tian Y L, et al. Effect of addition of $MgAl_2O_4$ on properties of Ti_3SiC_2 matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1053-1060.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

温炉中进行，待温度升至特定温度，放入试样，在空气气氛下恒温氧化 20 h，试样尺寸为 7 mm×7 mm×10 mm。试样物相组成采用 DMAX-2400 型转靶 X-ray 衍射仪(日本理学)测定。利用 VEGA3 TESCAN 型扫描电镜(捷克 TESCAN 有限公司)观察试样的显微结构。

2　结果与讨论

2.1　热压温度对 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 相组成和性能的影响

图 1 为不同热压温度烧结后 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样的 XRD 图谱。可见，试样的主晶相为 Ti_3SiC_2 相和 $MgAl_2O_4$ 相，同时还有少量的 TiC 相生成。在 1 400 ℃以下还会有中间相 $TiSi_2$ 的产生，当温度高于 1 450 ℃，中间相消失。随着热压温度升高，Ti_3SiC_2 主峰强度先增加后降低，在 1 450 ℃时达最大。但温度升至 1 500 ℃，Ti_3SiC_2 的主峰强度减弱，而 TiC 峰相对增强，导致该现象的原因：① 烧结温度高于1 414 ℃以上时 Si 容易挥发而使样品中 Si 的含量减少，使反应物成分配比的摩尔比不成比例，因而造成 TiC 的过量，使反应进行的不够完全。② 模具为石墨模具，会与试样中的 Ti_3SiC_2 发生如下反应：

$$Ti_3SiC_2+C\rightarrow 3TiC+Si_{(g)}$$

消耗试样的 Ti_3SiC_2，还会生成一定量的 TiC，同时还会促使 Si 的挥发，导致 Si 的不足，过量的 TiC 残留在最终组织中[10]。

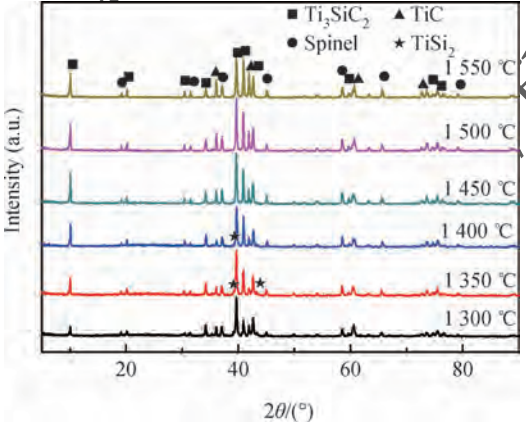


图 1　不同热压温度烧结后 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 samples at different hot pressing temperatures

图 2 为热压温度对 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 复合材料室温力学性能的影响。可以看出，随着热压温度升高，复合材料力学特性的整体趋势均先升高后下降，最高分别可达到 527.6 MPa 和 7.10 MPa·$m^{1/2}$，这说明热压温度的提高更有利于材料的致密化，致密化程度的提高有利于强度和断裂韧性的提高。但是当温度超过 1 500 ℃时，强度和断裂韧性有所降低，这主要是因为 Ti_3SiC_2 会在高温分解，使 Ti_3SiC_2 的量相对降低所致。

表 1 为热压温度对 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 复合材料致密化程度的影响。可知，随着热压温度的增加，体积密度增大，这主要是因为热压温度增加有利于致密化程度的提高，而对显气孔率影响不大且呈降低趋势。

图 3 为不同热压温度下 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样断口形貌图。可以看出，主晶相为层状结构的 Ti_3SiC_2 晶粒，粒状物质主要为 $MgAl_2O_4$ 相，同时含有一部分随 Ti_3SiC_2 相伴生的 TiC 颗

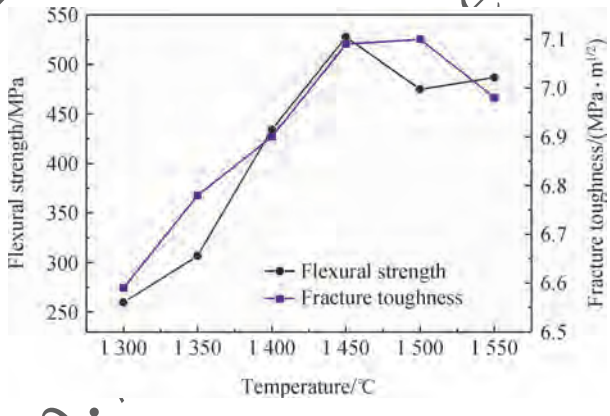


图 2　热压温度对 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 复合材料力学性能的影响

Fig. 2　Effect of hot pressing temperature on mechanical properties of $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 composites

表 1　热压温度对 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 复合材料致密化程度的影响

Table 1　Effect of hot pressing temperature on densification of $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 composites

Temperature/℃	1 300	1 350	1 400	1 450	1 500	1 550
Volume density/(g·cm^{-3})	4.24	4.31	4.33	4.34	4.36	4.42
Apparent porosity/%	0.21	0.18	0.17	0.16	0.16	0.15

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

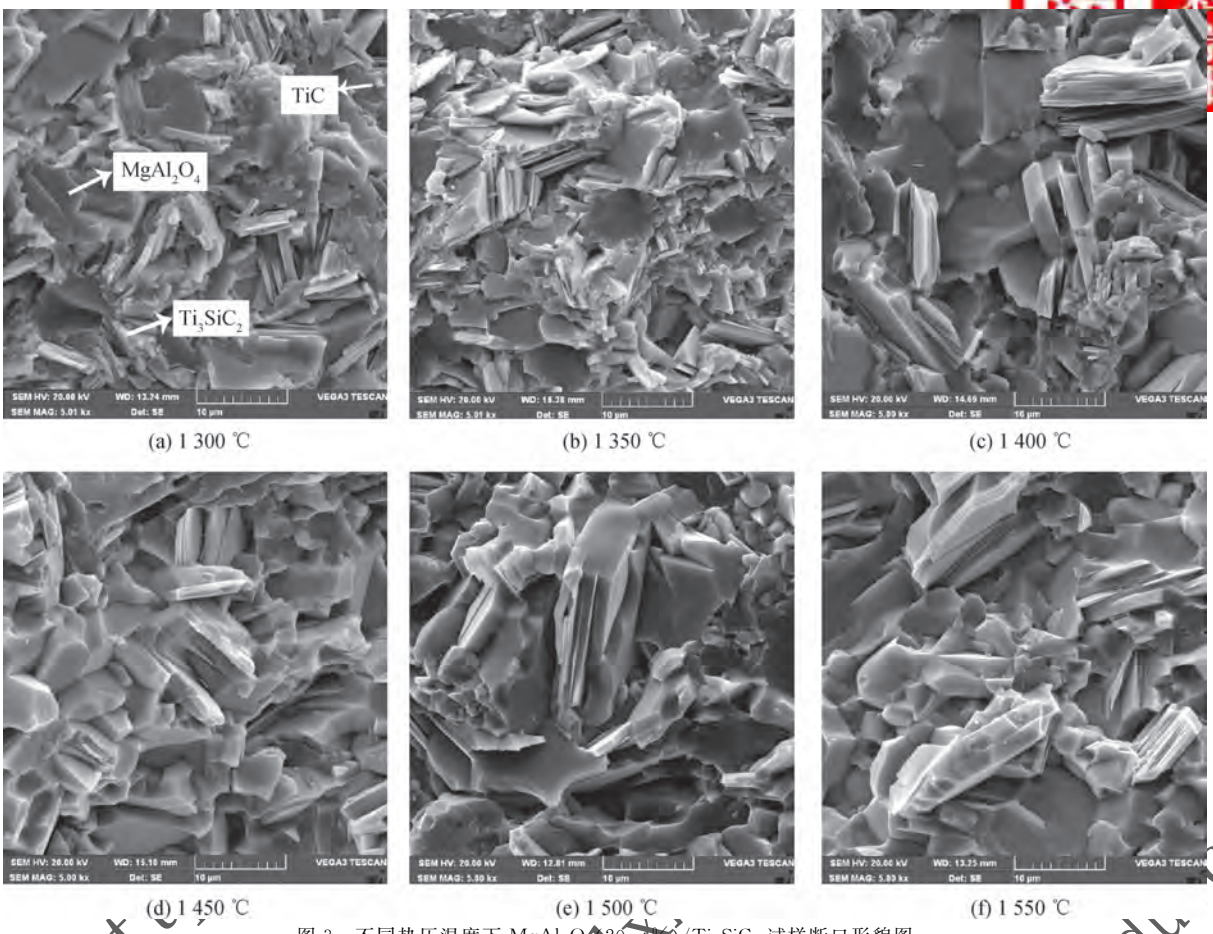


图 3　不同热压温度下 $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样断口形貌图

Fig. 3　Fracture morphologies of $MgAl_2O_4$(20wt%)/Ti_3SiC_2 at different hot pressing temperatures

粒，TiC 小晶粒镶嵌在层状结构 Ti_3SiC_2 中。如图 3(b)所示：层状结构的晶粒尺寸较大，相互交错，其断裂方式主要为穿晶断裂，断口参差不齐；粒状颗粒由于晶粒尺寸较小，其断裂方式主要为颗粒拔出和沿晶断裂；TiC 颗粒拔出后留下的“小坑”多为圆形。随着热压温度的升高，层状结构的 Ti_3SiC_2 晶粒与晶粒之间相互穿错搭接，而且与颗粒状的 $MgAl_2O_4$ 相之间的晶界越来越明显，可以有效地阻止裂纹的扩展，提高该复合材料的力学性能。但是在热压温度超过 1 500 ℃后，从图 3(f)可以看出：层状的 Ti_3SiC_2 数量相对降低，粒状颗粒相对增多，所以这在一定程度上削弱了 Ti_3SiC_2 复合材料的力学性能，使其性能不增反而降低。所以在 1450 ℃烧结可以得到性能良好 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料。

2.2　$MgAl_2O_4$ 含量对 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 性能的影响

图 4 为在 1 450 ℃烧结温度下，不同 $MgAl_2O_4$ 含量的 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 试样的 XRD 图谱。可以看出：主晶相为 Ti_3SiC_2 和 $MgAl_2O_4$ 相，还有少量的 TiC 存在。为了定量比较 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料中各物相的含量，根据 XRD 结果，用绝热法公式计算 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料中 Ti_3SiC_2 的相对含量：

$$w_i = \frac{\frac{I_i}{K_i}}{\sum_{i=1}^{n}\frac{I_i}{K_i}} \times 100\%$$

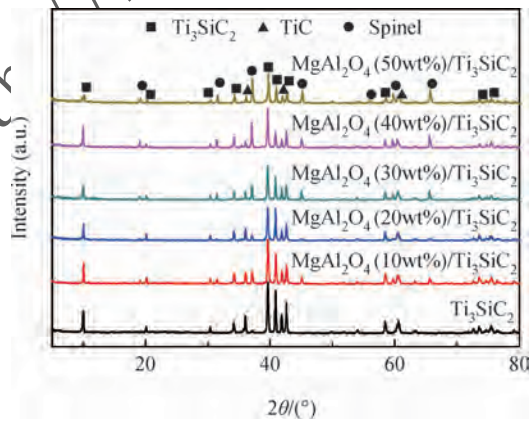


图 4　$MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

表 2　$MgAl_2O_4$ 含量对 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料性能的影响

Table 2　Effect of $MgAl_2O_4$ content on properties of $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ composites with different mass fractions of $MgAl_2O_4$

$MgAl_2O_4$ content/wt%	0	10	20	30	40	50
Volume density/(g·cm^{-3})	4.58	4.43	4.34	4.21	4.11	4.02
Apparent porosity/%	0.16	0.16	0.16	0.17	0.18	0.20
Ti_3SiC_2 mass fraction/%	87.1	89.8	90.2	89.0	92.1	91.5

式中：w_i 为第 i 相的质量分数；I_i 为第 i 相的衍射强度；K_i 为第 i 相的参比强度（除去 $MgAl_2O_4$ 后，Ti_3SiC_2 在 Ti_3SiC_2 和 TiC 总质量中的质量分数）[3]，结果见表 2。可见，$MgAl_2O_4$ 的引入可以提高 Ti_3SiC_2 的相对含量，也就是说，$MgAl_2O_4$ 的引入可以促进 Ti_3SiC_2 的生成。

由表 2 还可以看出，纯 Ti_3SiC_2 试样的体积密度高于理论密度，这是由于杂质相 TiC 的存在所致，其密度（4.93 g/cm^3）高于 Ti_3SiC_2 密度（4.52 g/cm^3）。随着 $MgAl_2O_4$ 含量的增加，试样的致密度降低，一方面是由于 Ti_3SiC_2 密度较高，$MgAl_2O_4$ 密度较低（3.58 g/cm^3）所致；另一方面随着试样中 $MgAl_2O_4$ 含量的增加，试样配料中 Ti 含量相对降低，在反应热压过程中借助于金属 Ti 塑性变形的填充作用对致密化的贡献降低，试样难于致密化。

图 5 为 $MgAl_2O_4$ 含量对 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料力学性能的影响。引入 $MgAl_2O_4$，试样的弯曲强度和断裂韧性的得到提高。随着 $MgAl_2O_4$ 含量的增加，抗弯强度和断裂韧性增加后降低，当 $MgAl_2O_4$ 的质量分数达到 20wt%时，抗弯强度为 527.6 MPa，断裂韧性 7.09 MPa·m$^{1/2}$。第二相颗粒的引入可以起到弥散增强的作用，使复合材料的强度和断裂韧性提高；但含量超过 25wt%时，由于致密度和 Ti_3SiC_2 的相对质量分数降低，及 $MgAl_2O_4$ 的偏析（见图 6）导致其抗弯强度和断裂韧性不增加反而降低。

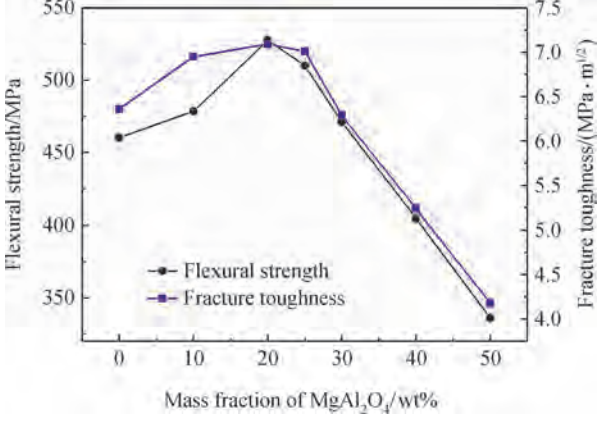


图 5　$MgAl_2O_4$ 含量对 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料力学性能的影响

Fig. 5　Effect of $MgAl_2O_4$ content on mechanical properties of $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ composites with different mass fractions of $MgAl_2O_4$

图 6 为 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料断口背散射电子成像（BSE）图。可见，灰色层状结构为 Ti_3SiC_2，黑色颗粒状为 $MgAl_2O_4$。$MgAl_2O_4$ 均匀分布在 Ti_3SiC_2 基体中，随着 $MgAl_2O_4$ 引入量的增加，$MgAl_2O_4$ 相互接触的几率逐渐增大。如图6(c)所示，当含量为 20wt%时，$MgAl_2O_4$ 弥散地分布在基体中，与 Ti_3SiC_2 有良好的相容性，$MgAl_2O_4$ 与 Ti_3SiC_2 交错生长，起到弥散强化的作用，能有效提高复合材料的力学性能。但当 $MgAl_2O_4$ 的质量分数过高（超过 30wt%）时，试样的力学性能反而降低。一方面是由于 $MgAl_2O_4$ 颗粒会产生偏聚，特别是引入量为 50wt%时，这种偏聚更为明显，使局部产生缺陷或显微结构不均匀，影响增强效果，使得试样的强度反而降低；另一方面，层状 Ti_3SiC_2 晶粒可以通过扭折、片层间断裂及拔出缓解应力集中，提高试样的力学性能，但是随着 $MgAl_2O_4$ 含量的增加，层状 Ti_3SiC_2 的量相对降低，从而使层状 Ti_3SiC_2 缓解应力集中的作用降低，试样强度降低。因此，为了改善 Ti_3SiC_2 材料的力学性能，$MgAl_2O_4$ 添加量不宜过高（不宜超过 30wt%），以免影响该材料力学性能。

2.3　$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料的恒温氧化行为

图 7 给出了 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 各试样在 1 100～1 500 ℃下氧化 20 h 后的增重曲线。可以看出，在低温下的氧化增重量变化不大，随着氧化温度逐渐升高，试样的增重量逐渐增大，即氧化温度升高，氧化速率增大，试样的增重量增大，试样被氧化的部分越多。氧化温度超过 1 200 ℃时，$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 试样的增重百分比低于纯 Ti_3SiC_2 试样，温度越高，这种现象就愈明显，且 $MgAl_2O_4$ 含量越高，氧化增重越低。因此，$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 试样的抗氧化性能优于纯 Ti_3SiC_2 试样。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

图 8 为 $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 在 1 100～1 500 ℃恒温氧化 20 h 后试样的 XRD 图谱。由图 8 可见，在氧化温度低于 1 300 ℃时，主晶相为 Ti_3SiC_2 相，出现 TiO_2 相(金红石型，下同)，同时伴随着 $MgAl_2O_4$ 和少量杂质 TiC 残留。随着氧化温度的升高，TiO_2 变为主晶相。在氧化温度为 1 400 ℃时，峰强分布发生了明显变化，出现了新的 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 衍射峰，这是由于 $MgAl_2O_4$

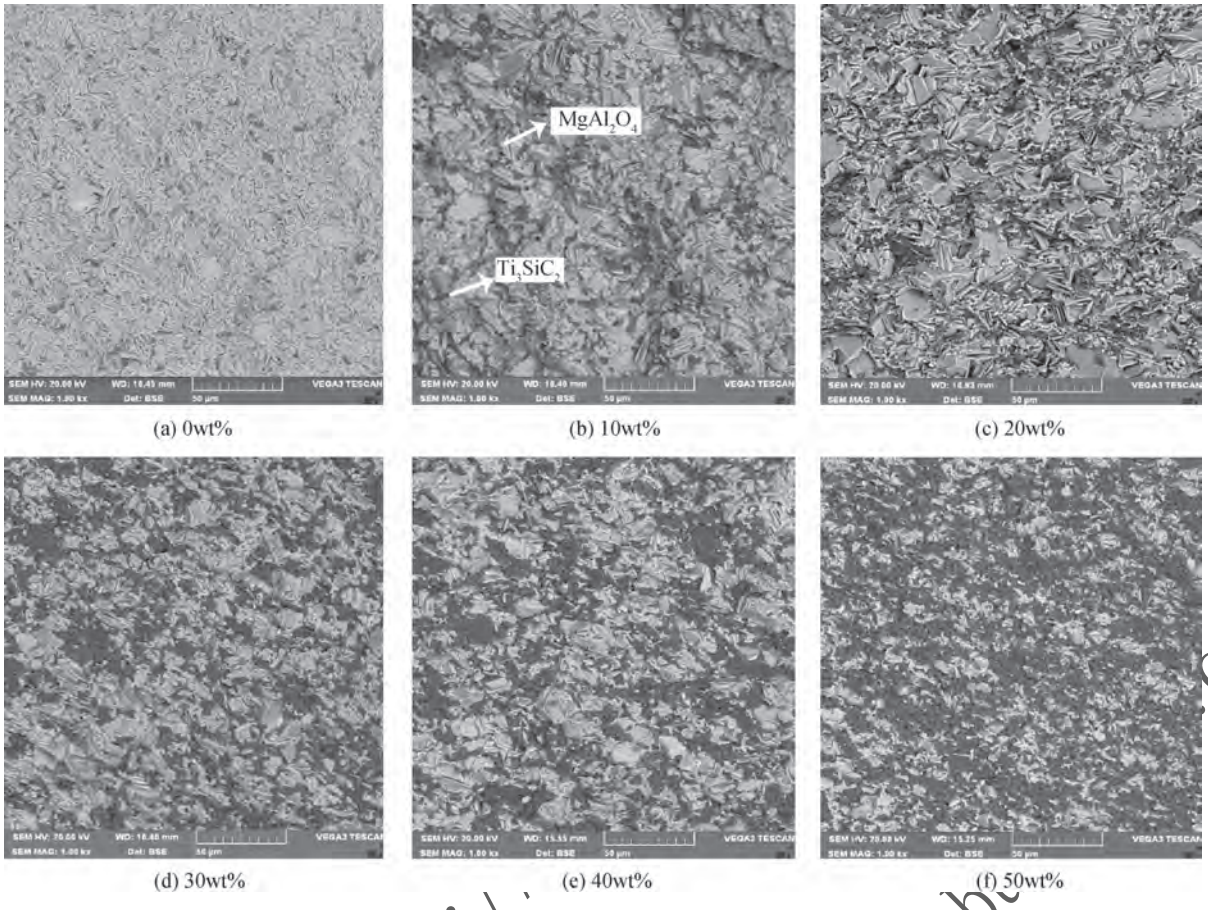


图 6　$MgAl_2O_4$ 不同含量的 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料断口形貌

Fig. 6　Fracture morphologies of $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 composites with different mass fractions of $MgAl_2O_4$

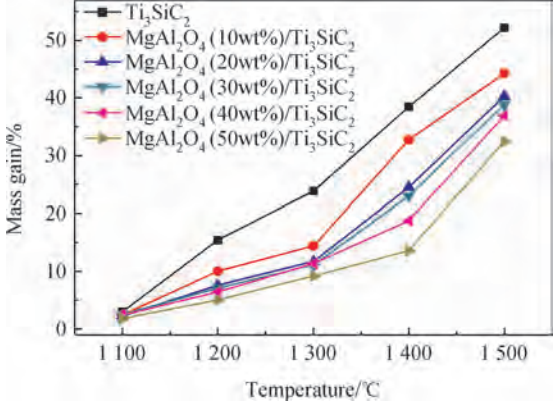


图 7　$MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 各试样在不同温度下氧化 20 h 后的增重曲线

Fig. 7　Mass gain percent of different $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 samples oxidized at different temperatures for 20 h

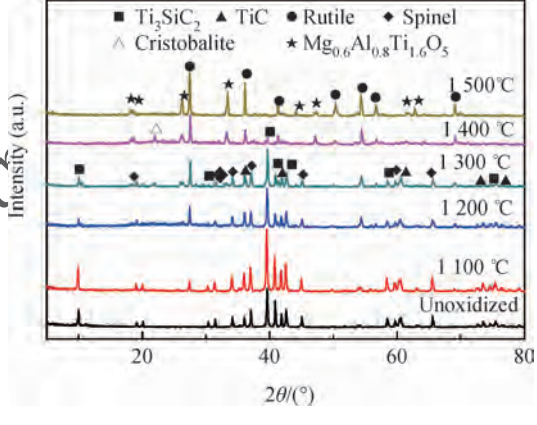


图 8　$MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 试样在不同温度下氧化 20 h 后的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD patterns of $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 at different oxidation temperatures for 20 h

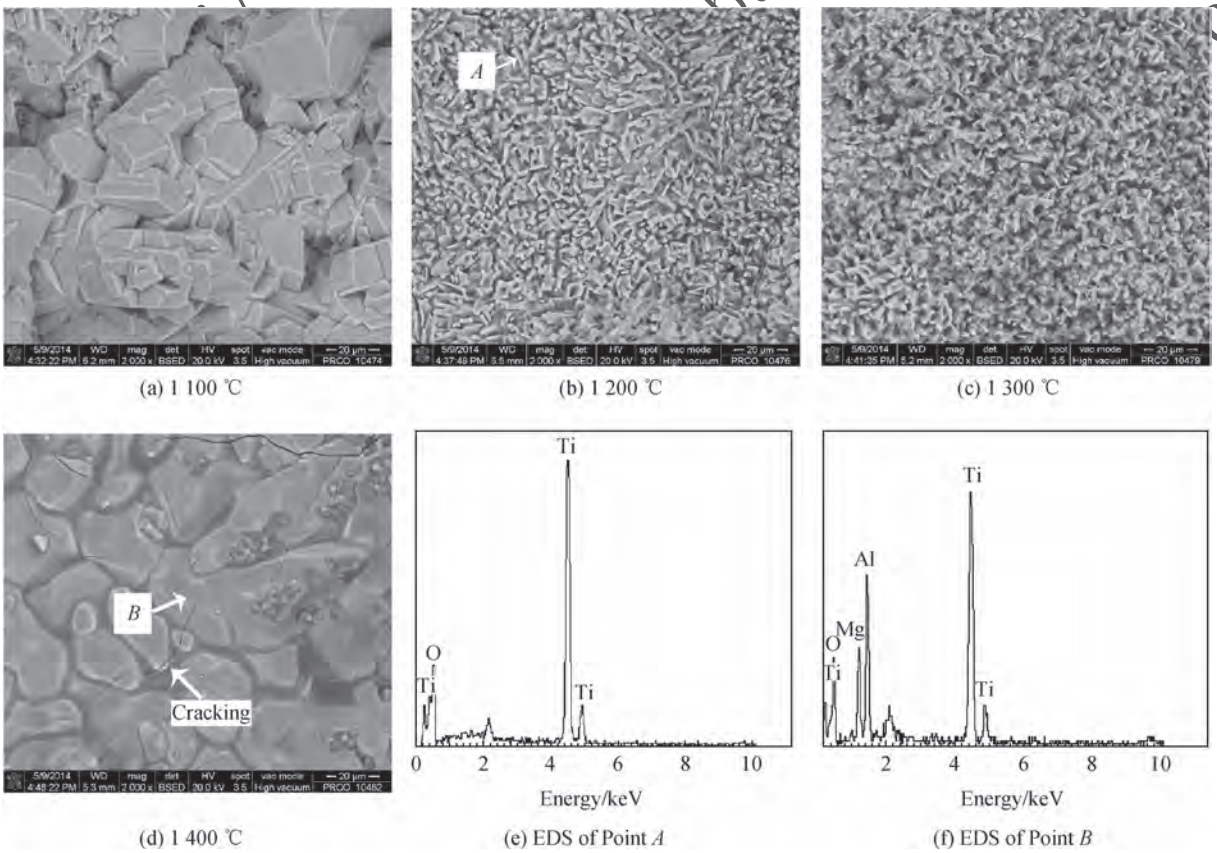
http://clxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

与 Ti_3SiC_2 在高温氧化后生成钛酸铝(Al_2TiO_5)与钛酸镁($MgTi_2O_5$)，它们具有相同的结构，属于正交晶系，两者易形成 $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$ 型固溶体[11]，而本实验出现 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 固溶体的该体系中的一种；同时出现了 SiO_2(方石英，下同)峰；而 Ti_3SiC_2 和 $MgAl_2O_4$ 衍射峰明显减少且接近消失，TiC 的衍射峰消失，说明此时氧化程度加大。氧化温度为 1 500 ℃时，Ti_3SiC_2 和 $MgAl_2O_4$ 衍射峰完全消失，同时 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 也明显增强，说明此时试样已严重被氧化。同时 SiO_2 的衍射峰也不能被观察到，这可能有两个原因：① $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 固溶体可以吸收 SiO_2、MgO 等杂质；② SiO_2 与其他氧化产物共同作用产生了液相，以非晶态形式存在。

图 9 给出 $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 试样在不同温度下氧化 20 h 后的表面形貌。可见，在氧化温度为 1 100 ℃时，氧化表面形成较大尺寸的 TiO_2 晶粒，且晶粒晶界清晰，棱角分明，晶粒间空隙较大。随着温度的升高，在 1 200 ℃时观察到的形貌与 1 100 ℃完全不同，TiO_2 晶粒呈粒状，晶粒细化，晶粒间的空隙显著减少，这是氧化物晶粒向外择优生长的结果。随着温度的升高，试样继续被氧化，生成 Al_2TiO_5 与 $MgTi_2O_5$，使晶粒进一步细化，在低洼处有明显液相生成。氧化温度达到 1 400 ℃时，表面形貌又完全不同，氧化温度升高，促使小颗粒异常长大为大颗粒，由图 9(f)看出，该晶粒主要是 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 固溶体。在晶间产生大量液相，空隙明显减少，能有效地阻止氧气向试样内部扩散，这种现象说明了该物质具有更好的抗氧化性能[12-14]。试样表面出现穿晶裂纹，这是因为在冷却过程中，Al_2TiO_5 的热膨胀系数 2.0×10^{-6}/℃比 TiO_2(9×10^{-6}/℃)小所致，在 1 500 ℃时，试样没有保持完整性，故在此不分析。

图 10 为 $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 试样在 1 400 ℃氧化后氧化层能谱图。可见，氧化层分为两层，最外层(C+D 层)主要是 Al_2TiO_5 与 $MgTi_2O_5$ 所形成 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 固溶体和金红石型 TiO_2，在厚度方向上，两种物质有含量变化，靠近最外层 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 的含量较多，较内层



(a) 1 100 ℃　(b) 1 200 ℃　(c) 1 300 ℃

(d) 1 400 ℃　(e) EDS of Point *A*　(f) EDS of Point *B*

图 9　$MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 复合材料氧化 20 h 后表面形貌

Fig. 9　Surface morphologies of $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 samples oxidized at different temperatures for 20 h

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

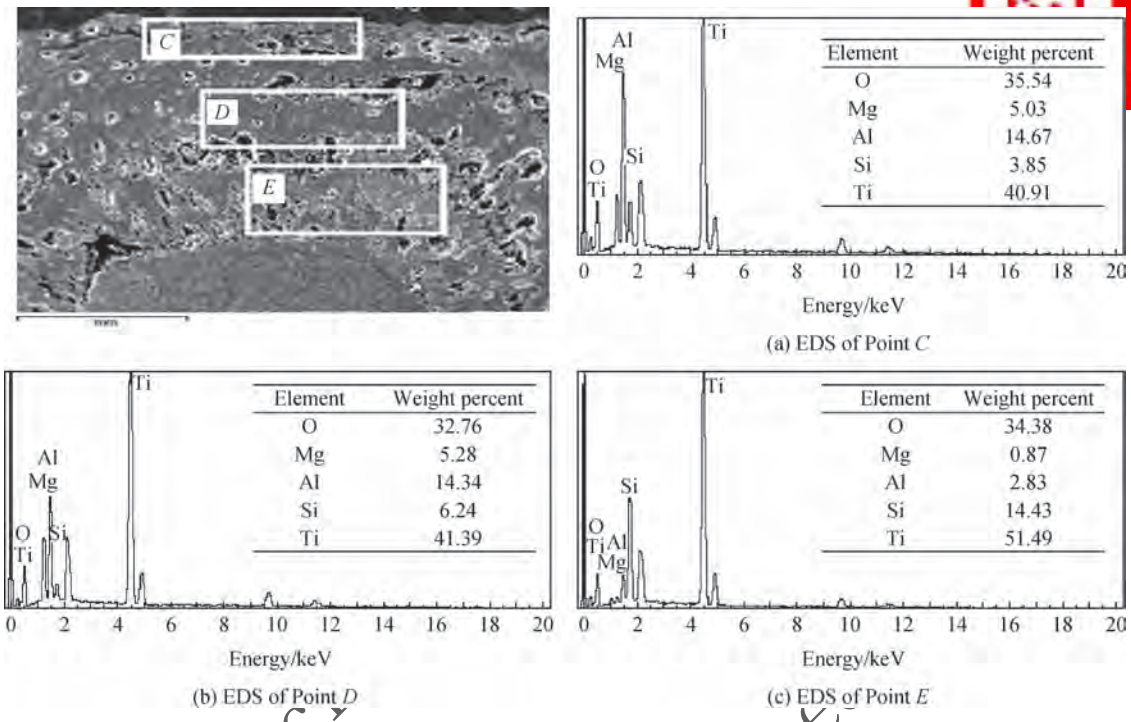


图 10 $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 试样在 1 400 ℃氧化后氧化层的 EDS 能谱图

Fig. 10 EDS patterns of $MgAl_2O_4$(30wt%)/Ti_3SiC_2 sample oxidized at 1 400 ℃

TiO_2 含量较多，氧化层厚约为 0.92 mm；内层（*E* 层）由 TiO_2、SiO_2 及少量未氧化的基体相混合组成，层厚约为 0.55 mm。氧化层由外向内方向，Si 原子含量逐渐增多，这是 Si 原子向外扩散的结果。氧化层有大量闭气孔，而且气孔方向性好，沿厚度方向排列，这是由两个原因造成：一是 Ti、Mg、Al 原子向外扩散，留下空位形成的气孔；二是 C、Si 原子氧化后形成 CO 和 SiO 气体跑掉后留下的气孔[15]。

3 结 论

1）采用反应热压烧结可以在 1 450 ℃烧结得到性能良好 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料。

2）$MgAl_2O_4$ 的引入，有助于复合材料中 Ti_3SiC_2 的发育生长，随着引入量的增加，有助于复合材料的力学性能提高，当加入量为 20wt%时，抗弯强度为 527.6 MPa，断裂韧性 7.09 MPa·$m^{1/2}$。

3）$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 试样的抗氧化性能优于纯 Ti_3SiC_2 试样，随着引入量的增加和氧化温度的升高，抗氧化优势更为明显。

4）$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料在 1 400 ℃氧化层为两层，外层是 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 和金红石型 TiO_2，内层是 SiO_2、TiO_2 及少量未氧化的基体相混合组成。

参考文献：

[1] Luo Y M, Zheng Z M, Mei X N, et al. Growth mechanism of Ti_3SiC_2 single crystals by in situ reaction of poly carbosilane and metal titanium with CaF_2 additive[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(14): 3372-3375.

[2] He P, Dong S M, Kan Y M, et al. Influence of Ti_3SiC_2 additive on the composition, structure and properties of B_4C ceramics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(Sup.): 82-85 (in Chinese).
何平，董绍明，阚艳梅，等. Ti_3SiC_2 添加剂对 B_4C 陶瓷组成、结构与性能的影响[J]. 复合材料学报，2013，30（增刊）：82-85.

[3] Chen P J, Yin H F, Pan L Q, et al. Properties of $Ti_3SiC_2/MgAl_2O_4$ composites prepared by hot pressing[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(5): 53-56 (in Chinese).
陈盼军，尹洪峰，潘丽青，等. 热压制备 $Ti_3SiC_2/MgAl_2O_4$ 复合材料及其性能研究[J]. 兵器材料科学与工程，2011，34（5）：53-56.

[4] Li S B, Cheng L F, Wang D, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 ceramics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(6): 20-24 (in Chinese).
李世波，成来飞，王东，等. 层状 Ti_3SiC_2 陶瓷的组织结构及力学性能[J]. 复合材料学报，2002，19（6）：20-24.

[5] Zhang Y, Zhou Y C, Li Y Y. Solid-liquid synthesis of

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

Ti_3SiC_2 particulate by fluctuation procedure[J]. Script a Materialia, 2003, 49: 249-253.

[6] Yin H F, Ren Y, Fan Q. Fabrication and properties of SiC/Ti_3SiC_2 composites by reactive hot pressing sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 70-73 (in Chinese).
尹洪峰，任耘，范强. 反应热压烧结法制备 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料及其性能[J]. 复合材料学报，2011，28(3)：70-73.

[7] Cai Y Z, Yin H F, Pan L Q, et al. Microstructures and mechanical properties of Ti_3SiC_2/TiC-Al_2O_3 composites synthesized by reactive hot pressing[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 571: 137-143.

[8] Wang H J, Jin Z H, Miyamoto Y. Effect of Al_2O_3 on the mechanical properties and microstructure of Ti_3SiC_2/Al_2O_3 composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(1): 40-43 (in Chinese).
王红洁，金志浩，宫本钦生. Al_2O_3 对 Ti_3SiC_2/Al_2O_3 复合材料性能及显微结构的影响[J]. 稀有金属材料，2004，33(1)：40-43.

[9] Guo H L, Sun G C, Shi G, et al. Effect of magnesia-alumina spinel on oxidation resistance of unfired MgO-MA-C and Al_2O_3-MA-C refractories[J]. Refractories, 2004, 38(6): 393-395 (in Chinese).
郭红丽，孙庚辰，石干，等. 尖晶石对不烧 MgO-MA-C 及 Al_2O_3-MA-C 质耐火材料抗氧化性的影响[J]. 耐火材料，2004，38(6)：393-395.

[10] Yang Y N, Yin H F, Liu B K, et al. Effect of addition of TaC on properties of Ti_3SiC_2 ceramics[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(1): 56-59 (in Chinese).
杨祎诺，尹洪峰，刘百宽，等. 加入 TaC 对 Ti_3SiC_2 陶瓷材料性能的影响[J]. 航空材料学报，2013，33(1)：56-59.

[11] Zhang L M, Fang Q, Shen Q. Fabrication and thermal performance research of $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(2): 351-355 (in Chinese).
张联盟，方青，沈强. $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$ 体系固溶体的合成及其热性能研究[J]. 硅酸盐学报，2002，30(2)：351-355.

[12] Radovic M, Barsoum M W, El-Raghy T, et al. Effect of temperature, strain rate and grain size on themechanical response of Ti_3SiC_2 intension[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 1297-1306.

[13] Zhang Z F, Sun Z M. Shear fracture behavior of Ti_3SiC_2 induced by compression at temperatures below 1 000 ℃[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 408(1-2): 64-71.

[14] Radhakrish N R, Williams J J, Akinc M. Synthesis and high temperature stability of Ti_3SiC_2[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 285(1-2): 85-88.

[15] Sun Z, Zhou Y, Li M. Oxidation behavior of Ti_3SiC_2-based ceramic at 900-1 300 ℃ in air[J]. Corrosion Science, 2001, 43(6): 1095-1109.

Effect of addition of $MgAl_2O_4$ on properties of Ti_3SiC_2 matrix composites

CHEN Jinxue, YIN Hongfeng*, TIAN Yangli, CAI Yanzhi, SHUAI Hang

(College of Materials and Mineral Resource, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Ti_3SiC_2/$MgAl_2O_4$ composites were fabricated by reactive hot pressing method. The effects of the content of $MgAl_2O_4$ and hot pressing temperature on the phase constituent, mechanical properties and oxidation resistance of composites were investigated. The results show that hot pressing temperature affects the phase composition of Ti_3SiC_2/$MgAl_2O_4$ composites and it can get good properties of Ti_3SiC_2/$MgAl_2O_4$ composite materials in 1 450 ℃. $MgAl_2O_4$ by introducing the appropriate content has the effect of dispersion strengthening and contributes to improving the mechanical properties of composite materials. When the addition amount is 20wt%, bending strength is 527.6 MPa and fracture toughness is 7.09 MPa·$m^{1/2}$. The oxidation resistance of Ti_3SiC_2/$MgAl_2O_4$ sample is better than pure Ti_3SiC_2. The oxidation layers of Ti_3SiC_2/$MgAl_2O_4$ composites are composed of two layer at 1 400 ℃, the outer consists of $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ solid solution and rutile of TiO_2, and the inner is a mixture of TiO_2, cristobalite and a small amount of unoxidized matrix.

Keywords: $MgAl_2O_4$; Ti_3SiC_2; composites; hot pressing sintering; mechanical properties; oxidation resistance

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141209.001

全文下载

石墨烯/纳米银复合材料的制备、微结构及其导电性能

顾善群[1]，李金焕*[1]，王海洋[2]，钟玲平[3]，王堂洋[1]，刘彬[1]，肖军[1]

（1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211116；2. 合肥鑫晟光电科技有限公司，合肥 230012；
3. 南京航空航天大学 理学院，南京 210016）

摘 要： 将不同比例的氧化石墨烯(GO)和硝酸银混合，采用水合肼一步还原制备石墨烯/纳米银(RGO/Ag)复合材料。采用 UV-vis、XRD、FTIR 和 SEM 对 RGO/Ag 复合材料结构组成进行表征分析，并结合热流量和结构变化研究其构成和热处理工艺对导电性的影响。结果表明：Ag 基本以类似球形与石墨烯(RGO)复合；RGO/Ag 复合材料的导电性与其构成有很大关系，只有当 GO 加入量小于 50 wt%时，Ag 含量的提高和热处理工艺的优化可以明显改善复合材料的导电性，其中，GO 加入量为 16 wt%的 RGO/Ag 片方阻值可达到 8 mΩ/□；当 GO 加入量高于 50 wt%时，复合材料导电性与 RGO 接近，受 Ag 含量的提高和热处理工艺优化的影响较小。

关键词： 石墨烯；氧化石墨烯；纳米银；复合材料；导电性能

中图分类号： TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1061-06

石墨烯(RGO)具有极高的电子迁移率、优异的导热性、室温反常量子霍尔效应、双极化电场效应、透光性好、自旋传输和高弹性模量等特点，使其在复合材料、储能器件、透明电极、导电油墨等领域具有极大的应用前景[1-4]。银(Ag)为自然界电导率最高的金属，同时纳米银具有特殊的电子结构和巨大的比表面积。二者独特的性质使得石墨烯与纳米银复合的材料在纳米传感器[5-6]、复合导电纸[7]、透明导电薄膜[8-10]、低温导电油墨[11]等领域具有重要的应用前景，是石墨烯最受关注的研究方向之一。

Dinh 等[12]用 Vitamin C 还原硝酸银和氧化石墨烯(GO)混合物，通过悬涂法制备氧化石墨烯/纳米银复合物薄膜；再将制得的薄膜在 500 ℃下 N_2/H_2 中还原 1 h，得到石墨烯/纳米银(RGO/Ag)复合材料，测得薄膜方阻 R_S 为 270 Ω/□，导电性较单纯 RGO 薄膜(10.93 kΩ/□)约高 40 倍。Tien 等[13]用硼氢化钠和乙二醇作为还原剂分步还原制备 RGO/Ag 复合材料，经测定这种薄膜透光率达到 78%，R_S 达到 93 Ω/□，较单纯石墨烯(RGO)透明薄膜的电阻小 2 个数量级。此外，采用葡萄糖[14-15]、对苯二酚[16]等多种还原剂制备 RGO/Ag 复合材料均有报道。

如上述报道，通过 GO 与 Ag 化合物原位还原制备 RGO/Ag 复合材料是最为普遍采用的方法，该方法操作简单，并可提高 GO 与 Ag 的界面润湿性，RGO 与 Ag 复合可获得二者的协同效应，制得的 RGO/Ag 复合材料比 RGO 导电性能更优异。RGO 与 Ag 复合材料作为一种导电材料，其导电性能除受到 RGO 和 Ag 界面润湿程度影响外，还与 RGO 和 Ag 相对含量以及 Ag 形貌相关，但目前并未有针对性研究报道，通常催化、电极、表面增强拉曼以及传感器应用中 RGO 表面负载的银很少，而作为导电胶、导电浆料、电接触材料等的应用需要对 RGO 与 Ag 的构成在宽广范围内进行优化，以满足高导电性的性能要求。

本文以 $AgNO_3$ 和 GO 为前驱体原位还原制备 RGO/Ag 复合材料，研究 $AgNO_3$ 和 GO 配比、热处理工艺对复合材料结构和导电性能的影响。该研究将对导电胶、导电浆料、电接触材料的应用设计具有重要的指导作用。

收稿日期： 2014-07-25；**录用日期：** 2014-11-15；**网络出版时间：** 2014-12-09 10:04
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20141209.1004.001.html
基金项目： 江苏省博士后基金(1301056B)；中国博士后基金(2013M541660)；航空科学基金(2014ZF52070)；中央高校基本科研业务费专项资金(NZ2014108)；江苏省三维打印装备与制造重点实验室开放课题(BM2013006)
通讯作者： 李金焕，博士，副教授，研究方向为复合材料的基础和应用。 E-mail：jinhuan_nj@nuaa.edu.cn

引用格式： *顾善群，李金焕，王海洋，等. 石墨烯/纳米银复合材料的的制备、微结构及其导电性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1061-1066. Gu S Q，Li J H，Wang H Y，et al. Preparation of graphene/nano-Ag composite，microstructure and electrical property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1061-1066.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1　实验材料及方法

1.1　原　料

天然石墨粉由上海华谊集团华原化工有限公司生产，80%水合肼由上海久亿化学试剂有限公司生产，硝酸银由广东光华科技股份有限公司生产，过硫酸钾、五氧化二磷、浓硫酸、高锰酸钾、浓盐酸、30%双氧水和无水乙醇由南京化学试剂有限公司生产。

1.2　石墨烯/纳米银复合材料的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO[17-18]。不同质量比的 GO 和硝酸银混合物 200 mg 分散在 400 mL 去离子水中，超声分散 1 h。将混合溶液置于三口烧瓶中，室温下搅拌 20 h，再加入 5 mL 80%的水合肼，95 ℃下还原 24 h。用去离子水和无水乙醇洗涤产物至中性，将产物在 30 ℃下真空干燥，根据 GO 与硝酸银不同加入质量比得到不同 GO 加入量的 RGO/Ag 复合材料粉末，如表 1 所示。

表 1　实验用 RGO/Ag 复合材料

Table 1　Experiment of RGO/Ag composites

Name	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
GO content/wt%	0	4	16	28	50	77	94	100

1.3　表征方法和性能测试方法

采用 UV-3600 紫外分光光度计(日本 Shimadzu 公司)测定分散液的吸光度。采用德国 Bruker D8-Advance X 射线衍射仪(XRD)(Cu $K\alpha$ 射线，λ=0.154 178 nm)表征样品的物相。采用 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(美国 Nicolet 公司，KBr 压片)测定样品的红外光谱。采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi 公司)观察样品的表面形貌。

采用 FW-4A 型粉末压片机(天津市光学仪器厂)压片，于 20 MPa 下保压 2 min，样品厚度为 0.4 mm。利用 RTS-9 型双电测四探针测试仪(台湾台力电子(东莞)有限公司)测试样品的方阻。采用 200F3 差示扫描量热仪(DSC)(德国 NETZSCH 公司)进行热流量分析，测试条件：N_2 气氛，温度为 40～450 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

2　结果与讨论

2.1　表征与分析

图 1 是 GO、RGO/Ag(4#)的 UV-vis。GO 在 228 nm 处出现 C-C 骨架 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁峰(K 带)，在 301 nm 处出现碳骨架双键所连 C═O 上未成键的孤对电子 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁峰(R 带)[19]。加入水合肼还原后，在 350～500 nm 内出现纳米 Ag 的吸收峰[20]，表明 Ag^+ 被还原。同时 GO 被还原，共轭结构得到大幅恢复，K 带的 π^* 反键轨道能量降低使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所需能量降低，跃迁峰红移到 262 nm；碳骨架双键所连 C═O 被大量还原，因而 R 带跃迁峰消失。

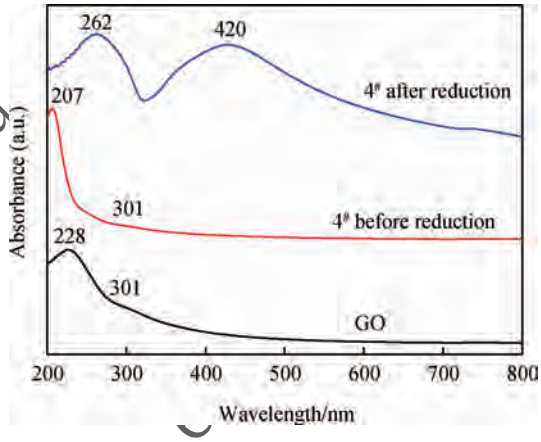


图 1　GO、RGO/Ag 的 UV-vis

Fig. 1　UV-vis of GO and RGO/Ag

图 2 为 GO、RGO 和 RGO/Ag 的 XRD 谱图。由于 GO 结构含有大量的缺陷和含氧基团，只在 11.58°出现一个微弱特征峰(0 0 1)。加入水合肼还原后的 RGO，在 11.58°特征峰消失，在 24.2°出现一个宽峰，说明 GO 被还原。通过与标准 JCPDS 卡片对照发现，RGO/Ag 在 38.1°、44.3°、64.4°、77.4°和 81.5°处的衍射峰与立方相 Ag 的标准峰一致，这些衍射峰分别对应于立方相 Ag 的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)和(2 2 2)晶面(JCPDS NO. 04-0783)；同时也清晰地看到 RGO 的特征衍射峰(2θ= 24.2°)。

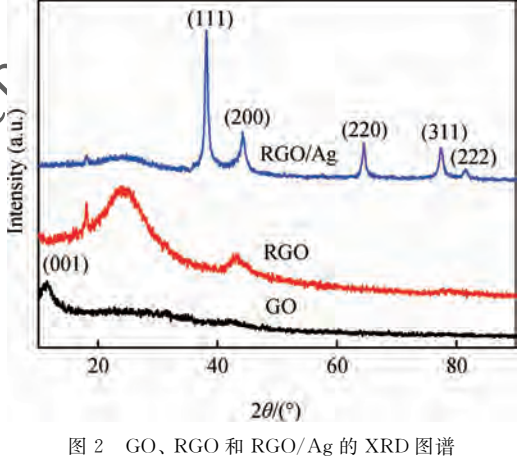


图 2　GO、RGO 和 RGO/Ag 的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD spectra of GO, RGO and RGO/Ag

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

图 3 为 GO、RGO 和 RGO/Ag 的 FTIR。GO 在 3 385 cm^{-1} 处出现—OH 的伸缩振动峰，1 725 cm^{-1} 处出现—COOH 的 C═O 的伸缩振动峰，1 620 cm^{-1} 处出现芳香骨架 C═C 的振动峰[21-22]。与 GO 相比，RGO 在 1 390 cm^{-1} 和 1 280 cm^{-1} 的—OH 吸收峰完全消失，1 725 cm^{-1} 处出现的—COOH吸收峰完全消失，1 086 cm^{-1} 的 C—O 吸收峰也明显减弱，表明水合肼还原了 GO。相比于 RGO，RGO/Ag 的含氧基 C—O 的吸收峰进一步减弱，—OH、—COOH 吸收峰消失，且随着 RGO/Ag 中 Ag 含量的升高，含氧基团吸收峰进一步减弱。这表明，纳米银的形成在一定程度上提高了 GO 的还原程度。

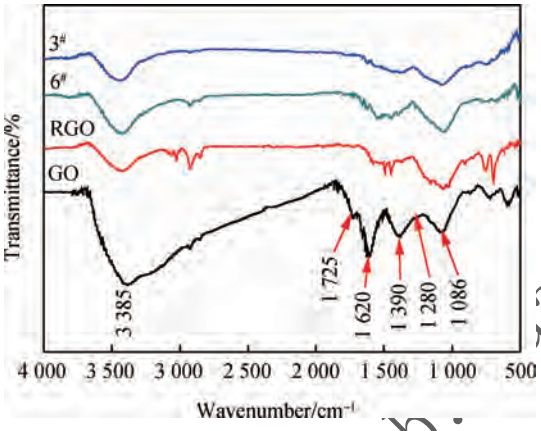


图 3　GO、RGO 和 RGO/Ag 的 FTIR

Fig. 3　FTIR of GO, RGO and RGO/Ag

2.2　表面形貌

图 4 为室温下 RGO/Ag 复合材料的 SEM 照片。可知，纳米银的尺寸主要分布在 80～150 nm。当 GO 加入量较少时，RGO 片分散在纳米银中，生成的纳米银颗粒大多呈团聚状态(见图 4 中 2#～4#)。随着 GO 加入量增加，RGO 片彼此相互接触并叠加，形成 RGO 片层网络，纳米银颗粒分散在 RGO 片层之间，且团聚现象大大减低(见图 4 中 5#～7#)。

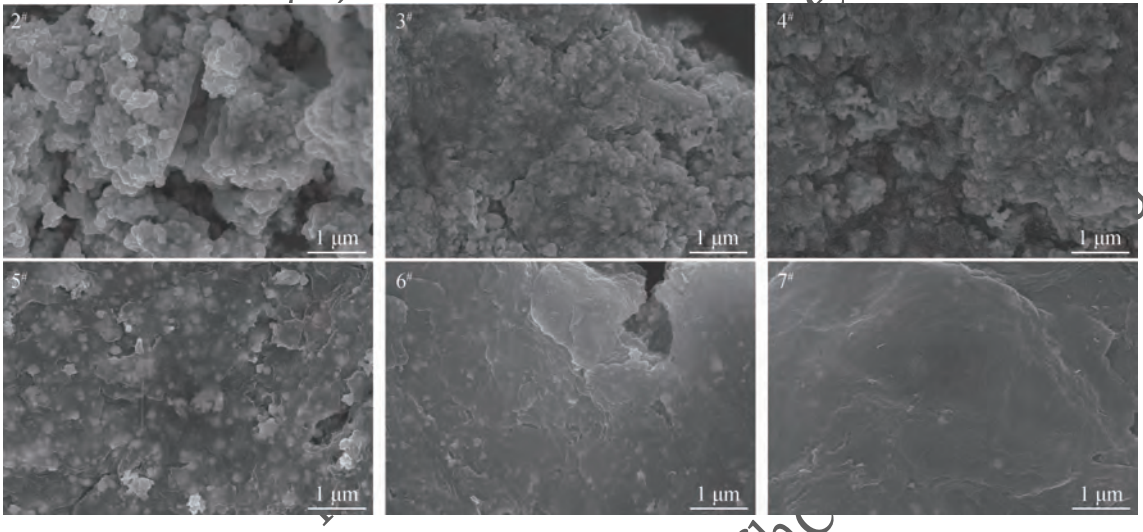


图 4　室温下 RGO/Ag 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of RGO/Ag at room temperature

2.3　导电性能

图 5 为室温下 RGO/Ag 复合材料方阻值随 GO 加入量的变化。可以看出，GO 加入量＜50 wt%时，随着 Ag 化合物加入量增大，复合材料方阻快速下降；但当 GO 加入量＞50 wt%，方阻随 Ag 化合物加入量变化较小，与 RGO 接近。这是因为，复合材料中 RGO 含量小于一定值时，纳米银为连续相，RGO 为分散相，Ag 含量的增加将使松散 Ag 颗粒的导通程度增大(图 4 中 2#～4#)，因此表现出了随 Ag 含量增加方阻值快速降低现象；同理，当复合材料中 RGO 含量大于一定值时，RGO 为连续相，而纳米银为分散相，增加纳米银含量并未使 RGO 的联通程度增加(图 4 中 5#～7#)。值得注意的是，对 RGO 中引入少量纳米银体系(6#、7#)，Ag 的引入可降低 RGO 片层间的界面电阻；另外，纳米银的引入提高 GO 的还原程度(见图 3)，两因素均使 6#、7# 方阻值低于 RGO，这也直接解释了与 Ag 复合的 RGO 导电薄膜的导电性优于 RGO 的原因。

图 6 为 RGO/Ag 片不同温度烧结 1 h 方阻变化曲线。由图可知，经过烧结处理，RGO/Ag 方阻逐

http://fhcl.xb.buaa.edu.cn

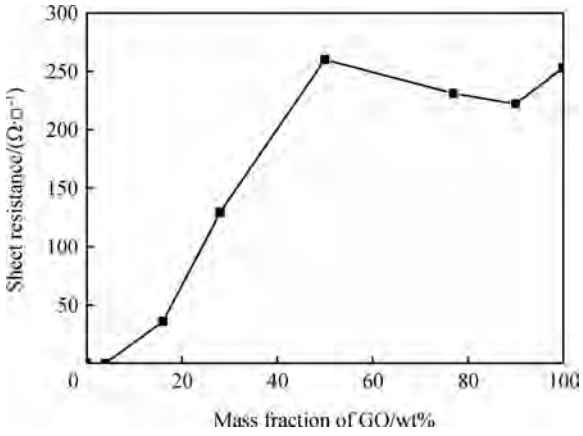


图 5　室温下不同 GO 加入量的 RGO/Ag 方阻

Fig. 5　Sheet resistance of RGO/Ag with the variation of GO addition at room temperature

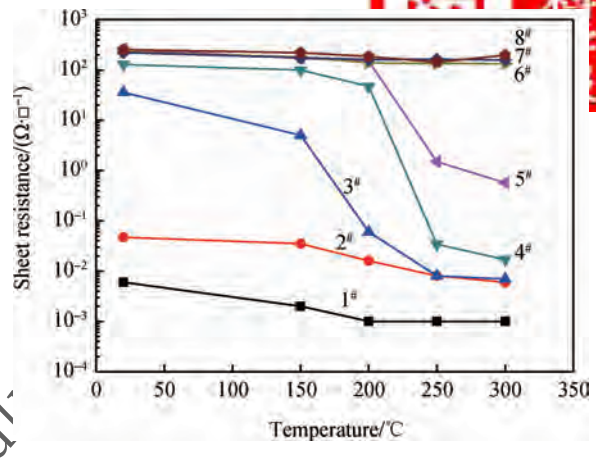


图 6　不同热处理温度的 RGO/Ag 方阻

Fig. 6　Sheet resistance of RGO/Ag heat treated at different temperature

渐降低，且 GO 加入量小于等于 50 wt%的 RGO/Ag 方阻随着热处理温度升高急速下降(1#～5#)，但 GO 加入量大于 50 wt%的复合材料方阻值变化较小。如 200 ℃时 3# 样品方阻骤降，最终方阻值可达到 8 mΩ/□。图 7 为 RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 DSC 曲线。可以看出，自 150 ℃开始曲线出现较宽的放热峰，表明纳米银开始熔融，大幅度熔融发生在 200 ℃附近，并于 263 ℃放热峰达到极值。对比图 6 和图 7，RGO/Ag 样品的熔融行为与其导电性变化完全吻合。对于纳米银为连续相的复合材料，纳米银熔融极大地促进了高效导电网络的形成；而对于纳米银分散于 RGO 中的样品(如 6#、7#)，纳米银的熔融对 RGO 为主的导电网络贡献则有限。

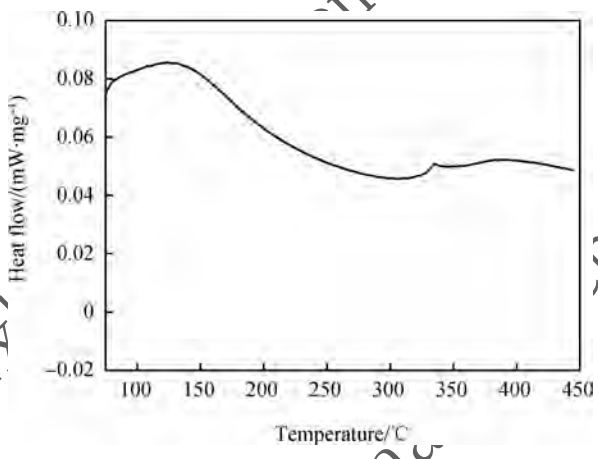


图 7　RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 DSC 曲线

Fig. 7　DSC curve of RGO/Ag composites sample 3#

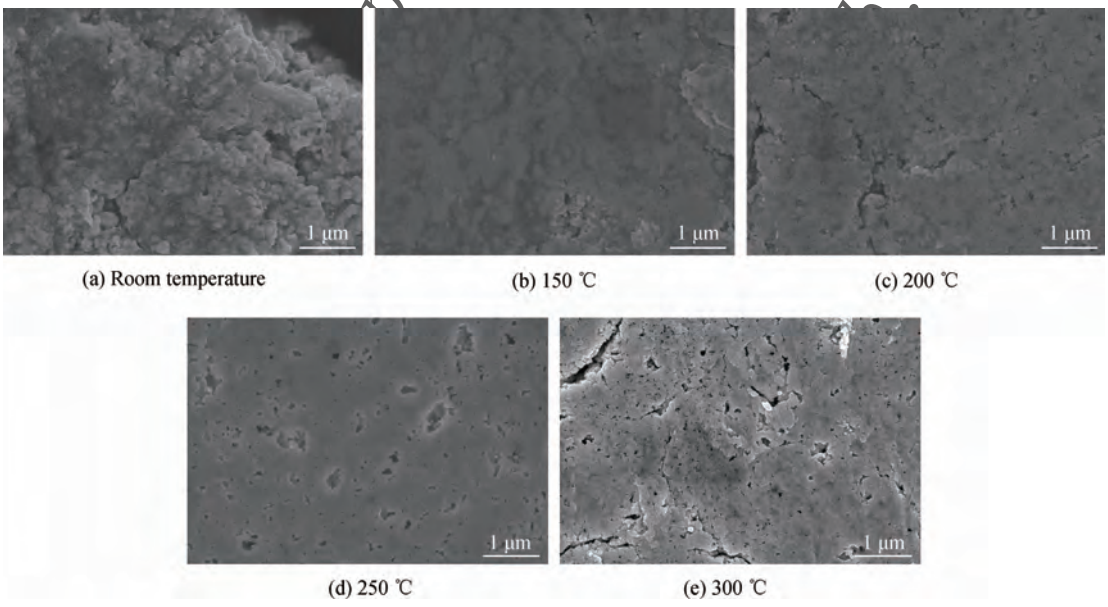


图 8　不同热处理温度下 RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of RGO/Ag sample 3# heat treated at different temperatures

复合材料学报 赠阅

图 8 为不同热处理温度下 RGO/Ag 复合材料 3# 样品的 SEM 照片。可以直观看出，随着温度的升高，纳米银的聚集体熔融，当温度升至 250 ℃左右时，微相中基本无纳米银颗粒，Ag 联通为一体。300 ℃烧结的样品，表面粗糙并有裂纹，是因为在较高温度下 RGO 残余的含氧基团受热分解，产生的气体使复合材料表面产生一定数量的孔洞。

3 结 论

(1) 以硝酸银和氧化石墨烯(GO)为原料，采用原位还原法制备石墨烯/纳米银(RGO/Ag)复合材料。Ag 基本以类似球形与石墨烯(RGO)复合形成 RGO/Ag 复合材料。

(2) 对于 GO 加入量小于 50 wt%的 RGO/Ag 复合材料，纳米银为连续相，Ag 含量和热处理工艺的改变对复合材料的导电性具有较大的影响，银含量的增加和 150～300 ℃的热处理能大幅降低复合材料电阻，形成高效的导电网络。

(3) 对于 GO 加入量超过 50 wt%的 RGO/Ag 复合材料，RGO 为连续相，Ag 含量和热处理工艺改变对 RGO/Ag 复合材料导电性改善程度较小，但少量复合纳米银可降低 RGO 片层界面电阻，使复合材料导电性优于 RGO。

参考文献：

[1] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(42): 7752-7777.

[2] Ren F, Zhu G M, Ren P G. The latest advanves in preparation and application of nano graphene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 263-272 (in Chinese).
任芳，朱光明，任鹏刚. 纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：263-272.

[3] Yang W, Ratinac K R, Ringer S P, et al. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(12): 2114-2138.

[4] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: past, present and future[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(8): 1178-1271.

[5] Xie Y, Li Y, Niu L, et al. A novel surface-enhanced Raman scattering sensor to detect prohibited colorants in food by graphene/silver nanocomposite[J]. Talanta, 2012, 100(13): 32-37.

[6] Liu X, Wang F, Aizen R, et al. Graphene oxide/nucleic-acid-stabilized silver nanoclusters: functional hybrid materials for optical aptamer sensing and multiplexed analysis of pathogenic DNAs[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(32): 11832-11839.

[7] Chen J, Bi H, Sun S, et al. Highly conductive and flexible paper of 1D silver-nanowire-doped graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(4): 1408-1413.

[8] Tien H W, Huang Y L, Yang S Y, et al. The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1550-1560.

[9] Hsiao S T, Tien H W, Liao W H, et al. A highly electrically conductive graphene-silver nanowire hybrid nanomaterial for transparent conductive films[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(35): 7284-7291.

[10] De S, Higgins T M, Lyons P E, et al. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1767-1774.

[11] Xu L Y, Yang G Y, Jing H Y, et al. Ag-graphene hybrid conductive ink for writing electronics[J]. Nanotechnology, 2014, 25(5): 055201.

[12] Dinh D A, Hui K S, Hui K N, et al. Green synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films[J]. Applied Surface Science, 2014, 298: 62-67.

[13] Tien H W, Huang Y L, Yang S Y, et al. The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films[J]. Carbon, 2011, 49(5): 1550-1560.

[14] Das M R, Sarma R K, Borah S C, et al. The synthesis of citrate-modified silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 105: 128-136.

[15] Chook S W, Chia C H, Zakaria S, et al. Antibacterial performance of Ag nanoparticles and AgGO nano-composites prepared via rapid microwave-assisted synthesis method[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 1-7.

[16] Ma J, Zhang J, Xiong Z, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3350-3352.

[17] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771-778.

[18] Hummers W S, Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[19] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3371-3377.

[20] Sondi I, Goia D V, Matijević E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 75-81.

[21] Pham V H, Cuong T V, Hur S H, et al. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3371-3377.

[22] Chandra S, Bag S, Bhar R, et al. Sonochemical synthesis and application of rhodium-graphene nanocomposite[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(7): 2769-2777.

Preparation of graphene/nano-Ag composite, microstructure and electrical property

GU Shanqun[1], LI Jinhuan*[1], WANG Haiyang[2], ZHONG Lingping[3], WANG Tangyang[1], LIU Bin[1], XIAO Jun[1]

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211116, China; 2. Hefei Xinsheng Optoelectronic Co. Ltd, Hefei 230012, China; 3. College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The graphene/nano-Ag (RGO/Ag) composite was prepared by a simple one-step chemical method, in which the hydrazine hydrate was used as a reductant. The microstructure and the components of the RGO/Ag composite were characterized by UV-vis, XRD, FTIR, SEM. Through analyzing heat flow and structure change, the influence of material structure and heat treatment on electrical conductivity of RGO/Ag composite was investigated. The results indicate that similar spherical Ag can be successfully synthesised companying with the reduction of silver nitrate and thus the RGO/Ag composite is prepared. The conductivity of the RGO/Ag composite increases significantly through adjusting Ag addition and heat treatment, when the loading amount of GO is below 50 wt%. The sheet resistance of RGO/Ag composite can be reached to 8 mΩ/□, when the loading amount of GO is 16 wt%. However, Ag content and heat treatment have much less effect on the conductivity of the resulting composite, when the loading amount of GO is more than 50 wt%.

Keywords: graphene; graphene oxide; nano-Ag; composites; electrical property

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141031.002

水灰比对 PVA 纤维增强水泥基复合材料性能和显微结构的影响

全下文载

牛恒茂[1,4]，武文红[2]，邢永明*[1]，赵燕茹[3]

（1. 内蒙古工业大学 理学院，呼和浩特 010051；2. 内蒙古工业大学 信息工程学院，呼和浩特 010051；
3. 内蒙古工业大学 土木工程学院，呼和浩特 010051；4. 内蒙古建筑职业技术学院 建筑工程学院，呼和浩特 010070）

摘　要： 对 3 种不同水灰比(0.2，0.4，0.65)形成的聚乙烯醇(PVA)纤维增强水泥基材料，通过三点弯曲试验，结合表观裂缝形状和裂缝处 PVA 纤维形态，研究了水灰比对材料弯曲性能的影响；通过对断裂面处纤维表面、纤维嵌入端和纤维拉断或拔出端的 SEM 影像分析，从微观层面研究了水灰比对 PVA 纤维-基体界面显微结构的影响。弯曲试验结果表明：随着水灰比增加，跨中部位裂缝数量明显增加，裂缝处拔出的纤维数量增多而拉断的数量减少，材料的弯曲韧度和开裂强度到弯曲强度的增强幅度提高。界面显微结构表明：随着水灰比增加，基体结构由致密变疏松，界面粘结力减弱，桥接裂缝的 PVA 纤维状态由瞬间猝断转变为滑动拔出且表面有轻微刮削，纤维对材料增强增韧的效率显著提高。

关键词： PVA 纤维水泥基复合材料；水灰比；裂缝；纤维增强；纤维增韧；界面显微结构

中图分类号： TB332；TU528.58　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1067-08

纤维增强水泥基材料极限拉应变可达到 2%～4%[1]，具有传统脆性水泥基材料没有的高延性。延性的形成源于宏观上不断出现的微裂缝处的纤维桥接，使材料开裂后仍能持续承受荷载，从而提高延性。纤维-基体的界面性能是影响纤维增强水泥基材料高延性的重要因素[2]，界面太弱，形成裂缝后，裂缝处的桥接纤维直接滑动拔出，不能保证应力传回基体，导致该裂缝迅速扩展而失效。界面太强，大于纤维自身强度，裂缝处纤维被拉断而没有起到桥接作用，导致载荷的突然释放而破坏。因此，一个合适的界面性能是保证其得到高延性的必要条件[3-4]。

影响界面性能的因素有纤维自身的表面特性、水泥基体组成材料的变化。一方面，通过改变纤维自身的表面特性提高界面性能，如疏水性的聚乙烯(PE)纤维，Wu 和 Li[5]通过等离子处理后提高了界面粘结强度和粘结韧性，Kamile 等[6]应用等离子处理后的 PE 纤维做增强纤维，通过弯曲试验发现弯曲强度和弯曲韧度提高。而对于亲水性的聚乙烯醇(PVA)纤维，单丝拔出试验[7]证实了 PVA 纤维-基体间存在很强的界面粘结力，这会导致材料承受荷载时纤维突然断裂而失效[7-8]。Li 和 Wu[9]通过对 PVA 纤维表面涂油剂降低界面粘结力，通过拉伸试验说明了纤维油剂处理过的试件稳定得到高延性。另一方面，水泥基体组成材料的变化对界面性能也会产生影响，大量的研究[10-13]表明：高掺量粉煤灰降低了 PVA 纤维-基体的界面粘结力，同时也降低了基体韧度，这利于桥接裂缝的 PVA 纤维滑动拔出，宏观上提高了材料的延性，硅灰的作用[14]类似于粉煤灰。另外，矿渣颗粒[15]，骨料类型与尺寸[16]和砂灰比[17]均对界面有影响，进而影响其宏观性能。大量对界面性能研究应用单纤维拔出实验[15,18-19]，通过计算研究界面性能，由于纤维在基体中乱向分布，故拔出试验条件不能完全反映材料破坏时桥接裂缝纤维的真实状态。虽然许多研究[20-22]通过扫描电镜(SEM)影像去表现裂缝处纤维的真实状态，但由于材料组分差异小，SEM 影像不能体现不同条件下桥接裂缝处的纤维状态，故仅给出纤维被拉断、刮削等常规形态。

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-10-26；**网络出版时间：** 2014-10-31　14:34
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141031.002.html
基金项目： 国家自然科学基金（11062007）
通讯作者： 邢永明，博士，教授，博士生导师，研究方向为纤维增强复合材料。　E-mail：xym_xing@163.com

引用格式： *牛恒茂，武文红，邢永明，等. 水灰比对 PVA 纤维增强水泥基复合材料性能和显微结构的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1067-1074. Niu H M, Wu W H, Xing Y M, et al. Effects of water/cement ratio on properties and microstructure of PVA fiber reinforced cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1067-1074.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

笔者应用 3 种差异较大的水灰比(0.2，0.4，0.65)形成 PVA 纤维增强水泥基材料，将三点弯曲试验结果和表观裂缝、裂缝处 PVA 纤维形态结合，依据 ASTM C 1609/C 1609M-05[23] 研究了水灰比对材料弯曲性能的影响。同时应用 SEM 对断面处纤维表面、纤维嵌入端和纤维拉断或拔出端影像进行详细分析，研究了水灰比对 PVA 纤维-基体界面显微结构的影响，揭示桥接裂缝的 PVA 纤维微观形态，结合弯曲试验结果，探讨纤维桥接不同状态对弯曲韧度和开裂强度到弯曲强度的增加幅度的影响。

1　试　验

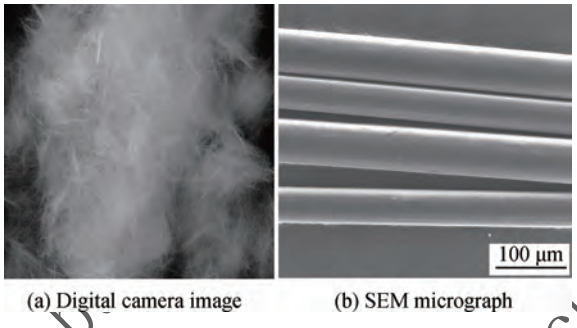
1.1　材　料

水泥基体材料由水泥、石英砂、水、粉煤灰和高效减水剂组成，同时为了提高新拌状态下基体的塑性黏度，加入增稠剂(羟丙甲基纤维素)[24]，不含粗骨料。PVA 纤维采用日本 Kuraray 公司生产的 REC15，具体参数如表 1 所示，宏观影像与 SEM 影像如图 1 所示。PVA 纤维的体积掺量为 1.7%，砂为 100～200 目的普通石英砂，细度模数为 1.34。粉煤灰为 I 级，掺量为水泥质量的 30%。3 类试件 Sample1(S1)、Sample2(S2)、Sample3(S3)的水灰比(水与水泥和粉煤灰质量和的比率)分别为 0.2、0.4、0.65，配合比如表 2 所示，本文只考虑水灰比的影响，而石英砂含量会影响 PVA 纤维桥接裂缝的状态，也会影响弯曲性能，故把砂灰比(砂与水泥和粉煤灰质量和的比率)都限定为 0.6。

表 1　PVA 纤维性能指标

Table 1　Properties of PVA fiber

Length/mm	Length/diameter ratio	Elastic modulus/GPa	Elongation/%	Tensile strength/MPa	Density/(g·cm^{-3})
8	200	42	7	1 600	1.3



(a) Digital camera image　　(b) SEM micrograph

图 1　PVA 纤维原始形态

Fig. 1　PVA fibers' original morphology

表 2　PVA 纤维增强水泥基材料配合比

Table 2　Mix proportions of PVA fiber reinforced cementitious composites

Mix	Relative mass ratios to cementitious materials				Volume fraction of PVA fiber V_f/%[b]
	Cementitious materials[a]	Water	Sand	Superplasticizer	
S1	1.0	0.2	0.6	0.013	1.7
S2	1.0	0.4	0.6	0.013	1.7
S3	1.0	0.65	0.6	0.013	1.7

Note: Superscript a — Including cement and fly ash(mass ratio to cement is 0.3); superscript b — Fiber volume expressed as a volumetric ratio to the whole volume.

1.2　材料制作及样本准备

先将所有固状材料包括水泥、粉煤灰、石英砂、增稠剂放入搅拌机中低速干拌 2 min，再加入溶有减水剂的水低速湿拌 2 min，然后高速湿拌 3 min。此后调整为低速搅拌，开始用手沿着搅拌叶片旋转方向慢慢加入纤维，直到纤维添加完毕，这时调整为高速继续搅拌 3 min。随后，混合物被倒入 40 mm × 40 mm × 160 mm 钢模具中。为了振捣密实，混合物分 2 次倒入，每次倒入振捣 3 次(每次 60 s)。浇筑面即试件上表面在拌和物初凝前约 1～2 h 内抹平。抹平之后，用塑料薄膜把试件盖住。试件浇筑 1 d 后脱模，放进水箱内在温度(20±2) ℃下养护 28 d。因为制作过程差别将影响纤维的分散，进而影响其宏观力学性能，故 3 类水灰比下成型过程的每一步包括搅拌时间及速度、振动频率及时间、养护条件与龄期等要完全相同[25-26]。同时，由于水灰比影响新拌基体的流动性，进而影响 PVA 纤维在水泥基体内的分散，故应用 M. Li 和V. C. Li[27] 提出的方法通过减水剂去调整新拌基体的流动性，由于低流动性基体肉眼观察到的纤维分布情况良好，没有纤维结团现象，如图 2 所示，故本实验中 3 类水灰比应用新拌状态下相同的低流动性基体。

1.3　弯曲试验

对 28 d 养护成型的试件进行三点弯曲试验，

http://fhclxb.buaa.edu.cn

图 2　PVA 纤维在水泥基体内的分散状态

Fig. 2　PVA fiber dispersed state in cementitious matrix

采用等速位移 0. 2 mm/min 进行控制，跨度 130 mm，荷载和相应跨中挠度通过计算机记录并形成最终的荷载-挠度曲线，在跨中挠度达到 3 mm 时试验结束。纤维增强水泥基材料按 Naaman 和 Reinhardt[28] 提出的理论分为挠度-硬化与挠度-软化，挠度-硬化体现为基体开裂后由于纤维的桥接作用还能继续承受荷载，本文中的 3 类试件属于挠度-硬化的范畴。弯曲特征参数开裂强度和弯曲强度依据 ASTM C 1609/C 1609M-05[29] 由荷载-挠度曲线计算。该标准推荐按跨度 1/600 和 1/150 去计算韧度，但是，这样计算不能完全体现 3 类水灰比下的弯曲延性特征，故本文采用曲线下包络的全部面积[29] 表示韧度，这与该标准推荐的计算原理是一致的。

1.4　SEM 分析

三点弯曲试验后，每一类水灰比选取一个有代表性的试件做 SEM 观测分析。首先在每一类试件断面处的受拉边缘靠上 2～20 cm 间均匀取样作扫描电镜测试，由于水泥基试件孔洞数量多，达不到 SEM 要求的真空状态。另一方面，大水灰比条件下强度低，样品断面存在水泥基粉末，严重影响 SEM 成像要求。所以实验前先把每一个样本用锡箔纸包装好，仅把待观测的断面位置空出来，清理表面水泥基粉末后进行真空处理，然后断面处喷金做 SEM 测试。

2　结果与讨论

2.1　弯曲-挠度曲线与表观裂缝分析

3 类不同水灰比的跨中荷载-挠度曲线如图 3 所示，图 3 选取了每一类水灰比下 4 个试件曲线中最大荷载对应挠度最大的作为代表该类水灰比的试件，图 3 右上方小图选取了 S2 的 4 个试件(S2-1～S2-4)局部放大的荷载-挠度曲线，可以看出曲线变

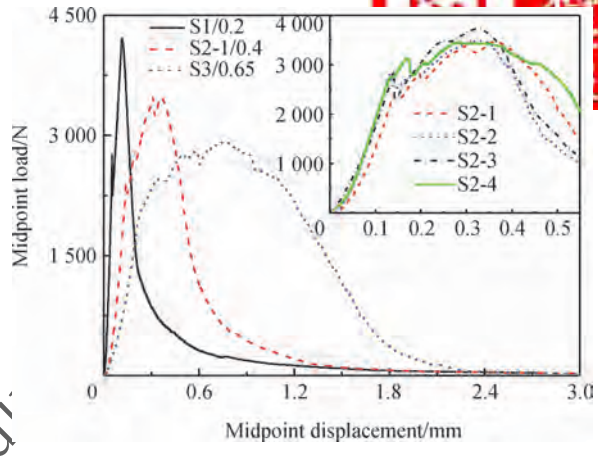


图 3　PVA 纤维增强水泥基复合材料的跨中荷载-挠度曲线

Fig. 3　Load-deflection curves of PVA fiber reinforced cementitious composites

异较小。3 类曲线都体现了挠度-硬化行为，但挠度-硬化特征存在差别，如高水灰比 S3 挠度-硬化的程度明显高于低水灰比的 S1。

曲线的斜率代表了材料的刚度，图 3 中 S1 斜率最大，S3 斜率最小，故低水灰比下材料的刚度大于高水灰比下的材料刚度，这与不同水灰比下形成的基体结构特征相关。水泥基体是由水泥石和石英砂组成的颗粒状复合材料，由于 3 类水灰比下砂灰比相同，故水泥石结构变化体现了 3 类材料的变化。水泥石由水与灰水化反应后形成，主要由水化产物(水化硅酸钙、氢氧化钙和钙矾石等)、未水化的水泥与粉煤灰颗粒、水和孔隙组成。水灰比大，初始自由水所占的体积大，故水泥石孔隙率高，结构疏松，这样的结构特征导致材料刚度下降。另一方面，孔隙是造成水泥石内部缺陷的主要因素，而高水灰比下的水泥石孔径大，内部缺陷多，导致开裂时荷载低。另外水化产物中氢氧化钙的含量随水灰比的增加而提高，而六方板状晶体特征的氢氧化钙又是水泥石裂缝形成和发展的原因，这也加剧了高水灰比下开裂荷载的降低程度。尽管粉煤灰的火山灰反应消耗部分氢氧化钙生成二次水化物，但与水化反应相比，作用有限[30-31]，故对比低水灰比，高水灰比下材料刚度和开裂荷载显著降低，如图 3 所示。

对于未加纤维的水泥基材料，开裂后沿着裂缝迅速扩展而失效，而 PVA 纤维增强水泥基材料开裂后仍能够继续承受荷载源于纤维的增强增韧机理，裂缝出现后，嵌入裂缝两端的纤维桥接了应力并把应力再传回基体，随荷载继续增加，由于水泥

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

基材料内部缺陷的存在，跨中附近部位又有新裂缝产生，新裂缝出现后裂缝处的纤维以“自相似”模式承担应力，这样就会出现多裂缝的形态。多裂缝的形成过程是材料强度增加、变形加大的过程，也是材料不断吸收能量的过程，这导致材料延性的增加。故表观裂缝数量多反应了 PVA 纤维增强水泥基材料挠度-硬化的程度高。图 4 显示了 3 类试件弯曲试验后表观裂缝形态：高水灰比的 S3 在跨中附近的主裂缝周围存在大量细密裂缝，中水灰比的 S2 在主裂缝周围有几条明显的裂缝，而低水灰比的 S1 仅仅在跨中有一条明显裂缝，故随水灰比增加，试件跨中附近裂缝数量增多，挠度-硬化程度越明显，如图 3 中 S3。另外，图 3 曲线中每一个竖向“之”形特征表明有新裂缝的产生，同时伴随荷载的突然下降。很明显 S3 “之”形波动次数最多，说明出现裂缝的数量多；而 S1 “之”形波动次数最少，说明出现裂缝的数量少，这与图 4 中裂缝形态相符合。

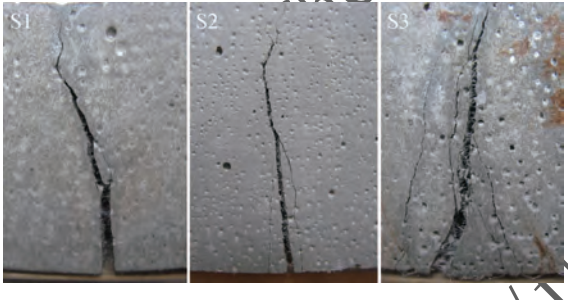


图 4　PVA 纤维增强水泥基复合材料的表观裂缝

Fig. 4　Crack patterns of PVA fiber reinforced cementitious composites

2.2　弯曲特征参数与裂缝处纤维形态差异的微观原理分析

3 类不同水灰比的纤维增强水泥基材料荷载-挠度曲线的特征参数如表 3 所示，数据来自每一类试件中 4 个样本的平均值。从表 3 看出，S1、S2 与 S3 的开裂强度平均值分别为 5.95、5.48 MPa 与 3.62 MPa，开裂强度随水灰比增加而降低。但是，对比挠度-软化特征的水泥基材料，试件开裂后荷载迅速下降直至破坏，而具备挠度-硬化特征的纤维增强水泥基材料开裂后仍能够承受荷载，其强度继续提高，挠度相应增加。

图 5 表明了 S1、S2 与 S3 从开裂强度平均值增加到最终强度平均值的增加幅度，分别为 25%，30%与 71%。另外，韧度是材料延性的反应，表 3 中 S1、S2 与 S3 的弯曲韧度平均值分别为 982、1 769、3 536 N·mm，可以看出随水灰比增加材料延性增加，为综合对比韧度差别，把最小韧度即低水灰比的 S1 作为比较对象，则 S1 韧度比为 1.0，S2 与 S3 相对于 S1 的韧度比分别为 1.8 和 3.6，如图 5 所示，说明 S2 与 S3 的韧度提高显著。最终韧度的高低受挠度的影响，如表 3 所示，S1 在最大荷载时的跨中挠度平均值仅为 0.08 mm，而 S3 达到了 0.7 mm，S3 最终挠度是 S1 的 9 倍左右，挠度最终决定了高水灰比下材料高的韧度。

图 5 体现的 3 类水灰比下材料韧度的差异与开裂强度到弯曲强度的增加幅度在微观层面与桥接裂缝的 PVA 纤维状态相关。低水灰比下，基体致密，裂缝出现时荷载高（见图 3 与表 3 中 S1），导致裂缝处的拉应力大，故桥接裂缝处的 PVA 纤维不能承担高的应力可能被拉断而使裂缝迅速扩展导致失效，在宏观上表现为裂缝少（见图 4 中 S1）。

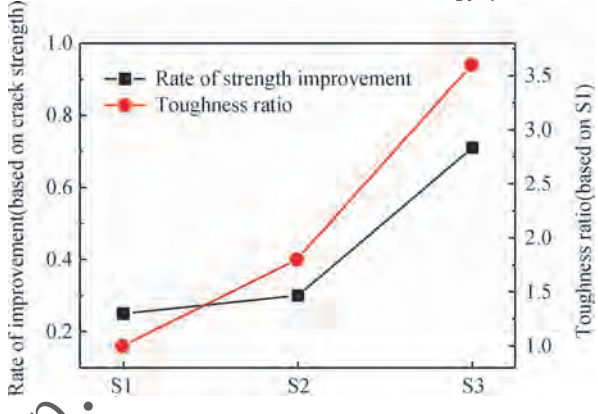


图 5　PVA 纤维增强水泥基复合材料从开裂强度到弯曲强度的增加幅度与韧度比

Fig. 5　Rate of improvement from crack to bending strength and toughness ratio for PVA fiber reinforced cementitious composites

表 3　PVA 纤维增强水泥基复合材料荷载-挠度曲线特征参数

Table 3　Characteristic parameters of load-deflection response for PVA fiber reinforced cementitious composites

Mix	First crack strength/MPa	Midpoint displacement at first cracking load/mm	Bending strength/MPa	Midpoint displacement at maximum load/mm	Toughness values/(N·mm)
S1	5.95±2.3	0.04±0.007	7.43±2.08	0.08±0.028	982±374
S2	5.48±0.71	0.138±0.006	7.15±0.43	0.323±0.045	1 769±249
S3	3.62±0.57	0.23±0.02	6.19±0.43	0.7±0.126	3 536±725

http://nclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

图 6 中 S1 表明了裂缝处 PVA 纤维桥接状态，裂缝处几乎所有 PVA 纤维的长度都很短，仅可数的几根较长，这表明该处裂缝一产生，裂缝处的纤维即被拉断，PVA 纤维在裂缝处没有发挥有效的桥接作用而失效。高水灰比下，基体疏松，裂缝出现时荷载低(见图 3 与表 3 中 S3)，裂缝处的拉应力小，纤维可以承担裂缝处较低的拉应力，而且因更多的内部缺陷使新裂缝出现时裂缝处的应力相对于前一次开裂时的应力增长不多，故新出现裂缝处的纤维可以持续承担应力并把应力传回基体，图 4 的 S3 说明了这样的状态，若干微裂缝处的纤维有效桥接了裂缝处的应力。此后荷载继续增加，不再有新裂缝产生，而是沿某一条裂缝发生局部化扩展，此时裂缝处的纤维被缓慢拔出并伴随滑动过程，图 6 中 S3 表明了此时裂缝处 PVA 纤维桥接状态，裂缝处几乎所有 PVA 纤维的长度都很长并桥接于裂缝的两端。中水灰比 S2 的基体结构介于 S1 与 S3 之间，图 6 中 S2 表明了此时裂缝处 PVA 纤维桥接状态，即部分纤维长度短，部分纤维长度长，这表明部分纤维被拉断，部分纤维被滑动拔出，故纤维发挥桥接作用的效率也介于 S1 与 S3 之间。

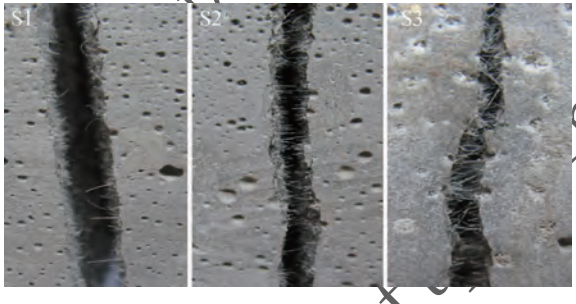


图 6　PVA 纤维增强水泥基复合材料裂缝处 PVA 纤维形态

Fig. 6　PVA fibers morphology in cracks for PVA fiber reinforced cementitious composites

2.3　PVA 纤维-基体界面结构显微分析

为了表征不同水灰比下 PVA 纤维桥接裂缝的状态，分析 PVA 纤维对材料从开裂强度到弯曲强度增强幅度和纤维增韧的机理，对 3 类水灰比下 PVA 纤维-基体界面显微结构进行了 SEM 影像研究，主要分析了断裂面处的纤维表面、纤维嵌入端和纤维拉断或拔出端三方面。

综合 S1 试件的 SEM 图像发现：100×倍放大条件下如图 7(a)所示，断面处大量纤维被拉断，很少量纤维被拔出，说明 PVA 纤维-基体的界面粘结力强；对拉断的纤维进行表面观测，在拉断点位置，500×倍放大条件下如图 7(b)所示，纤维直径没有明显变化，而且断点处纤维撕裂痕迹也不明显，表明纤维是瞬间猝断，几乎没有伸长就断裂了；1 000×倍放大条件下如图 7(c)所示，纤维表面水化反应痕迹明显，而且仅仅是局部轻微的丝状撕裂，说明裂缝处的 PVA 纤维几乎没有经过滑动过程就断裂了，故水化产物基本完整的附着于纤维表面上。图 7(d1，d2)是从图 7(a)中截取的 PVA 纤维嵌入端的局部放大图像，明显看出基体材料结构致密，几乎未破坏。这些结果表明：低水灰比下基体结构致密，裂缝处应力高，纤维承担的桥接应力大，达到峰值荷载时断裂面处的应力已超过 PVA 纤维自身强度，同时亲水性的 PVA 纤维表面与水形成的水化产物与致密的基体结构导致嵌入端的纤维与基体间形成了强的界面粘结力，这样裂缝一扩展，桥接裂缝处的 PVA 纤维瞬间猝断而失效，形成了图 7 的显微图像。大量猝断的纤维导致裂缝处纤维长度短(见图 6 中 S1)，这说明纤维不能桥接裂缝处的应力，导致该裂缝迅速扩展而不再有新裂缝产生，故表观裂缝数量少(见图 4 中 S1)，当然达到峰值荷载时挠度也低(见图 3 和表 3 中 S1)，材料的最终韧度和开裂强度到弯曲强度的增加幅度提高不明显(见图 5 中 S1)。

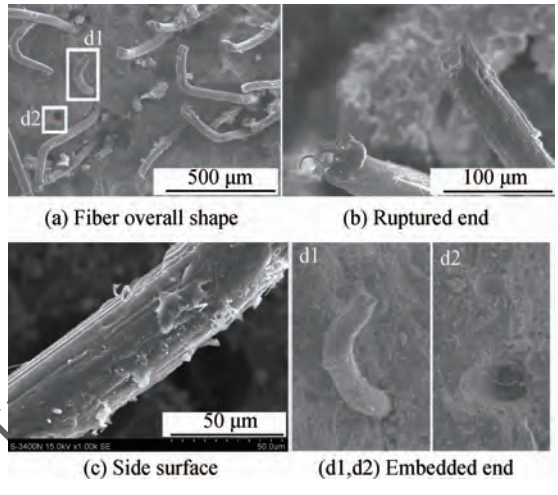


图 7　PVA 纤维增强水泥基复合材料 S1 试件断面处的 SEM 图像

Fig. 7　SEM micrographs on fracture surface of S1 specimens for PVA fiber reinforced cementitious composites

综合 S2 试件的 SEM 发现：100×倍放大条件下如图 8(a)所示，断面处部分纤维长度明显增加，表明部分纤维被拔出，部分纤维被拉断，对比 S1，S2 界面粘结力降低。500×倍放大条件下如图 8

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

(b)所示，拉断端纤维直径已明显缩小；纤维表面伴有严重的层状撕裂痕迹如图 8(c1)，甚至是片状撕裂痕迹如图 8(c2)，说明纤维存在滑动拔出过程使纤维表面受到基体严重刮削；图 8(d1，d2)是从图 8(a)中截取的 PVA 纤维嵌入端的局部放大影像，与低水灰比下 S1 对比，孔洞周围基体局部被纤维破坏，但总体变化不大，这表明 S2 基体结构的致密性对比 S1 已经降低，这样裂缝处纤维承担的桥接应力减小，同时这样的基体结构也减弱了嵌入端纤维与基体间的界面粘结力，这使 S2 中嵌入基体两端的纤维在裂缝扩展时已有部分纤维能够挣脱界面粘结力发生滑动拔出，但由于中水灰比 S2 的基体材料相对致密，故在滑动拔出的纤维中，部分纤维被严重刮削发生断裂而失效，部分纤维被刮削但未断裂仍继续桥接裂缝，形成了图 8 的显微图像，在宏观图像上表现为可见长度有长有短的形态(见图 6 中 S2)。对比 S1 中纤维大量弹断，由于 S2 中部分 PVA 纤维桥接了裂缝，故新裂缝数量相对 S1 有所增加(见图 4 中 S2)，达到峰值荷载时挠度增加(见图 3 和表 3 中 S2)，S2 相对 S1 纤维桥接裂缝效率提高，材料的最终韧度和开裂强度到弯曲强度的增加幅度提高(见图 5 中 S2)。

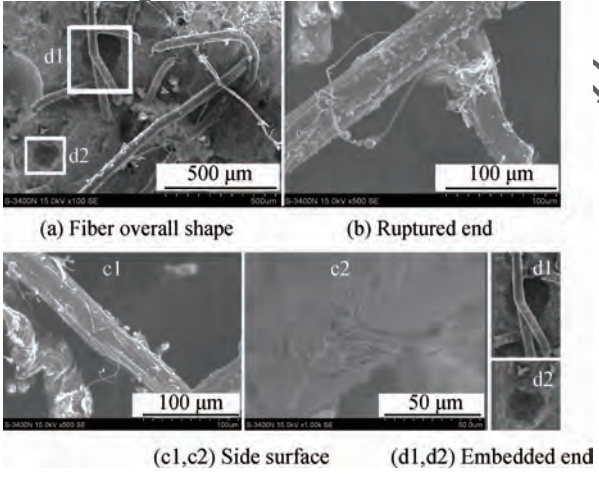


图 8　PVA 纤维增强水泥基复合材料 S2 试件断面处的 SEM 图像

Fig. 8　SEM micrographs on fracture surface of S2 specimens for PVA fiber reinforced cementitious composites

综合 S3 试件的 SEM 图像发现：100×倍放大条件下如图 9(a)所示，断面处大量纤维被拔出，少量纤维被拉断，说明界面粘结力明显降低；250×倍放大条件下如图 9(b)所示，拔出纤维表面存在一定的刮削，呈丝状撕裂现象，说明裂缝处大量的 PVA 纤维发生了滑动拔出；1 000×倍放大条件下如图 9(c)所示，纤维嵌入端的水泥基体被顶出，破裂为几个碎块，破坏严重，表明基体结构疏松。图 9(d)是 1 000×倍放大条件下 S3 中纤维表面典型形态：一种是纤维表面附着的水化物呈非连续且小面积状，一方面由于高水灰比下界面间存在数量众多的微孔洞所致，另一方面孔洞使得微观结构疏松，纤维在滑动拔出过程中表面水化物与周围基体相互摩擦使得部分水化物被刮削掉形成；另一种是轻微丝状撕裂痕迹，由于孔洞及基体结构疏松使纤维滑动拔出过程中表面仅仅被轻微刮削。这些结果表明：高水灰比下基体结构疏松，裂缝处应力小，PVA 纤维自身强度完全能够承担桥接应力，这样随着荷载增加会不断出现新裂缝，从而形成多裂缝的宏观图像(见图 4 中 S3)；同时 PVA 纤维表面与水形成的水化物与疏松的基体结构形成的界面粘结力较低，达到峰值荷载后，嵌入基体两端的纤维在裂缝扩展时能够挣脱界面粘结力而发生滑动拔出过程，形成图 9 的显微图像。大量纤维滑动拔出导致裂缝处纤维长度较长(见图 6 中 S3)，同时也使每个裂缝不同程度的扩展，这样材料产生了较大变形，故达到峰值荷载时挠度大(见图 3 和表 3 中 S3)，S3 相对 S1、S2，PVA 纤维充分发挥了强度高及伸长率大的优势，有效桥接了裂缝，故材料的最终韧度和开裂强度到弯曲强度的增加幅度显著提高(见图 5 中 S3)。

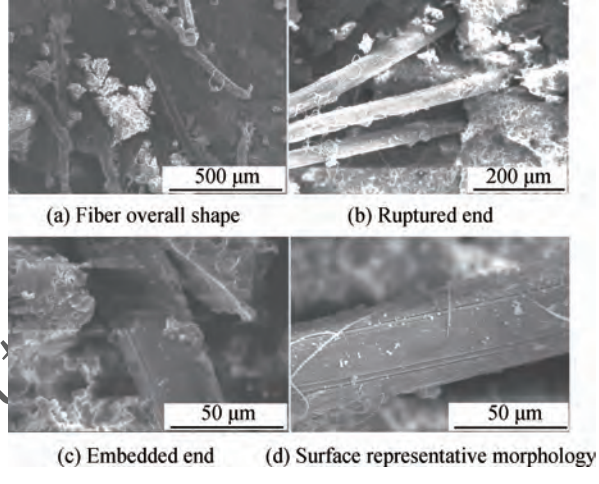


图 9　PVA 纤维增强水泥基复合材料 S3 试件断面处的 SEM 图像

Fig. 9　SEM micrographs on fracture surface of S3 specimens for PVA fiber reinforced cementitious composites

3　结　论

(1) 聚乙烯醇(PVA)纤维增强水泥基复合材料

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的性能与水灰比关系大，随着水灰比增加，基体结构由致密变疏松，内部缺陷增多，利于纤维桥接裂缝，故开裂强度到弯曲强度增加幅度、弯曲强度相应的挠度和弯曲韧度明显增加。

（2）水灰比严重影响表观裂缝及裂缝处 PVA 纤维形态，低水灰比下，跨中部位裂缝数量少，且裂缝处几乎所有纤维被拉断，仅有个别纤维被拔出；高水灰比下，跨中部位裂缝数量多，且在裂缝处大量纤维被拔出，少量纤维被拉断。随水灰比增加，纤维桥接裂缝效率明显提高。

（3）PVA 纤维-基体界面显微结构表明不同水灰比下纤维桥接裂缝的微观机理不同，低水灰比下，水泥基体结构致密、界面粘结力强，裂缝处应力高，PVA 纤维无法承担高的桥接应力同时也不能挣脱强的界面粘结力而瞬间猝断，使纤维表面形成的水化物完整的附着于上，导致纤维没有有效发挥桥接作用而失效，材料最终韧度和开裂强度到弯曲强度的增强幅度分别为 982 N·mm 和 25%。高水灰比下，水泥基体结构疏松，界面粘结力低，裂缝处应力低，PVA 纤维能够承担低的桥接应力同时也能挣脱低的界面粘结力而使大量纤维滑动拔出，尽管被基体轻微刮削但有效的桥接了裂缝，材料最终韧度和开裂强度到弯曲强度的增强幅度分别为 3 536 N·mm 和 71%，对比低水灰比，高水灰比下纤维增强增韧的效率显著提高。

参考文献：

[1] Li V C. On engineered cementitious composites: a review of the material and its applications[J]. Advanced Concrete Technology, 2003, 1(3): 215-230.

[2] Lin Z, Kanda T, Li V C. On interface property characterization and performance of fiber-reinforced cementitious composites[J]. Concrete Science and Engineering, 1999, 1(1): 173-184.

[3] JCI-DFRCC Committee. DFRCC terminology and application concepts [J]. Advanced Concrete Technology, 2003, 1(3): 335-340.

[4] Redon C, Li V C, Wu C, et al. Measuring and modifying interface properties of PVA fibres in ECC matrix[J]. Materials in Civil Engineering, 2001, 13(6): 399-406.

[5] Wu H C, Li V C. Fiber/cement interface tailoring with plasma treatment[J]. Cement and Concrete Composites, 1999, 21(3): 205-212.

[6] Kamile T, Burak F, Bülent B. Multiple cracking response of plasma treated polyethylene fiber reinforced cementitious composites under flexural loading[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(4): 508-520.

[7] Lepech M D, Li V C, Keoleian G A. Sustainable infrastructure material design[C] //Life-cycle Cost Analysis and Design of Civil Infrastructures Systems, 2005: 83-90.

[8] Yang E H, Li V C. Fiber-bridging constitutive law of engineered cementitious composites [J]. Advanced Concrete Technology, 2008, 6(1): 181-193.

[9] Li V C, Wu C. Interface tailoring for strain-hardening PVA-ECC[J]. ACI Materials Journal, 2002, 99(5): 463-472.

[10] Wang S, Li V C. Engineered cementitious composites with high-volume fly ash[J]. ACI Materials Journal, 2007, 104(3): 233-241.

[11] Yang E H, Yang Y, Li V C. Use of high volumes of fly ash to improve ECC mechanical properties and material greenness [J]. ACI Materials Journal, 2007, 104(6): 303-311.

[12] Lepech M D, Li V C, Robertson R E. Design of green engineered cementitious composites for improved sustainability [J]. ACI Materials Journal, 2008, 105(6): 567-575.

[13] Zhu Y, Yang Y Z, Gao X J. Mechanical properties of engineered cementitious composites with high volume fly ash[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2009, 24(6): 166-170.

[14] Shang M J, Bfincker R, Hanzen W. Pull-out behavior of steel fiber from cement-based composites[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(6): 925-936.

[15] Kim J K, Kim J S, Ha G J, et al. Tensile and fiber dispersion performance of ECC (engineered cementitious composites) produced with ground granulated blast furnace slag[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 37(7): 1096-1105.

[16] Zhang J, Leng B. Transition from multiple macro-cracking to multiple micro-cracking in cementitious composites[J]. Tsinghua Science and Technology, 2008, 13(5): 669-673.

[17] Wu C. Micromechanical tailoring of PVA-ECC for structural applications[D]. Ann Arbor: University of Michigan, 2001.

[18] Alva R, Einat Z, Gad M. Bonding characteristics of multifilament polymer yarns and cement matrices[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(6): 930-939.

[19] Murat T, Halit Y. Pull-out behavior of single steel fiber from SIFCON matrix[J]. Construction and Building Materials, 2012, 35: 571-577.

[20] Yang Y Z, Gao X J, Deng H W. Effects of water/binder ratio on the properties of engineered cementitious composites [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2010, 25(2): 298-302.

[21] Burak F, Kamile T, Baradan B. Effects of fibre type and matrix structure on the mechanical performance of self-compacting micro-concrete composites[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(11): 1023-1032.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[22] Li H D, Xu S L, Christopher K Y L. Tensile and flexural properties of ultra high toughness cemontious composite[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2009, 24(4):677-683.

[23] ASTM C 1609/C 1609M-05. Standard test method for flexural performance of fiber reinforced concrete (using beam with third-point loading) [S]. West Conshohocken, PA: American Society of Testing and Materials, 2006: 1-8.

[24] Yang E H, Sahmaran M. Rheological control in the production of engineered cementitious composites[J]. ACI Materials Journal, 2009, 106(4): 357-366.

[25] Niu H M, Xing Y M, Zhao Y R. Effects of processing on fiber distribution and mechanical performance of engineered cementitious composites(ECC) [C] // Advanced Materials Research. Switzerland: Trans Tech Publications, 2013, 709: 122-126.

[26] Burak F, Kamile T, Bülent B. Influence of matrix flowability, fiber mixing procedure, and curing conditions on the mechanical performance of HTPP-ECC[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 60: 359-370.

[27] Li M, Li V C. Rheology, fiber dispersion, and robust properties of engineered cementitious composites[J]. Materials and Structures, 2013, 46(3): 405-420.

[28] Naaman A E, Reinhardt H W. Proposed classification of FRC composites based on their tensile response[J]. Materials and Structures, 2006, 39(5): 547-555.

[29] Kamile T, Burak F, Bülent B. Multiple cracking response of plasma treated polyethylene fiber reinforced cementitious composites under flexural loading[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(4): 508-520.

[30] Huang Q X, Ji J S. The effect of water/cement on structure and strength of hardened cement paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1966, 5(1): 32-41 (in Chinese).
黄其兴，冀家森. 水灰比对水泥石结构形成与强度的影响[J]. 硅酸盐学报，1966，5(1)：32-41.

[31] Yan P Y. Mechanism of fly ash's effects during hydration process of composite binder[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(S1): 167-171 (in Chinese).
阎培渝. 粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理[J]. 硅酸盐学报，2007，35(S1)：167-171.

Effects of water/cement ratio on properties and microstructure of PVA fiber reinforced cementitious composites

NIU Hengmao[1,4], WU Wenhong[2], XING Yongming*[1], ZHAO Yanru[3]

(1. College of Science, Inner Mongol University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. College of Information Engineering, Inner Mongol University of Technology, Hohhot 010051, China; 3. College of Civil Engineering, Inner Mongol University of Technology, Hohhot 010051, China; 4. College of Construction Engineering, Inner Mongol Technical College of Construction, Hohhot 010070, China)

Abstract: The water/cement ratios of 0.2, 0.4, and 0.65 were selected to form three types of polyvinyl alcohol (PVA) fiber reinforced cementitious composites. Three-point bending test was implemented to evaluate the effects of water/cement ratio on properties based on crack patterns and PVA fibers morphology in cracks; SEM micrographs of PVA fiber side surface, fibers' embedded and ruptured or pullouted ends in fracture surface were investigated to analyze PVA fiber-matrix interface microstructure at the micro level. Bending test results show that the number of cracks near mid-span site and that of pullouted PVA fibers in cracks increase significantly. Meanwhile, bending toughness value and the rate of improvement from crack strength to bending strength are improved with increasing water/cement ratio. Interface microstructure finds out that matrix structure becomes looser and interface bonding ability becomes lower with increasing water/cement ratio. Meanwhile, the PVA fibers morphology of bridging cracks changes from PVA fiber instant breakage to pullouted and slipped with slight abrasion surface, which significantly improve the rate of fiber reinforced and fiber toughening.

Keywords: polyvinyl alcohol (PVA) fiber reinforced cementitious composites; water/cement ratio; cracks; fiber reinforced; fiber toughening; interface microstructure

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141031.003

全下文载

单向 C/SiC 陶瓷基复合材料基体失效机制与强度预测

曾增，张庆茂*，刘伟先，孔斌
（中航工业 成都飞机设计研究所，成都 610091）

摘　要： 采用细观力学方法对单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的基体失效机制进行了研究。利用剪滞理论模型和临界基体应变能(CMSE)准则预测了 C/SiC 陶瓷基复合材料受拉时基体开裂失效过程，获得了单向 C/SiC 陶瓷基复合材料基体开裂段的应力-应变曲线。并将扩展有限元法(XFEM)用于该开裂过程的模拟，得到了对应的应力-应变曲线。研究结果表明，采用剪滞理论模型、CMSE 和采用 XFEM 得到的计算结果与相关的实验结果三者能较好地吻合，证明了计算方法的有效性。

关键词： 陶瓷基复合材料；剪滞理论；失效模型；基体开裂；扩展有限元法
中图分类号： TB330.1；TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1075-08

C/SiC 陶瓷基复合材料是一种兼有金属材料、陶瓷材料和碳材料性能优点的热结构/功能一体化新型材料。它既有高强度、低成本的碳纤维，又有高模量、抗氧化性能优良的碳化硅基体，是一种很有潜力的耐热材料。C/SiC 陶瓷基复合材料克服了金属材料耐温低和密度大、陶瓷材料脆性大和可靠性差、碳材料抗氧化性能差和强度低等缺点，具有耐高温、低密度、高比强、高比模、抗氧化、抗烧蚀等特点，在发动机和高超声速飞行器上已经得到广泛的应用[1]。

国内外许多学者对单向陶瓷基复合材料在拉伸状态下的应力-应变曲线进行了分析和研究，Solti[2]基于 ACK 剪滞理论对 SiC/CAS、SiC/CAS-Ⅱ和 SiC/1723 等陶瓷基复合材料进行了强度预测和实验验证；Takahashi 等[3]对 Nicalon/Pyrex 的破坏过程进行了理论分析；Li 等[4-6]基于 BHE 剪滞理论预测了单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的应力-应变响应和迟滞回线。研究表明，利用剪滞理论分析陶瓷基复合材料的应力-应变曲线具有可行性。

针对单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的拉伸性能，汪洋等[7]对其进行了实验，但由于界面层过于薄弱，导致材料的裂纹首先出现在界面层上，与预期的基体开裂方式[8]不一致。曹英斌等[9]对单向 C/SiC 陶瓷基复合材料进行了高温拉伸实验，通过设置温度，测得了两种纤维的 C/SiC 材料的应力-应变曲线和拉伸强度值，但该实验并未提供相关理论推导。

传统有限元方法并不能直观描述裂纹的扩展，而扩展有限元法(Extended Finite Element Method，XFEM)能弥补这一问题。扩展有限元法是 1999 年由美国西北大学 Belytschko 等[10-11]提出的一种求解不连续力学问题的数值方法，现已得到广泛应用，但在陶瓷基复合材料的研究中应用仍然较少，李彬等[12]利用扩展有限元法研究了氧化铝基陶瓷复合材料的多重增韧机制。

笔者采用剪滞理论模型和临界基体应变能(CMSE)准则对单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的基体裂纹演变过程进行研究，预测了基体开裂和裂纹演化段应力-应变曲线；并将扩展有限元法应用于模拟陶瓷基复合材料的基体开裂过程；最后将两者的结果与实验结果[9]进行对比和验证。

收稿日期： 2014-09-10；**录用日期：** 2014-10-21；**网络出版时间：** 2014-10-31　14:34
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141031.003.html
基金项目： 国家“863”计划
通讯作者： 张庆茂，研究员，研究方向为飞行器结构设计、高超速飞行器热防护系统设计、复合材料结构设计等。
E-mail：qmzhang611@sina.com

引用格式： *曾增，张庆茂，刘伟先，等. 单向 C/SiC 陶瓷基复合材料基体失效机理与强度预测[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1075-1082.*
Zeng Z，Zhang Q M，Liu W X，et al. Matrix failure mechanism and strength prediction of UD-C/SiC ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1075-1082.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1　实　验

曹英斌等在 2001 年研究了单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的拉伸性能[9]。

实验采用 Toroca 公司的 M40JB 碳纤维，原始拉伸强度为 4 410 MPa，拉伸模量为 377 GPa，断裂应变为 1.2%。实验件采用热压烧结制得，先制成 100 mm×70 mm 的 C/SiC 复合材料板，再采用线切割制成图 1 所示的拉伸试样。

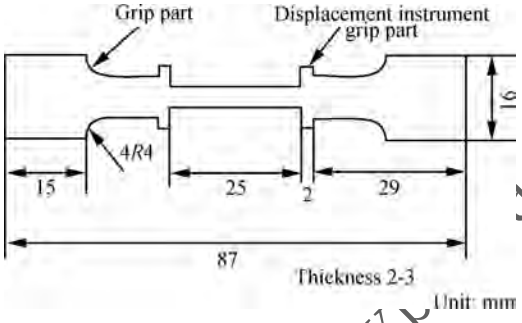


图 1　单向 C/SiC 陶瓷基复合材料拉伸试样示意图[9]

Fig. 1　Schematic of UD-C/SiC ceramic matrix composites tensile sample[9]

实验采用跨距为 25 mm 的机械式引伸仪测量拉伸应变，加载速率为 0.597 mm/min，实验温度为 1 300 ℃。

本文将采用此实验结果验证剪滞理论和有限元计算结果是否有效。

2　理论模型

2.1　剪滞理论模型

根据复合材料中是否出现裂纹，采用两种不同的准则求解应力-应变曲线。对于未产生裂纹的 C/SiC 复合材料，可以采用混合率来确定。混合率理论中假设复合材料的各成分均为线弹性，其应力应变关系可以用虎克定理表示：[2]

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1}$$

式中：σ 为应力；E 为拉伸弹性模量；ε 为应变。

纤维增强复合材料的弹性常数，可以用纤维和基体的性能以及它们的相对体积含量来确定：

$$\begin{cases} \sigma_{m0} = \dfrac{E_m}{E_1}\sigma + E_m(\alpha_1 - \alpha_m)\Delta T \\ \sigma_{f0} = \dfrac{E_f}{E_1}\sigma + E_f(\alpha_1 - \alpha_f)\Delta T \\ E_1 = E_f V_f + E_m V_m \\ \alpha_1 = \dfrac{V_f E_f \alpha_f + V_m E_m \alpha_m}{V_f E_f + V_m E_m} \end{cases} \tag{2}$$

式中：V 为体积分数；α 为热膨胀系数；下标 f、m、1 分别表示纤维、基体和复合材料；ΔT 为从制备温度到室温的温差。

当基体出现裂纹后，用剪滞理论来解释 C/SiC 的内部的应力关系。研究复合材料中应力传递的剪滞理论最早是由 Cox[13] 在 1952 年提出的，他认为单向复合材料在受载时，会因纤维与基体的弹性不匹配在纤维和基体的界面层之间产生平行于纤维轴的剪切应力，此剪切应力即是复合材料中应力传递的手段，其值与纤维和基体沿纤维方向的平均位移之差成正比。剪滞理论的基本公式为

$$\tau_i(x) = H\{u_f(x) - u_m(x)\} \tag{3}$$

式中：x 为材料在轴向的坐标；$\tau_i(x)$ 为纤维和基体之间的切应力；$u_f(x)$ 和 $u_m(x)$ 分别为纤维和基体沿着纤维方向的平均位移；H 为剪滞常数。

在一定的假设和简化下，剪滞理论的模型可用图 2[2] 表示。

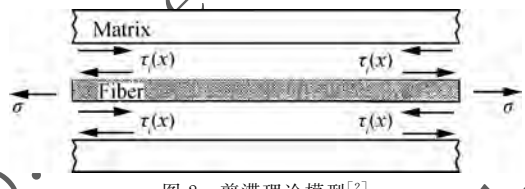


图 2　剪滞理论模型[2]

Fig. 2　Shear-lag theory model[2]

利用该理论，可求得陶瓷基复合材料各个组分的应力表达式为

$$\sigma_f(x) = \begin{cases} \sigma_{f0} + \dfrac{\cosh(\beta x)}{\cosh[\beta(L/2-d)]}\left(\dfrac{V_m}{V_f}\sigma_{m0} - 2\dfrac{d}{r_f}\tau_i\right) & \text{(B)} \\ \dfrac{\sigma}{V_f} - 2\dfrac{\tau_i}{r_f}(L/2 - |x|) & \text{(D)} \end{cases}$$

$$\sigma_m(x) = \begin{cases} \sigma_{m0} - \dfrac{\cosh(\beta x)}{\cosh[\beta(L/2-d)]}\left(\sigma_{m0} - 2\dfrac{V_f}{V_m}\cdot\dfrac{d}{r_f}\tau_i\right) & \text{(B)} \\ \dfrac{V_f}{V_m}\cdot\dfrac{2}{r_f}\tau_i(L/2 - |x|) & \text{(D)} \end{cases}$$

$$\tau(x) = \begin{cases} -\dfrac{\beta r_f}{2}\cdot\dfrac{\sinh(\beta x)}{\cosh[\beta(L/2-d)]}\left(\dfrac{V_m}{V_f}\sigma_{m0} - 2\dfrac{d}{r_f}\tau_i\right) & \text{(B)} \\ \tau_i & \text{(D)} \end{cases} \tag{4}$$

式中：β 为剪滞常数；d 为界面脱粘长度；L 为基体裂纹间距；r_f 为纤维半径；B 表示粘合区；D 表示脱粘区。β 满足

$$\beta^2 = \frac{8(E_f V_f + E_m V_m)}{r_f^2 E_f E_m V_m\left[\dfrac{1}{G_f} + \dfrac{1}{G_m}\left(\dfrac{2}{V_m^2}\ln\dfrac{1}{V_f} - 3 - \dfrac{2V_f}{V_m}\right)\right]} \tag{5}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式中：G_f 和 G_m 分别为纤维和基体的剪切弹性模量。

利用式(4)，并结合相应的失效模式，可以求解陶瓷基复合材料的应力-应变曲线。

2.2 临界基体应变能准则

利用临界基体应变能准则可以求解与基体有关的失效模式，包括基体开裂和界面脱粘。

临界基体应变能准则认为在基体失效之前存在一个临界的应变能极限，当达到临界基体应变能极限时，随着载荷的增加，基体将产生裂纹，同时基体应变能保持为临界值。在加载初期，复合材料内没有损伤，应力-应变曲线呈线性。这一过程一直持续到基体达到其临界应力之前($\sigma=\sigma_{cr}$)。当基体出现裂纹之后，多余的基体能量将通过基体裂纹和脱粘等方式消耗，该过程可表示为

$$U_{m0}+U_m(L)=U_{cr} \tag{6}$$

式中：U_{m0} 为基体未开裂时陶瓷基复合材料的应变能；$U_m(L)$ 为由于基体开裂导致的应变能减少；U_{cr} 为临界基体应变能，可用基体的临界应力 σ_{cr} 表达。

基体的应变能定义为

$$U_m=\frac{1}{2E_m}\int_{A_m}\int_{-L/2}^{L/2}\sigma_m^2(x)\mathrm{d}x\mathrm{d}A_m \tag{7}$$

式中：A_m 为单胞模型中基体的横截面积。

将 CMSE 准则代入剪滞理论所得到的本构关系式(4)中，可将应变能进一步细化：

$$U_m=\frac{A_m}{V_m^2r_f^2\beta E_m}\Big\{(Q+4\beta d/3)(\tau_iV_fd)^2+\left[\beta(L/2-d)+\frac{Q}{4}-2P\right](V_mr_f\sigma_{m0})^2-dr_fV_mV_f\tau_i\sigma_{m0}(Q-4P)\Big\} \tag{8}$$

式中：

$$\begin{cases}P=\tanh[\beta(L/2-d)]\\ Q=\dfrac{\beta(L-2d)+\sinh[\beta(L-2d)]}{\cosh[\beta(L/2-d)]^2}\end{cases} \tag{9}$$

令基体的应变能 U_m 与其临界值 U_{cr} 相等，则可以求出不同应力状态下基体的开裂情况。

2.3 应力-应变曲线求解

根据前文的假设，在加载初期，应力-应变曲线呈线性关系，可用虎克定理表示。一旦复合材料中形成了裂纹，则其应变将由式(10)确定。该式中假设复合材料的应变与其未产生破坏的纤维的平均应变相等[2]。

$$\varepsilon=\frac{1}{E_fL}\int_L\sigma_f(x)\mathrm{d}x+(\alpha_f-\alpha_1)\Delta T \tag{10}$$

式中：$\sigma_f(x)$ 为纤维在沿着纤维方向的正应力。

用临界基体应力 σ_{cr} 作为参数来表征基体初始开裂，假设界面摩擦粘结、脱粘区界面应力为常数、不考虑纤维失效的影响，则可以得到初始基体开裂应力为

$$\sigma_{cr}=\left(\frac{12\tau_i\gamma_mE_1^2E_fV_f^2}{r_fV_mE_m^2}\right)^{1/3}-E_1(\alpha_1-\alpha_m)\Delta T \tag{11}$$

式中：γ_m 为基体单位表面能，是和材料性能有关的常数。

将式(4)代入式(10)中，可以计算得到材料的应力-应变关系式：

$$\varepsilon=\frac{2}{E_fL}\Big\{\sigma_{f0}(L/2-d)+\frac{1}{\beta}\left(\frac{V_m\sigma_{m0}}{V_f}-\frac{2d\tau_i}{r_f}\right)\tanh[\beta(L/2-d)]+\frac{\sigma d}{V_f}-\frac{\tau_i}{r_f}d^2\Big\}+(\alpha_f-\alpha_1)\Delta T \tag{12}$$

本文将采用上述理论模型对 C/SiC 陶瓷基复合材料的应力-应变曲线进行分析计算。

3 扩展有限元分析

3.1 扩展有限元法

扩展有限元法是在常规有限元位移模式中，加入能够反映裂纹面不连续性的阶跃函数和裂尖局部特性的渐进位移场函数，使得非连续体的几何构型完全独立于网格，无需对裂纹局部的网格加密处理，同时也避免了传统有限元重复划分网格的不便[14]。

由于 C/SiC 陶瓷基复合材料制备工艺的特殊性，其基体内部不可避免地会出现大量夹杂和孔洞，又因为 C/SiC 陶瓷基复合材料是从基体开裂开始遭到破坏的[2]，结合到扩展有限元在处理裂纹、损伤、夹杂和孔洞等问题的优势，因此本文将扩展有限元法应用到求解 C/SiC 陶瓷基复合材料的应力-应变响应中。

为了应用扩展有限元法模拟微观裂纹的产生及扩展，需要采用损伤和破坏单元渐进失效。本文采用平方应力准则[15]和 BK 准则[15]分别用于预测损伤的起始和裂纹的扩展。

预测损伤起始的平均应力准则为

$$\left(\frac{\langle T_n\rangle}{T_n^0}\right)^2+\left(\frac{\langle T_s\rangle}{T_s^0}\right)^2+\left(\frac{\langle T_t\rangle}{T_t^0}\right)^2=1 \tag{13}$$

式中：T_n^0、T_s^0、T_t^0 分别为材料在 3 个方向上的强度，而符号〈〉是指 Macaulay bracket 算子，定义为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$$\langle x \rangle = \begin{cases} x & (x > 0) \\ 0 & (x \leqslant 0) \end{cases} \tag{14}$$

BK 准则为

$$G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC})\left(\frac{G_s + G_t}{G_s + G_t + G_n}\right)^{\eta} = G_C \tag{15}$$

式中：G 为应变能释放率，下标 s、t、n 分别表示不同的方向，下标 Ⅰ 和 Ⅱ 表示两种不同的破坏模式，下标 C 表示临界应变能释放率；η 为系数。

3.2　扩展有限元模型

采用并联模型[16]作为代表性体积单元可对单向复合材料的模量和强度进行预测。并联模型中，纤维在横向完全连通，纤维和基体的微观尺寸可以用各自的体积分数表示，如图 3 所示。

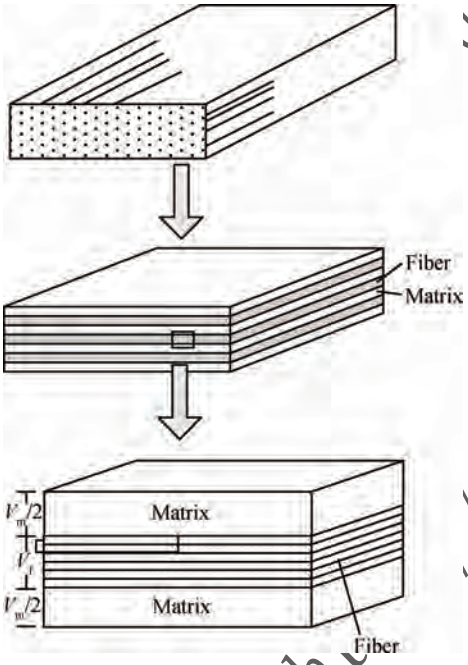


图 3　复合材料在纤维方向承载的代表性体积单元

Fig. 3　Composite representative volume unit under axial loading

考虑到模型的对称性，取代表性体积单元的一半进行有限元分析；又考虑到模型沿横向性能一致，故采用二维模型将复合材料的模型进一步简化，见图 4。表 1 列出了 C/SiC 陶瓷基复合材料的成分与参数。由表 1 可知，模型中纤维和基体体积含量分别为 50%和 50%，纤维宽度为纤维半径 3.5 μm，由此计算出基体的宽度也为 3.5 μm，在材料属性中定义纤维和基体各自的力学和热学性能。需要说明的是，纤维模量 E_{f1}、E_{f2} 为就位模量，考虑了制备时高温环境和纤维弯曲对纤维性能的影响；基体模量 E_m 为折减模量，考虑了孔隙率的影响[17]。纤维和基体的最大主应力同样进行了折减，主要原因是孔洞和微裂纹的影响[18]。K 为 CMSE 系数，用来表示由于基体开裂而造成的总的应变能的少量损失，通常取 0.97～0.99。考虑到 K 的取值对最后的应力-应变曲线影响不大，本文中取 $K=0.99$[19]。

在扩展有限元分析中，为了诱发裂纹的扩展，

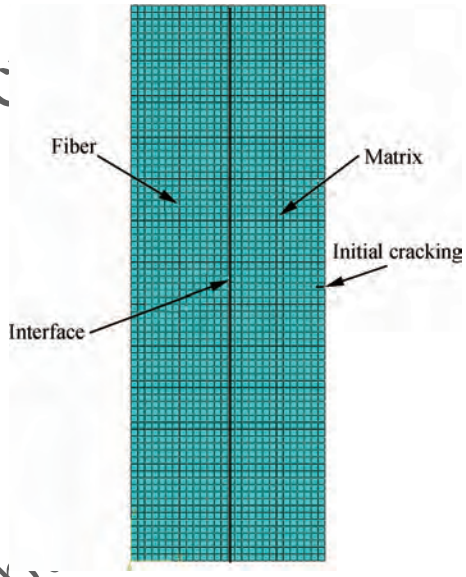


图 4　扩展有限元方模型

Fig. 4　Model of the extended finite element method(XFEM)

表 1　C/SiC 陶瓷基复合材料成分与参数

Table 1　Ingredient and parameters of C/SiC ceramic matrix composites (CMCs)

Parameter	Value
Axial elastic modulus of fiber E_{f1}/GPa	140
Radial elastic modulus of fiber E_{f2}/GPa	13.8
Elastic modulus of matrix E_m/GPa	131.34
Shear modulus of fiber G_f/GPa	9
Shear modulus of matrix G_m/GPa	146
Fiber volume fraction V_f/%	50
Matrix volume fraction V_m/%	50
Poisson's ratio of fiber ν_f	0.2
Poisson's ratio of matrix ν_m	0.2
Axial expansion coefficient of fiber α_{f1}/K^{-1}	-0.7×10^{-6}
Radial expansion coefficient of fiber α_{f2}/K^{-1}	8.85×10^{-6}
Expansion coefficient of matrix α_m/K^{-1}	4.8×10^{-6}
Fiber radius r_f/μm	3.5
Interface shear stress τ_i/MPa	30
Interface shear strength τ_{ult}/MPa	220
CMSE constant K	0.99
Tensile strength of fiber X_f/MPa	963.1
Tensile strength of matrix X_m/MPa	310
Matrix surface energy per unit area γ_m/(N·m^{-1})	20

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

需在基体中设置出初始裂纹，此例中将初始裂纹设置在模型中部。界面层和初始裂纹的位置如图 4 所示。

对纤维和基体分别划分网格，网格类型采用 CPS4R。建立合理的分析步，设置非线性计算的相关参数，根据表 1 设置纤维和基体的接触特性，定义纤维和基体之间的摩擦系数，设定最大剪应力为 220 MPa，采用 BK 准则模拟裂纹的扩展。根据实验[9]要求设置 1 300 ℃的均匀温度场以模拟温度环境。在图 4 的上下两端分别施加沿纤维方向的单位位移以模拟拉伸过程。

4 结果与讨论

本文中采用的 C/SiC 陶瓷基复合材料各组分的基本力学性能参数如表 1 所示，将其分别用于剪滞理论分析和有限元分析中，并结合实验结果，可以作出由 3 种不同的方法得到的陶瓷基复合材料在拉伸载荷作用下基体开裂的应力-应变曲线，如图 5 所示。

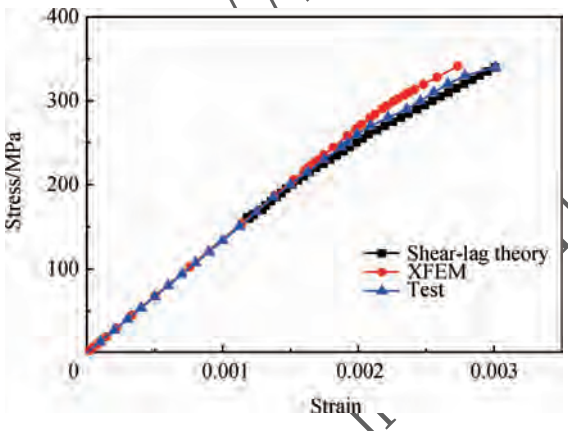


图 5 3 种不同方法求得的单向 C/SiC 材料应力-应变曲线

Fig. 5 UD-C/SiC stress-strain curves by three different methods

4.1 剪滞理论计算结果

图 5 中“Shear-lag theory”线条(■)是采用剪滞理论求得的应力-应变曲线，分为两段。第 1 段为线性段，根据混合率式(2)计算得到：

$E_1 = 135.67$ GPa

由式(11)可得 $\sigma_{cr} = 160.23$ MPa。当外力达到基体的临界应力 σ_{cr} 时，开始出现裂纹。并由式(8)可以计算出，初始裂纹间距为 2 023.7 μm。

第 2 段为非线性段，基体开始出现裂纹，并引发界面层脱粘。在逐渐拉伸的过程中，陶瓷基复合材料的应变逐渐增大，且由于裂纹的出现导致弹性模量下降，曲线的斜率逐渐减小。但该方法无法准确地预测基体裂纹饱和应力，需要通过其他方法进行补充说明。

利用剪滞理论和临界基体应变能准则，还可以得到纤维的脱粘长度和平均裂纹间距随应力的变化规律，如图 6 和图 7 所示。

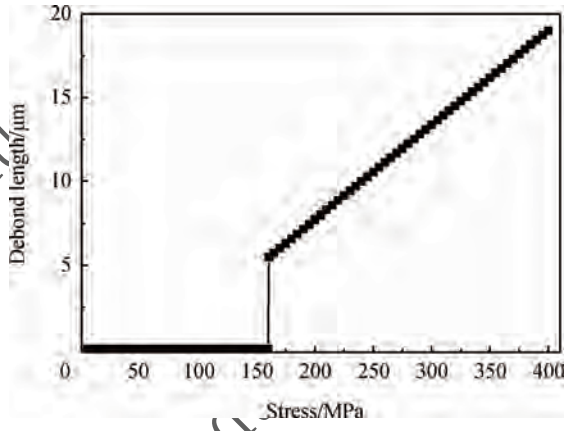


图 6 单向 C/SiC 材料界面脱粘长度随应力的变化规律

Fig. 6 Relationship between debond length and stress of UD-C/SiC

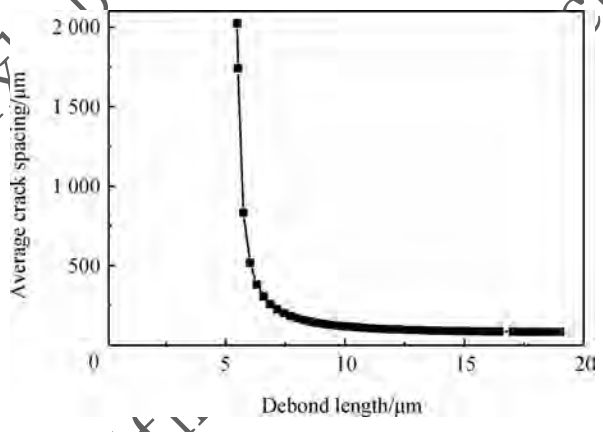


图 7 单向 C/SiC 材料平均裂纹间距随界面脱粘长度的变化规律

Fig. 7 Relationship between average crack spacing and debond length of UD-C/SiC

根据计算可得，当陶瓷基复合材料受到的外载荷达到基体的临界应力 σ_{cr} 后，基体出现裂纹，并伴随有界面层脱粘。随着应力的增大，脱粘长度逐渐增加，如图 6 所示。同时，裂纹间距迅速减小，从图 7 中可以看出随着拉伸开裂过程的进行，裂纹间距曲线迅速收敛，表明裂纹达到饱和状态。剪滞理论并不能直接得到基体的裂纹饱和应力，需要利用另外两种方式的结果进行评估，经过综合分析可

http://fhclxb.buaa.edu.cn

得：单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的裂纹饱和应力大约为 340 MPa，对应的应变为 3.01×10^{-3}，可以对应求出其最大脱粘长度 d_{max} 约为 15.623 μm，平均饱和裂纹间距 L_{min} 约为 86.97 μm。

4.2　有限元分析结果

ABAQUS 软件中用两种层次集值（Level set value）——PHILSM 参数和 PSILSM 参数显示裂纹的扩展过程，如图 8 所示。陶瓷基复合材料在拉伸过程中，基体首先出现裂纹；随着拉伸过程的进行，该裂纹向基体和纤维之间的界面层扩展，逐渐形成贯穿基体的裂纹；最终导致基体破坏和界面层脱粘。

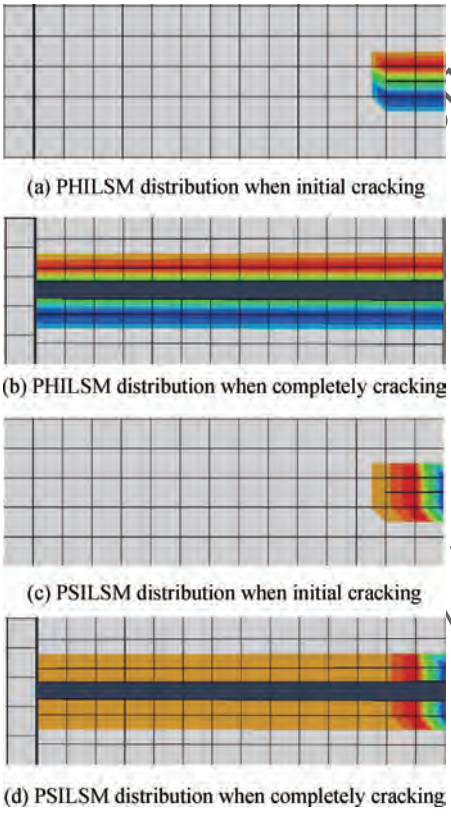


图 8　单向 C/SiC 材料裂纹扩展过程

Fig. 8　UD-C/SiC crack growth progress

用软件中的 S22 应力表征模型受到拉伸载荷时的纵向应力分布情况，如图 9 所示。从图 9 不难看出，裂纹尖端出现了明显的应力集中现象。在裂纹初始阶段，由于基体和纤维的弹性模量差别不大，两者承受的应力值也较为一致。随着裂纹向界面层进一步扩展，基体的弹性模量逐渐下降，纤维的应力逐渐增加，当裂纹完全饱和后，基体将失效，复合材料中的应力将仅由纤维承担。

图 5 中“XFEM”曲线（—●—）表示了采用 XFEM

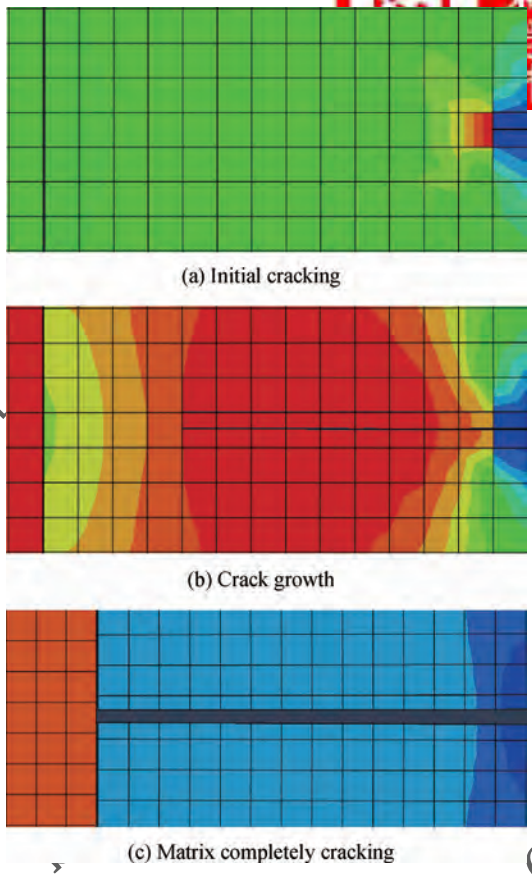


图 9　单向 C/SiC 材料轴向应力（S22）分布演化图

Fig. 9　Evolvement of UD-C/SiC axial stress(S22) distribution

得到的 C/SiC 陶瓷基复合材料的应力-应变曲线。结合该曲线和图 8 可知：当 $\sigma=186.824$ MPa 以后，应力-应变曲线由线性段进入非线性段，带有初始裂纹的网格的相邻网格开始出现裂纹。由于在扩展有限元法中必须人为设定初始裂纹，因此此时的应力并不能等于基体初始裂纹应力，但可以判断的是，该基体初始裂纹应力比 186.824 MPa 小。表明该方法不能准确预测 C/SiC 陶瓷基复合材料的基体临界应力。当 $\sigma=341.359$ MPa 时，曲线恢复成线性，模型上的裂纹延伸至界面层。表明基体裂纹达到饱和，基体失效，此时仅由纤维承受载荷，此时的应变为 2.732×10^{-3}。

图 10 表示的是采用 XFEM 得到的弹性模量随应变的变化规律。从图中可以看出，随着拉伸过程的进行，C/SiC 陶瓷基复合材料的弹性模量逐渐减小，也证明了陶瓷基复合材料的应力-应变曲线为非线性。随着载荷的增大，材料内的裂纹数量增加、裂纹密度变大、裂纹尺寸增大，使得弹性模量下降。但在加载初期，弹性模量下降程度小，可近似为线性。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

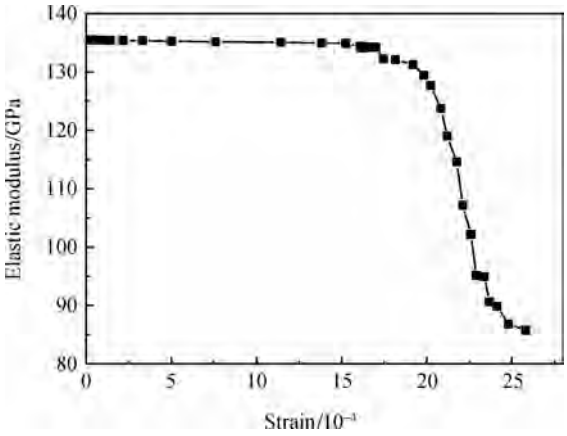


图 10　UD-C/SiC 材料弹性模量随应变的变化规律

Fig. 10　Relationship between elastic modulus and strain of UD-C/SiC

由图中可得初始弹性模量为 135.495 GPa。

4.3　分析与讨论

（1）3 条应力-应变曲线基本吻合，表明剪滞理论和扩展有限元方法能较好地模拟 C/SiC 陶瓷基复合材料在拉伸载荷作用下的基体开裂段应力-应变响应。

（2）实验测得的单向 C/SiC 陶瓷基复合材料在高温下拉伸初始弹性模量为 134 GPa，与剪滞理论计算结果(135.67 GPa)和扩展有限元方法计算结果(135.495 GPa)均十分接近。

（3）实验测得的单向 C/SiC 陶瓷基复合材料基体的临界应力 σ_{cr} 为 170 MPa；剪滞理论计算结果为 160.23 MPa；扩展有限元方法不能预测准确的 σ_{cr}，但上述分析中可以得到其上限为 186.824 MPa，三者较为接近。

（4）利用 ACK 剪滞理论还能得到基体裂纹间距和脱粘长度随加载过程的变化，亦可预测基体的临界应力。但不足的是，该方法不能求出裂纹饱和应力。

（5）XFEM 能模拟 C/SiC 陶瓷基复合材料在拉伸载荷作用下的基体开裂段应力-应变响应，表明可以将该方法用于陶瓷基复合材料的性能预测中。但该方法的裂纹初始位置是假定的，因此不能准确得到裂纹的实际位置和饱和裂纹间距。由于初始裂纹的存在，对基体的临界应力也不能直观地预测得到，只能求得其上限。

（6）综合 3 种方法，可以得到 C/SiC 陶瓷基复合材料在拉伸载荷作用下的主要参数如表 2 所示。

表 2　C/SiC 陶瓷基复合材料基体开裂力学参数

Table 2　Mechanics parameters of C/SiC CMCs matrix cracking

Parameter	Value
Elastic modulus E_1/GPa	135.05
Critical composite stress σ_{cr}/MPa	165.1
Matrix crack saturation stress σ_s/MPa	341
Matrix crack saturation strain ε_s	3.01×10^{-3}
Saturation average matrix crack spacing L_{min}/μm	86.97
Maximum debonded length d_{max}/μm	15.623

5　结　论

（1）在分析单向 C/SiC 陶瓷基复合材料受拉时基体开裂段应力-应变响应方面，采用了剪滞理论方法和扩展有限元法(XFEM)，这两种分析方法的结果与实验方法均基本吻合，表明了剪滞理论方法和扩展有限元法的正确性和有效性。

（2）由于裂纹扩展导致材料弹性模量下降，单向 C/SiC 陶瓷基复合材料的拉伸应力-应变曲线呈现明显的非线性，在其应用中需考虑材料的非线性特征。

（3）将 XFEM 用于 C/SiC 陶瓷基复合材料的性能分析中，可获得较为准确的分析结果，为陶瓷基复合材料的裂纹扩展分析提供了新的思路。

参考文献：

[1] Zhang L T. Fiber-reinforced silicon carbide ceramic composites—modelling, characterization & design [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 32 (in Chinese).
张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料——模拟、表征与设计[M]. 北京：化学工业出版社，2009：32.

[2] Solti J P. Modeling of progressive damage in fiber-reinforced ceramic matrix composites[D]. Ohio: Air Force Institute of Technology, 1996.

[3] Tsuda H, Takahashi J, Kemmochi K, et al. Fracture process of silicon carbide fiber-reinforced glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(9): 2293-2299.

[4] Li L B, Song Y D, Sun Y C. Modeling the tensile behavior of unidirectional C/SiC ceramic-matrix composites [J]. Mechanics of Composite Materials, 2014, 49(6): 659-672.

[5] Li L B, Song Y D, Sun Y C. Modeling loading/unloading hysteresis behavior of unidirectional C/SiC ceramic matrix composites [J]. Applied Composite Materials, 2013, 20(4): 655-672.

[6] Li L B, Song Y D, Sun Z G. Uniaxial tensile behavior of unidirectional fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 154-160 (in

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Chinese).
李龙彪，宋迎东，孙志刚. 单向纤维增强陶瓷基复合材料单轴拉伸行为[J]. 复合材料学报，2008，25(4):154-160.

[7] Wang Y, Jiang D Z, Xia Y M. Tensile test of unidirectional Cf/SiC composites [J]. Materials Science & Technology, 2001, 9(1): 32-36 (in Chinese).
汪洋，江大志，夏源明. 单向碳纤维增强碳化硅基复合材料的拉伸试验[J]. 材料科学与工艺，2001，9(1)：32-36.

[8] Vanswijgenhoven E, Der Biest O V. The relationship between longitudinal stress and transverse strain during tensile testing of unidirectional fibre toughened ceramic matrix composites [J]. Acta Materialia, 1997, 45(8): 3349-3362.

[9] Cao Y B, Zhang C R, Zhou X G, et al. Tensile properties of UD-C_f/SiC ceramic matrix composites at elevated temperture [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(3): 81-84 (in Chinese).
曹英斌，张长瑞，周新贵，等. UD-C_f/SiC 陶瓷基复合材料的高温拉伸性能[J]. 复合材料学报，2001，18(3)：81-84.

[10] Belytschko T, Black T. Elastic crack growth in finite elements without minimal re-meshing[J]. International Journal for Numerical Method Engineering, 1999, 45(5): 601-620.

[11] Moes N, Dolbow J, Belytschko T. A finite element method for crack growth without remeshing[J]. International Journal for Numerical Method Engineering, 1999, 46(1): 131-150.

[12] Li B, Li F F, Yang H J, et al. Multiple toughening mechanisms of ceramic composites based on X-FEM method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 669-675 (in Chinese).
李彬，李方方，杨海军，等. 基于扩展有限元的陶瓷复合材料多重增韧机制[J]. 复合材料学报，2014，31(3)：669-675.

[13] Cox H L. The elasticity and strength of paper and other fiberous materials [J]. British Journal of Applied Physics, 1952, 3 (3): 72-79.

[14] Gu Z X, Zheng J, Peng W, et al. Implementation of 2D incompressible viscoelastic analysis in extended finite element method [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36 (5): 626-631 (in Chinese).
顾志旭，郑坚，彭威，等. 二维粘弹性不可压分析在扩展有限元中的实现[J]. 固体火箭技术，2013，36(5)：626-631.

[15] Liu W X. The method of analysis for vacuum-assisted wet-layup flush repaired composite laminates[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013 (in Chinese).
刘伟先. 复合材料层合板真空辅助湿铺贴挖补修理分析方法研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2013.

[16] Liu X L, Wang B Q. Composite mechanical basis [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1984: 49-52 (in Chinese).
刘锡礼，王秉权. 复合材料力学基础[M]. 北京：中国建筑工业出版社，1984：49-52.

[17] Zhang Z G. Research on the elastic constants prediction and failure mode of 2D-C/SiC composites [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005 (in Chinese).
张增光. 2D-C/SiC 复合材料的弹性常数预测及失效模式研究[D]. 西安：西北工业大学，2005.

[18] Yang C P. Mechanical characterization and oxidation damage modeling of ceramic matrix composites [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2011 (in Chinese).
杨成鹏. 陶瓷基复合材料的力学特性和氧化损伤模拟研究[D]. 西安：西北工业大学，2011.

[19] Miao Y. Matrix failure model of ceramic matrix composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007 (in Chinese).
苗艳. 陶瓷基复合材料的基体失效模型[D]. 南京：南京航空航天大学，2007.

Matrix failure mechanism and strength prediction of UD-C/SiC ceramic matrix composites

ZENG Zeng, ZHANG Qingmao*, LIU Wenxian, KONG Bin
(AVIC Chengdu Aircraft Design and Research Institute, Chengdu 610091, China)

Abstract: The method of micromechanics was used to study the matrix failure mechanism of UD-C/SiC ceramic matrix composites (CMCs). Shear-lag theory model and critical matrix strain energy (CMSE) were employed to forecast the tensile process, and the stress-strain curves of UD-C/SiC CMCs matrix cracking and failure were obtained. Extended finite element method (XFEM) was also utilized to simulate this process and the relative stress-strain curves were obtained. It is indicated that the calculation results of the two different methods are in accordance with that of the experiment. And it is proved that both of the two methods are valuable to forecast the matrix failure property of the UD-C/SiC CMCs.

Keywords: ceramic matrix composites (CMCs); shear-lag theory; failure model; matrix cracking; extended finite element method (XFEM)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150428.001

1 500 ℃高温氧化环境下 C/SiC 复合材料结构的热/力联合试验

全文下载

吴大方*，王岳武，高镇同，蒲颖，商兰
（北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191）

摘　要： 针对高超声速飞行器新型超高温结构力/热/氧化关键性能参量试验测试的迫切需求，自行设计并建立了可实现在高达 1 500 ℃极端高温氧化环境下进行结构断裂性能测试的辐射式热/力联合试验系统，并对耐高温 C/SiC 复合材料结构在 1 500 ℃等高温氧化环境下的断裂强度以及出现断裂时的时间点等关键性能参数进行了试验测试，当试验温度从 1 000 ℃上升至 1 500 ℃，C/SiC 复合材料试验件的断裂强度下降了 47.5%，断裂时间缩短 50.1%。本极端高温载荷试验系统为高超声速飞行器结构热强度研究提供了重要的氧化环境下的热/力联合试验测试手段。研究结果表明：通过高温预加载可以明显提高 C/SiC 复合材料结构的断裂强度，增幅为 38%，承载时间提高 61.1%。试验结果为高超声速飞行器复合材料部件在极端热环境下的安全可靠性设计以及强度性能的改进提供了重要依据。

关键词： 超高温环境；复合材料；热/力联合试验；热强度；高超声速飞行器
中图分类号： TB332；V45　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1083-09

随着高超声速飞行器设计速度的大幅度提高，其气动热环境变得越来越严酷。严重的气动加热所产生的高温，会显著降低高超声速飞行器材料的强度极限和飞行器结构的承载能力，使结构产生热变形，破坏部件的气动外形并影响飞行器结构的安全性能。为保证高超声速飞行器的安全，确认飞行器的材料和结构是否能经得起高速飞行时所产生的热冲击及高温热应力破坏，必须对高超声速飞行器材料和结构进行气动热模拟试验或热强度试验。模拟飞行器材料和结构在高速飞行时的受热状况，分析热试验过程中飞行器部件的热应力、热变形、结构热膨胀量等参数的变化对飞行器结构强度的影响，并且还需要通过热力耦合的热强度试验来研究高超声速飞行器材料和结构的承载能力、使用寿命以及安全可靠性。

高超声速飞行器的翼舵结构、前锥、进气道等关键部位常处于极端恶劣的热环境之中，如空天飞机（HOTOL）的垂直尾翼前缘和鼻锥温度达到 1 400～1 500 ℃，进气道唇口部位高达 1 700 ℃[1]。在如此高温环境下，一般金属材料已难以胜任，所以高超声速飞行器翼舵等姿态控制结构或某些极端高温环境下的承力结构，多采用 C/SiC、SiC/SiC 等新型耐高温复合材料的设计方案[2-3]。综上所述，对高超声速飞行器所使用的耐高温复合材料结构进行在极端高温环境下的热/力联合试验，具有非常重要的实际应用背景。

极端高温热/力联合试验一般需要在真空或充满惰性气体的封闭空间中进行，如 Pichon 等[4]对高超声速飞行器热防护结构在真空热环境下进行了加载试验。Zhang 等[5]在真空条件下模拟高超声速飞行器的极端热环境，并对 C/SiC 复合材料试验件进行了拉伸试验。Alida 等[6]在惰性气体中对陶瓷基复合材料的高温弯曲强度进行了实验研究。Abdel 等[7]在真空环境下对陶瓷基复合材料试验件进行了高温拉伸试验。张伟等[8]对 C/SiC 复合材料试验件在氩气环境中进行了高温热强度实验研究。但是真空或惰性气体热试验环境与高超声速飞行器在大气中飞行时的有氧热环境有一定区别。为了取

收稿日期： 2015-01-12；**录用日期：** 2015-04-09；**网络出版时间：** 2015-04-28　16:43
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150428.1643.001.html
基金项目： 国家自然科学基金（11427802，11172026）；高等学校博士学科点专项科研基金（20131102110014）
通讯作者： 吴大方，博士，教授，博士生导师，研究方向为高超飞行器结构热强度、实验力学。　E-mail：wdf1950@163.com

引用格式： *吴大方，王岳武，高镇同，等. 1 500 ℃高温氧化环境下 C/SiC 复合材料结构的热/力联合试验[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1083-1091. Wu D F，Wang Y W，Gao Z T，et al. Thermal-mechanical joint test of C/SiC composite structure in high-temperature/oxidation environment up to 1 500 ℃[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1083-1091.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

得高超声速飞行器材料和结构在实际有氧热环境下的关键性能参数，国家自然科学基金委近年发布的“近空间飞行器的关键基础科学问题”重大研究计划项目指南[9]提出：要发展测量与表征耐 1 500 ℃以上的各种新型超高温材料与结构的力-变形曲线以及力/热/氧化关键参量和性能，提升极端高温氧化环境下超高温材料与结构实验方法和技术的创新能力。因此对耐高温材料或结构在 1 500 ℃以上高温氧化环境下的热/力联合试验方法的研究非常重要。

在进行外形尺寸相对较小的材料试件的高温拉伸试验时，往往通过加长试验件两端的附加长度，避免夹持部分受热，在封闭的高温热环境之外对试验件进行夹持或加载。因此，试验材料的高温加热部位仅为试验件的一个小的局部区域[10-13]，而对于构件或结构进行热/力联合试验时，往往需要将试验件整体置于热环境之中。由于试验结构整体，甚至连同部分加载装置都要处于极端高温热环境之中，使得构件或结构的高温热/力联合试验变得非常困难。如美国 NASA 对飞行速度最快的高超声速飞行器 X-37(瞬时可达 25 倍声速)的舵结构进行了 1 260 ℃氧化环境下的热/力联合试验[14]。实际上，高超声速飞行器翼舵等结构的温度会达到 1 500 ℃，甚至更高。而目前在高至 1 500 ℃的极端高温氧化环境下进行复合材料结构的热/力耦合试验研究还未见报道。

笔者针对高超声速飞行器结构在极端高温氧化环境下力学性能测试的需求，将高温气动热试验模拟系统与载荷试验系统相结合，建立了可实现高至 1 500 ℃极端高温氧化环境下的结构断裂性能测试的热强度试验系统，并对 C/SiC 复合材料结构在 1 500 ℃氧化环境下的断裂强度以及断裂时间点等关键性能参数进行了试验测试。为高超声速飞行器结构热强度研究提供了一种重要的极端高温氧化环境下的热/力联合试验手段。

1　高温热/力联合试验

1.1　C/SiC 复合材料试验件

如图 1 所示，复合材料试验件为矩形板状结构，其长、宽分别为 210 mm、160 mm，厚度为 8 mm。试验件有 4 个直径为 10.5 mm 的圆孔，其中一对圆孔用于固定试验件，通过联接件和螺栓与竖梁联接形成固支约束边界条件。另外两个圆孔用于对试验件施加力载荷。C/SiC 复合材料试验件的纤维预制体采用针刺结构，纤维体积分数为 34%～37%。密度为 1.9～2.0 g/cm^3。准备了两组 C/SiC 复合材料试验件，每组 4 件，分别进行 1 500、1 400、1 200 与 1 000 ℃热环境下的热/力联合试验。

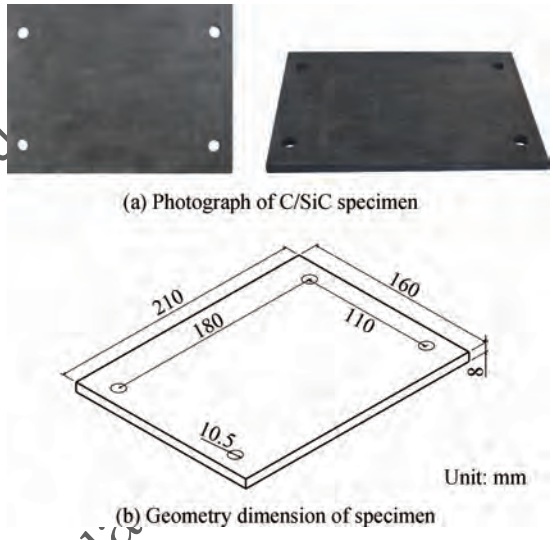


图 1　C/SiC 复合材料试验件

Fig. 1　C/SiC composite structure specimen

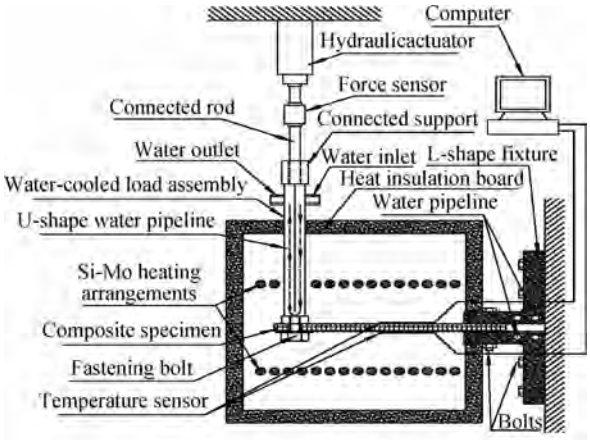
1.2　试验装置

自制的高温热/力联合试验装置如图 2 所示，C/SiC 复合材料结构试验件通过一对 L 型固定支架水平固支在竖梁上，形成悬臂结构。距离试验件上、下表面各约 60 mm 处分别布置了能生成红外辐射高温热环境的硅钼加热阵列，对试验件上、下表面加热。C/SiC 复合材料结构试验件上、下表面的中部均安装有温度传感器，用于测量、控制试件表面温度的动态变化。热/力联合试验在有氧环境中进行，以模拟在大气层内飞行时的外部环境。

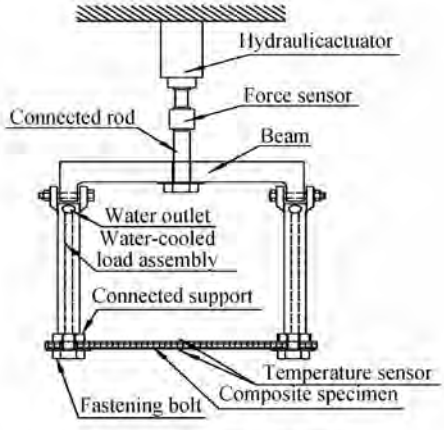
在高达 1 500 ℃的极端热环境下，能够将力载荷有效地施加在结构上是一个必须解决的关键问题，因此加载装置的合理设计非常重要。金属钨、钼的熔点虽然很高，如钨的熔点约为 3 380 ℃，钼的熔点约为 2 600 ℃。单从耐温的角度考虑，可以胜任制作加载装置要求。但是，钨、钼材料在高温下会快速氧化，引起传力部件强度下降或断裂。而采用普通金属材料制作高温环境下的力传递部件，必须克服在极端高温热环境下出现的刚度下降问题。如铜的熔点约为 1 080 ℃，镍基不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的熔点约为 1 400 ℃，在 1 500 ℃的高

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅



(a) Loading in the manner of a cantilever



(b) Loading by double rods

图 2　1 500 ℃热/力联合试验装置示意图

Fig. 2　Schematic of thermal-mechanical joint test setup at 1 500 ℃

温环境下铜和不锈钢等金属材料均会熔化。因此，在高温氧化条件下，若使用不锈钢或高温合金等金属材料作为加力部件，则需要采取相应的降温措施，以保证加力部件在高温下的强度性能。

本试验采用镍基不锈钢 1Cr18Ni9Ti 制作了如图 2 所示的加载装置，将承力联接件设计制作成中空结构，空心通道中流过低温液体介质，使得金属承力联接件的温度下降，以保证高温环境中加载联接件所需的强度要求。同时，在承力联接件上安装监控测温传感器，并通过控制冷却介质的流量及流速，使金属承力联接件的温度下降到一定程度，但又不至出现过度冷却的现象，以避免由承力联接件温度下降过大，对加热区内的热环境产生过强的热耦合干扰，使金属承力联接件能够工作在高温安全强度区域，接近但又不超过临界安全强度范围。另外，金属加载杆件中的水冷通道被设计成 U 型回路，由于 U 型回路的出水口和入水口均处于高温热场之外，具有安全可靠性强和使用方便的优点。在 L 型水冷支架上也设计有水通道，对支撑联接结构进行降温。为了减少加热阵列向外边界的热辐射，在试验装置外侧(如图 2(a)所示)安装有耐高温陶瓷纤维材料隔热挡板进行热屏蔽。

1.3　热/力联合试验控制系统

热/力联合试验控制系统的结构框图如图 3 所示，由高超声速飞行器红外辐射式瞬态热试验控制系统与载荷试验控制系统两部分组成。热试验控制系统主要由图 3 左半部所示的石英灯红外辐射器、温度传感器、信号放大器、模/数转换器、工业控制计算机、数/模转换器、移相触发器、可控硅功率调节器等部分组成一个闭环的控制回路。载荷试验控制系统由力传感器、信号放大器、模/数转换器、工业控制计算机、数/模转换器、液压控制器、作动器等部分组成。图中左、右两部分的温度和载荷控制可实现同步触发及运行。

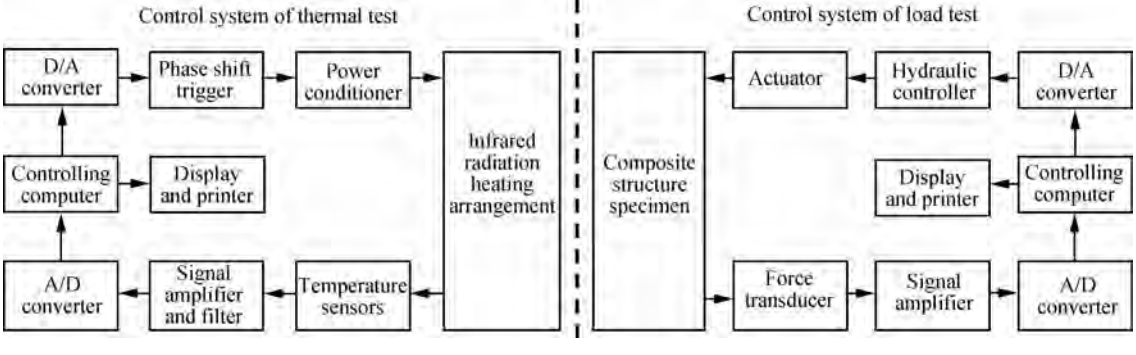
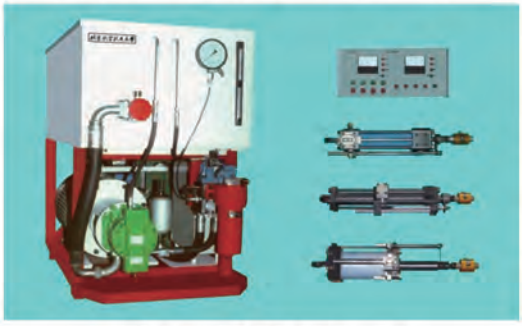


图 3　热/力联合试验控制系统的结构框图

Fig. 3　Schematic diagram of control system of thermal-mechanical joint test

图 4 为加热与加载试验系统的照片。针对在高速机动飞行器瞬态热/力联合试验中，要求控制系统具有动态响应速度快和环境变化复杂的特点，采用具有鲁棒性好，对参数变化适应性强，过渡过程时间短等优点的模糊控制以及人工神经网络等智能控制方式实现快速准确的线性与非线性的动态热/力耦合试验环境的模拟[15]，该试验系统已在大量高速飞行器热强度试验中得到实际应用[16-18]。

(a) Aerodynamic heating test simulation control system



(b) Hydraulic loading equipment

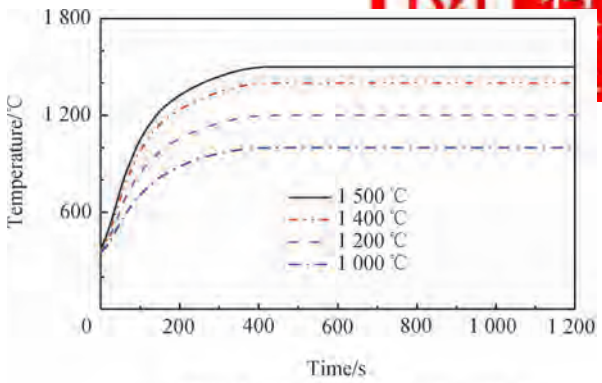
图 4　热/力联合试验系统照片

Fig. 4　Photographs of thermal-mechanical joint test system

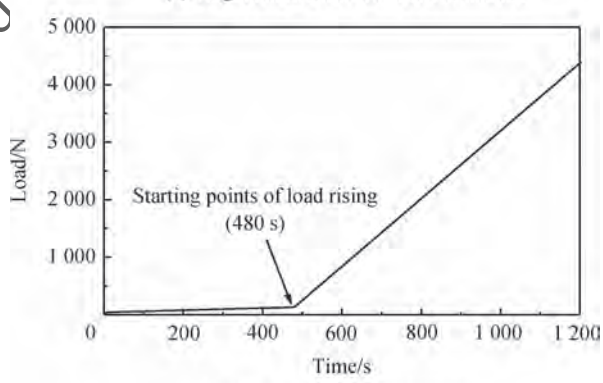
1.4　温度与载荷环境

试验设置了 4 种不同的热环境历程，如图 5(a)所示，其稳态温度段分别为 1 500 ℃、1 400 ℃、1 200 ℃和 1 000 ℃，试验时热控系统对 C/SiC 复合材料结构试验件上、下表面的升温过程和恒温状态进行实时控制。当试验件温度上升至目标温度并趋于稳定后，加载系统对 C/SiC 复合材料试验件施加如图 5(b)所示的线性上升的力载荷(于第 480 s 时加速上拉)，同时测量装置实时记录下热/力复合环境下试验件的温度、断裂时间点和断裂载荷等试验参数。

由于试验件和加载装置所处的环境温度非常高，在试验件表面温度还未达到稳态温度之前，处于高温热环境中加载装置的某些金属部件出现的热膨



(a) Target curves of thermal environments



(b) Curve of load environment

图 5　C/SiC 复合材料热/力联合试验的热环境与载荷环境

Fig. 5　Thermal and load environments in thermal-mechanical joint test of C/SiC composite

胀变形会使得试验件受到一定程度的初始力。因此在力载荷快速上升之前，本载荷控制系统对试验件施加了一个很小的线性上升的初始载荷，当热/力联合试验系统同步被触发之后，加载控制系统将会始终自动保持加载装置的各联接环节不出现松动现象。

2　结果与讨论

图 6 给出了 C/SiC 复合材料试验件在 1 500 ℃以及 1 400 ℃热环境下的热/力联合试验时的设定温度曲线和实际控制结果曲线。试验结果显示热环境模拟过程中的“设定温度”和“实际控制温度”吻合性良好。表 1 给出了 1 500 ℃试验过程中的设定温度、实际控制温度以及跟踪误差。由表 1 中的数据可知，温度上升段和稳态过程中的跟踪误差均小于 1.0%。由于本试验使用的硅钼加热器属于热延迟比较大的加热元器件，准确实现快速的非线性动态控制应该是比较困难的。但是，本控制系统对于这种热惯性比较大的硅钼加热装置也实现了准确的动态热环境跟踪模拟。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　1 500 ℃热环境下 C/SiC 复合材料结构表面的预设温度和控制温度

Table 1　Pre-set and control temperature data on C/SiC composite surface at 1 500 ℃

Time/s	0	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700
Pre-set temperature/℃	375.0	738.9	1 047.1	1 225.6	1 324.3	1 391.4	1 440.9	1 496.8	1 500.0	1 500.0	1 500.0
Control temperature/℃	377.1	745.3	1 052.0	1 224.7	1 325.4	1 391.0	1 440.6	1 496.6	1 498.9	1 498.7	1 498.1
Tracing error/%	0.56	0.87	0.47	−0.07	0.08	−0.03	−0.02	−0.01	−0.07	−0.09	−0.13

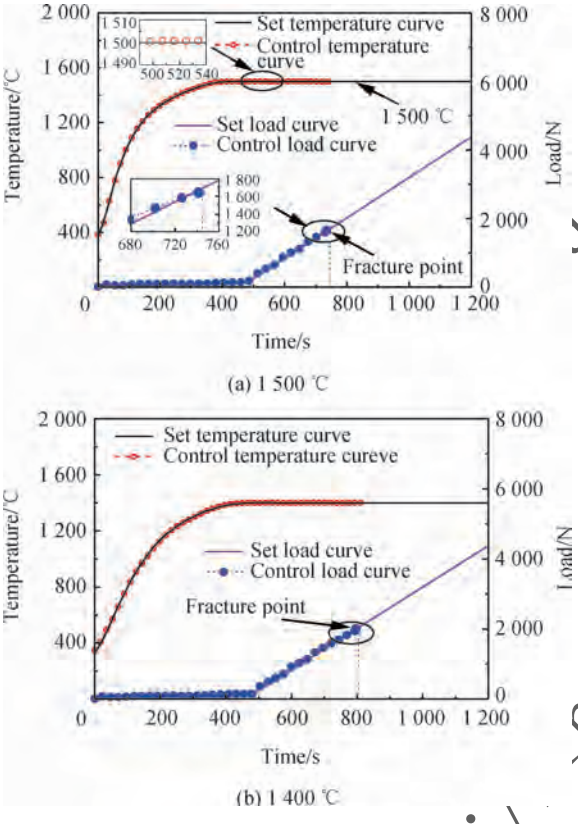


图 6　C/SiC 复合材料板结构高温热/力联合试验结果

Fig. 6　Experimental results of thermal-mechanical joint test for C/SiC composite plate structure

图 6 中还记录了 C/SiC 复合材料试验件在1 500 ℃和 1 400 ℃热环境下的热/力联合试验时的断裂载荷以及断裂时间点的试验结果。由图 6(a)和图 6(b)中试验件断裂点附近载荷曲线的变化形态可见，断裂发生时载荷值迅速下降，断裂前的过渡过程非常短暂，因此 C/SiC 复合材料试验件高温受力后属于脆性断裂。

图 7 给出了 C/SiC 复合材料试验件经过极端高温热/力联合试验后的断裂形态照片。可见，高温下试验件断口呈现为不规则的脆性断裂形态。

图 8 中给出了经过 1 500 ℃热/力联合试验后 C/SiC 复合材料试验件断面形貌的照片。图 8(a)为试验件断面的表观形貌，图 8(b)显示了单根纤

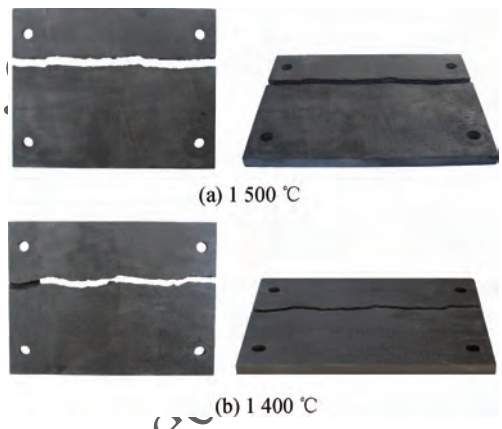


图 7　C/SiC 复合材料结构试验件的断裂形态照片

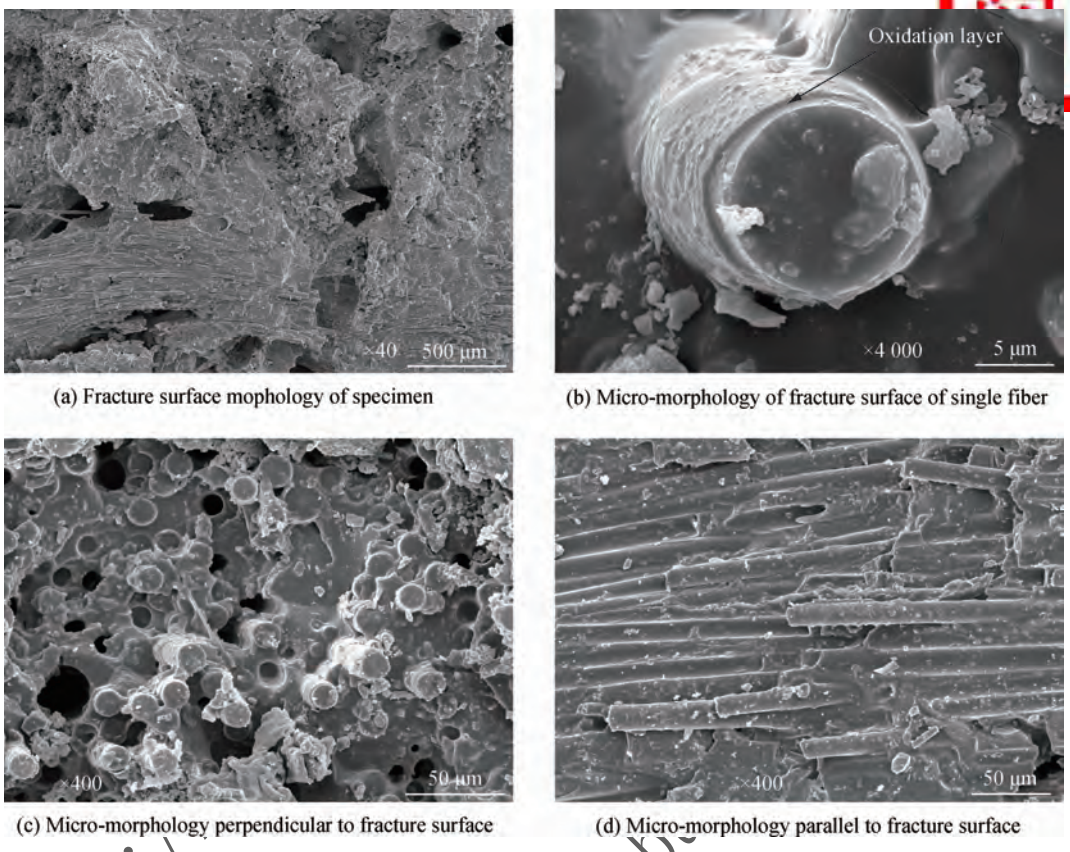
Fig. 7　Photographs of fracture pattern of C/SiC composite structure specimens

维的断口形态，图 8(c)给出了与断口界面垂直方向的微观形貌，图 8(d)给出了与断口界面平行方向的微观形貌。由于本试验是在有氧环境中进行的，从图 8(b)可见，经过 1 500 ℃高温后单根纤维轴向外表面出现了一定的氧化薄层。因为脆性断裂是一种未经明显变形而发生的断裂，其断面的宏观特征表现为“断口平齐且与正应力垂直”。由图 8(b)和图 8(c)可见，本试验件的断口形貌比较平直，断口边缘清晰。综合图 7、图 8(b)和图 8(c)的断口形貌可知，C/SiC 复合材料试验件经高温热/力联合试验后呈现脆性断裂形态。

图 9 显示了两组 C/SiC 复合材料试验件在不同温度下受力后其断裂载荷的变化。表 2 给出了断裂载荷变化的试验数值。由图 9 与表 2 可知，热环境温度从 1 000 ℃升至 1 500 ℃后，C/SiC 复合材料结构试验件抵抗断裂的能力在逐渐下降，第 1 组试验件断裂载荷从 3 258.5 N 减少到 1 711.1 N，下降了 47.5%。第 2 组的断裂载荷从 3 314.4 N 减少到 1 749.3 N，下降了 47.2%。表 2 数据显示两组试验件在不同温度下的断裂载荷差别均在 5.5%以内。

图 10 给出了两组 C/SiC 试验件在不同温度环

http://nclxb.buaa.edu.cn



(a) Fracture surface mophology of specimen
(b) Micro-morphology of fracture surface of single fiber
(c) Micro-morphology perpendicular to fracture surface
(d) Micro-morphology parallel to fracture surface

图 8　C/SiC 复合材料试验件断面的 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of fracture surface of C/SiC composite structure

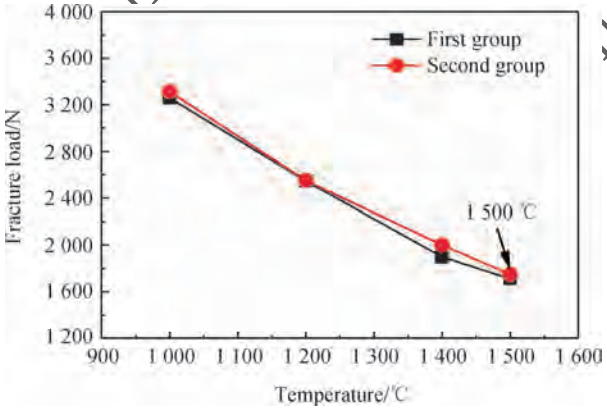


图 9　C/SiC 试验件断裂载荷随温度的变化

Fig. 9　Fracture loads of C/SiC specimens along with temperatures

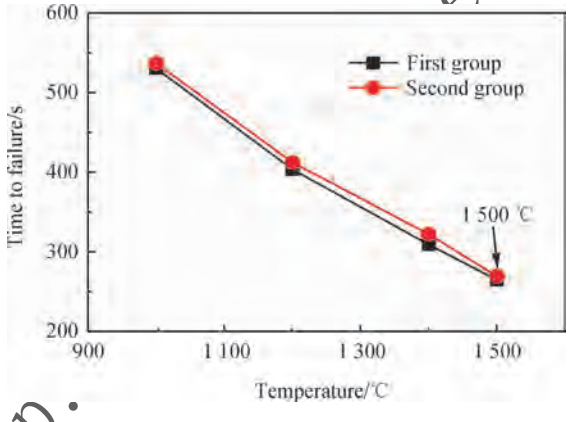


图 10　C/SiC 试验件断裂时间随温度的变化

Fig. 10　Time to failure of C/SiC specimens along with temperatures

表 2　不同温度环境下 C/SiC 试验件断裂载荷

Table 2　Fracture loads of C/SiC specimens in various thermal environments

T/℃	Fracture load/N		$\frac{P_2-P_1}{P_1}$/%
	First group P_1	Second group P_2	
1 500	1 711.1	1 749.3	2.23
1 400	1 899.2	2 000.2	5.31
1 200	2 546.0	2 550.9	0.19
1 000	3 258.5	3 314.4	1.72

境下的断裂时间点的变化。表 3 记录了不同温度环境下试验件断裂时间点的变化数值。由表 3 可知，热环境温度从 1 000 ℃升至 1 500 ℃后，第 1 组试验件的断裂时间点从 530.2 s 减少到 264.5 s，缩短了 50.1%；第 2 组试验件的断裂时间点从 536.8 s 缩短到 269.3 s，缩短了 49.8%。可见当环境温度

赠阅 复合材料学报

升高至 1 500 ℃后，两组试验件的断裂时间缩短为 1 000 ℃时的约 50%。

表 3　不同温度环境下 C/SiC 试验件断裂时间

Table 3　Time to failure of C/SiC specimens in various thermal environments

T/℃	Fracture time/s		$\frac{t_2-t_1}{t_1}$/%
	First group t_1	Second group t_2	
1 500	264.5	269.3	1.81
1 400	309.0	322.1	4.24
1 200	403.5	412.1	2.13
1 000	530.2	536.8	1.24

本试验中发现了一个重要现象：若对复合材料 C/SiC 试验件实施高温预加载，而不使其发生断裂，当再次进行高温加载时，复合材料 C/SiC 试验件的断裂强度会有较大幅度的提高。

图 11 给出了通过试验获得的直接进行热/力联合试验的试验件 A 的断裂载荷，同时给出了预先进行过一次高温加载的试验件 B，并对其实施第 2 次高温热/力联合试验后的断裂载荷。A、B 试验件的试验温度均为 1 400 ℃，B 试验件第 1 次高温加载时的加热历程为 771 s(480 s+291 s)，最大载荷达到 1 846.3 N，B 试验件未发生断裂，之后自然冷却。由图 11 可见，直接加载试验件 A 的断裂载荷为 2 000.2 N，而试验件 B 经过 1 400 ℃高温预加载后，在进行第 2 次高温加载时其断裂载荷提高到 2 773.4 N，其抵抗断裂的能力增加了 38.7 %。直接拉伸试验件 A 的断裂时间为 322.1 s (480 s 起始)，试验件 B 经过高温预加载后，二次拉伸时的断裂时间增至 519.0 s，比未经过高温预加载的试验件 A 的断裂时间延长了 196.9 s，承载时间提高了 61.1%。

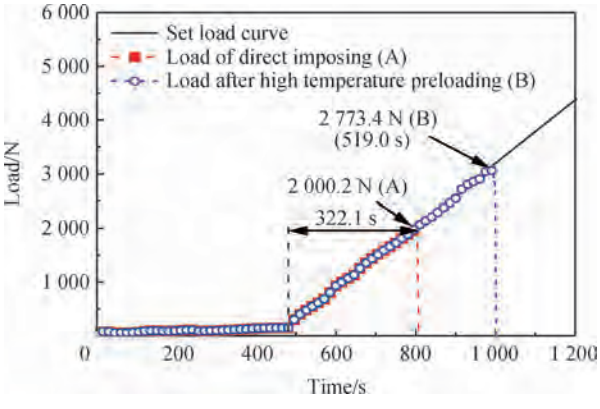


图 11　高温预加载后 C/SiC 试验件断裂载荷提高

Fig. 11　Increase of fracture load of C/SiC specimen after high-temperature preloading

初步分析断裂载荷提高的原因是由于复合材料 C/SiC 试验件在制造过程中，会有部分纤维存在一定的弯曲现象，使内部纤维长度的一致性和均匀性有差别。由前面的图 6、图 7 和图 8(b)可知 C/SiC 试验件断裂模式为脆性断裂，因此断裂发生的位置会首先出现在受力最大的最短纤维处或者有缺陷的局部，然后快速断裂。而对 C/SiC 复合材料试验件进行高温预加载(但并不使之断裂)，试验件同时受到了高温与载荷的复合作用，其内部某些纤维会如图 12 所示在一定程度上被拉长，在试验件逐渐冷却的过程中被固定下来，使得 C/SiC 试验件纤维长度的整体均匀性有所提高，试验件内部有效承力面积增加，于是在第 2 次高温加载时，试验件抵抗断裂的能力会增强，使得断裂载荷及断裂时间得到提高。

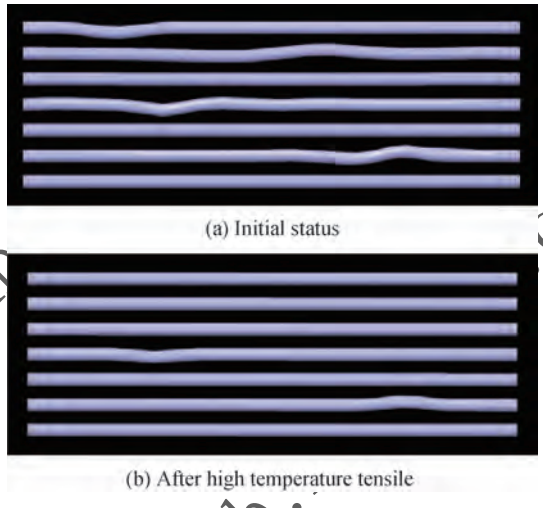


图 12　高温预加载后有效承力状态变化示意图

Fig. 12　Schematic of effective load-bearing status change after high temperature preloading

由于预加载时的温度、载荷、载荷保持时间以及复合材料的生产工艺均会对二次加载时的断裂强度产生影响，因此需要进一步研究高温预加载和各种相关因素与 C/SiC 复合材料断裂强度之间的关系。而通过高温预加载提高如 C/SiC、SiC/SiC 等价格十分昂贵的复合材料构件或结构的承载能力的工作对其实际工程应用将会具有重要意义，并会产生显著的经济价值。

3　结　论

(1) 为实现耐高温复合材料结构在氧化环境下的力/热耦合性能测试，自行设计并建立了可实现

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

高达 1 500 ℃极端高温氧化环境下结构断裂性能测试的热/力联合试验系统，为高超声速飞行器结构热强度研究提供了重要的试验手段。

（2）为了对高超声速飞行器承力部件在极端高温环境下的安全可靠性设计提供设计依据，对耐高温 C/SiC 复合材料结构在高达 1 500 ℃的高温氧化环境下的力学性能进行了试验研究，获得了该复合材料结构的断裂载荷以及断裂时间点等关键性能参数。

（3）当温度从 1 000 ℃升至 1 500 ℃后，C/SiC 复合材料试验件的断裂载荷下降了 47.5%，断裂时间缩短为 1 000 ℃时的 50.1%。

（4）试验中发现实施高温预加载，会使复合材料 C/SiC 试验的断裂强度有比较大的提高（本试验提高了 38%），承载时间提高了 61.1%。试验结果表明进一步研究 C/SiC、SiC/SiC 等复合材料的高温预加载与断裂强度之间的关系，对于该类价格昂贵的复合材料性能的提高和实际工程应用具有重要意义。

参考文献：

[1] Earl T. Thermal structures for aerospace applications [M]. Reston: AIAA, 1996: 1-9.

[2] Narottam P B. Handbook of ceramic composites [M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005: 117-148.

[3] David E G. Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles [C]// 15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Reston: AIAA, 2008: 1-36.

[4] Pichon T, Barreteau R, Soyris P, et al. CMC thermal protection system for future reusable launch vehicles: Generic shingle technological maturation and tests [J]. Acta Astronautica, 2009, 65(1-2): 165-176.

[5] Zhang Y N, Zhang L T, Cheng L F, et al. Tensile behavior and microstructural evolution of carbon/silicon carbide composite in simulated re-entry environments [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 473(1-2):111-118.

[6] Alida B, Frederic M, Diletta S. Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2006, 3(1): 32-40.

[7] Abdel H, Hrishikesh A B, James R N, et al. Tensile testing of materials at high temperatures above 1 700℃ with in situ synchrotron X-ray micro-tomography [J]. Review of Scientific Instruments, 2014, 85(8): 083702.

[8] Zhang W, Lv S L, Lv Y, et al. Research of tensile performance of 2D weave C/SiC composites at high temperature [J]. Structure & Environment Engineering, 2009, 36(1): 22-26 (in Chinese).
张伟，吕胜利，吕毅，等. 二维编制 C/SiC 复合材料高温拉伸性能研究[J]. 强度与环境，2009，36(1)：22-26.

[9] National Natural Science Foundation of China. The 2012 project guide of major research plan on the basic research program of near space vehicle (2012-05-24) [EB/OL]. http://www.nsfc.gov.cn/publish/portal0/zdyjjh/2012/info24371.htm (in Chinese).
国家自然科学基金委员会. “近空间飞行器的关键基础科学问题”重大研究计划 2012 年度项目指南(2012-05-24) [EB/OL]. http://www.nsfc.gov.cn/publish/portal0/zdyjjh/2012/info24371.htm

[10] Kalluri S, Calomino A M, Brewer D N. High temperature tensile properties and fatigue behavior of a melt-infiltrated SiC/SiC composite, NASA 20020073442 [R]. Washington, D. C.: NASA, 2002.

[11] Zhou P, Jia P R, Pan W G. Study of T300/BMP350 composite tensile mechanical behavior at elevated temperature [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2014, 29(5): 549-555 (in Chinese).
周平，贾普荣，潘文革. 高温环境下 T300/BMP350 拉伸力学行为研究[J]. 实验力学，2014，29(5)：549-555.

[12] Sung R C, Narottam P B, Michael J V. Delayed failure of ceramic matrix composites in tension at elevated temperatures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(9): 1629-1636.

[13] Mei H, Cheng L F, Zhang L T, et al. Effect of temperature gradients and stress levels on damage of C/SiC composites in oxidizing atmosphere [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 430(1): 344-349.

[14] Larry H, Craig S. Thermal-mechanical testing of hypersonic vehicle structures [C]// Hypersonics/MURI Review Meeting. Reston: AIAA, 2007.

[15] Wu D F, Wu S, Wang Y W, et al. High-speed and accurate non-linear calibration of temperature sensors for transient aerodynamic heating experiments [J]. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 2014, 36(6): 845-852.

[16] Wu D F, Wang Y W, Pan B, et al. Experimental research on the ultimate strength of hard aluminum alloy 2017 subjected to short-time radioactive heating [J]. Materials and Design, 2012, 40: 502-509.

[17] Wu D F, Zhou A F, Zheng L M, et al. Thermal protection performances of metallic honeycomb panel structure at transient thermal shock environment [J]. Journal of Aerospace Power, 2014, 29(6): 1261-1271 (in Chinese).
吴大方，周岸峰，郑力铭，等. 瞬态热冲击环境下金属蜂窝板结构的热防护特性 [J]. 航空动力学报，2014，29(6)：

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1261-1271.

[18] Wu D F, Zhao S G, Pan B, et al. Experimental study on high temperature thermal-vibration characteristics for hollow wing structure of high-speed flight vehicles [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2013, 45(4): 598-605 (in Chinese).
吴大方，赵寿根，潘兵，等. 高速飞行器中空翼结构高温热振动特性试验研究 [J]. 力学学报，2013，45(4)：598-605.

Thermal-mechanical joint test of C/SiC composite structure in high-temperature/oxidation environment up to 1 500 ℃

WU Dafang*, WANG Yuewu, GAO Zhentong, PU Ying, SHANG Lan

(School of Aeronautics Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to satisfy the urgent demand to test the mechanics/thermal/oxidization key performance parameters for new ultra-high temperature structures of hypersonic flight vehicles, a self-designed radiation type thermal-mechanical joint test system that can perform fracture property test of structures under extremely high-temperature/oxidization environment up to 1 500 ℃ was established. By using this system, key performance parameters, such as fracture strength and fracture time, for C/SiC high-temperature-resistant composite material were tested in high-temperature/oxidization environments up to 1 500 ℃. The results show that the C/SiC specimen's fracture load decreases 47.5% when the temperature rises from 1 000 ℃ to 1 500 ℃, and the time to failure reduces to 50.1% of that at 1 000 ℃. This extreme high-temperature experimental system provides important test method for thermal-mechanical research on thermal strength of structures in oxidization environments. In this thermal-mechanical test, the phenomenon that the preloading process in high temperatures can increase the fracture strength obviously for C/SiC composite structure is observed, and the fracture strength increases by 38% and the time to failure increases by 61.1%. The results provide important basis for the safety and reliability design as well as improvements of material strength properties of composite structures for hypersonic flight vehicles under extreme thermal environments.

Keywords: ultra-high temperature environment; composites; thermal-mechanical joint test; thermal strength; hypersonic flight vehicles

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140919.003

全文下载

制造公差对复合材料螺栓连接结构强度分散性的影响

赵丽滨*[1]，山美娟[2]，彭雷[3]，季少华[3]，贾西文[3]，徐吉峰[3]

（1. 北京航空航天大学 宇航学院，北京 100191；2. 北京航空航天大学 大飞机班，北京 100191；
3. 中国商用飞机有限责任公司 北京民用飞机技术研究中心，北京 102211）

摘　要： 为解决由于螺栓和复合材料板制孔制造过程中不可避免的制造公差引起的配合间隙的不同，而使复合材料螺栓连接钉载分配不同，从而导致螺栓连接强度分散性的问题，以英制高锁螺栓和孔板制孔的制造公差为例，研究不同配合间隙下双剪四钉螺栓连接钉载分配情况，并进一步采用改进的特征曲线法、改进的强度包线法和渐进损伤模型对螺栓连接结构的强度进行预测，得到四钉连接失效强度的分散区间分别为[－3.87%，2.16%]、[－4.01%，3.95%]和[－3.16%，5.14%]。结果说明如果紧固件及螺栓孔均符合制造标准，则其对强度的影响范围不超过 6%。

关键词： 螺栓连接；制造公差；配合间隙；钉载分配；强度

中图分类号： TB330.1；V214.8　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1092-07

先进复合材料结构在飞行器结构中占据着越来越重要的地位。连接结构是复合材料整体结构的薄弱环节，直接影响整体结构的承载能力，因此一直是复合材料结构研究的重点和难点。复合材料螺栓连接具有传递载荷大、便于维修和拆卸等特点，是复合材料结构的主要连接形式。然而，由于复合材料的各向异性和脆性、钻孔导致的应力集中、紧固件非线性接触等因素，使得复合材料螺栓连接结构的设计和分析变得非常复杂。

复合材料螺栓连接的强度受到几何尺寸[1-3]、铺层角度[4-5]、螺栓预紧力[6]、装配间隙[7-8]等众多因素的影响。而工程实际中，由制造公差导致的配合间隙是一个不可避免的重要因素。对复合材料螺栓连接进行强度预测时，主要采用特征曲线法[9-10]、强度包线法[11]和近十几年发展起来的渐进损伤方法[12-13]。对于前两者而言，制造公差导致的配合间隙将直接影响钉载分配计算结果，进而导致预测的强度具有一定分散性；对于渐进损伤方法而言，配合间隙直接影响连接结构的渐进损伤扩展过程，从而使预测的强度具有一定分散性。

本文针对复合材料四排单列双剪螺栓连接结构，采用考虑配合间隙的直接刚度法[14]计算连接结构的钉载分配情况，并基于 ABAQUS 软件建立连接结构的三维有限元模型，采用改进的特征曲线法[15]、改进的强度包线法[16-17]和渐进损伤模型[18]，针对制造公差导致的不同配合间隙情况，计算螺栓连接结构的强度，并分析不同配合间隙对连接结构强度的影响，为复合材料螺栓连接结构的设计和分析提供参考。

1　螺栓连接结构及配合间隙

复合材料螺栓连接结构采用四排单列双剪连接形式，试验件几何尺寸如图 1 所示。试验件由 T800 级复合材料制造，铺层顺序为$[45/0/-45/0/90/0/45/0/-45/0]_s$，单层厚度为 0.185 mm。T800 级复合材料的基本力学性能如表 1 所示，其中标记“*”的数值由横观各向同性假设及工程经验确定。采用英制高锁螺栓 HST12-6-7[19]作为紧固件，不用垫片，螺栓直径为 $4.76^{+0.053}_{+0.028}$ mm，安装拧

收稿日期： 2014-06-25；**录用日期：** 2014-08-05；**网络出版时间：** 2014-09-19　13:30
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140919.003.html
基金项目： 国家自然科学基金（11372020）
通讯作者： 赵丽滨，博士，教授，博士生导师，研究方向为计算固体力学、结构力学分析及优化设计、复合材料结构力学。
E-mail：lbzhao@buaa.edu.cn

引用格式： 赵丽滨，山美娟，彭雷，等. 制造公差对复合材料螺栓连接结构强度分散性的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1092-1098.
Zhao L B，Shan M J，Peng L，et al. Effect of manufacturing tolerance on strength scatter of composite bolted joint structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1092-1098.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

紧力矩为 5 N·m。为了便于描述，对螺栓从左向右进行编号。对于复合材料层压板螺栓孔而言，不考虑螺栓-孔过盈配合情况时，螺栓孔直径为 $4.76^{+0.075}_{+0.028}$ mm。因此最小配合间隙为 0，即为理想配合；最大配合间隙为 0.047 mm。按照相关标准制造的螺栓-孔配合间隙范围为 0～0.047 mm。

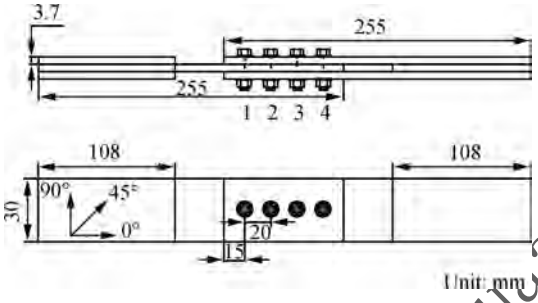


图 1　四排单列双剪螺栓连接试验件示意图

Fig. 1　Schematic of four-bolt double-lap joint specimen

表 1　T800 级复合材料基本力学性能

Table 1　Basic mechanical properties of T800 grade composites

Parameter		Value
Modulus/GPa	E_{11}	195
	$E_{22}=E_{33}^{*}$	8.58
	$G_{12}=G_{13}^{*}$	4.57
	G_{23}^{*}	2.90
Poisson's ratio	$\nu_{12}=\nu_{13}^{*}$	0.33
	ν_{23}^{*}	0.48
Strength/MPa	X_T	3 071
	X_C	1 747
	$Y_T=Z_T{}^{*}$	88
	$Y_C=Z_C{}^{*}$	271
	$S_{12}=S_{13}^{*}$	143
	S_{23}^{*}	102

Note: E_{ii} ($i=1, 2, 3$)—Elastic modulus in material principle directions; G_{ij} ($1\leqslant i<j\leqslant 3$)—Shear elastic modulus in material principle directions; ν_{ij} ($1\leqslant i<j\leqslant 3$)—Poisson's ratio in material principle directions; X_T and X_C—Tensile and compressive strength in fiber direction; Y_T and Y_C—Tensile and compressive strength normal to fiber direction; Z_T and Z_C—Tensile and compressive strength in interlaminar direction; S_{12} and S_{13}—In-plane shear strength in material principle directions; S_{23}—Interlaminar shear strength in material principle directions.

2　配合间隙对钉载分配的影响

对于四排单列双剪螺栓连接结构，利用直接刚度法计算理想配合时钉载分配为 0.329∶0.234∶0.204∶0.233，可见钉 1 的钉载系数最大，对应关键孔，钉及孔的序号如图 1 所示。

工程实际中，由于制造公差导致的螺栓-孔配合间隙将影响连接结构的钉载分配。为了明确配合间隙对关键孔位置的影响，首先将钉孔 1 取为最大间隙，其他钉孔为理想配合，即钉孔 1 为所有可能工况中的最安全状态。此时，在螺栓连接结构开始加载时，钉孔 1 由于存在间隙，并不承力，其他 3 个钉孔共同承受外载荷，钉载系数由零逐步线性增加，如图 2(a)所示。

当载荷增大到约 10 kN 时，由于螺栓变形、螺栓-孔接触区变化等原因，钉孔 1 开始承力，此时，钉 1 的钉传载荷曲线斜率最大，而其他钉的钉传载荷曲线斜率略有下降。随着载荷的进一步增加，钉 1 的钉传载荷曲线与其他钉的钉传载荷曲线相交。当载荷增大到约 50 kN 时(远小于理想配合情况下螺栓连接结构的极限强度)，钉孔 1 承受的钉传载荷最大，为关键孔。因此，可以认为四排单列双剪连接的配合间隙并不改变连接结构关键孔的位置。

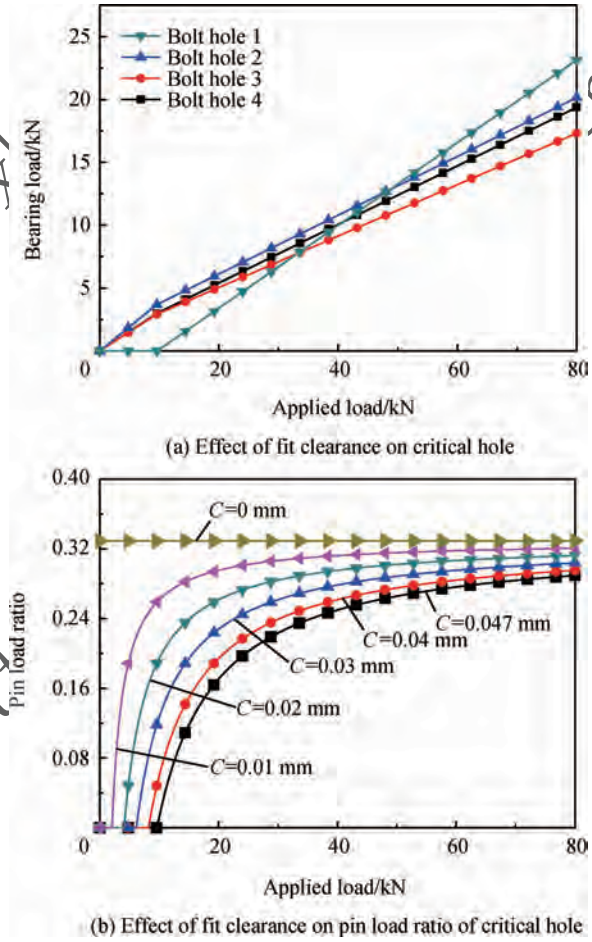


图 2　配合间隙对螺栓连接关键孔及关键孔钉载系数的影响

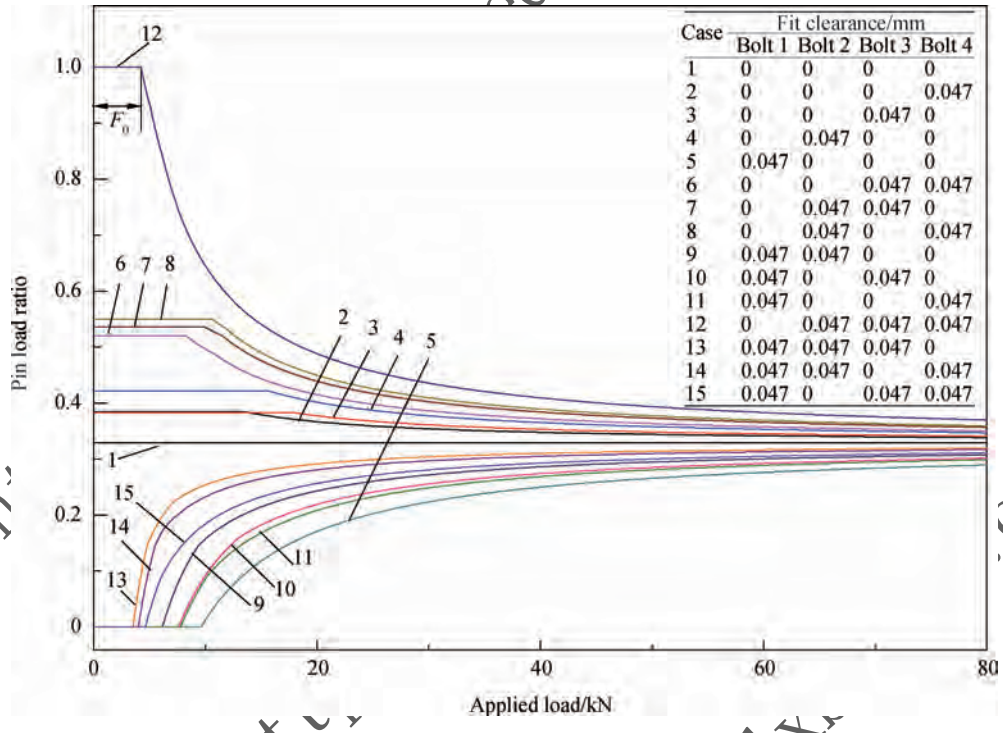
Fig. 2　Effect of fit clearance on critical hole and pin load ratio of critical hole of the bolted joint

http://fhclxb.buaa.edu.cn

对于关键孔具有不同间隙而其他钉孔为理想配合的情况，图 2(b)给出钉孔 1 的钉载系数变化情况，图中：C 为钉孔 1 间隙大小。可见，随间隙的减小，钉孔 1 的钉载系数逐渐趋近于理想配合情况，理想配合情况下关键孔 1 的钉载系数最大。

通过上面的分析，每个螺栓与孔的配合状态可以取两种极限状态：理想配合和 0.047 mm 的间隙配合，则所有可能的间隙分布情况有 15 种。采用考虑间隙的直接刚度法[14]分析关键孔钉孔 1 的钉载系数，结果如图 3 所示。

可以看出，所有的钉载系数曲线均不相交。在工况 1 钉载系数直线的上侧，随着载荷的增加，初始钉载系数大的工况最终钉载系数也大；对于钉 1 理想配合，而其他钉具有最大间隙配合情况(工况 12)，钉载系数最大。在工况 1 钉载系数直线的下侧，所有工况的初始钉载系数均为零，随着载荷的增加，钉载系数逐渐增大，然而钉 1 具有最大间隙，而其他钉理想配合情况(工况 5)对应的钉载系数最小。因此，配合间隙对钉载系数的影响范围在工况 5 和工况 12 的包络范围之内。



Case	Fit clearance/mm			
	Bolt 1	Bolt 2	Bolt 3	Bolt 4
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0.047
3	0	0	0.047	0
4	0	0.047	0	0
5	0.047	0	0	0
6	0	0	0.047	0.047
7	0	0.047	0.047	0
8	0	0.047	0	0.047
9	0.047	0.047	0	0
10	0.047	0	0.047	0
11	0.047	0	0	0.047
12	0	0.047	0.047	0.047
13	0.047	0.047	0.047	0
14	0.047	0.047	0	0.047
15	0.047	0	0.047	0.047

图 3　15 种不同间隙分布工况对应的四排单列双剪连接钉载分配

Fig. 3　Pin load distributions of four-bolt double-lap joint under 15 different kinds of clearance distribution cases

考虑连接结构的强度与关键孔的钉载系数成正比，为了研究配合间隙对连接结构强度分散性的影响，分别对工况 1、工况 5 和工况 12 进行研究，这 3 种工况分别对应理想配合情况下连接结构的强度预测结果(即标准值)、存在配合间隙情况下预测强度的最小值和最大值，如表 2 中的工况 A、B 和 C 所示。

表 2　工况 A、B、C 的配合间隙分布

Table 2　Fit clearance distributions of Cases A, B and C

Case	Failure strength prediction	Fit clearance/mm			
		Bolt 1	Bolt 2	Bolt 3	Bolt 4
A	Standard value	0	0	0	0
B	Maximum value	0.047	0	0	0
C	Minimum value	0	0.047	0.047	0.047

3　配合间隙对螺栓连接强度的影响

基于上述配合间隙情况和钉载分配结果，采用改进的特征曲线法、改进的强度包线法及渐进损伤模型分析 A、B 及 C 这 3 种工况下连接结构的失效强度，研究配合间隙导致的连接结构强度的分散性。

3.1　改进的特征曲线法

特征曲线法是工程上常用的一种复合材料机械连接强度预测方法。在传统特征曲线法[10]的基础上，Zhang 等[15]引入了剪切特征尺寸，提出了基于拉伸、压缩和剪切特征尺寸的三参数特征曲

http://fhclxb.buaa.edu.cn

线，建立了复合材料双剪连接失效预测的三参数特征曲线法，同时通过 T800 级复合材料多钉双剪连接试验进行了验证。其中，三参数特征曲线的表达式为

$$r = r_0 + R_t + (R_c - R_t)\cos\theta + 2\alpha|\sin\theta|\cos\theta \quad -90^\circ \leqslant \theta \leqslant 90^\circ \tag{1}$$

$$\alpha = \{\sqrt{R_s^2 + r_0^2}[R_s^2 + r_0^2 - (r_0 + R_t)\sqrt{R_s^2 + r_0^2} - R_s R_c + R_s R_t]\}/(2 r_0 R_s) \tag{2}$$

式中：r 为特征曲线上点到孔边的距离；r_0 为关键孔半径；R_t、R_c 和 R_s 分别为拉伸特征尺寸、压缩特征尺寸及剪切特征尺寸；θ 为从挤压载荷方向顺时针或逆时针旋转至拉伸失效平面的角度。

三参数特征曲线法可以更准确地预测复合材料多钉双剪连接结构的失效模式和破坏载荷，有效提高了结构设计效率。在采用三参数特征曲线法预测复合材料多钉连接强度时，通过钉载分配分析得到受载最严重的关键孔及其载荷比之后，根据关键孔的信息设计特征尺寸试验，得到开孔板拉伸失效载荷、受载孔板挤压失效载荷和受载孔板剪切失效载荷，并根据特征尺寸定义通过应力分析得到拉伸、压缩和剪切特征尺寸，然后代入式(1)可以得到三参数特征曲线。因此，特征尺寸的确定是三参数曲线法预测多钉连接失效的核心环节。

在之后的研究中，Zhang 等[15]提出了采用渐进损伤模型预测简单的特征尺寸试验件的失效载荷以代替试验确定特征尺寸的数值特征尺寸确定方法。

在确定三参数特征曲线之后，利用有限元法进行以关键孔参数为基础设计的单钉连接结构应力分析，可得到强度比云图。对于每个单层而言，强度比相同的点连接成等应力曲线，其中距离孔边最远的等应力曲线所在的单层定义为关键层。随着外载荷的增加，关键层的等应力曲线逐步向外扩展，如图 4 上半部分所示，其中 P_1、P_i 及 P_j 为不断增加的外载荷所对应的等应力曲线。当关键层等应力曲线与三参数特征曲线接触时(如图 4 上半部分的 P_n 所示)，认为单钉连接破坏，即可以确定关键孔的破坏载荷和失效模式。最后，根据关键孔载荷比得到多钉连接结构的失效载荷，关键孔的失效模式即多钉连接的失效模式。

本文基于数值特征尺寸确定方法和三参数特征曲线法进行 3 种工况下的复合材料四排单列双剪连接的失效预测。对于表 2 所示的 A、B、C 这 3 种工况而言，等应力曲线均与拉伸特征点首先接触，因而 3 种工况下连接结构均发生拉伸破坏，工况 A 下强度为 58.72 kN，工况 B 下强度为 59.99 kN，与工况 A 相比增加了 2.16%，工况 C 下强度为 56.45 kN，与工况 A 相比降低了 3.87%。

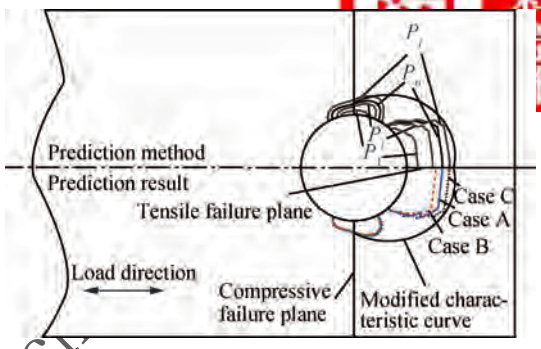


图 4　改进的特征曲线法预测四排单列双剪连接强度

Fig. 4　Strength predictions of modified characteristic curve method for four-bolt double-lap joint

3.2　改进的强度包线法

强度包线法是另一种工程上常用的复合材料机械连接强度预测方法。基于 Hart-Smith 提出的传统强度包线法[11]，Liu 等[16]考虑旁路载荷引起的孔边拉伸应力对孔边挤压强度的影响，认为随着旁路载荷的增大，螺栓连接的挤压强度逐渐提高，进而提出了拉伸载荷作用下螺栓连接旁路载荷对挤压强度修正的强度包线方法，并利用 T800 级复合材料多钉双剪连接试验进行了验证。在此基础上，Zhao 等[17]进一步针对不同的应力集中减缓因子测定方案，考虑了应力集中减缓因子对螺栓连接强度的影响，给出了应力集中减缓因子的最佳试验测定方案。利用强度包线法预测多钉连接结构的失效强度时，在获得强度包线后，分别绘制关键孔钉传载荷-旁路载荷关系折线，其与强度包线的交点即为失效点，对应的钉传载荷与旁路载荷之和为连接结构最终失效强度。

本文利用旁路载荷和应力集中减缓因子修正的强度包线法预测 3 种工况下四排单列双剪连接结构的失效强度，结果如图 5 所示。可以看出，3 种工况下交点均位于直线 MN 上，表明 3 种工况下连接结构均发生拉伸失效，工况 A 下连接结构的强度为 62.78 kN，工况 B 下强度为65.26 kN，与工况 A 相比增加了 3.95%，工况 C 下强度为60.26 kN，与工况 A 相比降低了 4.01%。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

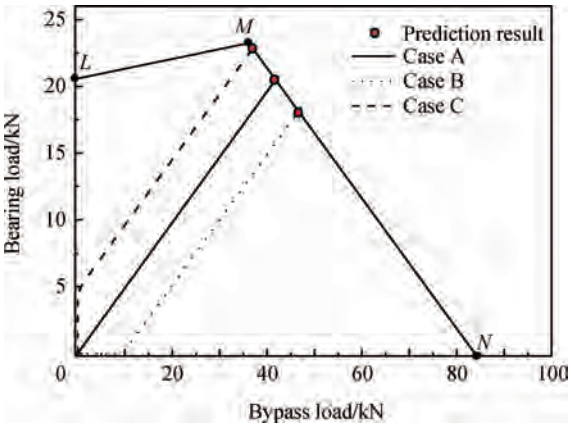


图 5　改进的强度包线法预测四排单列双剪连接强度

Fig. 5　Strength predictions of modified strength envelope method for four-bolt double-lap joint

3.3　渐进损伤方法

渐进损伤方法是一种基于损伤力学的分析方法，它通过应力分析模型获得复合材料结构的应力分布状态，根据适当的失效准则评价材料的损伤或失效，并采用某种退化模型描述损伤或失效材料的力学行为。通过渐进损伤分析，不仅可以预测复合材料结构初始损伤部位，还可以追踪结构的损伤扩展路径，模拟从初始损伤到极限破坏的全过程，同时还可以确定结构的极限强度和剩余强度。渐进损伤方法的上述优点使其从出现开始就受到学者们的广泛关注，并演化出众多的具体实现形式[18]。

文献[18]中针对 T800 级复合材料体系建立了双剪螺栓连接渐进损伤模型，基于 ABAQUS 软件，采用 C3D8 单元建立了四排单列双剪螺栓连接结构有限元模型，如图 6 所示，选用 Tserpes 等改进的失效准则，采用与其相对应的材料退化模型，建立四排单列双剪螺栓连接结构的渐进损伤模型，开展渐进损伤分析。该渐进损伤模型采用的失效准则和材料退化模型如表 3 所示[18]，表中：d 为退化因子，表示材料退化后属性与退化前属性的比例系数；下标“f”代表纤维失效，“m”代表基体失效，“i”代表层间失效，“t”代表拉伸失效，“c”代表压缩失效。经过测试得出各失效模式所对应的材料退化因子分别为 $d_{ft}=0$，$d_{fc}=0.1$，$d_{mt}=0$，$d_{mc}=0.1$，$d_{im}=0$，$d_{it}=0$，$d_{ic}=0$[18]。

图 7 给出了 3 种工况下连接结构渐进损伤分析的层压板失效云图，其中灰色代表失效区域，可以看出 3 种工况下连接结构的失效均发生在钉孔 1 处，失效模式为拉伸失效，其他钉孔状态相似，均发生轻微挤压损伤。采用渐进损伤方法预测四排单列双剪连接结构失效强度，可知工况 A 下强度为 65.52 kN，工况 B 下强度为 68.89 kN，与工况 A 相比强度增加了 5.14%，工况 C 下强度为 63.45 kN，与工况 A 相比强度下降了 3.16%。

表 4 给出了 3 种方法的预测结果及与标准值的对比情况。可以看出，3 种方法预测结果的变化趋势相同，工况 B 下的失效强度最高，工况 C 下的失效强度最低。采用改进的特征曲线法、改进的强度包线法和渐进损伤模型预测连接结构失效强度时，配合间隙对连接结构强度影响的区间分别为[−3.87%，2.16%]、[−4.01%，3.95%]和[−3.16%，5.14%]，偏差均不超过 6%。

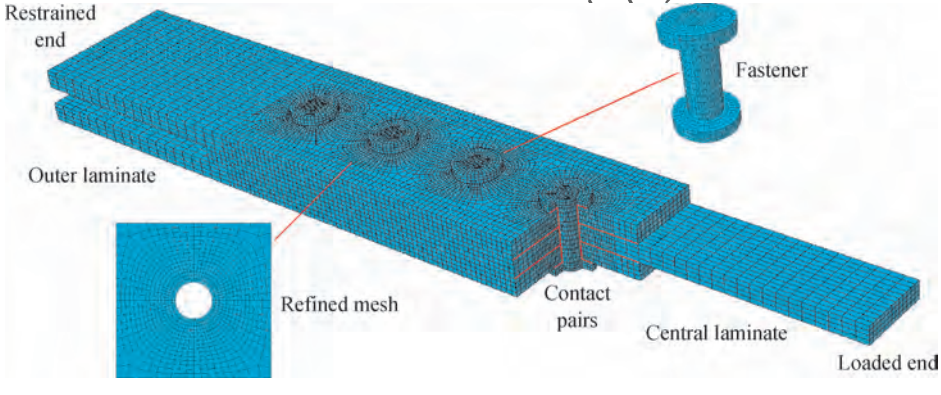


图 6　四排单列双剪连接结构有限元模型

Fig. 6　Finite element model of four-bolt double-lap joint structure

http://fhclxb.buaa.edu.cn

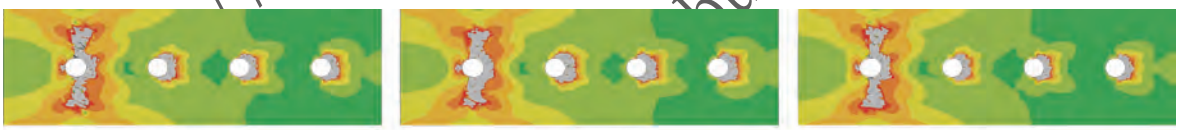
赠阅 复合材料学报

表 3　T800 级复合材料的失效准则及材料退化模型[18]

Table 3　Failure criterion and material degradation model for T800 grade composites[18]

Failure mode	Failure criterion	Material degradation model
Fiber tension ($\sigma_{11}>0$)	$\left(\frac{\sigma_{11}}{X_T}\right)^2 \geqslant 1$	$E_{11}^d = d_{ft}E_{11}$
Fiber compression ($\sigma_{11}<0$)	$\left(\frac{\sigma_{11}}{X_C}\right)^2 \geqslant 1$	$E_{11}^d = d_{fc}E_{11}$
Matrix tension ($\sigma_{22}>0$)	$\left(\frac{\sigma_{22}}{Y_T}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{23}}{S_{23}}\right)^2 \geqslant 1$	$E_{22}^d = d_{mt}E_{22}$, $G_{12}^d = d_{mt}G_{12}$, $G_{23}^d = d_{mt}G_{23}$
Matrix compression ($\sigma_{22}<0$)	$\left(\frac{\sigma_{22}}{Y_C}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{23}}{S_{23}}\right)^2 \geqslant 1$	$E_{22}^d = d_{mc}E_{22}$, $G_{12}^d = d_{mc}G_{12}$, $G_{23}^d = d_{mc}G_{23}$
Fiber-matrix shear-out ($\sigma_{11}<0$)	$\left(\frac{\sigma_{11}}{X_C}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2 \geqslant 1$	$G_{12}^d = d_{fm}G_{12}$, $\nu_{12}^d = d_{fm}\nu_{12}$
Interlaminar tension ($\sigma_{33}>0$)	$\left(\frac{\sigma_{33}}{Z_T}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{23}}{S_{23}}\right)^2 \geqslant 1$	$E_{33}^d = d_{it}E_{33}$, $G_{23}^d = G_{13}^d = \nu_{23}^d = \nu_{13}^d = 0$
Interlaminar compression ($\sigma_{33}<0$)	$\left(\frac{\sigma_{33}}{Z_C}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{23}}{S_{23}}\right)^2 \geqslant 1$	$E_{33}^d = d_{ic}E_{33}$, $G_{23}^d = G_{13}^d = \nu_{23}^d = \nu_{13}^d = 0$

Notes: σ_{ii} ($i=1, 2, 3$)—Normal stress components on the material coordinate system; τ_{ij} ($1\leqslant i<j\leqslant 3$)—Shear stress components on the material coordinate system; Z_T and Z_C—Tensile and compressive strength in interlaminar direction; E_{ii}^d ($i=1, 2, 3$)—Degraded elastic modulus in material principle directions; G_{ij}^d ($1\leqslant i<j\leqslant 3$)—Degraded shear elastic modulus in material principle directions; ν_{ij}^d ($1\leqslant i<j\leqslant 3$)—Degraded poisson's ratio in material principle directions.



(a) Case A　(b) Case B　(c) Case C

图 7　A、B 及 C 这 3 种工况下的螺栓连接结构渐进损伤分析失效云图

Fig. 7　Failure contour of bolted joint structure under Cases A, B and C based on progressive damage analysis

表 4　复合材料四排单列双剪螺栓连接结构强度预测结果对比

Table 4　Comparison of strength prediction results for the composite four-bolt double-lap joint structure

Case	Modified characteristic curve method		Modified strength envelope method		Progressive damage method	
	Failure load/kN	Deviation/%	Failure load/kN	Deviation/%	Failure load/kN	Deviation/%
A	58.72		62.78		65.52	
B	59.99	2.16	65.26	3.95	68.89	5.14
C	56.45	−3.87	60.26	−4.01	63.45	−3.16

4　结　论

（1）针对 T800 级复合材料四排单列双剪连接结构，采用考虑间隙配合的直接刚度法计算连接结构的钉载分配可知：配合间隙不会改变关键孔位置；对于关键孔而言，配合间隙越大，钉载系数越小；对于钉孔含配合间隙情况，关键孔的钉载系数曲线并不相交。对应关键钉孔 1 理想配合而其他钉具有最大间隙配合的情况，关键孔钉载系数最大；对应钉 1 具有最大配合间隙，而其他钉理想配合情况，关键孔钉载系数最小；这两种情况是钉孔具有各种间隙配合情况的上下限。

（2）利用改进的特征曲线法、改进的强度包线法和渐进损伤方法预测具有间隙配合的螺栓连接结构的强度，得到连接结构失效强度的分散区间分别为[−3.87%，2.16%]、[−4.01%，3.95%]和[−3.16%，5.14%]，偏差均不超过 6%，说明如果紧固件及螺栓孔均符合制造标准，则其对强度的影响范围不超过 6%。

http://fhclzb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

参考文献：

[1] Buket O, Zuleyha A, Ramazan K. A study of the effects of various geometric parameters on the failure strength of pin-loaded woven-glass-fiber reinforced epoxy laminate[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(10): 491-497.

[2] Ramazan K, Cihan R C, Mehmet A, et al. Failure behavior of laminated composite plates with two serial pin-loaded holes [J]. Composite Structures, 2008, 82(2): 225-234.

[3] Ayşe Ö, Ümran E, Recai F T. Progressive failure analysis of glass-epoxy laminated composite pinned-joints[J]. Materials and Design, 2012, 36: 671-625.

[4] Aktas A, Dirikolu M H. The effect of stacking sequence of carbon epoxy composite laminates on pinned-joint strength [J]. Composite Structures, 2003, 62(1): 107-111.

[5] Zhou S, Wang Z Q, Zhang J F. Influence of ply angle on failure response of bolted composite joint[J]. Advanced Materials Research, 2012, 383-390: 7128-7132.

[6] Faruk S, Murat P, Onur S. Experimental failure analysis of mechanically fastened joints with clearance in composite laminates under preload[J]. Materials and Design, 2008, 29(6): 1159-1169.

[7] McCarthy M A, Lawlor V P, Stanley W F. Bolt-hole clearance effects and strength criteria in single-bolt single-lap composite bolted joints[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(10-11): 1415-1431.

[8] Binnur G K. Effect of the clearance and interference-fit on failure of the pin-loaded composites[J]. Materials and Design, 2010, 31(1): 85-93.

[9] Agarwal B L. Static strength prediction of bolted joint in composite material [J]. AIAA Journal, 1980, 18(11): 1371-1375.

[10] Chang F K, Scott R A, Springer G S. Failure strength of nonlinearly elastic composite laminates containing a pin loaded hole[J]. Journal of Composite Materials, 1984, 18(3): 464-477.

[11] Hart-Smith L J. Bolted joints in graphite-epoxy composites [R]. Long Beach: Douglas Aircraft Company, 1976.

[12] Zhang J Y, Liu F R, Zhao L B, et al. A progressive damage analysis based characteristic length method for multi-bolt composite joints [J]. Composite Structures, 2014, 108: 915-923.

[13] Qin T L, Zhao L B, Zhang J Y. Fastener effects on mechanical behaviors of double-lap composite joints[J]. Composite Structures, 2013, 100: 413-423.

[14] McCarthy M A, McCarthy C T, Padhi G S. A simple method for determining the effects of bolt-hole clearance on load distribution in single-column multi-bolt composite joints [J]. Composite Structures, 2006, 73(1): 78-87.

[15] Zhang J Y, Liu F R, Zhao L B, et al. A novel characteristic curve for failure prediction of multi-bolt composite joints[J]. Composite Structures, 2014, 108: 129-136.

[16] Liu F R, Zhao L B, Saqib M, et al. A modified failure envelope method for failure prediction of multi-bolt composite joints[J]. Composites Science and Technology, 2013, 83: 54-63.

[17] Zhao L B, Qin T L, Zhang J Y, et al. Determination method of stress concentration relief factors for failure prediction of composite multi-bolt joints[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 49(14): 1667-1680.

[18] Liu F R. Research on failure prediction methods for typical bolted composite joints [D]. Beijing: Beihang University, 2014 (in Chinese).
刘丰睿. 典型复合材料螺栓连接结构失效预测方法研究[D]. 北京：北京航空航天大学，2014.

[19] Ting R. Protruding tension head titanium 1/16 grip variation, HST12[R]. Torrance: HI-SHEAR Corporation, 1983.

Effect of manufacturing tolerance on strength scatter of composite bolted joint structure

ZHAO Libin*[1], SHAN Meijuan[2], PENG Lei[3], JI Shaohua[3], JIA Xiwen[3], XU Jifeng[3]

(1. School of Astronautics, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Large Aircraft Advanced Training Center, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Beijing Aeronautical Science & Technology Research Institute, COMAC, Beijing 102211, China)

Abstract: The manufacturing tolerance, which leads to different fit clearances between bolts and composite plate holes, is ineluctable in the manufacture process. Thus diversified pin load distribution of composite bolted joint is present and further results in the strength scatter of the joints. Taking a double-lap four-bolt composite joint with high locked bolts as an example, the influence of the fit clearance on the pin load distribution was investigated by a clearance-based direct stiffness method. Furthermore, the strength scatters of the four-bolt joint stemmed from the manufacturing tolerance have been predicted by a modified characteristic curve method, a modified strength envelope method and a progressive damage model with the dispersion intervals being [−3.87%, 2.16%], [−4.01%, 3.95%] and [−3.16%, 5.14%], respectively, which shows the effect range of the manufacturing tolerance on the strength of the joint is less than 6%, if the fasteners and holes both meet the manufacturing criterion.

Keywords: bolted joint; manufacturing tolerance; fit clearance; pin load distribution; strength

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.001

梯度复合材料裂纹扩展路径和起裂载荷的有限元分析

全文下载

吕毅，许希武*，郭树祥
（南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室，南京 210016）

摘 要： 为了模拟功能梯度材料(FGM)在工程应用中可能会出现的断裂问题并计算相应的开裂载荷，通过编写用户自定义 UEL 子程序将梯度扩展单元嵌入到 ABAQUS 软件中模拟功能梯度材料的物理场，并编写交互能量积分后处理子程序计算裂纹尖端的混合模式应力强度因子(SIF)，采用最大周向应力准则编写子程序计算裂纹的偏转角，并模拟了裂纹扩展路径，计算了裂纹的起裂载荷，讨论了材料梯度参数对裂纹扩展路径以及起裂载荷的影响规律。通过与均匀材料的对比，验证了功能梯度材料断裂性能的优越性。研究表明：外载平行于梯度方向时，垂直梯度方向的初始裂纹朝着等效弹性模量小的方向扩展，且偏转角在梯度指数线性时出现峰值，并随着组分弹性模量比的增加而变大；当外载和初始裂纹均平行于梯度方向时，材料等效弹性模量和断裂韧性的增加或者梯度指数的减小都导致起裂载荷变大。

关键词： 梯度复合材料；最大周向应力准则；交互能量积分；裂纹扩展路径；起裂载荷
中图分类号： TB331；O343 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1099-08

功能梯度材料[1](Functionally Graded Material，FGM)是一种新型的非均匀复合材料。与传统复合材料相比，其特征主要体现在组分含量和细观结构的非均匀性分布上，其优点主要有：① 连接两种不同材料时，梯度连接层可以消除显式界面，提高界面连接强度；② 代替传统的均匀涂层，减小结构的热失配应力，提高涂层粘贴强度[2]。功能梯度材料已经在工程结构中得到了广泛的运用，因此研究其断裂特性就显得尤其必要。

目前有大量研究功能梯度材料断裂特性方面的文献。实验方面，金鑫等[3]基于断裂测试，采用数字图像相关技术研究了 ZrO_2/NiCr 功能梯度材料中的混合模式裂纹扩展路径。Yao 等[4]运用光学焦散线法动态研究了功能梯度材料的裂纹扩展路径。Abanto-Bueno 和 Lambros[5]通过断裂实验，研究了聚乙烯功能梯度材料的准静态混合模式裂纹扩展路径。Tilbrook 等[6]通过实验研究了铝-环氧复合材料梯度铺层的弹性常数和断裂韧性对裂纹扩展轨迹的影响。Rousseau 和 Tippur[7]研究了玻璃/环氧梁中垂直于梯度方向的混合型裂纹问题，并用光学方法测量了对称弯曲情况下裂纹的扩展路径。有限元方面，Kim 和 Paulino[8]运用有限元结合网格自动重划分算法研究了二维功能梯度材料中的混合模式裂纹扩展问题，并评估了不同断裂准则对裂纹扩展路径的影响。在充分考虑模量以及断裂韧性空间变化的前提下，Comi 和 Mariani[9]研究了脆性功能梯度材料的裂纹扩展路径，并开发了一种追踪梯度介质中黏性裂纹扩展轨迹的特殊扩展有限元方法。Steigemann 等[10]提出了一种简单的用于功能梯度材料的有限元计算模型，并给出了材料梯度对于裂纹扩展路径的影响。

综上所述，目前对功能梯度材料断裂特性的研究中，虽然模拟裂纹扩展路径的很多，然而计算起裂载荷的却较少，同时，关于梯度参数对起裂载荷影响的相关研究也较少。本文中提出了一种新的运用扩展有限元法(XFEM)计算功能梯度材料中裂纹起裂载荷的方法，并同时模拟了裂纹的扩展路径，具体实现方法为：编写用户自定义 UEL 子程序将

收稿日期： 2014-06-25；**录用日期：** 2014-10-08；**网络出版时间：** 2014-10-22 13:40
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(11272146)；机械结构力学及控制国家重点实验室(南京航空航天大学)自主研究课题(0213G01)；江苏高校优势学科建设工程项目
通讯作者： 许希武，教授，博士生导师，研究方向为复合材料结构力学、飞行器结构完整性评定技术和计算力学。
E-mail：xwxu@nuaa.edu.cn

引用格式： 吕毅，许希武，郭树祥. 梯度复合材料裂纹扩展路径和起裂载荷的有限元分析[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1099-1106. Lyu Y, Xu X W, Guo S X. Finite element analysis of crack propagation paths and crack initiation loads in graded composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1099-1106.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

梯度扩展单元嵌入到 ABAQUS 软件中，采用交互能量积分结合最大周向应力准则，编写后处理子程序模拟并计算梯度复合材料中裂纹的扩展路径和起裂载荷。通过算例验证功能梯度材料在裂纹扩展及起裂载荷中的优越性，并讨论断裂参数对裂纹路径及起裂载荷的影响规律。

1　扩展有限元法

扩展有限元法是近年来发展起来的一种先进有限元方法，它通过在单元的位移逼近函数中引入不连续项来表征结构中的非连续几何特征，并且在裂纹扩展时不需要进行网格的重划分。其采用的位移逼近函数为[11]

$$\boldsymbol{u}^h(\boldsymbol{x}) = \sum_{I\in N} N_I(\boldsymbol{x})\Big[\boldsymbol{u}_I + \underbrace{H_I(\boldsymbol{x})\boldsymbol{a}_I}_{I\in N_\Gamma} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{4}\Phi_I^\alpha(\boldsymbol{x})\boldsymbol{b}_I^\alpha}_{I\in N_\Lambda}\Big] \tag{1}$$

式中：I 为节点编号；$\boldsymbol{u}_I$、$\boldsymbol{a}_I$ 和 $\boldsymbol{b}_I^\alpha$ 分别为连续位移自由度、Heaviside 函数以及裂尖场函数相关的节点位移自由度；$N_I(\boldsymbol{x})$、$H_I(\boldsymbol{x})$ 和 $\Phi_I^\alpha(\boldsymbol{x})$ 分别为一般位移插值函数、裂纹段插值函数和裂纹尖端插值函数，具体表达式参考文献[12]；N_Γ 为裂纹段强化的节点集合，对应于图 1 中的圆形节点；N_Λ 为裂纹尖端强化的节点集合，即图 1 中所有方形节点组成的集合。

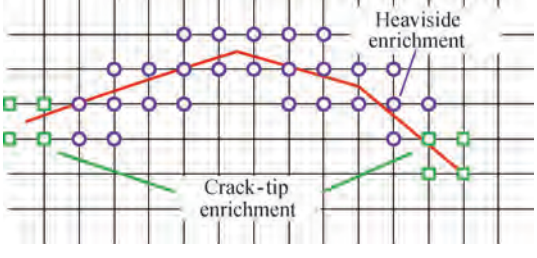


图 1　扩展有限元法中强化节点的选取

Fig. 1　Selection of enriched nodes in extended finite element method (XFEM)

假设裂纹面不受外力作用，小变形、线弹性、各向同性功能梯度材料控制方程的弱形式为

$$\int_\Omega \boldsymbol{\varepsilon}:\boldsymbol{D}(\boldsymbol{x}):\delta\boldsymbol{\varepsilon}\,\mathrm{d}\Omega = \int_\Omega \boldsymbol{b}\cdot\delta\boldsymbol{u}\,\mathrm{d}\Omega + \int_{\Gamma_t}\bar{\boldsymbol{t}}\cdot\delta\boldsymbol{u}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{2}$$

式中：$\boldsymbol{\varepsilon}$ 和 $\delta\boldsymbol{\varepsilon}$ 为应变张量和虚应变张量；$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{x})$ 为功能梯度材料的本构张量；$\boldsymbol{b}$ 和 $\bar{\boldsymbol{t}}$ 分别为体力向量和面力向量；$\delta\boldsymbol{u}$ 为虚位移张量；Ω 为不包含裂纹面的开集；Γ_t 为应力边界。

将式(1)代入到式(2)中，结合几何方程，推导可得扩展有限元法的求解方程为

$$\boldsymbol{K}(\boldsymbol{x})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{f} \tag{3}$$

式中：$\boldsymbol{u}$ 为节点位移矢量；$\boldsymbol{K}$ 和 $\boldsymbol{f}$ 分别为整体刚度矩阵和外力矢量，其表达形式为

$$\boldsymbol{K}_{ij}^{\mathrm{e}} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{k}_{ij}^{uu} & \boldsymbol{k}_{ij}^{ua} & \boldsymbol{k}_{ij}^{ub} \\ \boldsymbol{k}_{ij}^{au} & \boldsymbol{k}_{ij}^{aa} & \boldsymbol{k}_{ij}^{ab} \\ \boldsymbol{k}_{ij}^{bu} & \boldsymbol{k}_{ij}^{ba} & \boldsymbol{k}_{ij}^{bb} \end{bmatrix} \tag{4}$$

$$\boldsymbol{f}_i^{\mathrm{e}} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{f}_i^u & \boldsymbol{f}_i^a & \boldsymbol{f}_i^{b1} & \boldsymbol{f}_i^{b2} & \boldsymbol{f}_i^{b3} & \boldsymbol{f}_i^{b4} \end{bmatrix}^{\mathrm{T}} \tag{5}$$

式中：$\boldsymbol{k}_{ij}^{uu}$ 等为单元子刚度矩阵；$\boldsymbol{f}_i^a$ 为外力矢量的子向量，具体形式参考文献[12]。

2　应力强度因子的计算

本文中运用交互式能量积分编写后处理子程序，它是用来计算混合模式裂纹尖端应力强度因子的一种数值方法，是通过传统的路径无关 J-积分推导而来的，其表达式为

$$M = \int_\Omega (\boldsymbol{\sigma}_{ij}\boldsymbol{u}_{i,1}^{\mathrm{aux}} + \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{\mathrm{aux}}\boldsymbol{u}_{i,1} - \boldsymbol{\sigma}_{ik}\boldsymbol{\varepsilon}_{ik}^{\mathrm{aux}}\delta_{1j})q_{,j}\,\mathrm{d}\Omega + \int_\Omega [\boldsymbol{\sigma}_{ij}(\boldsymbol{u}_{i,1j}^{\mathrm{aux}} - \boldsymbol{\varepsilon}_{ij,1}^{\mathrm{aux}}) - \boldsymbol{D}_{ijkl,1}\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^{\mathrm{aux}}]q\,\mathrm{d}\Omega \tag{6}$$

式中：M 为交互式能量积分；$\boldsymbol{u}_{i,1}^{\mathrm{aux}}$、$\boldsymbol{u}_{i,1j}^{\mathrm{aux}}$ 和 $\boldsymbol{u}_{i,1}$ 为辅助位移场和位移场对坐标的偏导；$\boldsymbol{\sigma}_{ik}$ 为应力场；$\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{\mathrm{aux}}$ 为辅助应力场；δ_{ij} 为 Kronecker 符号；$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$ 为应变场；$\boldsymbol{\varepsilon}_{ik}^{\mathrm{aux}}$、$\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^{\mathrm{aux}}$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij,1}^{\mathrm{aux}}$ 为辅助应变场及其对坐标的偏导；$\boldsymbol{D}_{ijkl,1}$ 为本构张量对坐标的偏导；q 为面积分中引入的积分权函数(见图 2)，其在路径 Γ_s 处取 1，Γ_0 处取 0，两围线之间光滑过渡；$q_{,j}$ 为权函数对坐标的偏导。其中辅助场的选取方式参考文献[13]。

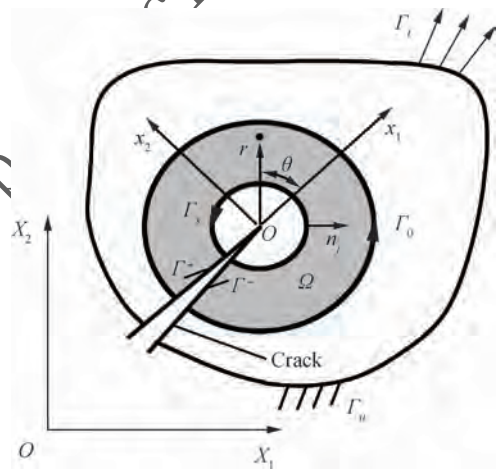


图 2　裂尖围线积分路径及等效区域积分示意图

Fig. 2　Schematic of contour integral path and equivalent domain integral at crack-tip

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

交互式能量积分 M_{local} 与 I、II 型应力强度因子之间的关系为

$$M_{\text{local}} = \frac{2}{E'_{\text{tip}}}(K_{\text{I}}K_{\text{I}}^{\text{aux}} + K_{\text{II}}K_{\text{II}}^{\text{aux}}) \tag{7}$$

令 $K_{\text{I}}^{\text{aux}} = 1.0$，$K_{\text{II}}^{\text{aux}} = 0$，则

$$K_{\text{I}} = M_{\text{local}}E'_{\text{tip}}/2 \tag{8}$$

令 $K_{\text{I}}^{\text{aux}} = 0$，$K_{\text{II}}^{\text{aux}} = 1.0$，则可以得到关于 K_{II} 的类似表达式。式中：E'_{tip} 为裂纹尖端的弹性模量，平面应力时 $E'_{\text{tip}}=E_{\text{tip}}$，平面应变时 $E'_{\text{tip}}=E_{\text{tip}}/(1-\nu_{\text{tip}}^2)$，$\nu_{\text{tip}}$ 为裂纹尖端材料的泊松比；K_{I} 和 K_{II} 分别为 I、II 型应力强度因子；$K_{\text{I}}^{\text{aux}}$ 和 $K_{\text{II}}^{\text{aux}}$ 分别为辅助场 I、II 型应力强度因子。

3 裂纹路径及开裂载荷的计算

基于局部均匀化假设，本文采用均匀材料的最大周向应力准则计算裂纹扩展方向。

线弹性功能梯度材料中，裂纹尖端的渐进周向应力 $\sigma_{\theta\theta}$ 与均匀材料相同[8]，有

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}}\cos\frac{\theta}{2}\left(K_{\text{I}}\cos^2\frac{\theta}{2} - \frac{3}{2}K_{\text{II}}\sin\theta\right) \tag{9}$$

最大周向应力准则指出裂纹会沿着周向应力 $\sigma_{\theta\theta}$ 最大的方向扩展。因此通过计算 $\sigma_{\theta\theta}$ 的极值就可以获得裂纹的开裂角：

$$\partial\sigma_{\theta\theta}/\partial\theta = 0, \quad \partial^2\sigma_{\theta\theta}/\partial\theta^2 < 0 \tag{10}$$

代入式(9)就能得到开裂角为

$$\theta_0 = 2\arctan\left\{\frac{1}{4}\left[\left(\sqrt{\left(\frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}}\right)^2 + 8} - \frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}}\right)\right]\right\} \tag{11}$$

根据式(9)，裂纹的起裂判据为

$$\sqrt{2\pi r}\,\sigma_{\theta\theta} = \cos\frac{\theta_0}{2}\left(K_{\text{I}}\cos^2\frac{\theta_0}{2} - \frac{3}{2}K_{\text{II}}\sin\theta_0\right) \tag{12}$$

式中：$\sqrt{2\pi r}\,\sigma_{\theta\theta}$ 可以用 $K_{\text{Ic}}(\boldsymbol{x})$（功能梯度材料中断裂韧性为坐标的函数）表示，因此可得

$$\cos\frac{\theta_0}{2}\left(K_{\text{I}}\cos^2\frac{\theta_0}{2} - \frac{3}{2}K_{\text{II}}\sin\theta_0\right) = K_{\text{Ic}}(\boldsymbol{x}) \tag{13}$$

可以看出式(13)为适用于功能梯度材料中混合型裂纹的裂纹开裂判据，改写成函数形式为

$$f = \cos\frac{\theta_0}{2}\left(K_{\text{I}}\cos^2\frac{\theta_0}{2} - \frac{3}{2}K_{\text{II}}\sin\theta_0\right) - K_{\text{Ic}}(\boldsymbol{x}) = 0 \tag{14}$$

基于前文运用交互能量积分计算裂纹尖端应力强度因子，本文编程模拟裂纹路径和计算开裂载荷的流程图分别如图 3 和图 4 所示，图中：Δa 为给定的裂纹扩展步长；ΔP 为一较大的载荷增量；ε 为需求的精度。

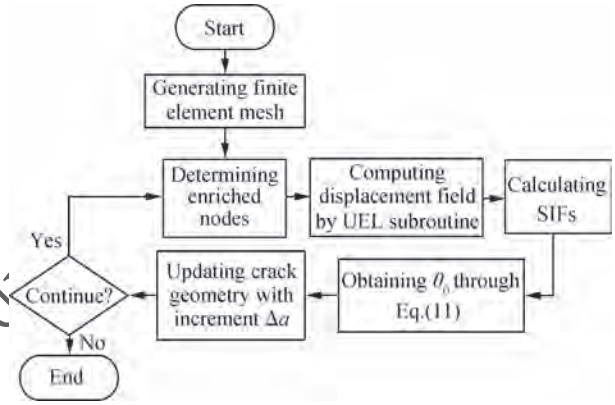


图 3 裂纹扩展路径模拟流程

Fig. 3 Flowchart of crack propagation path simulation

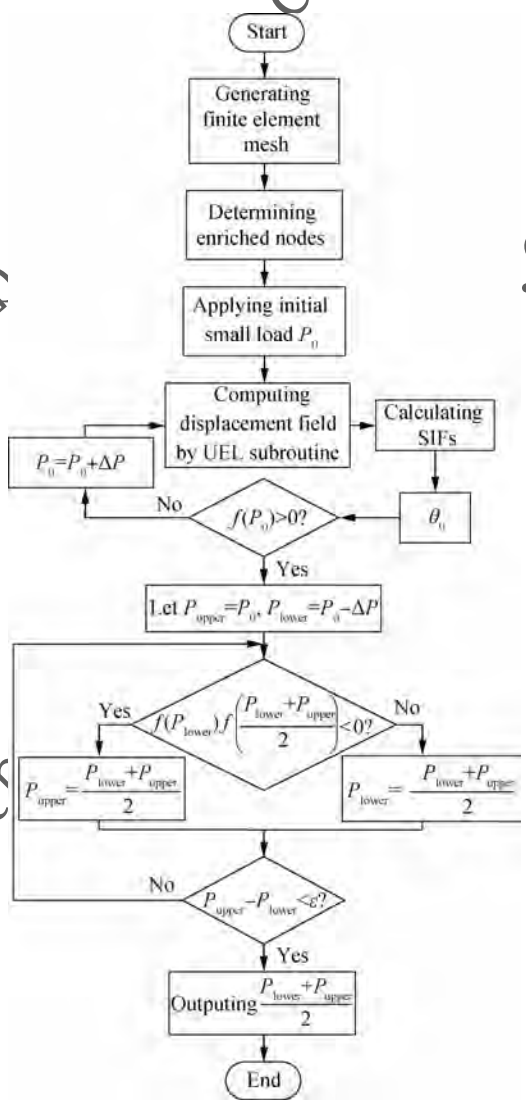


图 4 裂纹起裂载荷计算流程

Fig. 4 Flowchart of crack initiation load calculation

http://fhclxb.buaa.edu.cn

4　算例验证

4.1　裂纹扩展轨迹的验证

采用文献[3]中的算例进行验证，模型的几何参数见图 5，图中：S 为两约束点之间的距离；W 为模型的宽度；δ 为加载点至模型上边界中点的距离；a 为裂纹的宽度。有限元网格采用四边形单元，沿 x 和 y 向分别划分 67 和 24 个单元，整个模型共含有 1 608 个单元和 1 700 个节点。模型计算所得路径与文献[3]的对比结果如图 6 所示。

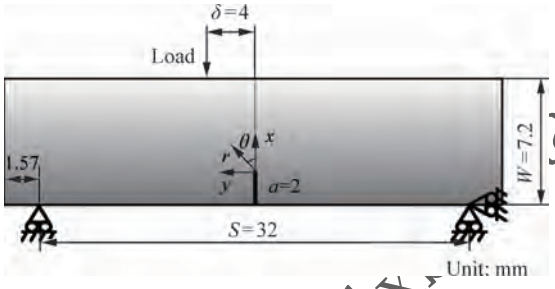


图 5　边缘开裂三点弯梯度板模型

Fig. 5　Model of edge cracked three-point bending graded plate

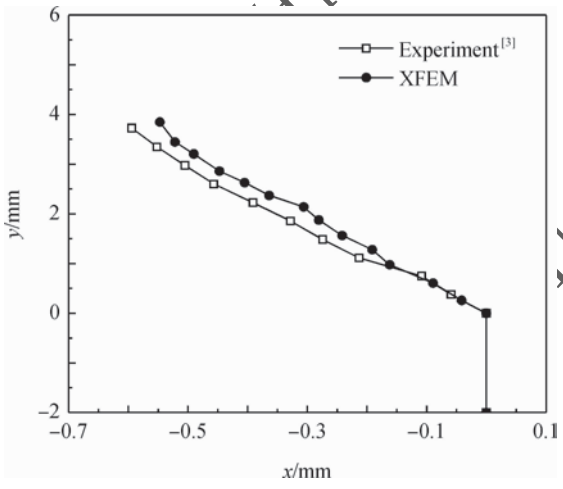


图 6　边缘开裂三点弯梯度板中裂纹扩展路径的 XFEM 与实验[3]对比

Fig. 6　Comparison of crack propagation paths from XFEM and experiment[3] in edge cracked three-point bending graded plate

从图 6 中可以看出，本文得到的裂纹扩展路径与文献[3]中的结果吻合较好，证明了本文所用方法在模拟裂纹扩展路径方面的准确性。

4.2　裂纹起裂载荷的验证

下面的算例取自文献[14]，几何参数见图 7，图中：梯度区域的宽度为 37 mm，两加载点之间的距离为 60 mm。有限元网格采用均布的四边形单元，共含有 2 420 个单元和 2 553 个节点。ξ 为梯度区域的无量纲坐标，裂纹位于梯度区域 $\xi = 0.17$ 处。计算结果列于表 1。表中：P_{cr} 和 K_I 为文献[14]中计算所得的开裂载荷和裂尖 I 型 SIF；P_{XFEM} 和 K_{XFEM} 为本文所计算的相应结果。对比可见本文计算结果误差很小，证明所用方法在计算裂纹起裂载荷方面的准确性。

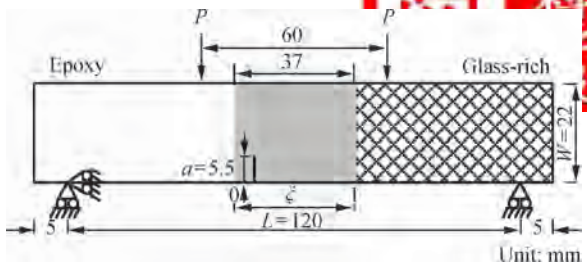


图 7　边缘开裂四点弯玻璃/环氧梯度梁

Fig. 7　Edge cracked four-point bending glass/epoxy graded beam

表 1　玻璃/环氧梯度梁中的裂纹起裂载荷验证结果

Table 1　Verification result of crack initiation load in glass/epoxy graded beam

Parameter	ξ	P_{cr}/N	K_I/(MPa · mm$^{0.5}$)	P_{XFEM}/N	K_{XFEM}/(MPa · mm$^{0.5}$)
Value	0.17	253.3	67.104	241.2	66.092

Notes: ξ—Crack location; P_{cr}—Referential cracking load[14]; K_I—Referential mode-I SIF[14]; P_{XFEM}—Crack initiation load calculated in this paper; K_{XFEM}—Mode-I SIF calculated in this paper.

5　参数讨论算例

5.1　属性分布

下面讨论的功能梯度材料均由两种组分构成，组分体积分数分布都采用指数函数形式，有

$$V_1 = \left(\frac{x - x_A}{x_B - x_A}\right)^g \tag{15}$$

$$V_2 = 1 - V_1 \tag{16}$$

式中：V_1 和 V_2 分别为组分 1 和 2 的体积分数；x_A 和 x_B 为梯度区尺寸(见图 8)；g 为表征组分体积分

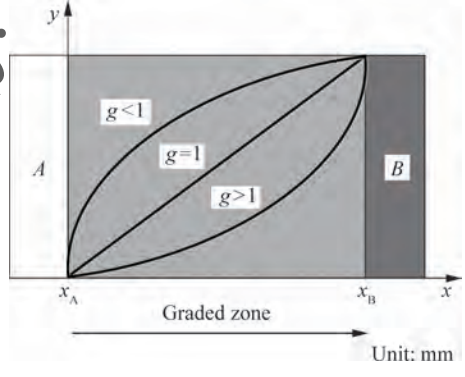


图 8　不同梯度指数 g 下 B 组分体积分数变化示意图

Fig. 8　Schematic diagram of variations of B-constitute volume fractions with different values of gradient index g

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

数变化形式的量，不同 g 下体积分数的变化形式如图 8 所示。算例中采用细观力学中的 Mori-Tanaka 方法计算材料的等效弹性模量和泊松比[15]，采用简单混合率计算得到的等效断裂韧性为

$$K_{\mathrm{Ic}}(\boldsymbol{x}) = K_{\mathrm{Ic1}}V_1 + K_{\mathrm{Ic2}}V_2 \tag{17}$$

式中：K_{Ic} 和 K_{IIc} 分别为组分 1 和组分 2 的断裂韧性。

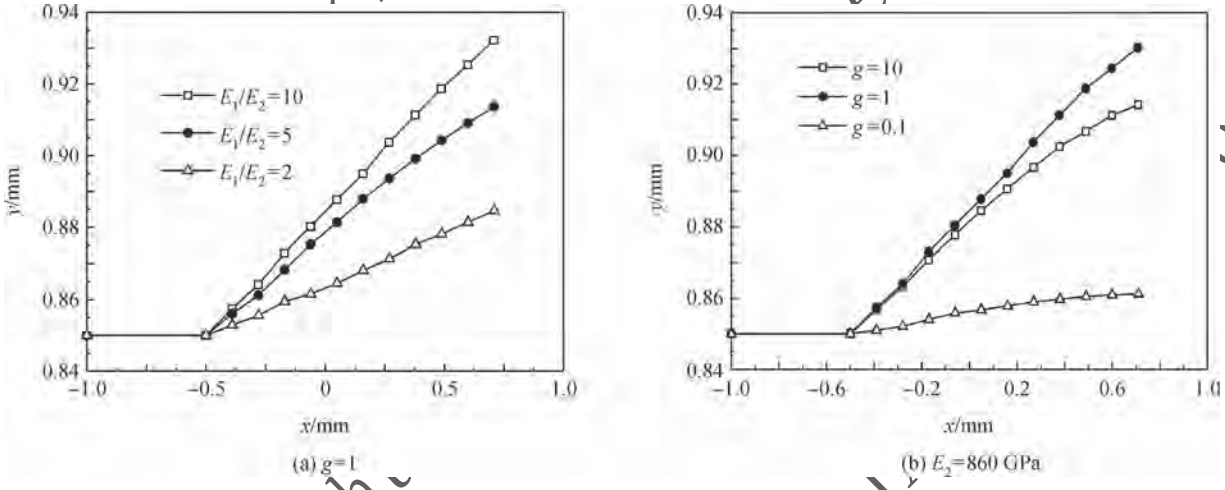
5.2 梯度参数对扩展路径的影响

研究表明，材料的属性梯度参数在裂纹平行梯度方向时对裂纹扩展路径的影响不大，在垂直梯度方向时对裂纹起裂载荷的影响不大。因此下面仅在裂纹垂直梯度时讨论扩展路径，平行梯度时讨论起裂载荷。

采用图 9 中的细长条模型讨论梯度参数 E_1/E_2 和 g 对裂纹扩展路径的影响。几何参数已于图中说明，相应的物理参数为：$E_1=8\ 600$ GPa，泊松比 $\nu_1=\nu_2=0.3$，$K_{\mathrm{Ic1}}=K_{\mathrm{Ic2}}=82.219\ \mathrm{MPa\cdot mm^{0.5}}$。有限元计算中采用四节点四边形单元，沿 x 方向和 y 方向分别划分 100 和 20 个单元，整个模型包括 2 121 个节点和 2 000 个单元。模拟得到的裂纹扩展路径如图 10 所示，计算中裂纹扩展步长取 $\Delta a=0.1$ mm。

图 9 裂纹垂直梯度方向的边缘开裂长板模型

Fig. 9 Model of edge cracked strip with crack perpendicular to gradient direction



(a) $g=1$ (b) $E_2=860$ GPa

图 10 裂纹垂直梯度方向的边缘开裂长板中组分弹性模量比 E_1/E_2 和梯度指数 g 对裂纹扩展路径的影响

Fig. 10 Effects of constituents' elastic modulus ratio E_1/E_2 and gradient index g on crack propagation paths in edge cracked strip with crack perpendicular to gradient direction

从图 10(a)和图 10(b)中可以看出，裂纹始终朝着等效弹性模量较小的方向扩展。g 不变时，E_1/E_2 越大裂纹偏转角越大；E_1/E_2 不变时，g 线性情况下的裂纹偏转角最大。因此得到结论：裂纹的偏转程度随着组分弹性模量比的增加而变大；梯度指数线性时，裂纹偏转程度最大。

5.3 梯度参数对起裂载荷的影响

采用图 11 中的三点弯梯度板模型讨论属性参数对起裂载荷的影响。几何参数见图 11，相应的物理参数为：$E_1=8\ 600$ GPa，$K_{\mathrm{Ic1}}=82.219\ \mathrm{MPa\cdot mm^{0.5}}$，$\nu_1=\nu_2=0.3$。有限元计算中采用四节点四边形单元，沿 x 和 y 方向分别划分 60 和 20 个单元，模型中共包含 1 281个节点和 1 200 个单元，计算结果如图 12 所示。

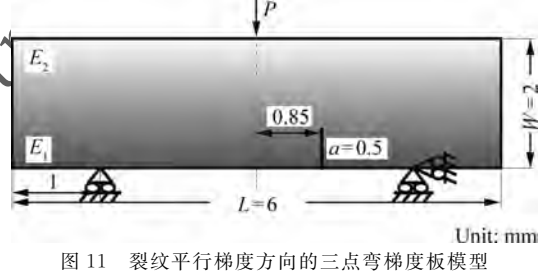
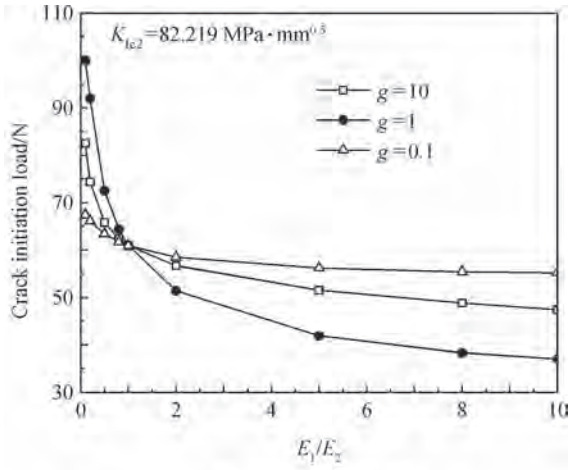


图 11 裂纹平行梯度方向的三点弯梯度板模型

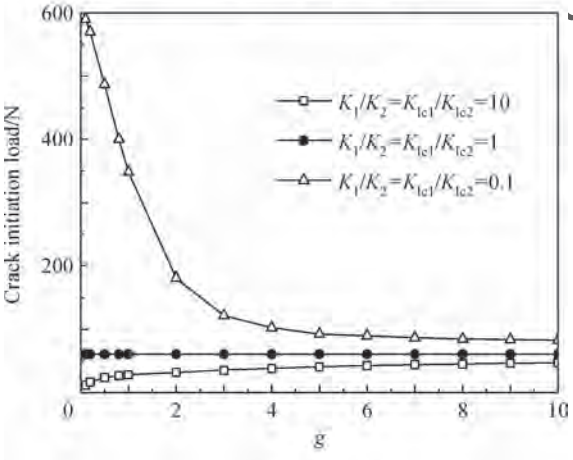
Fig. 11 Model of three-point bending graded plate with crack parallel to gradient direction

http://fhcl.buaa.edu.cn

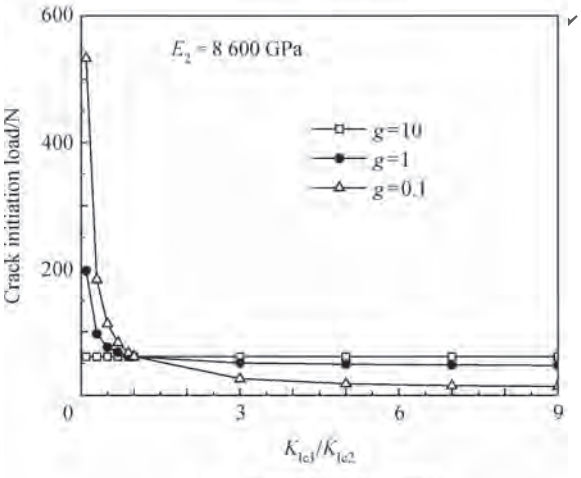
复合材料学报 赠阅



(a) Elastic modulus ratio



(b) Gradient index



(c) Fracture toughness ratio

图 12　裂纹平行梯度方向的三点弯梯度板中组分弹性模量比 E_1/E_2、梯度指数 g 和组分断裂韧性比 K_{Ic1}/K_{Ic2} 对起裂载荷的影响

Fig. 12　Effects of constituents' elastic modulus ratio E_1/E_2, gradient index g and constituents' fracture toughness ratio K_{Ic1}/K_{Ic2} on crack initiation loads in three-point bending graded plate with crack parallel to gradient direction

从图 12(a)～图 12(c)中可以发现：g 不变时，E_1/E_2 越大起裂载荷越小；$E_1/E_2=K_{Ic1}/K_{Ic2}>1$ 时，起裂载荷随 g 增加而变大，$E_1/E_2=K_{Ic1}/K_{Ic2}<1$时，起裂载荷随 g 增加而变小；g 不变时，起裂载荷随 K_{Ic1}/K_{Ic2} 增大而减小，g 达到 10 时起裂载荷基本不随 K_{Ic1}/K_{Ic2} 变化。通过对比分析发现，裂纹所处位置的断裂韧性或弹性模量越大，起裂载荷越大，其中断裂韧性的影响更大。并且 g 较大时，起裂载荷趋于稳定，g 较小时，起裂载荷受弹性模量比和断裂韧性比的影响较大。

6　属性梯度化对材料断裂性能的影响

6.1　扩展路径的影响

材料的属性梯度会改变裂纹的扩展路径以及起裂载荷，因此可以通过合理地设计梯度分布控制裂纹的方向扩展，并增大起裂载荷。下面采用图 13 中带孔板给予验证。几何参数标注于图中，相应的物理参数为 $g=1$，$\nu_1=\nu_2=0.29$，$K_{Ic1}=K_{Ic2}=82.219$ MPa·mm$^{0.5}$，$E_1=8\ 600$ GPa。①均匀情况：$E_1/E_2=1$；② 梯度情况：$E_1/E_2=10$ 和 $E_1/E_2=0.1$。有限元计算中采用四节点四边形单元，模型共含有 3 600 个节点和 3 440 个单元。计算中裂纹扩展步长取 $\Delta a=0.06$ mm，结果如图 14 所示。从图 14 中可以看出材料梯度化对于裂纹扩展路径的影响。均匀材料中裂纹朝着孔边扩展，并最终与孔汇合。功能梯度材料中，由于属性梯度的影响，裂纹向上或向下偏转，避开了结构开孔。

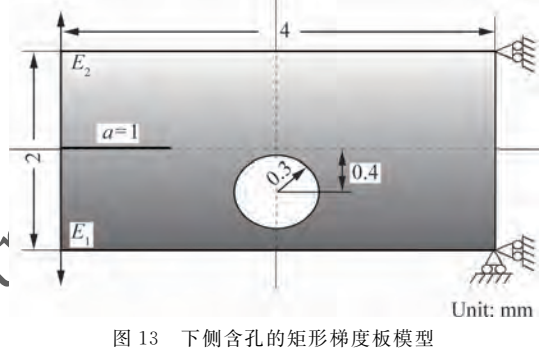


图 13　下侧含孔的矩形梯度板模型

Fig. 13　Model of rectangular graded plate with a hole at bottom part

6.2　起裂载荷的影响

采用 5.3 节中所用的三点弯梯度板模型验证属性梯度对起裂载荷的影响。物理属性为 $g=1$，$\nu_1=\nu_2=0.30$，① 均匀材料 1：$E_1=119$ MPa，$K_{Ic1}=379.473$ MPa·mm$^{0.5}$；② 均匀

http://nclxb.buaa.edu.cn

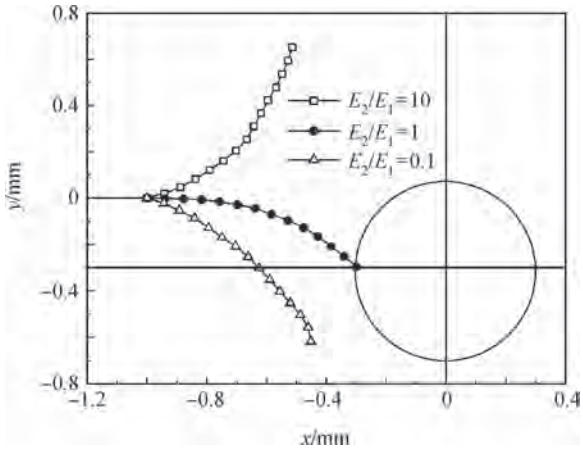


图 14　不同组分弹性模量比 E_1/E_2 下含孔梯度矩形板中的裂纹路径

Fig. 14　Crack paths in rectangular graded plate with a hole under different constituents' elastic modulus ratio E_1/E_2

材料 2：$E_2=201$ MPa，$K_{Ic2}=101.193$ MPa·mm$^{0.5}$；③ 梯度情况，裂纹位于材料 1 端。有限元计算中采用四节点四边形单元，沿 x 和 y 方向分别划分 60 和 20 个单元，模型共含有 1 281 个节点和1 200个单元。

图 15 给出了不同初始裂纹长度下，均匀材料与功能梯度材料中起裂载荷的对比图。可以看出，梯度和均匀材料中，起裂载荷均随着初始裂纹长度的增大而减小。在初始裂纹长度 $a\leqslant 0.18W$ 的情况下，功能梯度材料中的起裂载荷高于两种均匀材料，$a>0.18W$ 时介于两种材料之间。图 16 给出了相同初始裂纹长度下，均匀材料与功能梯度材料中

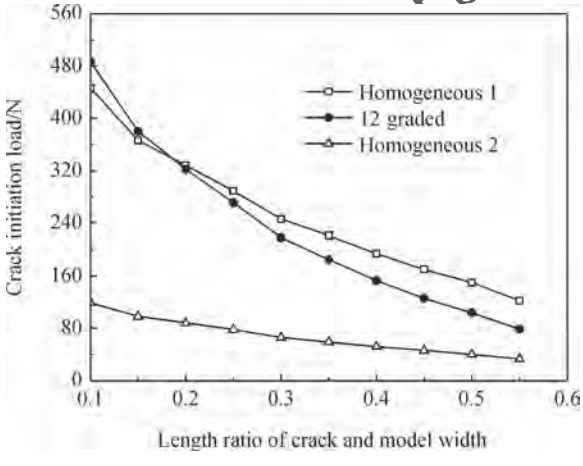


图 15　裂纹平行梯度方向的三点弯梯度板中组分均匀和梯度化情况下的起裂载荷随初始裂纹长度的变化

Fig. 15　Crack initiation load vs initial crack length in three-point bending graded plate whose crack parallels to gradient direction with homogeneous and graded constituents

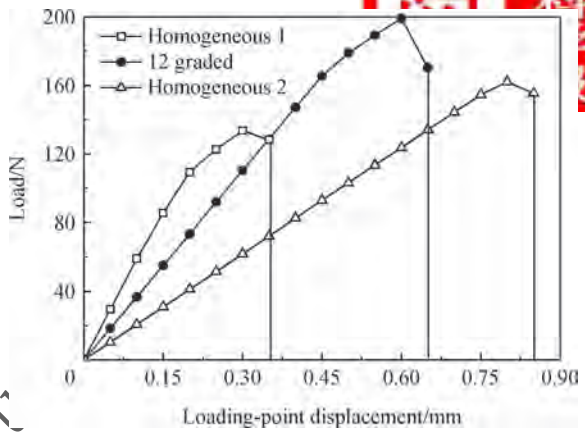


图 16　裂纹平行梯度方向的三点弯梯度板中组分均匀和梯度化情况下的加载点外力随位移的变化

Fig. 16　Load vs displacement at loading point in three-point bending graded plate whose crack parallels to gradient direction with homogeneous and graded constituents

的加载点载荷-位移曲线图。可以看出：在加载点位移相同的情况下，材料 1 具有较高的承受外载能力，然而其极限承载载荷最小；材料 2 虽然极限载荷较大，然而相同位移下的载荷承载能力却不高；而功能梯度材料综合了两种材料的优点，且具有最高的极限承载载荷。

7　结　论

（1）梯度扩展有限元法（XFEM）结合最大周向应力准则能够很好地模拟功能梯度材料（FGM）中的裂纹扩展路径以及裂纹的起裂载荷。

（2）在外载平行梯度方向时，垂直梯度的裂纹会朝着等效弹性模量小的方向扩展。组分的弹性模量比越大，裂纹的偏转角越大，梯度指数线性时的偏转程度最大。

（3）外载和裂纹均平行梯度方向时，裂纹尖端所处位置处的断裂韧性或弹性模量越大，起裂载荷越大。梯度指数 g 较小时起裂载荷受组分弹性模量比和断裂韧性比的影响较大，在 g 较大时趋于稳定。

（4）通过合理设计材料的梯度属性，可以改变裂纹的扩展路径和起裂载荷，从而改善结构的使用寿命及安全性。

参考文献：

[1]　Shinno M, Hirai M, Watanabe R. Functionally graded materials—super heat-resistant material application in cosmic ma-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

chine[J]. The Japanese Journal of Composite Materials, 1987, 13(6): 257-264.

[2] Jin Z H, Feng Y X. Thermal fracture resistance of a functionally graded coating with periodic edge cracks[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(17): 4189-4197.

[3] Jin X, Wu L Z, Yu H J, et al. The influence of material gradation on the mixed mode crack growth in metal/ceramic functionally graded materials[C]//Conference Proceedings of the 15th National Conference on Composite Materials (Volume 2). Beijing: National Defend Industry Press, 2008: 768-771 (in Chinese).
金鑫，吴林志，于红军，等. 功能梯度材料中材料梯度对裂纹扩展路径的影响[C]//第十五届全国复合材料学术会议论文集(下册). 北京：国防工业出版社，2008：768-771.

[4] Yao X F, Xu W, Bai S L, et al. Caustics analysis of the crack initiation and propagation of graded materials[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3-4): 953-962.

[5] Abanto-Bueno J, Lambros J. An experimental study of mixed mode crack initiation and growth in functionally graded materials[J]. Experimental Mechanics, 2006, 46(2): 179-196.

[6] Tilbrook M T, Moon R J, Hoffman M. Crack propagation in graded composites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(2): 201-220.

[7] Rousseau C E, Tippur H V. Compositionally graded materials with crack normal to the elastic gradient[J]. Acta Materialia, 2000, 48(16): 4021-4033.

[8] Kim J H, Paulino G H. On fracture criteria for mixed-mode crack propagation in functionally graded materials[J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2007, 14(4): 227-244.

[9] Comi C, Mariani S. Extended finite element simulation of quasi-brittle fracture in functionally graded materials[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2007, 196(41-44): 4013-4026.

[10] Steigemann M, Specovius-Neugebauer M, Fulland M, et al. Simulation of crack paths in functionally graded materials[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2010, 77(11): 2145-2157.

[11] Moes N, Dolbow J, Belytschko T. A finite element method for crack growth without remeshing[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1999, 46(1): 131-150.

[12] Sukumar N, Prévost J H. Modeling quasi-static crack growth with the extended finite element method Part I: Computer implementation[J]. International Journal of Solids and Structures, 2003, 40(26): 7513-7537.

[13] Kim J H, Paulino G H. An accurate scheme for mixed-mode fracture analysis of functionally graded materials using the interaction integral and micromechanics models[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 2003, 58(10): 1457-1497.

[14] Kim J H, Paulino G H. Simulation of crack propagation in functionally graded materials under mixed-mode and non-proportional loading[J]. Mechanics and Materials in Design, 2004, 1(1): 63-94.

[15] Chen K, Xu X W, Guo S X. Graded extended finite elements for stress intensify factor of graded composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 168-176 (in Chinese).
陈康，许希武，郭树祥. 梯度复合材料应力强度因子计算的梯度扩展单元法[J]. 复合材料学报，2013，30(3)：168-176.

Finite element analysis of crack propagation paths and crack initiation loads in graded composites

LYU Yi, XU Xiwu*, GUO Shuxiang

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To simulate fracture problems that might occur during the engineering service of functionally graded material (FGM) and calculate the corresponding crack initiation loads, graded extended finite element was embedded into ABAQUS software by user-defined subroutine UEL, and physical fields in functionally graded materials were simulated by finite element method. Mixed-mode stress intensity factors (SIFs) were calculated by interactive energy integral post-processing subroutine. Maximum hoop stress criterion was adopted in subroutines to calculate crack deflection angles, and to predict crack propagation paths and crack initiation loads in functionally graded materials were both predicted. Influences of material gradient parameters on cracking propagation paths and crack initiation loads were discussed. The improvement of fracture characteristics in graded composites was validated by comparing with homogeneous materials. The results show that the initial crack perpendicular to the gradient direction tends to propagate towards the part exhibiting lower equivalent elastic modulus, and the crack deflection angle peaks at linear gradient index, and increases with the elastic modulus ratio of constitutes. When the applied load and the initial crack are both parallel to the gradient direction, an increase in the equivalent elastic modulus and fracture toughness or a decrease in the gradient index all lead to an enhanced crack initiation load.

Keywords: graded composites; maximum hoop stress criterion; interaction energy integral; crack propagation path; crack initiation load

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150623.003

全文下载

基于耦合扩展多尺度有限元方法的功能梯度材料热应力分析

杨东生，张盛，张洪武*

（大连理工大学 运载工程与力学学部 工程力学系，工业装备结构分析国家重点实验室，大连 116024）

摘　要： 以高效模拟功能梯度材料(FGM)微观非均质性对整体热力学性能的影响为研究目的，通过随机形态描述函数(RMDF)法和体积分数的指数分布建立 FGM 二维微结构，在此基础上，发展了 FGM 热应力分析的耦合扩展多尺度有限元方法(CEMsFEM)。该方法基于扩展多尺度有限元方法(EMsFEM)的基本思想，对温度场和位移场构造数值基函数，以把微观非均质材料性质带到宏观响应中。同时为了考虑泊松效应导致的不同方向间的耦合作用，在位移场数值基函数中增加了耦合附加项，通过数值基函数建立宏微观单元信息的映射关系，在宏观尺度求解有效方程，节约计算量。为了更好地考虑微观载荷的影响，把结构的真实响应分解为宏观响应和微观扰动，进一步推导出修正的宏观载荷向量。通过不同体积分数分布的 FGM 在不同载荷工况下的热应力分析算例验证了本文中方法的正确性和有效性，最后讨论了微结构的尺寸效应对结构热力学响应的影响。

关键词： 功能梯度材料；随机形态描述函数法；数值基函数；热应力分析；多尺度方法

中图分类号： TB330.1　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1107-11

功能梯度材料(FGM)作为一种特殊功能材料，通过在制备时连续控制各组分含量的分布，使材料的宏观特性在空间呈现梯度变化，以缓和不同材料热膨胀失配导致的热应力，满足结构元件不同部位对材料使用性能的不同要求，达到优化结构整体使用性能的目的。FGM 在许多工程领域都有广阔的应用前景，然而材料的不均匀性使传统力学概念、理论和计算方案不再适用，因此对 FGM 力学问题的深入研究，是进一步推广其应用的前提。

对 FGM 已有的研究包括理论和数值计算方法，其力学研究的综述参见文献[1-3]。由于控制方程为随空间坐标变系数的微分方程，其解析求解十分困难。近年来，研究者发展了多种复杂材料等效性质预测的数值方法，比如有效性质方法、均匀化方法、代表体元法等。这些方法多基于周期性假设和尺度分离假设，然而 FGM 内在微结构的多样性和随机性对均匀化方法的广泛应用提出了挑战。在工程应用中，对不均匀材料若直接采用常规有限元法，考虑材料的细观微结构，在细观结构上进行有限元计算，需要使单元尺寸小于最小材料不均匀尺度，这样会耗费大量的计算资源，甚至无法求解[4]。程红梅和曹志远[5-6]提出了一种用于 FGM 分析的细观元法，该方法能反映材料功能梯度变化特征，实现材料细观结构到宏观响应的跨尺度分析，然而该方法中的宏细观节点自由度转换矩阵是由解析形函数矩阵组装而成，并不能精确反映宏观单元内部的真实变形构型。另一方面，针对材料的非均质性，一些学者在传统有限元方法的基础上作了大量改进其形函数的研究，比如 Babuška 和 Osborn 等[7-8]提出的广义有限元方法可考虑有限单元内部的局部性质，扩展了有限元方法的应用范围。基于改进有限元形函数的思想，Hou 和 Wu 等[9-10]发展了求解椭圆型微分方程问题的多尺度有限元方法，通过在粗网格单元内部求解边界值问题，得到反映单元内部材料不均匀性的数值基函数，并从数学上证明了该方法的精度和收敛性。Zhang 等[11-12]研究了求解力学问题的扩展多尺度有限元方法(EMsFEM)，可考虑不同坐标方向上由于泊松效应

收稿日期： 2014-06-30；**录用日期：** 2014-09-06；**网络出版时间：** 2015-06-23　17:20
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150623.1720.003.html
基金项目： 国家自然科学基金(11232003；91315302)；国家“973”计划(2010CB832704)；教育部博士点基金(20130041110050)
通讯作者： 张洪武，博士，教授，硕士生/博士生导师，研究方向为计算力学与工程科学计算。　E-mail：zhanghw@dlut.edu.cn

引用格式：杨东生，张盛，张洪武. 基于耦合扩展多尺度有限元方法的功能梯度材料热应力分析[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1107-1116. Yang D S, Zhang S, Zhang H W. Thermal stress analysis of functionally graded material based on coupling extended multi-scale finite element method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1107-1116.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

带来的耦合，其数值算例表明，可以获得很好的计算精度。该方法可直接从细观结构出发求解结构的宏观响应，并通过数值形函数得到降尺度计算结果，相对于传统有限元法，可大规模节省计算量。然而该方法应用于 FGM 方面的研究还未见报道，由于 FGM 微结构及工况的特殊性，在方法实施过程中需要作特殊处理。

本文中发展了 FGM 热应力分析的耦合扩展多尺度有限元法(CEMsFEM)[13]。首先研究了 FGM 的微结构表征方法；然后介绍了数值基函数的构造过程；为了更好地考虑微观热应力的影响，把结构的真实响应分解为宏观响应和微观扰动，并推导出相应的宏观应力向量；随后给出了宏观单元矩阵、宏观尺度计算方程以及降尺度计算公式；最后通过数值算例验证了本文方法的正确性和有效性。

1　FGM 微结构表征

基于随机形态描述函数(RMDF)[14]和体积分数的指数分布函数来构造 FGM 微结构。以二维问题为例，RMDF 定义为如下二维高斯函数

$$f(\Omega)=\sum_{i=1}^{N}c_i\exp\{-[(x-x^{(i)})^2+(y-y^{(i)})^2]/w_i^2\} \tag{1}$$

式中：N 为高斯函数的个数；幅值 c_i 在[−1，1]范围内随机选择；中心点坐标 $(x^{(i)},y^{(i)})$ 在 Ω 范围内随机选择。为了通过高斯函数的个数 N 来控制微结构的复杂程度，高斯函数的空间宽度值取为 $w_i=l/\sqrt{N}$，其中 l 为材料的特征长度尺度。随机微结构材料分布 $p(\boldsymbol{x})$ 可通过 RMDF 和临界值 f_0 来定义，即

$$p(\boldsymbol{x})=\begin{cases}p^{(1)} & \text{if } f(\Omega)>f_0\\ p^{(2)} & \text{if } f(\Omega)<f_0\end{cases} \tag{2}$$

式中：$p^{(i)}(i=1,2)$ 为第 i 相的材料性质。第 1 相的体积分数可计算为

$$V_1=\frac{1}{|\Omega|}\int_{\Omega}H(f(\Omega)-f_0)\mathrm{d}\Omega \tag{3}$$

式中：$H(\cdot)$ 为 Heaviside 阶跃函数。这样可以通过选择适当的临界值 f_0 来得到需要的体积分数分布。体积分数分布函数采用指数模型[15-16]

$$V_1(\Omega)=\begin{cases}\phi_0 & 0\leqslant x\leqslant x_0\\ (\phi_1-\phi_0)\left(\dfrac{x-x_0}{x_1-x_0}\right)^n & x_0<x<x_1\\ \phi_1 & x_1\leqslant x\leqslant 1\end{cases} \tag{4}$$

式中：x 为成分点距变化面的距离与厚度的比率；x_0 和 x_1 分别为内外层表面非梯度层的厚度比率；ϕ_0 和 ϕ_1 为内外层体积分数值。其中采用指数 n 来描述成分梯度，该模型成分分布的可变范围较大。取不同 n 值分布的 FGM 体积分数分布如图 1 所示，采用不同指数值 n 和高斯函数的个数 N 生成的微结构材料分布如图 2 所示。

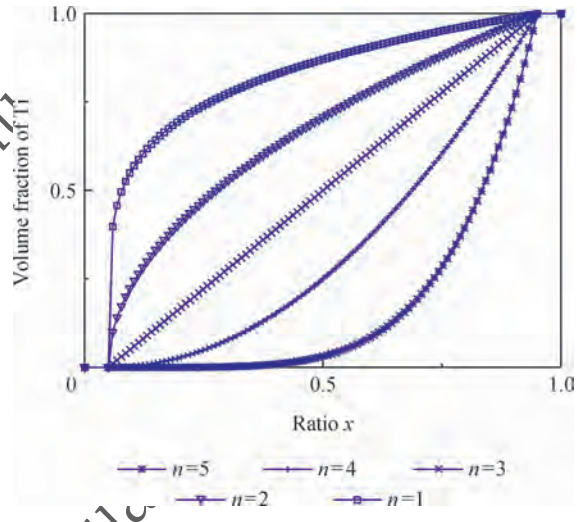


图 1　不同指数值 n 对应的 FGM 体积分数分布

($\phi_0=0$、$\phi_1=1$、$x_0=0.05$、$x_1=0.95$)

Fig. 1　Volume fraction distribution of FGM for different exponent values n ($\phi_0=0$, $\phi_1=1$, $x_0=0.05$, $x_1=0.95$)

2　CEMsFEM 的实施

CEMsFEM 的基本思想是构造反映微观不均匀性的数值基函数，与均匀化方法相比，该方法不需要基于周期性假设和尺度分离假设，并且利用数值基函数可以很容易地实现降尺度计算，获得微观结构响应结果[12]。

2.1　数值基函数的构造

对于温度场问题，需要求解如下边界值问题来构造数值基函数

$$\begin{cases}-\mathrm{div}(\boldsymbol{k}\cdot\mathrm{grad}\ N_I)=0 & \text{in } \Omega_{\mathrm{E}}\\ N_I=\xi_I & \text{on } \Gamma_{\mathrm{E}}\end{cases} \tag{5}$$

式中：$\boldsymbol{k}$ 为热传导矩阵，其取值和当前温度有关；N_I 为数值形函数场，$I=1,2,3,4$ 为各粗网格节点；Ω_{E} 和 Γ_{E} 分别为子网格域和其边界；ξ_I 为边界上的指定值。

对于结构位移场，需要求解如下边界值问题来构造数值基函数

$$\begin{cases}\boldsymbol{L}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{0} & \text{in } \Omega_{\mathrm{E}}\\ \boldsymbol{u}\ \text{affined} & \text{on } \Gamma_{\mathrm{E}}\end{cases} \tag{6}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

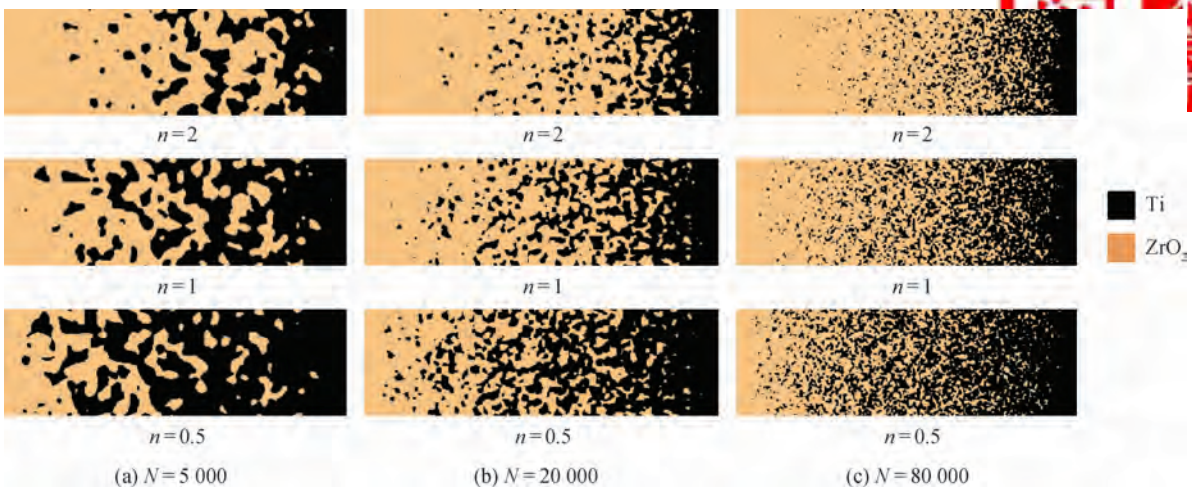


图 2　采用不同指数值 n 和高斯函数个数 N 生成的 FGM 微结构

（结构尺寸为 20 mm×6 mm，网格尺寸为 0.05 mm）

Fig. 2　Microstructures of FGM generated by varying exponent value n and number of Gauss function N

(size of structure is 20 mm×6 mm, mesh size is 0.05 mm)

式中：$\boldsymbol{L}$ 为微分算子；$\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{D}(T)\cdot\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{u}$ 为应力的矢量形式，$\boldsymbol{D}$ 为弹性本构矩阵，$\boldsymbol{u}$ 为位移矢量。针对不同的材料非均质性，可以施加线性边界条件、周期边界条件、超样本边界条件来改善数值形函数的精度。数值形函数的具体构造过程及性质参见文献[11-13]。

通过数值基函数，微观单元信息可以映射到宏观节点，在宏观节点上进行总体方程求解，从而节省计算量。对于 FGM 的热应力分析，热载荷作为微观载荷，除了要考虑其对宏观方程的载荷贡献之外，还要考虑其在子网格内部的影响。在考虑微观扰动之后，宏、微观单元的映射关系可表示为

$$\boldsymbol{T}_{\mathrm{e}}=\boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{E}}+\tilde{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}},\ \boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}=[\boldsymbol{R}_{\mathrm{e1}}^{\mathrm{t}}\quad \boldsymbol{R}_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{t}}\quad \boldsymbol{R}_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{t}}\quad \boldsymbol{R}_{\mathrm{e4}}^{\mathrm{t}}]^{\mathrm{T}} \tag{7}$$

$$\boldsymbol{u}_{\mathrm{e}}=\boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{u}}\boldsymbol{u}_{\mathrm{E}}+\tilde{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}},\ \boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{u}}=[\boldsymbol{R}_{\mathrm{e1}}^{\mathrm{u}}\quad \boldsymbol{R}_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{u}}\quad \boldsymbol{R}_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{u}}\quad \boldsymbol{R}_{\mathrm{e4}}^{\mathrm{u}}]^{\mathrm{T}} \tag{8}$$

式中：$\boldsymbol{T}_{\mathrm{e}}$ 和 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{e}}$ 分别为子网格单元的温度和位移向量；$\boldsymbol{T}_{\mathrm{E}}$ 和 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{E}}$ 分别为宏观粗单元的温度和位移向量；$\boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}$ 和 $\boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{u}}$ 分别为温度和位移的宏观-微观转换矩阵；$\tilde{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}$ 和 $\tilde{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}$ 分别为温度和位移的微观扰动，可以看做对宏观降尺度结果的修正；此外，

$$\begin{cases}\boldsymbol{R}_J^{\mathrm{t}}=[N_1^{\mathrm{t}}(J)\quad N_2^{\mathrm{t}}(J)\quad N_3^{\mathrm{t}}(J)\quad N_4^{\mathrm{t}}(J)]^{\mathrm{T}}\\ \boldsymbol{R}_J^{\mathrm{u}}=\begin{bmatrix}N_{1xx}(J)\ N_{1xy}(J)\ N_{2xx}(J)\ \cdots\ N_{4xy}(J)\\ N_{1yx}(J)\ N_{1yy}(J)\ N_{2yx}(J)\ \cdots\ N_{4yy}(J)\end{bmatrix}^{\mathrm{T}}\end{cases} \tag{9}$$

式中：J 为子网格内节点，$J=1,2,\cdots,n$；$N_I^{\mathrm{t}}(J)$ 为粗单元 E 第 I 个宏观节点的温度场数值基函数在域内第 J 个子网格节点上的值；$\boldsymbol{N}_{Ix}(J)=[N_{Ixx}(J)\ N_{Iyx}(J)]^{\mathrm{T}}$ 和 $\boldsymbol{N}_{Iy}(J)=[N_{Ixy}(J)\ N_{Iyy}(J)]^{\mathrm{T}}$ 分别为粗单元 E 第 I 个宏观节点 x 和 y 方向上的位移场数值基函数在域内第 J 个子网格节点的值。

2.2　微观扰动的求解

首先，给定微观载荷和结构，对求解微观扰动的载荷和边界条件，除了原始结构的边界条件和载荷外，还对新增加的边界施加约束边界条件。在粗网格单元上求解得到的结果记为 $\bar{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}$ 或 $\bar{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}$。另外，在 FGM 微结构中，单胞边界也存在材料不均匀性，本文采用超样本方法来提高单胞边界处的精度，减小新增加边界约束的影响。在施加超样本边界条件时，考虑比粗网格单元区域大的区域 Ω_{E}'，考虑该域内的所有微观约束和载荷，并对新增加的边界施加约束边界条件。求解边界值问题，然后从结果中提取目标粗网格单元域上的结果，同样记为 $\bar{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}$ 或 $\bar{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}$。

为了使扰动结果在各宏观节点处满足协调条件，需要对扰动结果进行处理。首先提取扰动结果在宏观节点对应位置处的值并记为 $\hat{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{E}}$ 或 $\hat{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{E}}$，以此结果和数值形函数插值得到的结果记为 $\hat{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}$ 或 $\hat{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}$，则处理后的微观扰动结果为

$$\begin{cases}\tilde{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}=\bar{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}-\hat{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}=\bar{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}-\boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}\hat{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{E}}\\ \tilde{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}=\bar{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}-\hat{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}=\bar{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{e}}-\boldsymbol{G}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{u}}\hat{\boldsymbol{u}}_{\mathrm{E}}\end{cases} \tag{10}$$

由此方法得到的微观扰动结果满足宏观节点处的协调条件。

2.3　宏观单元矩阵及宏观计算

考虑材料性质随温度变化，热传导控制方程、

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

力学平衡方程及本构关系表示为

$$\rho(\boldsymbol{x},T)c(\boldsymbol{x},T)\dot{T}-\mathrm{div}(\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x},T)\cdot\mathrm{grad}\ T)=Q \tag{11}$$

$$\boldsymbol{L}^{\mathrm{T}}\cdot\boldsymbol{\sigma}+\boldsymbol{f}=\boldsymbol{0},\ \boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{D}(\boldsymbol{x},T)\cdot(\boldsymbol{\varepsilon}-\boldsymbol{\varepsilon}_0-\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{e},T}) \tag{12}$$

式中：$\dot{T}$ 为温度对时间的微分；Q 为热源；ρ 为质量密度；c 为比热容；$\boldsymbol{k}$ 为热传导张量；$\boldsymbol{\varepsilon}$ 为应变的矢量形式；$\boldsymbol{f}$ 为单位体积的体积力。本文考虑材料性质随温度变化的特点，各材料性质均为温度的函数，$\boldsymbol{\varepsilon}_0$ 为由温度升高产生的热应变，$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{e},T}$ 为由材料性质随温度变化导致的应变。应变和热应变表示为

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{u},\ \boldsymbol{\varepsilon}_0=\boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{x},T)(T-T_0) \tag{13}$$

式中：$\boldsymbol{\alpha}$ 为热膨胀系数矩阵；T_0 为初始温度分布。对细网格单元的温度和位移进行离散可得到细网格单元的热泛函和应变能泛函为

$$\begin{cases}\varphi_{\mathrm{e}}=\dfrac{1}{2}\boldsymbol{T}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{e}}+\dot{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{C}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{e}}-(\boldsymbol{F}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{e}}+c_0\\ \Pi_{\mathrm{e}}=\dfrac{1}{2}\boldsymbol{u}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{\mathrm{e}}\boldsymbol{u}_{\mathrm{e}}-\boldsymbol{F}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{u}_{\mathrm{e}}+c_0\end{cases} \tag{14}$$

式中：c_0 为与变分无关的常数。单元矩阵和载荷向量表示为

$$\begin{cases}\boldsymbol{K}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}=\displaystyle\int_{\Omega_{\mathrm{e}}}\nabla\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{k}\ \nabla\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}\mathrm{d}\Omega+\int_{\Gamma_h^{\mathrm{e}}}h\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}\mathrm{d}\Gamma\\ \boldsymbol{C}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}=\displaystyle\int_{\Omega_{\mathrm{e}}}\rho c\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}\mathrm{d}\Omega\\ \boldsymbol{F}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{t}}=\displaystyle\int_{\Omega_{\mathrm{e}}}Q\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}\mathrm{d}\Omega+\int_{\Gamma_q^{\mathrm{e}}}\hat{q}\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}\mathrm{d}\Gamma+\int_{\Gamma_h^{\mathrm{e}}}hT_{\infty}\boldsymbol{N}_{\mathrm{t}}\mathrm{d}\Gamma\end{cases} \tag{15}$$

$$\begin{cases}\boldsymbol{K}_{\mathrm{e}}=\displaystyle\int_{\Omega_{\mathrm{e}}}\boldsymbol{B}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{D}\boldsymbol{B}\mathrm{d}\Omega\\ \boldsymbol{F}_{\mathrm{e}}=\displaystyle\int_{\Omega_{\mathrm{e}}}\boldsymbol{B}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{D}\boldsymbol{\varepsilon}^0\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega_{\mathrm{e}}}\boldsymbol{f}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{N}_{\mathrm{u}}\mathrm{d}\Omega+\int_{\Gamma_\sigma}\hat{\boldsymbol{\sigma}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{N}_{\mathrm{u}}\mathrm{d}\Gamma\end{cases} \tag{16}$$

式中：$\boldsymbol{N}_{\mathrm{u}}$ 为细网格单元的(标准有限元)形函数；$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ 为边界 Γ_σ 上的面荷载；$\hat{q}$ 为指定热流；h 和 T_∞ 为对流边界上的对流系数和环境温度。累加每个粗网格单元内所有细网格单元的泛函和应变能，并利用式(10)，忽略常数项，得到

$$\begin{cases}\varphi_{\mathrm{E}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}\varphi_{ei}=\frac{1}{2}\boldsymbol{T}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{E}}+\dot{\boldsymbol{T}}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{C}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{E}}-(\boldsymbol{F}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{t}})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{T}_{\mathrm{E}}\\ \Pi_{\mathrm{E}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}\Pi_{ei}=\frac{1}{2}\boldsymbol{u}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{\mathrm{E}}\boldsymbol{u}_{\mathrm{E}}-\boldsymbol{F}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{u}_{\mathrm{E}}\end{cases} \tag{17}$$

式中：m 为粗单元内部的细单元个数，等效单元矩阵和矢量表达为

$$\begin{cases}\boldsymbol{K}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{t}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}(\boldsymbol{G}_{ei}^{\mathrm{t}})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{ei}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{G}_{ei}^{\mathrm{t}}\\ \boldsymbol{C}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{t}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}(\boldsymbol{G}_{ei}^{\mathrm{t}})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{C}_{ei}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{G}_{ei}^{\mathrm{t}}\\ \boldsymbol{F}_{\mathrm{E}}^{\mathrm{t}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}(\boldsymbol{F}_{ei}^{\mathrm{t}}-\boldsymbol{K}_{ei}^{\mathrm{t}}\tilde{\boldsymbol{T}}_{ei})\boldsymbol{G}_{ei}^{\mathrm{t}}\end{cases} \tag{18}$$

$$\begin{cases}\boldsymbol{K}_{\mathrm{E}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}(\boldsymbol{G}_{ei})^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{ei}\boldsymbol{G}_{ei}\\ \boldsymbol{F}_{\mathrm{E}}=\displaystyle\sum_{i=1}^{m}(\boldsymbol{F}_{ei}-\boldsymbol{K}_{ei}\tilde{\boldsymbol{u}}_{ei})\boldsymbol{G}_{ei}\end{cases} \tag{19}$$

式中：$\boldsymbol{K}_{ei}^{\mathrm{t}}\tilde{\boldsymbol{T}}_{ei}$ 和 $\boldsymbol{K}_{ei}\tilde{\boldsymbol{u}}_{ei}$ 为由预修正带来的内部载荷。对应变能取驻值得到

$$\boldsymbol{C}^{\mathrm{t}}\dot{\boldsymbol{T}}+\boldsymbol{K}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{T}=\boldsymbol{F}^{\mathrm{t}},\ \boldsymbol{K}\boldsymbol{U}=\boldsymbol{F} \tag{20}$$

其中的总体矩阵由宏观单元矩阵组装而来

$$\begin{cases}\boldsymbol{K}^{\mathrm{t}}=\mathop{\mathbf{A}}_{i=1}^{M}\boldsymbol{K}_{\mathrm{E}i}^{\mathrm{t}},\boldsymbol{C}^{\mathrm{t}}=\mathop{\mathbf{A}}_{i=1}^{M}\boldsymbol{C}_{\mathrm{E}i}^{\mathrm{t}},\ \boldsymbol{F}^{\mathrm{t}}=\mathop{\mathbf{A}}_{i=1}^{M}\boldsymbol{F}_{\mathrm{E}i}^{\mathrm{t}}\\ \boldsymbol{K}=\mathop{\mathbf{A}}_{i=1}^{M}\boldsymbol{K}_{\mathrm{E}i},\ \boldsymbol{F}=\mathop{\mathbf{A}}_{i=1}^{M}\boldsymbol{F}_{\mathrm{E}i}\end{cases} \tag{21}$$

式中：$\mathop{\mathbf{A}}_{i=1}^{M}$ 为组装算子；M 为粗单元总数。

以上方程可以在宏观尺度求解。对非线性热传导问题，采用修正的 Newton-Raphson 迭代方法求解，热弹性分析的材料性质在非线性热传导计算之后可以确定，因此热弹性方程的求解是一个线性的过程。

3　数值算例

FGM 的解析和半解析模型多用来预测材料的宏观响应，不能计算材料的微观结果，所以本文中以常规有限元法在微观尺度的解作为参考，为了使常规有限元方法也能求解，选择小规模自由度的模型。在求解数值基函数和微观扰动结果时，采用的是常规有限元方法，所以在结果比较时也以常规有限元方法为基准，若两者吻合，则能证明本文方法的正确性。由于材料的不均匀性，不同网格尺寸会对结果有一定的影响，随着网格的加密，计算结果趋于收敛，精度得到提高，这是常规有限元方法求解的特点，在本文没有展开讨论，本文只选择了一种网格密度对两种方法的结果进行了比较。

3.1　金属-陶瓷 FGM 热应力分析

航天器往返大气时，其头部和燃烧室内壁与其他部件之间温差达到上千度，在高温气体一侧

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

需要耐热性及隔热性良好的陶瓷材料来适应几千度的高温，而在另一侧需要导热性和机械强度良好的金属材料，由于两者热膨胀系数不同，会产生较大的热应力，采用 FGM 的设计可以使材料内部界面消失，缓和热应力。本算例分析 Ti/ZrO_2 金属-陶瓷 FGM，采用图 2 所示的 9 种材料微结构进行计算，其随温度变化的材料性质[17]表示为

$$p(n) = p_0(p_{-1}/T + 1 + p_1 T + p_2 T^2 + p_3 T^3) \tag{22}$$

式中各系数如表 1 所示。考虑如下工况，初始条件为 0 ℃，陶瓷侧在时间间隔$[0, t_0]$上承受热冲击载荷 $q(t) = q_0[4t(t_0 - t)/t_0^2]^4$，其中 $q_0 = 30$ MW/m^2，$t_0 = 50$ s，金属侧通过强制对流保持为 0 ℃，其他边界为绝热边界。力学分析采用平面应力单元，边界只约束刚体运动。

采用 CEMsFEM 进行分析，划分粗网格个数为 20×6，每个粗网格划分为 20×20 个细网格，并采用在细网格单元上的常规有限元结果作为参考解。分 50 个时间步，得到的陶瓷侧中间点温度变化曲线如图 3(a)所示，可以看出，对 3 种高斯函数个数情况，指数值 n 越高，陶瓷侧温度值越高，这是由于 n 值越高，陶瓷-金属的过渡界面越靠近金属侧，即陶瓷层相对厚度越厚，越不利于热量的传导。

从图 3 中还可以看出，当时间 $t = 30$ s 时陶瓷侧温度达到峰值，选取此时刻的 Mises 应力结果进行比较，如图 3(b)所示。由于材料的微观不均匀性，当温度变化时，在材料过渡界面会产生较大的微观应力，随着 n 值的变大，材料的梯度过渡界面越接近金属侧，而升温主要发生在陶瓷侧，所以当 $n = 0.2$ 时，微观 Mises 应力较大，随着 n 值的增大，微观 Mises 应力变小。另外不同微结构的应力结果差别较大，这是由于在材料的微观结构中，材料界面处存在应力集中，而不同微结构的材料界面差别很大，所以应力结果和微结构的相关性很大。当材料的不均匀尺度和结构尺度相差较小时，样本的随机性较大，在工程应用中同样参数的样本需要采用不同的微结构计算多次来消除随机性。对材料不均匀尺度和结构尺度相差较大的情况，对同样尺寸的结构，样本的随机性较小，计算结果的随机性也较小。本文以常规有限元方法为参照，验证多尺度方法的正确性，故对随机性对计算结果的影响不展开过多的讨论。

另外，不同的高斯函数个数 N 对温度和应力结果也有影响。图 4 给出了 CEMsFEM 得到的陶瓷侧表面中间点处最大温度以及 $t = 30$ s 时在 $y = 3$ mm处的平均 Mises 应力随 N 的变化曲线。从图 4中可以看出，随着 N 的增大，温度峰值变大，平均Mises 应力变小。这是由于 N 值影响材料的不均匀尺度，N 值越大，材料的不均匀尺度越小(如图 2 所示)，越不利于热传导。而随着 N 的变大，结构过渡界面趋于均匀，应力缓和效应变好。从图 4 中还可以看出，$N = 5\,000$ 和 $N = 20\,000$ 情况差别较大，$N = 20\,000$和 $N = 80\,000$ 情况差别较小，这说明当材料不均匀尺度小到一定程度之后，材料

表 1　ZrO_2 和 Ti 随温度变化的材料性质[17]

Table 1　Temperature-dependent material properties for ZrO_2 and Ti[17]

Material	Parameter	p_0	p_1	p_2	p_3
ZrO_2	k/(W·m^{-1}·K^{-1})	1.7	1.276×10^{-4}	6.648×10^{-8}	0
	E/Pa	244.3×10^{9}	-1.371×10^{-1}	1.214×10^{-6}	-3.681×10^{-10}
	ν	0.288 2	1.133×10^{-4}	0	0
	α/K^{-1}	12.77×10^{-6}	-1.491×10^{-3}	1.006×10^{-5}	-6.778×10^{-11}
	ρ/(kg·m^{-3})	5 700	0	0	0
	C/(J·kg^{-1}·K^{-1})	487.34	3.049	−6.037	0
Ti	k/(W·m^{-1}·K^{-1})	1.0	1.700×10^{-2}	0	0
	E/Pa	122.6×10^{9}	-4.586×10^{-4}	0	0
	ν	0.288 4	1.210×10^{-4}	0	0
	α/K^{-1}	7.579×10^{-6}	6.638×10^{-4}	-3.147×10^{-6}	0
	ρ/(kg·m^{-3})	4 420	0	0	0
	C/(J·kg^{-1}·K^{-1})	625.3	−4.224	7.179	0

Notes: k — Thermal conductivity; E — Elastic modulus; ν — Poisson's ratio; α — Coefficient of thermal expansion; ρ — Density; C — Specific heat capacity.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

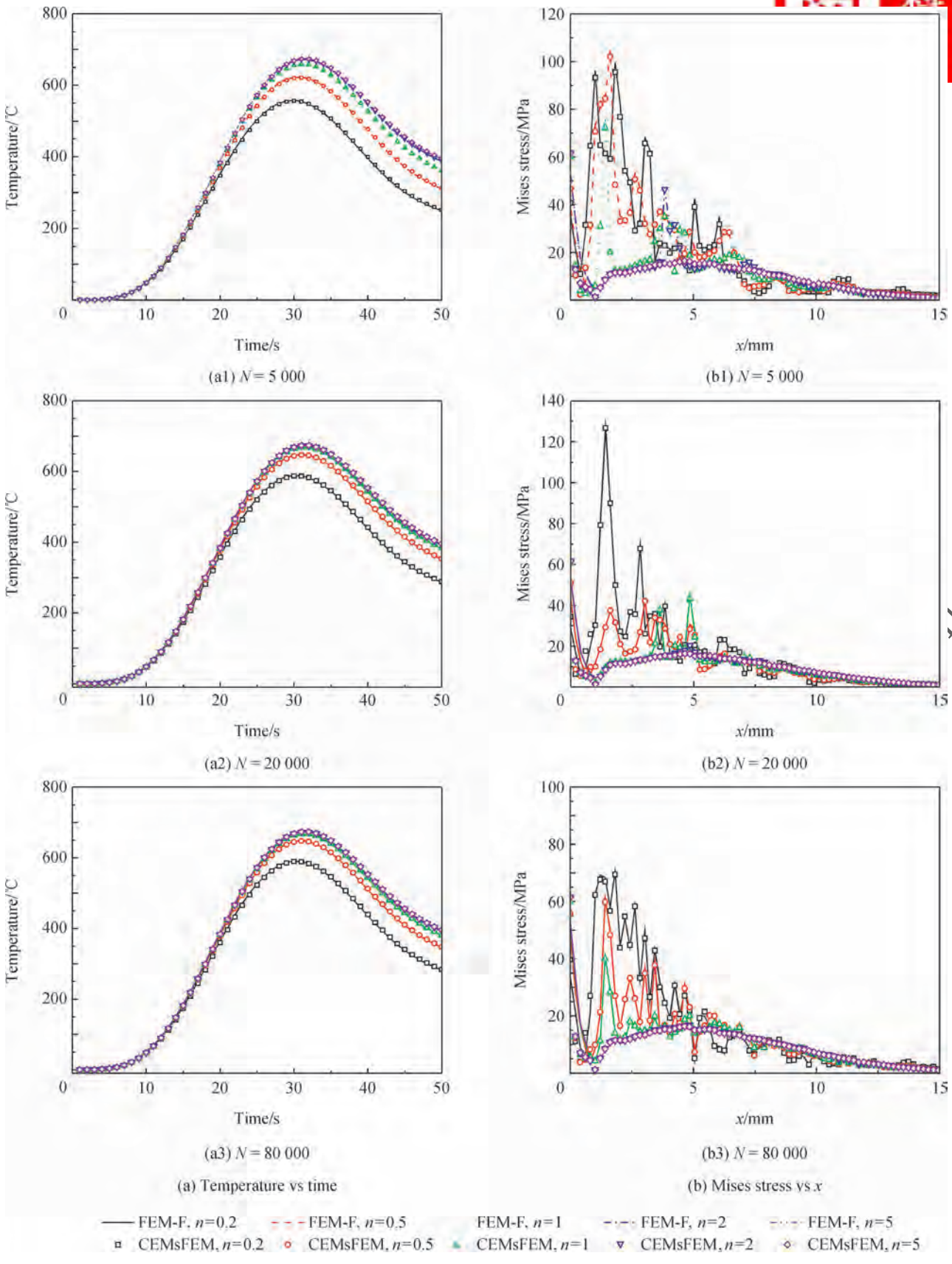
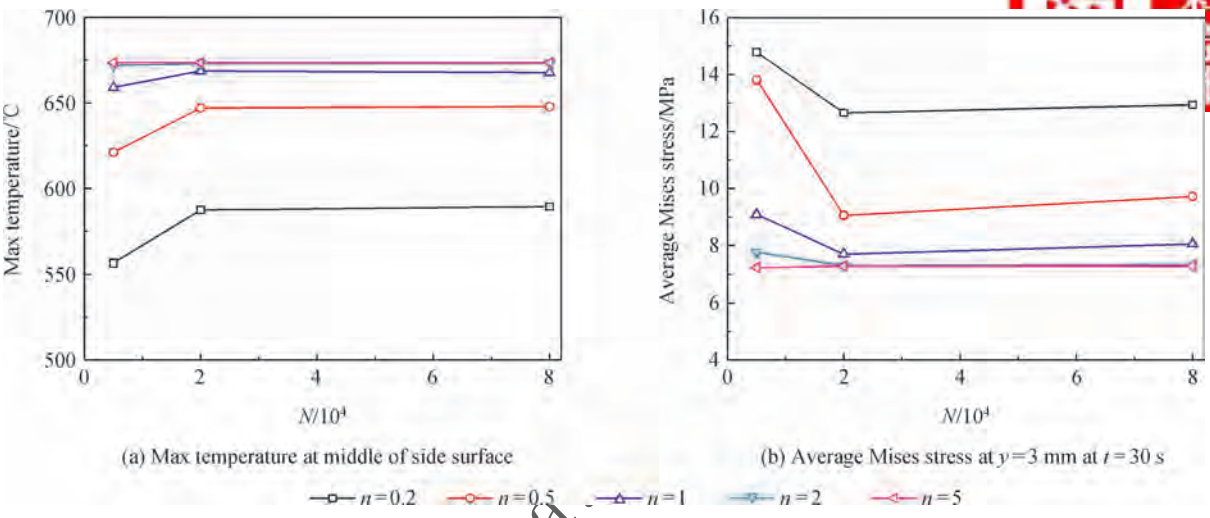


图 3　ZrO_2 侧表面中间点处温度-时间曲线以及 $t=30$ s 时在 $y=3$ mm 处的 Mises 应力随 x 轴变化曲线

Fig. 3　Temperature-time curves at middle of side surface of ZrO_2 and Mises stress vs x coordinate at $y=3$ mm at $t=30$ s



(a) Max temperature at middle of side surface

(b) Average Mises stress at $y=3$ mm at $t=30$ s

图 4　ZrO_2 中侧表面中间处最大温度与特定点处指定时刻下平均 Mises 应力随 N 的变化曲线

Fig. 4　Max temperature at middle of side surface and change curves of average Mises stress vs N at specific position and time in ZrO_2

的尺度变化对温度和应力响应的影响越来越小。

3.2　金属-陶瓷 FGM 残余热应力分析

在 FGM 制备时从高温冷却到室温，由于较大的温差和各微层间材料性质的差异，会产生较大的残余应力。本算例考虑由 800 ℃无应力状态在室温环境下冷却。采用 3.1 节中的材料和结构进行分析，在金属侧和陶瓷侧分别施加对流边界条件，对流系数为 200 W/(m^2 · K)，环境温度为 20 ℃。总时间为 200 s，分 50 个时间步计算。

计算得到的陶瓷侧中间点处温度变化曲线如图 5(a)所示，结构温度在 $t=200$ s 时降到较低温度。取 $t=200$ s 时结构内部的残余热应力进行比较，如图 5(b)所示，可以看出，较大的残余应力及应力震荡，主要发生在材料过渡界面。随着指数值 n 的增大，过渡层靠近金属侧，高应力区也向金属侧转移，这和文献[15]的结论是一致的。

图 6 给出了 CEMsFEM 得到的陶瓷侧表面中间点处 $t=60$ s 时刻的温度以及 $t=200$ s 时在 $y=3$ mm处的平均 Mises 应力随 N 的变化曲线。由于随着高斯函数个数 N 的变大，结构的不均匀尺度变小，不利于结构内部热量向外部扩散，所以陶瓷侧表面中间点处 $t=60$ s 时刻温度随 N 的增大而变小。随着 N 值增大，残余热应力也有变小的趋势，这和上面结论是一致的。对于 $N=5\ 000$、$n=0.2$ 的 Mises 应力情况，变化趋势出现了偏差，这是由于 $N=5\ 000$ 时，微观结构的不均匀尺度较大，在这种工况下样本的随机性导致。

另外，从以上两个算例可以看出，不论对于结构的宏观温度响应，还是微观应力结果，本文中的 CEMsFEM 和在精细网格模型上求解得到的参考解均吻合很好。由于此方法是在宏观节点上求解的，大大节省了计算量。

4　计算复杂度和效率

本节以传统 FEM 方法为参考，分析本文方法的计算复杂度和效率。考虑节点数为 L 的微观模型，采用 FEM 和本文方法求解，假设本文方法粗网格单元数和节点数约为 M，则每个粗单元内的微观节点个数约为 L/M。在有限元计算时，当总自由度数增加，存储和计算时间主要用于总体刚度矩阵的存储和分解。由于传统 FEM 需要直接在微观尺度求解，则理论上需要的内存和计算复杂度为 $O^2(L)$。而本文方法的理论内存用量和计算复杂度为 $O^2(M)+M\cdot O^2(L/M)$。可以看出当结构自由度较大时，选取合适的 M 值，可以使计算存储需求和计算复杂度得到降低。

为测试本文方法实际计算效率，以 3.1 节模型的边界条件和载荷步为例，划分不同的粗网格和细网格分别计算，测得的本文方法、传统 FEM 刚度矩阵分解(Ldlt)和其他计算流程(材料阵、单元刚度阵等的计算)的计算时间如图 7(a)和图 7(b)所示。对后两种情况，传统方法由于热弹性分析内存需求太大而无法计算。从图 7 中可以看出，对传统 FEM，随着自由度数增大，刚度矩阵分解耗时占总耗时比例越来越大，对于热弹性分析，当细观网格节点个数达到 7.5×10^4 时，刚

http://fhclxb.buaa.edu.cn

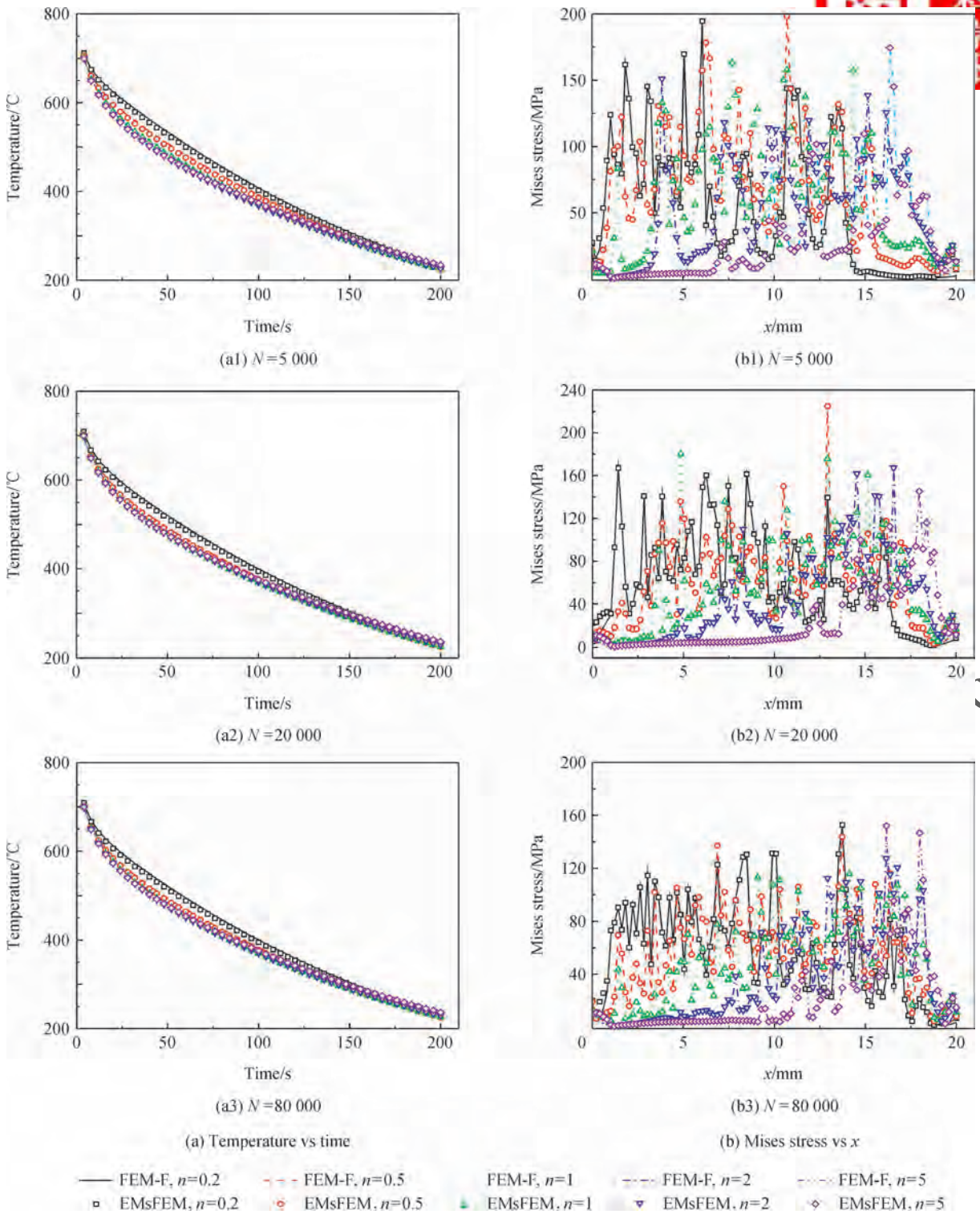
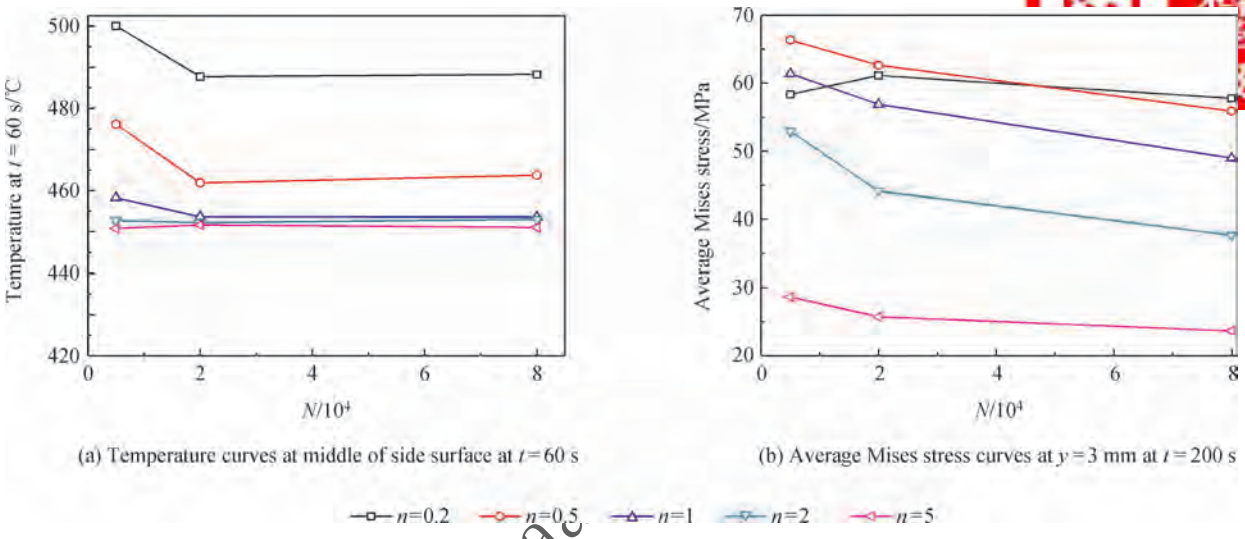


图 5　ZrO_2 侧表面中间点处温度-时间曲线以及 $t=200$ s 时 $y=3$ mm 处的 Mises 应力随 x 轴变化曲线

Fig. 5　Temperature-time curves at middle of side surface of ZrO_2 and Mises stress vs x coordinate at $y=3$ mm at $t=200$ s

度矩阵分解时间约是其他计算流程时间的 20 倍。采用本文方法，可以大大降低刚度矩阵分解所需时间，当细观网格节点个数达到 7.5×10^4 时，传统方法非线性传热刚度矩阵分解所需时间约是本文方法的 23 倍，热弹性分析所需时间约是本文方法的 505 倍。

图 7(c)给出了消耗的总时间及对应的拟合曲线，可以看出，对于传统 FEM，总计算时间取决于

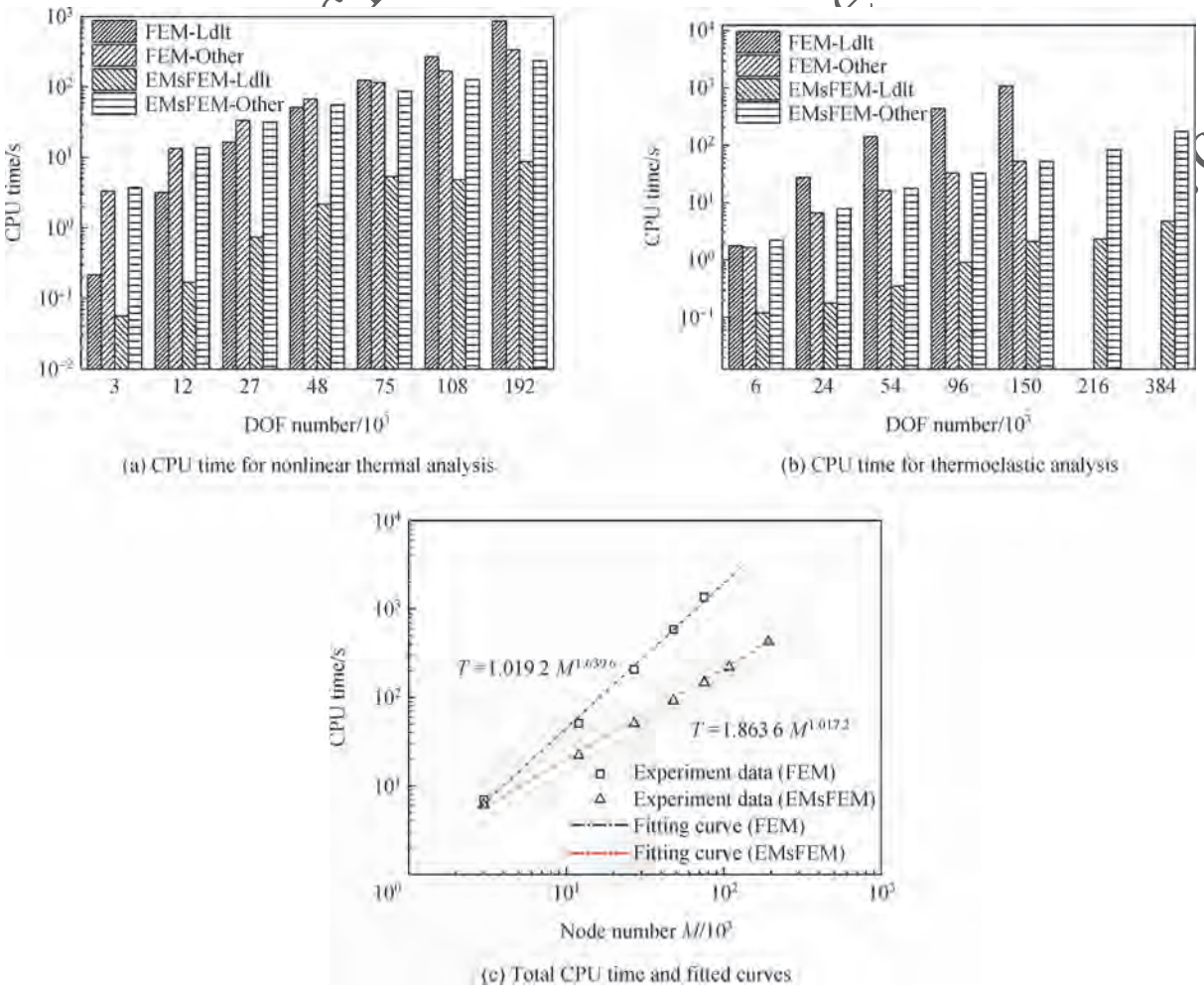


(a) Temperature curves at middle of side surface at $t=60$ s

(b) Average Mises stress curves at $y=3$ mm at $t=200$ s

图 6　ZrO_2 中指定点处指定时刻下温度和平均 Mises 应力随 N 的变化曲线

Fig. 6　Curves of temperature and average Mises stress vs N at specific position and time in ZrO_2



(a) CPU time for nonlinear thermal analysis

(b) CPU time for thermoelastic analysis

(c) Total CPU time and fitted curves

图 7　不同方法在热分析与热弹性分析中 CPU 计算时间的比较

Fig. 7　Comparison of CPU time for different methods in thermal and thermoelastic analysis

赠阅 复合材料学报

总刚度矩阵分解的时间，所以和节点个数 M(单位为千个)呈指数增长关系，采用 Ldlt 求解器，该指数大小约为 1.639 6。由于本文方法主要耗时在于材料矩阵计算、单元刚度矩阵组装等，这些计算和单元个数呈线性增长关系，所以本文方法的总计算时间和节点个数 M 呈近似线性关系(指数为 1.017 2)，这可以看出本文方法在计算效率方面的优势。对本文方法的主要耗时环节，可通过并行计算，进一步提高计算效率。

5 结　论

(1) 采用随机形态描述函数(RMDF)方法和体积分数分布的指数模型通过控制高斯函数个数 N 和指数 n 来得到不同不均匀尺度及体积分数分布的功能梯度材料(FGM)二维微结构。

(2) 基于扩展多尺度有限元法(EMsFEM)的基本思想，发展了求解 FGM 热应力问题的耦合扩展多尺度有限元法(CEMsFEM)，通过构造反映单胞不均匀性的数值基函数，建立起宏观和微观单元之间的映射关系。为了更好地考虑结构的微观载荷的影响，把结构响应分解为宏观响应和微观扰动，推导了修正的宏观载荷向量。

(3) 通过 FGM 在工作工况和制备冷却工况的瞬态热应力分析，验证了本文方法的有效性，并研究了材料参数对结构力学性能的影响规律。

(4) 在工作工况下，温差主要出现在陶瓷侧，所以在陶瓷侧出现了高应力区。随着指数值 n 的增大，陶瓷-金属过渡界面向金属侧转移，应力逐渐变小。在制备冷却工况下，残余热应力主要集中在陶瓷-金属过渡区。随着指数值 n 的增大，高应力区随着过渡界面从陶瓷侧向金属侧转移。

(5) 通过高斯函数个数 N 的变化，研究了微结构尺度效应的影响。随着 N 的增大，结构的不均匀尺度变小，会减缓热量的传导，而微观热应力及残余应力均有变小的趋势。

参考文献：

[1] Wang B L, Du S Y, Han J C. Thermomechanical coupling analysis advances of functionally graded material structure[J]. Advances in Mechanics, 1999, 29(4): 528-548 (in Chinese).
王保林，杜善义，韩杰才. 功能梯度材料的热/机械耦合分析研究进展[J]. 力学进展，1999，29(4)：528-548.

[2] Birman V, Byrd L W. Modeling and analysis of functionally graded materials and structures[J]. Applied Mechanics Reviews, 2007, 60(5): 195-216.

[3] Zhong Z, Wu L Z, Chen W Q. Progress in the study on mechanics problems of functionally graded materials and structures[J]. Advances in Mechanics, 2010, 40(5): 528-541 (in Chinese).
仲政，吴林志，陈伟球. 功能梯度材料与结构的若干力学问题研究进展[J]. 力学进展，2010，40(5)：528-541.

[4] Kanoute P, Boso D P, Chaboche J L, et al. Multiscale methods for composites: A review[J]. Archives of Computational Mehtods in Engineering, 2009, 16(1): 31-75.

[5] Cheng H M, Cao Z Y. Scale-span analysis for macro-response of functionally graded material plates with holes by material component[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 161-167 (in Chinese).
程红梅，曹志远. 由材料组分直接计算功能梯度复合材料开孔板宏观响应的跨尺度分析[J]. 复合材料学报，2006，23(5)：161-167.

[6] Cao Z Y, Cheng H M. Influence of gap, impurities and component mutation on dynamic character of functionally graded structures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 136-141 (in Chinese).
曹志远，程红梅. 空隙、杂质及组分突变对功能梯度构件动力特性的影响[J]. 复合材料学报，2007，24(5)：136-141.

[7] Babuška I, Osborn E. Generalized finite element methods: Their performance and their relation to mixed methods[J]. SIAM Journal on Numerical Analysis, 1983, 20(3): 510-536.

[8] Babuška I, Caloz G, Osborn E. Special finite element methods for a class of second order elliptic problems with rough coefficients[J]. SIAM Journal on Numerical Analysis, 1994, 31(4): 945-981.

[9] Hou T Y, Wu X H. A multiscale finite element method for elliptic problems in composite materials and porous media[J]. Journal of Computational Physics, 1997, 134(1): 169-189.

[10] Hou T Y, Wu X H, Cai Z Q. Convergence of a multiscale finite element method for elliptic problems with rapidly oscillatory coefficients[J]. Mathematics of Computation, 1999, 68(227): 913-943.

[11] Zhang H W, Wu J K, Fu Z D. Extended multiscale finite element method for mechanical analysis of periodic lattice truss materials[J]. International Journal for Multiscale Computational, 2010, 8(6): 597-613.

[12] Zhang H W, Wu J K, Lü J, et al. Extended multiscale finite element method for mechanical analysis of heterogeneous materials[J]. Acta Mechanica Sinica, 2010, 26(6): 899-920.

[13] Zhang S, Yang D S, Zhang H W, et al. Coupling extended multiscale finite element method for thermoelastic analysis of heterogeneous multiphase materials[J]. Computers & Structures, 2013, 121: 32-49.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[14] Vel S S, Goupee A J. Multiscale thermoelastic analysis of random heterogeneous materials Part I: Microstructure characterization and homogenization of material properties[J]. Computational Materials Science, 2010, 48(1): 22-38.

[15] Tao G Y, Zheng Z Q, Liu S H. Analysis of steady thermal stress in plate of W/Cu functionally graded material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 694-700 (in Chinese).
陶光勇，郑子樵，刘孙和. W/Cu 梯度功能材料板稳态热应力分析[J]. 中国有色金属学报，2006，16(4)：694-700.

[16] Ling Y H, Bai X D, Li J T, et al. Optimum design of W/Cu functionally graded material for thermal stress mitigation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(12): 976-980 (in Chinese).
凌云汉，白新德，李江涛，等. W/Cu 功能梯度材料的热应力优化设计[J]. 稀有金属材料与工程，2003，32(12)：976-980.

[17] Reddy J N, Chin C D. Thermomechanical analysis of functionally graded cylinders and plates[J]. Journal of Thermal Stresses, 1998, 21(6): 593-629.

Thermal stress analysis of functionally graded material based on coupling extended multiscale finite element method

YANG Dongsheng, ZHANG Sheng, ZHANG Hongwu*

(State Key Laboratory for Structural Analysis of Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics, Faculty of Vehicle Engineering and Mechanic, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: This paper aims at effectively simulating the influence of microscopic heterogeneous properties of functionally graded material (FGM) to the overall thermomechanics performances. The two-dimensional microstructures of FGM were generated based on the random morphology description functions (RMDF) method and exponential function distribution of volume fraction, and then the coupling extended multiscale finite element method (CEMsFEM) was developed for the thermal stress analysis of FGM. Based on the basic idea of extended multiscale finite element method (EMsFEM), two sets of numerical base functions of temperature and displacement were constructed to bring the microscopic heterogeneous properties to the macroscopic response. The additional coupling items for base functions of displacement were added to consider the coupling effects caused by the Poisson's ratio. The mapping relationship between the element information on macroscale and microscale was then constructed by the base functions, thus the equivalent equations were solved on macroscale and the computational complexity can be greatly reduced. To better consider the influence of microscopic load, the actual response of the structure was decomposed into macroscopic response and microscopic perturbation and then the modified macroscopic load vectors were derived. Finally the thermal stress analysis of FGM examples in different load cases was presented and demonstrates the accuracy and efficiency of the proposed method. The size effect of microscopic structure to the structural thermomechanical response was also discussed.

Keywords: functionally graded material; random morphology description functions method; numerical base functions; thermal stress analysis; multiscale method

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140923.002

聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯膜材双轴剪切力学性能试验

全下文载

王利钢，陈务军*，高成军
（上海交通大学 空间结构研究中心，上海 200240）

摘 要： 为研究聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯（P-PVC-PVDF）膜材的双轴剪切力学性能，提出了工程剪应变计算方法、改进的剪应力计算方法和应力加载方法。基于自主研制的双轴拉伸试验机，对 P-PVC-PVDF 膜材进行了双轴剪切力学性能试验，得到了膜材剪应力-剪应变曲线、剪切模量和滞回环面积。分析结果表明，剪应力由正变为负后，各力学参数有所差异，但均在加载一次后趋于稳定。当剪应力的上下限设定为±2 kN/m 时，稳定后的剪切模量范围为 11～13 kN/m。通过对比证明，主轴与加载方向的夹角变化对计算结果影响不大。研究成果对膜结构设计与分析具有参考价值。

关键词： 聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯膜材；工程剪应变；剪应力；剪切模量；双轴剪切试验
中图分类号： TB332；TU599 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1118-07

膜结构中由于膜材裁剪和安装的误差，膜材主轴方向和主应力不可避免地存在一定角度，从而产生主轴方向剪应力。建筑膜材的剪切模量对于分析膜面成型和剪应力产生的褶皱非常重要[1]。实际工程中，通过简单的近似可以得到膜材的剪切模量，比如取弹性模量的 1/20 作为剪切模量[2-3]，但是这种方法得到的数值不精确。

计算膜材的剪切模量主要有 3 种试验方法：偏轴拉伸试验[4]、图框法[5]和双轴剪切试验[6]。偏轴拉伸试验由于仅针对线弹性模型，且膜材经纬向与拉力成 45°的单轴拉伸弹性模量（$E_{45°}$）难以得到准确测量，所以应用较少。日本膜结构协会采用的是面内纯剪试验即图框法。Zhu 等[7]针对平纹织物复合材料，利用图框法和非接触摄影测量技术，对 Kevlar 织物的剪切变形以及模量计算作了相关研究。李阳[1]和 Jackson 等[8]针对 PVC 涂层聚酯织物膜材，先张紧试件，再将试件固定于图框内，之后对图框进行单轴拉伸，从而得到膜材的剪切模量。双轴剪切试验方法最先由德国 BLUM[6]实验室提出，现已写入欧洲膜结构设计指南。Böner 和 Blum[9]在小应变假设下，对沿主轴 45°裁切的试件进行预张拉，试件水平轴应力比为 1∶1；再通过一轴加载和另一轴卸载生成主轴方向剪应力，从而实现双轴剪切试验，得到不同应力幅值下的剪应力-剪应变曲线。Galliot 和 Luchsinger[2-3]提出了阶梯应力加载方法（Shear Ramp Method），通过试验验证了其加载方案的准确性，并和 Böner 的双轴剪切试验作了对比。相比图框法，双轴剪切试验方法的特点在于精确控制试件的应力加载水平和加载周期。但是，由于双轴剪切试验对加载设备和加载维持机制要求较高，在国内还没有双轴剪切试验的相关研究和分析。

本文提出了工程剪应变计算方法和改进的剪应力计算方法，并基于自主研制的双轴拉伸试验机设计了膜材的应力加载方法，对聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯（P-PVC-PVDF）膜材进行了双轴剪切试验，得到了膜材剪应力-剪应变曲线、剪切模量和滞回环面积，并探讨了各参数的变化规律。

收稿日期： 2014-06-28；**录用日期：** 2014-09-16；**网络出版时间：** 2014-09-23 09:34
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140923.002.html
基金项目： 国家自然科学基金（51278299）
通讯作者： 陈务军，博士，教授，博士生导师，研究方向为膜结构分析理论与结构特性研究。 E-mail：cwj@sjtu.edu.cn

引用格式： *王利钢，陈务军，高成军. 聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯膜材双轴剪切力学性能试验[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1118-1124. Wang L G，Chen W J，Gao C J. Test on biaxial shear mechanical performance of polyester fabric-polyvinyl chloride-polyvinylidene fluoride membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1118-1124.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

1 工程剪应变

1.1 试 件

双轴剪切试验所用试件为十字形试件，其经纬向和 x、y 轴分别成 45°，尺寸参数如图 1 所示。试验主要分析对象为试件中心的正方形区域。正方形的边长方向分别为纬向和经向，区域大小为 84 mm×84 mm。

图 1 中的针孔点用于定位引伸仪，每一轴上的两针孔点相距 45 mm。双轴膜材试验一般通过引伸仪测量应变，并以此计算主应变或剪应变[3, 9-10]。文中测量图 1 所示针孔间的正应变，以此计算正方形区域的剪应变。

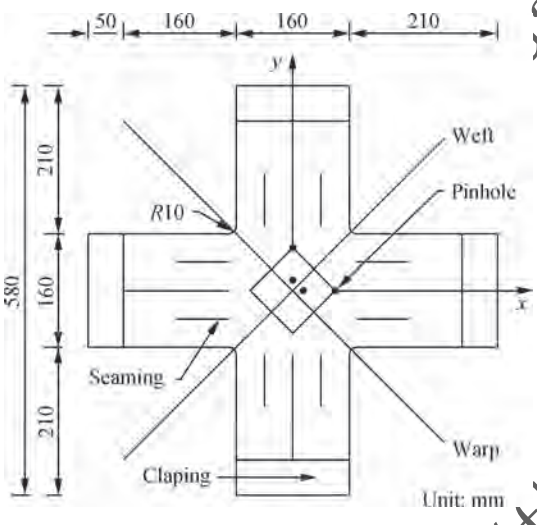


图 1 双轴剪切试验用十字形试件

Fig. 1 Cruciform specimen for biaxial shear test

1.2 工程剪应变计算方法

试件中心的正方形区域受剪应力作用前后的变化情况如图 2 所示，经纬向纱线在变形前后始终保持笔直。图 2 中：虚线表示变形前状态；实线表示变形后状态；α 为经纬向夹角；β 为纬向与 x 轴夹角，数值上为 $\frac{\pi}{2}-\frac{\alpha}{2}$；$L$ 为变形前正方形对角线长的一半；ΔL_1 为 y 轴的缩短量；ΔL_2 为 x 轴的伸长量；τ 为剪应力，平行于经纬纱线方向。

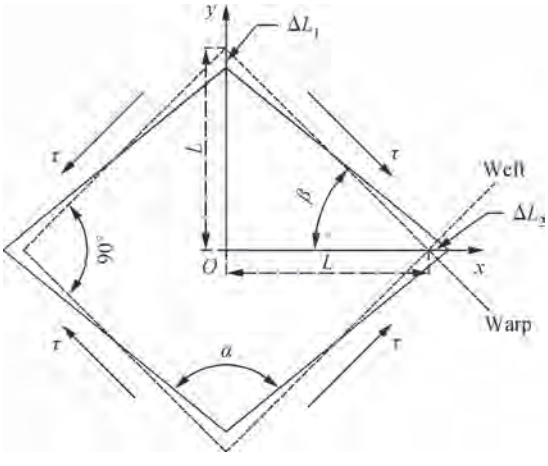


图 2 双轴剪切试验中剪应力与剪切变形

Fig. 2 Shear stress and shear deformation of biaxial shear test

文献[6]基于柯西应变张量定义，利用张量理论计算张量剪应变。在实际工程中，工程剪应变使用较多，故文中将主要讨论工程剪应变。在小变形情况下，工程剪应变等于两倍的张量剪应变。由于工程剪应变代表两主轴的夹角变化，所以对工程剪应变正负作如下定义：图 2 中正方形的 y 轴缩短、x 轴伸长时，经纬向夹角的变化为正；反之为负。

借鉴图框法中计算工程剪应变的方法，通过经纬向的几何关系推导工程剪应变。根据线应变的定义，x 轴和 y 轴的形变量为

$$\begin{cases}\Delta L_1 = L\varepsilon_y \\ \Delta L_2 = L\varepsilon_x\end{cases} \tag{1}$$

式中：ε_x 和 ε_y 分别为 x 轴和 y 轴方向的应变。通过反正切函数得到角度为

$$\alpha = 2\arctan\left(\frac{L+\Delta L_2}{L+\Delta L_1}\right) = 2\arctan\left(\frac{1+\varepsilon_x}{1+\varepsilon_y}\right) \tag{2}$$

将 α 与 $\pi/2$ 作差得到工程剪应变为

$$\gamma = \alpha - \pi/2 \tag{3}$$

相对文献[6]，该方法有以下优点：① 只需测量两个应变值，降低了对试验设备的要求；② 不需要测量经纬向应变，避免引伸仪测量微小应变时带来的误差，这是由于在试验过程中，经纬向的主应变相对于加载方向的应变要小一个量级[9]。

2 剪应力

2.1 剪应力计算方法

双轴拉伸试验机通过对十字形试件的伸臂施加均匀线应力，使得图 3 中的最外围虚线区域受到相应的应力值。对应于图 2 的变形情况，相应主轴方向的主应力和剪应力的分布如图 3 所示。同工程剪应变的正负定义一致，当产生正的工程剪应变时，剪应力方向为正向，反之为负方向。图 3 所示的剪应力产生正剪应变，即为正剪应力。图中：σ_x 和 σ_y 分别为 x 方向和 y 方向的应力；σ_1 和 σ_2 分别为材料 1 方向和材料 2 方向的应力。

由材料力学平面应力理论，剪应力和主应力的计算公式为

http://thclxb.buaa.edu.cn

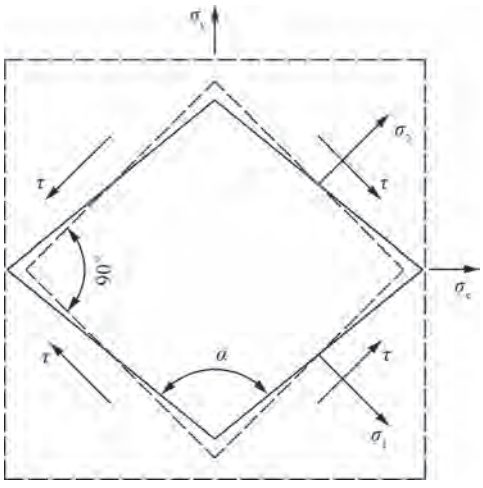


图 3　双轴剪切试验平面应力示意图

Fig. 3　In-plane stress schematic of biaxial shear test

$$\tau = \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y)\sin\left[2\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y)\sin\alpha \tag{4}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_y) + \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y)\cos\alpha \tag{5}$$

如果不考虑角度 β 的变化，即角度 α 始终为 90°，则剪应力和主应力的计算式为

$$\tau = \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y) \tag{6}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_y) \tag{7}$$

角度 β 对计算膜材剪应力和剪应变的影响将在 3.3 节中详细讨论。

2.2　应力加载方法

2.2.1　试验加载设备

双轴剪切试验是在自主研制的双轴拉伸试验机上进行的。试验机采用液压泵站作为动力源，通过伺服比例阀和压力补偿器实现流量的精确控制，并通过精密伺服液压油缸实现最终加载。控制系统采用力与位移闭环反馈和 PID(比例-积分-微分)控制器进行实时控制，使试验机可实现任意载荷谱的精确跟踪。试验机夹具标准拉伸速率为 1～100 mm/min，实时性控制为 1～5 μs。双轴拉伸试验机实现工作的加载程序如图 4 所示。

2.2.2　双轴剪切试验加载谱

因为膜材不能承受压应力，试件在剪切试验时必须先预张拉。由式(4)或式(6)可知，要实现剪应力的线性增长，x 轴和 y 轴要错位线性加载。控制

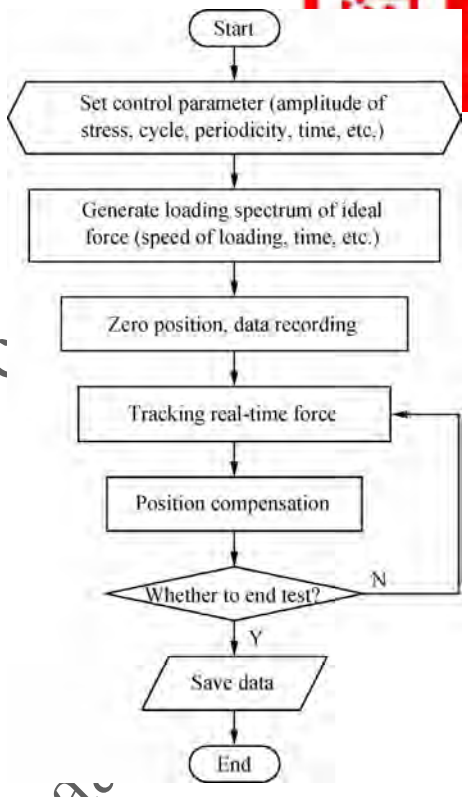


图 4　双轴试验机加载程序

Fig. 4　Loading program of biaxial tensile tester

程序中通过加载周期和应力上下限来确定预张拉水平，然后膜材 x 轴加载、y 轴卸载。双轴剪切试验加载谱如图 5 所示。

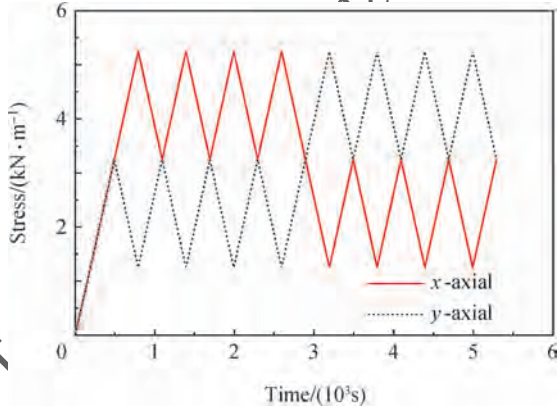


图 5　双轴剪切试验加载谱

Fig. 5　Loading spectrum of biaxial shear test

由式(6)和式(7)得到双轴剪切试验的剪应力和经纬向应力曲线如图 6 所示。可以看出，双轴剪切试验中的经纬向应力比为 1∶1，且不能以其他应力比预张拉，这也是限制双轴剪切试验应用的缺点。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

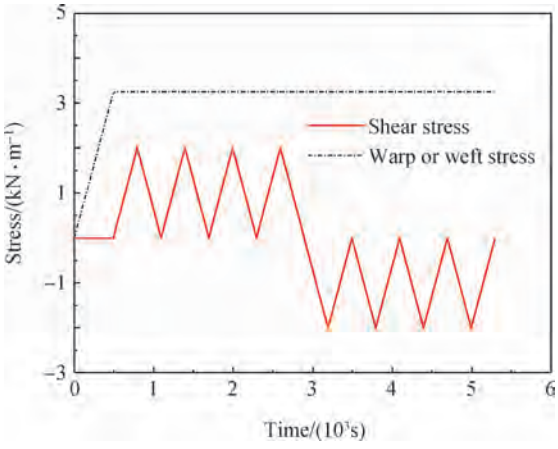


图 6　双轴剪切试验剪应力和经纬向应力

Fig. 6　Shear stress and stress parallel to warp and weft directions in biaxial shear test

在试验过程中，试件正方形区域的应力变化有 3 个阶段：第 1 阶段，即试件预张拉过程，主应力变大，剪应力为 0 kN/m；第 2 阶段，主应力保持不变，剪应力为正，并按一定三角波周期变化；第 3 阶段，主应力继续保持不变，剪应力转变方向为负，并按三角波变化。当剪应力开始进入第 1 次加载上升段后，经纬向应力开始保持不变，因此此种方法可以尽量避免主应力对剪切变形的影响。相较于文献[6]，此加载方法考虑了剪应力的转变方向，使试验更符合实际工程。

3　试验结果与分析

参考文献[3，6]，双轴剪切试验的剪应力上下限设定为±2 kN/m，试验中试件 x 轴和 y 轴的预张拉应力值为 3.25 kN/m。正负剪应力周期各 4 个，每个循环周期为 10 min。试验环境温度为(23±2)℃。试验膜材为法拉利公司生产的 F1302T2 膜材，材料的基本特性如表 1 所示，试件共 4 件。图 7 为试件预张拉过程中的变形情况。

典型的工程剪应变随时间的变化情况如图 8 所示。在应力加载的第 1 阶段，工程剪应变为 0；进入第 2 和第 3 阶段后，相应的工程剪应变开始产生。

表 1　P-PVC-PVDF 膜材 F1302T2 的基本特性

Table 1　Basic characteristics of P-PVC-PVDF membrane F1302T2

Fabric/dTex	Coating	Top coating	Density/(g·m⁻²)	Thickness/mm
1 100/2 200	PVC	PVDF	1 350	1

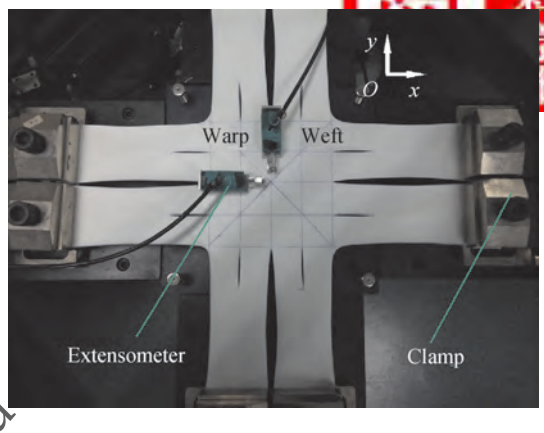


图 7　十字形 P-PVC-PVDF 试件预张拉时的变形情况

Fig. 7　Prestressing deformation of cruciform P-PVC-PVDF specimen

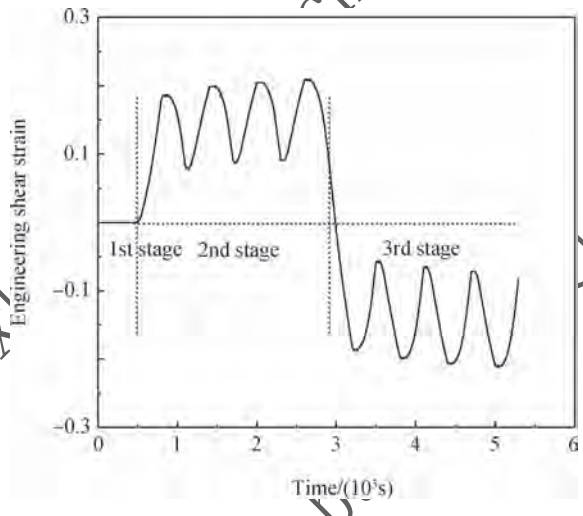


图 8　P-PVC-PVDF 膜材工程剪应变变化曲线

Fig. 8　Variation curve of engineering shear strain of P-PVC-PVDF membrane

由图 6 和图 8 对比可以得到，工程剪应变的变化和剪应力的加载变化趋势基本一致。在每一次循环过程中，最大工程剪应变有一段时间保持不变。这种变化情况在图 9 所示的剪应力-剪应变曲线中表现得更明显。这可能是因为材料对剪应力卸载的响应滞后有关。在加载段也有类似的情况。

从图 9 中可以看出，剪应力处在第 2 阶段时，剪应力-剪应变曲线有以下特点：① 加载上升段曲线以第 1 次和第 2 次循环的差异最明显；② 加载上升段线性特征随着加载次数的增加而增强；③ 各循环周期的卸载趋势一致，表明膜材在此种工况下对卸载反应的行为一致，且表现出较大的粘滞性。

应力第 2 阶段结束后，试件残余剪应变均值为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

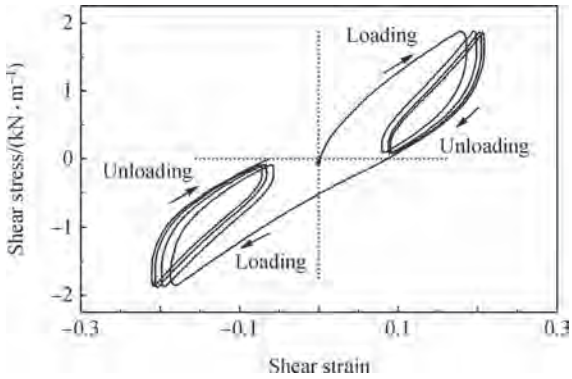


图 9　P-PVC-PVDF 膜材剪应力-剪应变曲线

Fig. 9　Shear stress-shear strain curve of P-PVC-PVDF membrane

0.072。残余剪应变占最大剪应变约 35%，这说明膜材在剪应力循环加载下，产生明显塑性变形。所以当剪应力处进入第 3 阶段，即剪应力方向变为负时，第 1 次加载的曲线原点不是从坐标系原点出发。残余剪应变减小为 0 时，剪应力需加载到 −0.43 kN/m。相比剪应力为正时的第 1 次加载上升段，负剪应力的第 1 次加载上升段线性特征明显。之后 3 个周期的曲线的变化和正剪应力时基本一致。

3.1　剪切模量

应用最小二乘法拟合各加载上升段，同时避开粘滞效应段，可得到各周期的斜率，即每次循环的剪切模量。应力第 2 和第 3 阶段的 4 个周期的剪切模量情况如表 2 所示。可以看出，剪切模量在第 1 次加载后趋于稳定，剪应力为正时稳定在 13 kN/m，剪应力为负时稳定在 11 kN/m。考虑到在实际工程中会出现正或负剪应力，故当剪应力的上下限为±2 kN/m 时，稳定后的剪切模量的取值范围为 11～13 kN/m，相对第 1 次加载时的剪切模量增加了 50%；在实际工程计算中，要注意区别对待不同阶段的剪切模量。剪应力转变方向后，试件各循环周期的剪切模量相对于未转变方向时要小，造成这个结果的原因有两个：① 剪应力转变方向时，试件测试区域留下了残余形变，计算剪切模量时包括了这部分；② 经过拉伸后，膜材细观构造有所改变，纤维之间以及纤维基体和涂层之间的摩擦减小，剪切模量相对变小，这涉及到膜材的细观构造变化，有待更深入的研究。

表 2　P-PVC-PVDF 膜材 4 个周期的剪切模量

Table 2　Shear modulus of P-PVC-PVDF membrane in four cycles　　kN/m

Cycling number	Second stage				Third stage			
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	9.93	13.45	12.92	13.30	7.59	11.22	10.93	10.90
2	9.10	12.82	12.47	12.51	7.13	10.67	10.32	10.62
3	7.93	11.87	11.71	11.63	6.65	9.87	10.30	10.20
4	7.91	12.98	12.98	12.76	7.01	10.89	10.93	10.91
Mean value	8.72	12.78	12.52	12.55	7.10	10.66	10.70	10.66
Standard deviation	0.98	0.66	0.59	0.70	0.39	0.58	0.30	0.33

3.2　滞回环面积

滞回环面积代表材料一个循环加载下应力和应变围成的面积，可以衡量材料的耗能等情况。4 个周期的滞回环面积如表 3 所示，第 2 和第 3 应力阶段的滞回环面积的变化规律基本一致，即在加载一次后趋于稳定。第 2 阶段，稳定后滞回环面积相对第 1 次要小约 80 N · m/m²；第 3 阶段，稳定后滞回环面积相对第 1 次要小约 90 N · m/m²。第 3 阶段

表 3　P-PVC-PVDF 膜材 4 个周期的滞回环面积

Table 3　Hysteresis loop area of P-PVC-PVDF membrane in four cycles　　N · m/m²

Cycling number	Second stage				Third stage			
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	153.23	79.23	74.01	72.36	169.99	83.11	81.07	79.24
2	138.28	73.80	71.54	70.14	177.23	88.82	80.19	77.21
3	164.38	86.44	75.40	74.53	182.04	95.72	86.84	83.84
4	155.00	75.50	68.53	66.85	169.10	85.15	80.86	76.34
Mean value	152.72	78.74	72.37	70.97	174.59	88.20	82.24	79.16
Standard deviation	10.80	5.61	3.02	3.28	6.16	5.54	3.09	3.35

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

各循环的滞回环面积比第 2 阶段的要大，因为第 2 阶段结束后试件存在残余正应变，在第 3 阶段第 1 次循环要抵消这部分能量，并且膜材剪切模量变小，达到相同应变需要的剪应力变大。

3.3 角度 β 对计算结果的影响

文献[6]中假设 β 始终为 45°，利用应变张量转轴公式计算张量剪应变为

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon'_{12} \tag{8}$$

式中：ε_1 和 ε_2 分别为材料 1 方向和材料 2 方向的正应变；ε'_{12} 为材料剪应变。对式(8)作一定修改，y 轴应变可以表示为

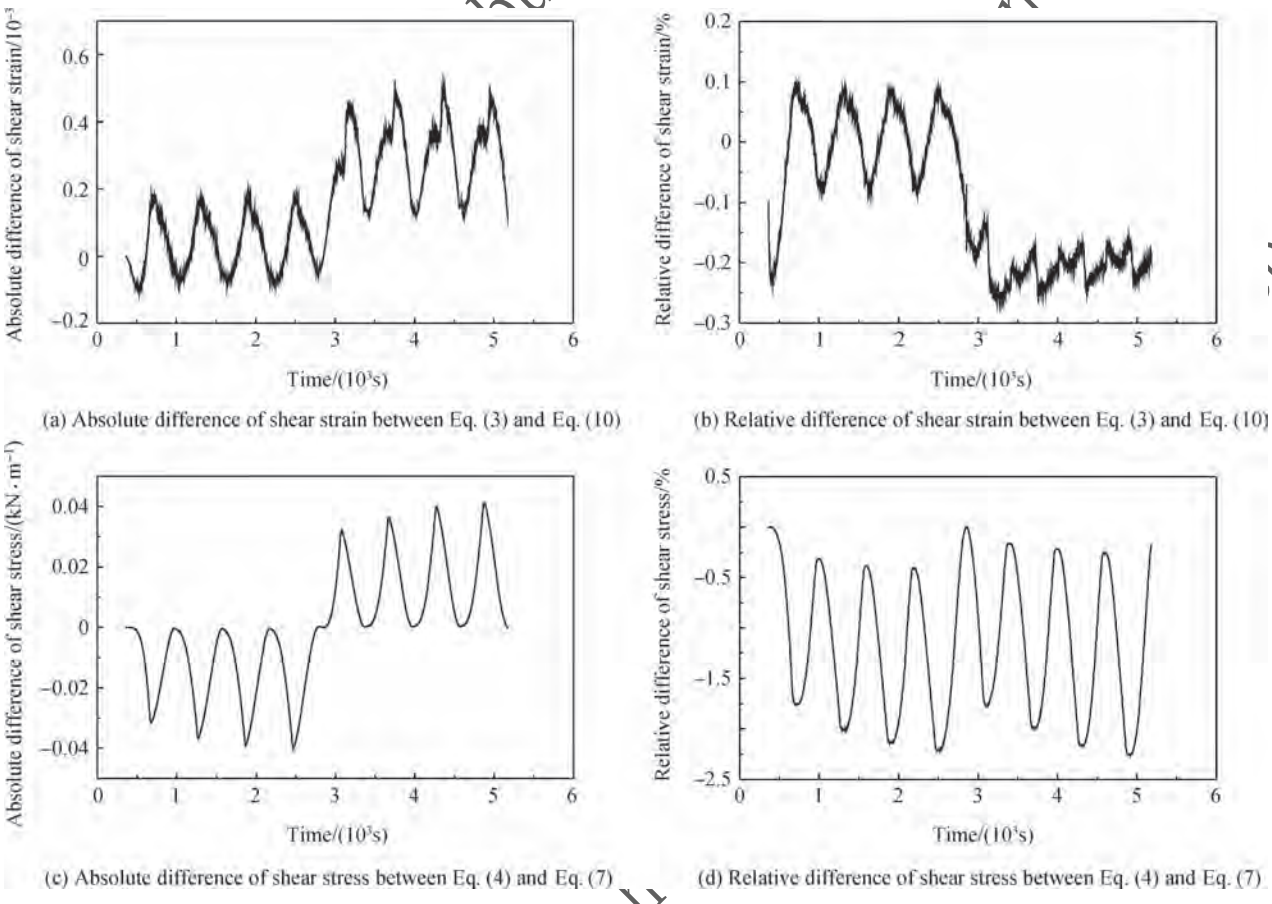
$$\varepsilon_y = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \varepsilon'_{12} \tag{9}$$

式(8)和式(9)相减后即可得到张量剪应变为

$$\varepsilon'_{12} = \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y) \tag{10}$$

将式(3)减去两倍的式(10)，所得结果即可描述两种计算方法结果的差异，如图 10(a)所示。所得差值除以式(3)，即可得相对差值量，如图 10(b)所示。当角度 β 变化大时，式(3)和式(10)的差值相应变大；当角度 β 变化小时，其差值也相对较小。图 10(a)和图 10(b)表明，相对差值量不超过 0.3%。

剪应力式(4)和式(7)的差值量和相对差值量如图 10(c)和图 10(d)所示。可以看出，差值量与工程剪应变的变化一致。两种计算方法的相对差值量最大不超过 2.5%，说明两种方法结果的差值占剪应力数值不大。



(a) Absolute difference of shear strain between Eq. (3) and Eq. (10)

(b) Relative difference of shear strain between Eq. (3) and Eq. (10)

(c) Absolute difference of shear stress between Eq. (4) and Eq. (7)

(d) Relative difference of shear stress between Eq. (4) and Eq. (7)

图 10 不同公式计算得到的 P-PVC-PVDF 膜材剪应变和剪应力结果的差异

Fig. 10 Difference of shear strain and shear stress results of P-PVC-PVDF membrane calculated by different formulas

通过对比证明，角度 β 对计算结果的影响不大。考虑角度 β 变化的计算方法在理论上更准确，而忽略角度变化影响的计算方法则更为简便。

后续工作可对更多的试验参数进行研究，如加载周期、应力上下限和预张拉应力值等，并开展本构理论或细观结构分析，从而更全面地认识 P-PVC-PVDF 膜材的双轴剪切力学性能。

4 结 论

(1)基于自主研制的双轴试验机开展了双轴剪

赠阅 复合材料学报

切试验，得到了聚酯纤维机织物-聚氯乙烯-聚偏氟乙烯（P-PVC-PVDF）膜材的剪应力-剪应变曲线，其加载上升段随加载次数的增加，线性特征增强，以第 1 次和第 2 次间的差异最明显。

（2）P-PVC-PVDF 膜材剪应力-剪应变曲线各循环卸载段曲线趋势基本一致，卸载过程中表现出较大的粘滞性。

（3）在剪应力由正变负后，各力学参数有所差异，但均在加载一次后趋于稳定。当剪应力上下限为±2 kN/m 时，稳定后 P-PVC-PVDF 膜材的剪切模量取值范围为 11～13 kN/m，滞回环面积取值范围为 72.7～ 82.3 N·m/m^2。

（4）对比不同公式所得结果的差异，可以证明主轴与加载方向的角度变化对 P-PVC-PVDF 膜材剪应变和剪应力的计算结果影响不大。

参考文献：

[1] Li Y. Study and applications on mechanical properties of membrane materials and structures[D]. Shanghai: Tongji University, 2007 (in Chinese).
李阳. 建筑膜材料和膜结构的力学性能研究与应用[D]. 上海：同济大学，2007.

[2] Galliot C, Luchsinger R H. The shear ramp: A new test method for the investigation of coated fabric shear behavior—Part I: Theory[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(12): 1743-1749.

[3] Galliot C, Luchsinger R H. The shear ramp: A new test method for the investigation of coated fabric shear behavior—Part II: Experimental validation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(12): 1750-1759.

[4] Jiang Y Q, Lu F S, Gu Z J. Mechanics of composite materials[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1990: 30-33 (in Chinese).
蒋泳秋，陆逢升，顾志建. 复合材料力学[M]. 西安：西安交通大学出版社，1990：30-33.

[5] MSAJ/M-01-1993 Testing method for in-plane shear stiffness of membrane material[S]. Japan: Membrane Structures Association of Japan, 1993.

[6] Forster B, Mollaert M. European design guide for tensile surface structures[M]. Brussel: Tensi-Net, 2004: 293-322.

[7] Zhu D J, Mosher B, Vaidya A, et al. Mechanical behaviors of Kevlar 49 fabric subjected to uniaxial, biaxial tension and in-plane large shear deformation[J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 121-130.

[8] Jackson A L, Bridgens B N, Gosling P D. A new biaxial and shear protocol for architectural fabrics[C]//Proceeding of the International Association for Shell and Spatial Structures (IASS) Symposium. Madrid, Spain: IASS, 2009: 2167-2179.

[9] Böner H, Blum R. The mechanical behavior of coated fabrics used in prestressing textile engineering structures: theory, simulation and numerical analysis to be used in a FEM model[J]. Journal of the International Association for Shell and Spatial Structures, 2008, 49(157): 39-47.

[10] Galliot C, Luchsinger R H. A simple model describing the non-linear biaxial tensile behavior of PVC-coated polyester fabrics for use in finite element analysis[J]. Composite Structures, 2009, 90(4): 438-447.

Test on biaxial shear mechanical performance of polyester fabric-polyvinyl chloride-polyvinylidene fluoride membrane

WANG Ligang, CHEN Wujun*, GAO Chengjun

(Space Structures Research Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to study the biaxial shear mechanical performance of the polyester fabric-polyvinyl chloride-polyvinylidene fluoride (P-PVC-PVDF) membrane, the calculation formula for engineering shear strain, the modified formula for shear stress, and the method for stress loading were given. The biaxial shear test of P-PVC-PVDF membrane was then carried out using a self-developed biaxial tensile tester. The shear stress-strain curves, shear modulus and hysteresis loop area were obtained. The analysis results show that the mechanical parameters are different when the direction of shear stress is changed. However, all the mechanical parameters turn stable after the first loading cycle. The range of stable shear modulus is 11-13 kN/m when the up and lower limit of shear stress is set to be ±2 kN/m. The change of the angle between the principle axial and the direction of loading has little influence on the calculation result. These results can be useful for the analysis and design of membrane structures.

Keywords: polyester fabric-polyvinyl chloride-polyvinylidene fluoride membrane; engineering shear strain; shear stress; shear modulus; biaxial shear test

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.002

壳层厚度对核-壳结构 PS-SiO_2 杂化颗粒压缩弹性模量的影响

全文下载

陈爱莲[1]，钱程[2]，苗乃明[1]，陈杨*[2]
（1. 常州大学 机械工程学院，常州 213016；2. 常州大学 材料科学与工程学院，常州 213164）

摘 要： 基于正负电荷间的静电作用制备了具有核-壳结构的聚苯乙烯-氧化硅（PS-SiO_2）杂化颗粒，通过调节正硅酸乙酯的用量对样品的 SiO_2 壳层厚度进行控制。利用原子力显微镜（AFM）在微观尺度上测定杂化颗粒的力-位移曲线，根据 Hertz 接触模型和 Sneddon 接触模型，考查了 SiO_2 壳层厚度对样品压缩弹性模量的影响。扫描电子显微镜（SEM）和透射电镜（TEM）结果显示，杂化颗粒中 PS 内核尺寸为（197±9）nm，壳层由 SiO_2 纳米颗粒组成，在本试验范围内杂化颗粒样品的壳厚为 11～16 nm。在 Hertz 接触模型条件下，PS 微球的弹性模量为（2.2±0.5）GPa，其数值略低于 PS 块体材料。当 SiO_2 壳厚由 11 nm 增至 16 nm 时，杂化颗粒的弹性模量从（4.4±0.6）GPa增至（10.2±1.1）GPa，其数值明显低于纯 SiO_2，且更接近于 PS 内核。

关键词： 复合磨粒；杂化颗粒；核-壳结构；弹性模量；原子力显微镜
中图分类号： TB383 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1125-07

化学机械抛光（Chemical Mechanical Polishing，CMP）技术广泛应用于超大规模集成电路制程，是实现芯片表面全局平坦化的唯一实用技术[1]。磨料作为抛光介质始终是 CMP 相关技术领域的研究重点，磨料的种类及结构将全面影响抛光质量。

现有研究表明，以聚合物为内核、无机物为外壳的非刚性复合磨粒，兼备有机物和无机物的特性，借助于核-壳耦合产生的复合协同作用，有利于在抛光过程中减少划痕等表面/亚表面机械损伤。Armini[2-3]、Zhang[4]、陈杨[5]、Mu 和 Fu[6] 等分别制备了以聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和（或）聚苯乙烯（PS）微球为有机内核，以氧化硅（SiO_2）和（或）氧化铈为壳层无机物的核-壳结构有机-无机复合磨粒。抛光实验结果表明，相对于传统的刚性无机磨料，该类型的有机/无机复合磨料在实现易损伤材料的高效低损抛光甚至无损抛光方面具有重要的应用价值。

深入了解复合磨料的自身性质，特别是定量测定复合颗粒的弹性模量、表面硬度及泊松比等力学特性，将有助于揭示非刚性复合磨料在材料去除过程中的作用机制及其无损伤抛光机理。原子力显微镜（AFM）在微观尺度上为测定材料的力学性能提供了一种有效方法。通过测定样品的 AFM 力-位移曲线（简称力曲线），利用弹性接触模型对数据进行分析拟合，能够定量地计算出样品的压缩弹性模量。例如，Armini[7]、陈杨[8] 和 Tan[9] 等分别利用 AFM 力曲线技术测定了 PMMA 和 PS 微球以及 PMMA-SiO_2 和 PS-CeO_2 复合颗粒在空气和液相环境中的弹性模量。分析可知，复合颗粒的微观结构（内核种类、壳层厚度和壳层形态等）必将对其弹性模量、硬度及泊松比等力学特性产生重要影响。遗憾的是，复合颗粒微观结构与力学性质之间的关系尚未得到深入研究。

为了进一步研究核-壳结构 PS-SiO_2 复合颗粒的微观结构与其压缩弹性模量之间的关系，本文首先通过无皂乳液聚合法制备表面带正电荷的 PS 微球内核，并进一步利用正硅酸乙酯在碱性条件下的水解过程，在正负电荷间作用下得到可控壳厚的 PS-SiO_2 杂化颗粒。然后通过 AFM 测定 PS 微球

收稿日期： 2014-07-21；**录用日期：** 2014-09-24；**网络出版时间：** 2014-10-21 08:10
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.002.html
基金项目： 国家自然科学基金（51205032，51405038）；江苏省自然科学基金（BK2012158）
通讯作者： 陈杨，博士，副教授，研究方向为有机-无机复合材料的制备及性能研究。 E-mail：cy.jpu@126.com

引用格式： *陈爱莲，钱程，苗乃明，等. 壳层厚度对核-壳结构 PS-SiO_2 杂化颗粒压缩弹性模量的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1125-1131. Chen A L，Qian C，Miao N M，et al. Effect of shell thickness on compressive elastic modulus of core-shell structured PS-SiO_2 hybrid particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1125-1131.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

和 PS-SiO_2 杂化颗粒样品的力曲线，根据 Hertz 及 Sneddon 弹性接触模型计算样品的压缩弹性模量，并重点对 SiO_2 壳层厚度对杂化颗粒弹性模量的影响展开讨论。

1　实验材料及方法

1.1　试　剂

所需苯乙烯(St)单体先用 5wt% NaOH 水溶液处理以除去阻聚剂，经无水 $CaCl_2$ 粉末干燥后置于 4 ℃冰箱中低温保存，备用。

2，2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(AIBA)购自 Aladdin Chemistry 公司。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇和氨水等由上海国药集团试剂有限公司提供。上述试剂均未经处理直接使用。

1.2　样品的制备及表征

利用无皂乳液聚合法[6]制备单分散 PS 微球，制备过程为：将 180 g 去离子水、9 g St 和 4.5 g PVP 依次加入带有冷凝管和氮气导管的四口瓶中，在磁力搅拌下(250 r/min)通氮气驱氧 30 min，再将体系温度缓慢升至 70 ℃。保温 5 min 后缓慢加入由 0.18 g AIBA 和 15 g 去离子水组成的混合溶液引发聚合，在氮气保护条件下反应 24 h 后自然冷却至室温，即可得到 PS 微球悬浮液。

利用文献[10]的方法合成核-壳结构 PS-SiO_2 复合颗粒。取 5 g PS 乳胶液超声分散于由 10 g 去离子水和 40 g 无水乙醇组成的混合液中，用氨水调节 pH 值至 8，再将体系温度缓慢升至 35 ℃。恒温后，将一定量的 TEOS 与 10 g 无水乙醇的混合液缓慢滴入反应体系中，继续搅拌反应 5 h。将沉淀物离心分离，经乙醇洗涤 3 次后置于 80 ℃的烘箱烘干。通过调整 TEOS 的加入量，对 PS-SiO_2 杂化颗粒(HP)的 SiO_2 壳层厚度进行控制，样品的制备工艺参数如表 1 所示。

用日本电子 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(SEM)、德国蔡司 SUPRA-55 型场发射扫描电镜(FESEM)和日本 JEOL 公司 2100 型透射电镜(TEM)表征样品的形貌和粒径；用美国 Thermo Nicolet 公司 Avatar 370 型红外光谱仪(FTIR)对样品的红外吸收进行测试。

表 1　PS-SiO_2 杂化颗粒样品的制备工艺参数

Table 1　Process parameters for preparation of PS-SiO_2 hybrid particle samples

Sample	m (TEOS)/g	Size/nm	Shell thickness/nm
HP-1	1.5	222	11
HP-2	3.0	228	14
HP-3	4.5	232	16

1.3　力学性能测试

用旋涂法将样品分散在经过亲水处理的硅氧化片刚性衬底上，在温度为 25 ℃、相对湿度为 50% 的环境中，使用德国 Bruker 公司 ICON 型 AFM 观察样品的形貌并测定样品的力曲线。扫描范围为 10 μm × 10 μm，扫描速度为 0.8 Hz。选用探针型号为 NSG-10(俄罗斯 NT-MDT 公司)，弹性系数 K_c 的范围为 3.1～37.6 N/m，测定前用热调制法对探针的具体弹性系数进行校正。用 SEM 确定针尖的曲率半径约为 10 nm，图 1 为 NSG-10 型探针针尖的 FESEM 照片。选取 20 条有效力曲线，用 NanoScope Analysis 软件进行分析拟合，并利用 Hertz 及 Sneddon 弹性接触模型计算样品的压缩弹性模量。

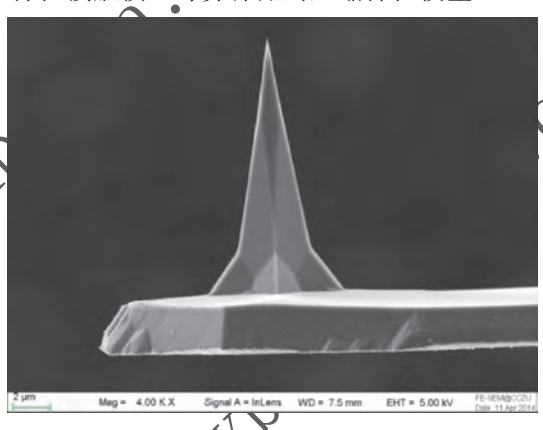


图 1　原子力显微镜探针(NSG-10)针尖的场发射扫描电镜(FESEM)照片

Fig. 1　Field emission scanning electron microcopy (FESEM) photograph of atomic force microscope tip (NSG-10)

2　结果与讨论

2.1　样品的结构分析

图 2 为 PS 微球和 PS-SiO_2 杂化颗粒 HP-2 样品的红外谱图。可以看出，在 1 603、1 492、1 452、754 和 698 cm^{-1}附近处出现吸收峰，与文献[11]中聚苯乙烯的特征吸收峰的位置基本吻合，表明样品中存在聚苯乙烯。PS-SiO_2 杂化颗粒样品的 FTIR 中不仅出现了聚苯乙烯的特征吸收峰，且在 1 096 和 464 cm^{-1}附近处出现 Si-O-Si 振动峰[12]，这说明该样品中也存在 SiO_2。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

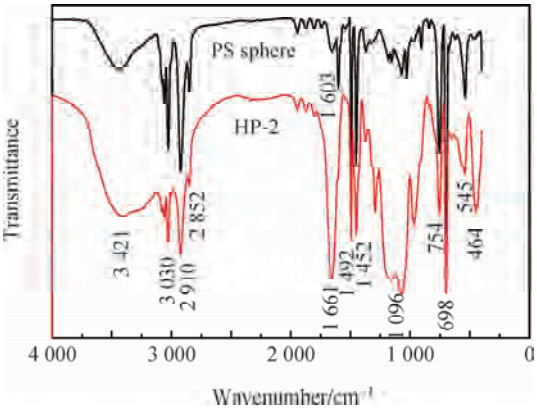
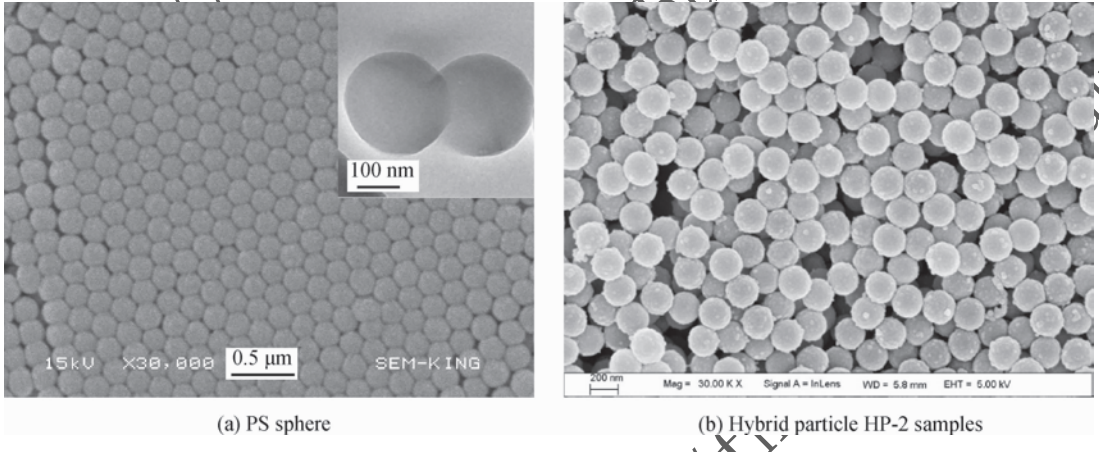


图 2　PS 微球和 PS-SiO_2 杂化颗粒 HP-2 样品的红外谱图

Fig. 2　FTIR spectra of PS sphere and PS-SiO_2 hybrid particle HP-2 samples

图 3 为 PS 微球和 PS-SiO_2 杂化颗粒 HP-2 样品的 SEM 照片。从图 3(a)中可以看出，所制备的单分散 PS 微球之间的边界清晰，粒度分布均匀，粒径为(197±9)nm。从插入的 TEM 照片可以进一步观察到，微球尺寸约为 200 nm，且样品表面光滑。由图 3(b)可知，经 SiO_2 包覆后的 PS-SiO_2 杂化颗粒表面较为粗糙，但仍保持了原 PS 内核规则的球形度，颗粒之间无明显的团聚现象，粒径为(225±11) nm。

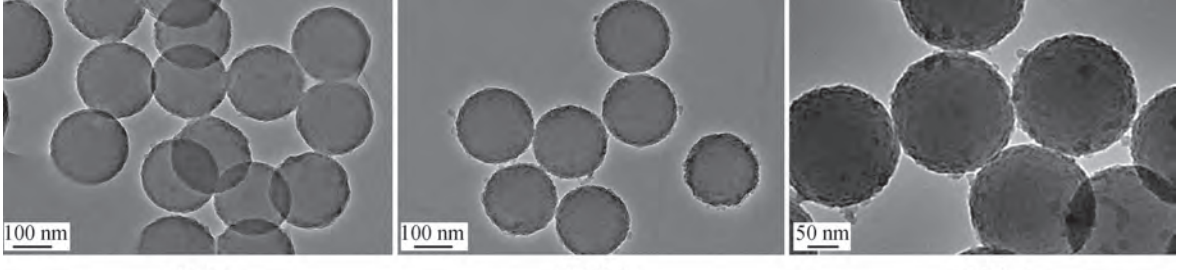
图 4 为 PS-SiO_2 杂化颗粒样品的 TEM 照片。可以看出，所得复合微球均具有草莓状核-壳包覆结构，样品表面较为粗糙，壳层由大量纳米 SiO_2 颗粒所组成。当反应体系中 TEOS 用量分别为 1.5、3.0 和 4.5 g 时，PS-SiO_2 复合微球的粒径依次约为 222、228 和 232 nm，与包覆前 PS 微球粒径(200 nm)相比，粒径分别增大了 22、28 和 32 nm，由此可估算，其壳厚依次约为 11、14 和 16 nm。PS-SiO_2 杂化颗粒可能的形成机制为：在无皂乳液聚合工艺制备 PS 微球过程中，选用了阳离子型引发剂 AIBA，因此所制备的微球表面带正电荷[13]。在氨水催化水解条件下，TEOS 发生溶胶-凝胶反应生成表面带负电性的 SiO_2 粒子[14]。基于正负电荷间的静电作用，SiO_2 聚集在 PS 微球表面，形成核壳包覆结构。



(a) PS sphere　　(b) Hybrid particle HP-2 samples

图 3　PS 微球和 PS-SiO_2 杂化颗粒 HP-2 样品的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of PS sphere and PS-SiO_2 hybrid particle HP-2 samples



(a) HP-1　　(b) HP-2　　(c) HP-3

图 4　PS-SiO_2 杂化颗粒样品的 TEM 照片

Fig. 4　TEM photographs of PS-SiO_2 hybrid particle samples

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2.2　力曲线的测定及弹性模量的计算

AFM 力曲线的测定原理详见文献[8，15]。Chizhik 等[16]曾利用扫描力显微镜详细比较了 Hertz 接触模型、Sneddon 接触模型和 Johnson-Kendall-Roberts 模型对多种聚合物样品弹性模量计算结果的影响。分析结果显示，当压痕深度小于 200 nm 时，Hertz 接触模型和 Sneddon 接触模型均能够得到较为稳定、准确的弹性模量计算值。

在利用 AFM 测定样品的弹性响应研究中，若针尖与被测样品表面之间的接触满足接触区发生小变形，接触面呈椭圆形以及相接触的物体可视为弹性半空间，接触面上仅存在正应力这 3 个条件，即可选用 Hertz 接触模型[17]和 Sneddon 接触模型[18]来描述两者之间的接触状态。其中，当接触面相对于两个碰撞体很小时，适合使用 Hertz 接触模型；当随着压痕深度的增加，针尖与样品之间的接触面随之增大时，Sneddon 接触模型将更加适用。本文选用了两种接触模型进行样品压缩弹性模量的计算比较。

当选用 Hertz 接触模型时，即认为 AFM 针尖为球形，载荷 F 与压痕深度 δ 的关系为

$$F=\frac{4}{3}\frac{E}{(1-\nu^2)}\sqrt{R}\,\delta^{3/2} \tag{1}$$

式中：E 为被测样品的弹性模量；R 为针尖的曲率半径(10 nm)；ν 为被测样品的泊松比。则被测样品的弹性模量计算值为

$$E=\frac{3F(1-\nu^2)}{4\sqrt{R}\,\delta^{3/2}} \tag{2}$$

当选用 Sneddon 接触模型时，即认定针尖为圆锥形，载荷 F 与压痕深度 δ 关系为

$$F=\frac{2}{\pi}\frac{E}{(1-\nu^2)}\delta^2\tan\alpha \tag{3}$$

样品相应的弹性模量计算值为

$$E=\frac{\pi}{2}\frac{F(1-\nu^2)}{\delta^2\tan\alpha} \tag{4}$$

式中：$\alpha=18°$为针尖的圆锥半角，该数值由生产厂家提供。由于 PS 微球及 PS-SiO_2 杂化颗粒的泊松比未知，参考文献[7]中的处理方法，计算时均用聚苯乙烯块体材料的泊松比(0.33[9])代替。

图 5 分别给出了 PS-SiO_2 杂化颗粒 HP-2 样品在刚性衬底上的二维 AFM(2D-AFM)形貌及所记录的 AFM 力曲线。由图 5(a)可知，HP-2 样品在衬底上较为分散，无明显团聚现象。图 5(b)中的插图是 AFM 针尖直接作用在氧化硅片刚性衬底上所得到的力曲线。对比可知，杂化颗粒样品的力曲线中的 Approach 与 Retract 没有完全重合，这可能是由于针尖与样品表面接触过程中产生了粘附效应所致。现有的研究已经证实，尽管在 AFM 测定样品的弹性行为过程中，不可避免地会出现这种粘附效应，但 Hertz 接触模型和 Sneddon 接触模型仍适用于计算被测样品的压缩弹性模量[7]。

通过 AFM 自带的 NanoScope Analysis 软件对力曲线原始数据进行分析，并分别利用 Hertz 接触模型和 Sneddon 接触模型对 F-δ 曲线进行拟合，可计算出样品的压缩弹性模量，结果如表 2 所示。对于本实验中所制粒径为 197 nm 的 PS 微球来说，利用 Hertz 接触模型和 Sneddon 模型计算出的弹性模

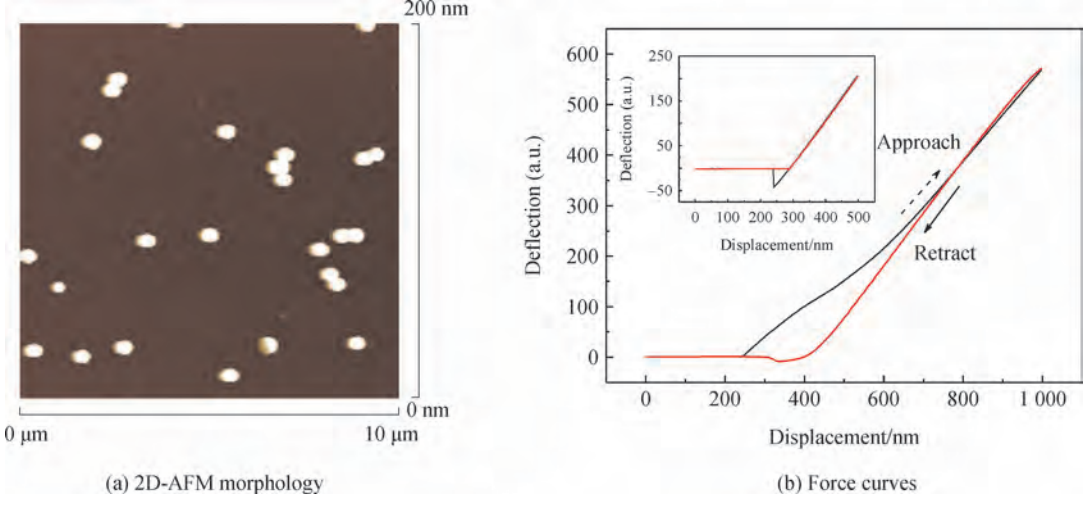


图 5　PS-SiO_2 杂化颗粒 HP-2 样品的二维 AFM(2D-AFM)形貌和 AFM 力曲线

Fig. 5　Two-dimensional (2D-AFM) morphology and AFM force curves of PS-SiO_2 hybrid particle HP-2 samples

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 2 聚合物颗粒和核-壳结构有机-无机杂化颗粒弹性模量的计算数据

Table 2 Data of elastic modulus of polymer particles and core-shell structured organic-inorganic hybrid particles

Sample	Core size/nm	Shell thickness/nm	E/GPa		Ref.
			Hertz model	Sneddon model	
PS	197		2.2±0.5	4.3±1.4	
PS-SiO_2	197	11	4.4±0.6	10.0±2.1	
	197	14	6.0±0.7	12.3±2.7	
	197	16	10.2±1.1	28.1±4.3	
PS	247		1-2		[9]
PS	200		3.40±0.5		[19]
PS	120		2.80		[8]
Bulk PS			3.0		[20]
PS-CeO_2	120	8	7.93		[8]
	120	12	8.25		[8]
	120	16	10.67		[8]
PMMA	367		4.3±0.7		[7]
PMMA-SiO_2(A)	367	30	11.1±1.7		[7]
PMMA-SiO_2(B)	367	30	10.3±1.5		[7]
SiO_2			72*		[21]
CeO_2			264* 174**		[22-23]

Notes: * — Nano-indentation technique; ** — Small punch technique.

量分别为(2.2±0.5) GPa 和(4.3±1.4) GPa。与表 2 中关于亚微米 PS 微球弹性模量的数据对比可知，利用 Hertz 接触模型计算的结果与文献[8-9，19]中的数据基本一致。在 Hertz 接触模型条件下，当 PS-SiO_2 杂化颗粒样品中 SiO_2 壳层厚度从11 nm 增加至 14 nm 和 16 nm 时，其弹性模量计算值依次由(4.4±0.6) GPa 增大至(6.0±0.7) GPa 和(10.2±1.1) GPa。在 Sneddon 接触模型条件下，当杂化颗粒的壳厚分别约为 11、14 和 16 nm 时，其弹性模量计算值分别为(10.0±2.1)、(12.3±2.7)和(28.1±4.3)GPa。两种接触模型的计算数据均显示，PS-SiO_2 杂化颗粒的弹性模量随着壳层厚度的增加而增大。结合表 2 中的数据同样可以看出，Hertz 模型的计算值与文献[7-8]中的数值更加吻合，且具有较高的数据稳定性。Bamber 等[21]通过纳米压痕方法测定出纯 SiO_2 的弹性模量约为 72 GPa。对比可知，PS-SiO_2 杂化颗粒样品的弹性模量明显低于氧化硅，且更接近于聚苯乙烯。陈杨等[8]曾考查了氧化铈壳层厚度对核-壳结构 PS-CeO_2 复合微球压缩弹性模量的影响，当壳厚分别为 8、12 和 16 nm 时，样品的平均弹性模量依次为 7.93、8.25 和 10.67 GPa，复合微球的弹性模量随壳厚的增大而增大，该变化规律与本实验结果一致。

由表 2 中给出的数据能够发现，核壳结构杂化颗粒样品的弹性模量基本均在同一数量级，其数值均介于内核有机物与壳层无机物的弹性模量之间，且明显低于无机物并更接近于有机物，这表明该类型杂化颗粒均具有非刚性力学特性。通过进一步对比不同壳厚 PS-SiO_2 和 PS-CeO_2 杂化颗粒的弹性模量数据可知，当内核种类一定时，壳层无机物的种类对杂化颗粒的弹性行为影响不大，其弹性模量主要取决于壳层厚度。同样，将 PS-SiO_2 与 PMMA-SiO_2 杂化颗粒的弹性模量数据进行对比发现，当壳层无机物的种类一定时，其弹性模量主要取决于内核有机物的种类。因此有理由相信，对于核-壳结构来说，有机/无机杂化颗粒的弹性取决于其有机物内核，包覆的壳层无机物则对内核在外力作用下的变形产生约束，且随着无机壳层厚度的增大，壳层对于内核变形的约束可能也随之增强，从而导致样品的弹性模量随无机壳厚的增加而增大。需要进一步指出的两点是：① 在利用 AFM 纳米压痕技术测定样品压缩弹性模量时，外界环境和测量过程中的热漂移、针尖确切的形状和曲率半径以及针尖在与被测样品接触过程中的磨损，甚至探针确切的弹性系数等，均会对计算数据的绝对值产生不同程度的影响。而本文重点关注的是在相同测试条件下，被测样品的弹性模量的相对变化。② 尽管壳层无机物的种类对有机/无机复合磨料的弹性模量影响不大，但壳层无机物的物理和/或化学性质仍将对抛光质量产生重要影响。基于现有的 CMP 模型和机理可知，硬度较大磨料将表现出较高的材

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

料去除率。再以 SiO_2-CMP 为例，CeO_2 磨料能够在浆料中碱性组分的化学作用下，与 SiO_2 介质层表面形成 Ce-O-Si 络合物[24]而加速材料的去除，而 SiO_2 和 Al_2O_3 等磨料则没有类似的反应，这同样也是 CeO_2 磨料可以在 SiO_2-CMP 过程中实现材料高效去除的原因。基于上述分析可以看出，影响核-壳结构有机-无机复合磨粒抛光质量的因素众多，确切的材料去除机理和模型有待进一步深入研究。

3 结　论

(1) 基于正负电荷间的静电作用，合成了可控壳厚的核-壳包覆结构聚苯乙烯(PS)-SiO_2 杂化颗粒，其 PS 尺寸为(197±9)nm，SiO_2 壳层厚度为 11～16 nm。

(2) 在 Hertz 弹性接触模型下，所得 PS 微球的弹性模量为(2.2±0.5)GPa，其数值略低于聚苯乙烯块体材料。当 PS-SiO_2 杂化颗粒的壳层厚度由 11 nm 增至 16 nm 时，其压缩弹性模量从(4.4±0.6) GPa 增至(10.2±1.1)GPa，其数值明显低于氧化硅的弹性模量，且更接近于 PS 内核。

(3) 结合现有数据可以进一步发现，核-壳结构有机/无机杂化颗粒的弹性取决于其有机物内核。当内核种类一定时，壳层无机物的种类对杂化颗粒的弹性行为影响不大，其弹性模量主要取决于壳层厚度；而当壳层无机物种类一定时，杂化颗粒的弹性模量则主要取决于其内核种类。

参考文献：

[1] Krishnan M, Nalaskowski J W, Cook L M. Chemical mechanical planarization: Slurry chemistry, materials, and mechanisms[J]. Chemical Reviews, 2010, 110 (1): 178-204.

[2] Armini S, Whelan C M, Maex K, et al. Composite polymer-core silica-shell abrasive particles during oxide CMP [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(8): H667-H671.

[3] Armini S, Whelan C M, Moinpour M, et al. Composite polymer-core silica-shell abrasives: the effect of the shape of the silica particles on oxide CMP[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(6): H401-H406.

[4] Zhang L, Wang H, Zhang Z, et al. Preparation of monodisperse polystyrene/silica core-shell nano-composite abrasive with controllable size and its chemical mechanical polishing performance on copper[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(3): 1217-1224.

[5] Chen Y, Long R W, Chen Z G, et al. Synthesis of PS-core ceria-shell composite abrasive and its application in oxide CMP[J]. Tribology, 2010, 30(1): 9-14 (in Chinese).
陈杨，隆仁伟，陈志刚，等. 核-壳结构 PS/CeO_2 复合磨料的制备及其氧化物化学机械抛光性能[J]. 摩擦学学报，2010，30(1)：9-14.

[6] Mu W, Fu M. Synthesis of non-rigid core-shell structured PS/SiO_2 composite abrasives and their oxide CMP performance[J]. Microelectronic Engineering, 2012, 96: 51-55.

[7] Armini S, Vakarelaki I U, Whelan C M, et al. Nanoscale indentation of polymer and composite polymer-silica core-shell submicrometer particles by atomic force microscopy [J]. Langmuir, 2007, 23(4): 2007-2014.

[8] Chen Y, Mu W B, Lu J X. Determination of elastic moduli of composite PS/CeO_2 core-shell microspheres by atomic force microscope[J]. Tribology, 2012, 32(1): 1-7 (in Chinese).
陈杨，穆为彬，陆锦霞. 核壳结构 PS/CeO_2 复合微球弹性模量的 AFM 测定[J]. 摩擦学学报，2012，32(1)：1-7.

[9] Tan S, Sherman R J, Ford W T. Nanoscale compression of polymer microspheres by AFM [J]. Langmuir, 2004, 20 (17): 7015-7020.

[10] Kartsonakis I A, Liatsi P, Daniilidis I, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial action of hollow ceria nanospheres with/without a conductive polymer coating[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(2): 372-378.

[11] Chen J, Li C S, Li G W, et al. Preparation and characterization of silica hollow microspheres and tribological behavior [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 46-51 (in Chinese).
陈娟，李长生，李国伟，等. SiO_2 空心微球的制备表征及摩擦性能[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：46-51.

[12] Chen M, Zhou S, Wu L M, et al. Preparation of silica-coated polystyrene hybrid spherical colloids[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206(18): 1896-1902.

[13] In P, So H, You S, et al. Monodisperse polystyrene-silica core-shell particles and silica hollow spheres prepared by the Stöber method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(12): 7224-7228.

[14] Chen M. Preparation and characterization of polymer/SiO_2 organic-inorganic nanocomposite sphere[D]. Shanghai: Fudan University, 2006 (in Chinese).
陈敏. 聚合物/SiO_2 有机-无机纳米复合微球的制备与表征[D]. 上海：复旦大学，2006.

[15] Butt H J, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications[J]. Surface Science Reports, 2005, 59 (1-6): 1-152.

[16] Chizhik S A, Huang Z, Gorbunov V V, et al. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scan-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

ning force microscopy[J]. Langmuir, 1998, 14(10): 2606-2609.

[17] Hertz H R. On the contact of elastic solids[J]. Journal fur die reine und angewandte Mathematik, 1882, 92: 156-171.

[18] Sneddon I N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile[J]. International Journal of Engineering Science, 1965, 3(1): 47-57.

[19] Wang Y Y, Guo D. The fabrication of PP-nanoparticles monolayer and the measurement of elastic properties[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(2): 86-89 (in Chinese).
王元元，郭 丹. 聚苯乙烯纳米微球单层膜的制备、表征及其力学性能的研究[J]. 中国表面工程，2010，23(2)：86-89.

[20] Mark J E. Polymer data handbook[M]. Oxford: Oxford University Press, 1999: 830-832.

[21] Bamber M, Cooke K, Mann A, et al. Accurate determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films by a combination of acoustic microscopy and nanoindentation[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 299-305.

[22] Wachtel E, Lubomirsky I. The elastic modulus of pure and doped ceria[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(2): 112-117.

[23] Sato K, Yugami H, Hashida T. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(18): 5765-5770.

[24] Cook L. Chemical processes in glass polishing[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 120(1-3): 152-171.

Effect of shell thickness on compressive elastic modulus of core-shell structured PS-SiO_2 hybrid particles

CHEN Ailian[1], QIAN Cheng[2], MIAO Naiming[1], CHEN Yang*[2]

(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The core-shell structured hybrid particles with polystyrene (PS) as the core and SiO_2 nanoparticle as the shell were synthesized via electrostatic interaction based on the opposite charges. The SiO_2 shell thickness of the obtained hybrid particles could be tuned by varying the concentration of tetraethylorthosilicate. The atomic force microscope (AFM) was employed to probe the mechanical properties of the as-prepared samples. The compressive elastic modulus of the sample was measured by analyzing the force curves captured on the particle samples according to the Hertz contact model and Sneddon contact model. As confirmed by scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM), the size of the PS core is (197±9) nm and the SiO_2 shell which is 11-16 nm in thickness in the test is composed of a lot of tiny particles. Under the condition of Hertz contact model, the elastic modulus of the PS microspheres is (2.2±0.5) GPa. The modulus of the PS-SiO_2 hybrid particle increases with the increase of the thickness of SiO_2 shell. When the shell thickness increases from 11 nm to 16 nm, the elastic modulus of the composite grows from (4.4±0.6) GPa to (10.2±1.1) GPa. The elastic modulus of the composite is much lower than that of the silica and is more close to the modulus of the PS core.

Keywords: composite abrasive; hybrid particle; core-shell structure; elastic modulus; atomic force microscope

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141028.001

拉伸载荷下碳纤维复合材料 T 型接头脱粘特性与 FBG 监测分析

全下文载

潘潇[1]，熊克*[1]，卞侃[1]，芦吉云[2]，苏永刚[3]，孟丝林[3]

（1. 南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室，南京 210016；
2. 南京航空航天大学 民航学院，南京 210016；3. 成都飞机设计研究所，成都 610041）

摘 要： 研究了拉伸载荷下碳纤维复合材料(CFRP)T 型接头的界面脱粘与裂纹扩展过程。对拉伸载荷下 T 型接头破坏过程进行数值模拟；在模拟敏感区域布置光纤布拉格光栅(FBG)，实时监测界面脱粘的产生及扩展应变特征；使用高速摄像机，捕捉脱粘及裂纹扩展的图像数据。结果表明：T 型接头的三角填料区首先出现损伤，裂纹向两个方向扩展。水平方向：向 L 型层与一型层之间的胶层扩展；竖直方向：向两个 L 型层之间的胶层扩展。裂纹扩展最终引起结构失效。光纤布拉格光栅中心波长的变化能够在非视觉条件下记录损伤的出现、积累与扩展，可正确预警结构内部损伤的产生，还原裂纹扩展路径。

关键词： 碳纤维复合材料；T 型接头；静拉伸载荷；脱粘特性；数值模拟；光纤布拉格光栅

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1132-06

复合材料整体化结构具有优化结构承载特性、降低结构质量等优势，已广泛应用于先进航空航天飞行器结构中[1]。为了实现传力路线的连续性和结构受力布局的完整性，必须选用复合材料胶结接头。由于复合材料胶结接头内部存在新的结合界面，损伤形式更为复杂，因此正确认识复合材料胶结接头的破坏形式，采用有效方法监测和预警内部损伤，是航空航天飞行器结构安全可靠和维护有效的保证[2-3]。

国内外学者针对复合材料胶结接头的研究主要有两个方面。在接头破坏形式方面，Kesavan 等研究了 T 型接头拉伸载荷下的应变分布[4]；赵丽滨等分别研究了 π 型接头在拉伸载荷和弯曲载荷下的应力分布及力传导路径[5-6]；朱亮等研究了接头填充物参数对 T 型接头力学性能的影响[7]；胡孝才研究了拉伸载荷下 T 型接头蒙皮与突缘宽度比对初始破坏产生位置的影响[8]；Blake 等研究了添加弹性体胶接界面的 T 型接头的损伤产生和扩展[9]。在结构健康监测方面，Whittingham 等研究了板结构和 T 型接头损伤对频率响应的影响[10]；Ramadas 等研究了 A_0 模式 Lamb 波在玻璃纤维复合材料(GFRP)T 型接头中的传播和模式改变[11-12]；Kapoor 等研究了经过含有分层损伤或基体开裂损伤的 z 向纤维加强的双悬臂梁和 π 型接头的主动 Lamb 波的信号变化[13-14]；袁慎芳等利用光纤光栅实现了 π 型接头弯曲载荷下的损伤监测[15]。

上述研究多以玻璃纤维复合材料接头为研究对象，提供了充实的研究基础，并提出了可借鉴的实验论证方法。碳纤维复合材料(CFRP)逐渐成为航空航天领域的热门，而针对碳纤维复合材料接头界面的研究鲜有公开报道。

本文以碳纤维复合材料 T 型接头为研究对象，旨在研究其拉伸载荷下界面脱粘损伤的产生和扩展过程。首先对 T 型接头进行数值模拟，以此为基础布置光纤布拉格光栅(FBG)。实验过程中通过光纤光栅解调仪实时读取 FBG 中心波长的变化，其变化过程与拉伸曲线相一致，且能够在非视觉条件下，正确预警结构内部损伤的产生，还原损伤积累与扩展的路径。

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-10-21；**网络出版时间：** 2014-10-28 14:22
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141028.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(11232007)；‘青蓝工程’资助
通讯作者： 熊克，教授，博士生导师，研究方向为智能材料和结构。 E-mail：kxiong@nuaa.edu.cn

引用格式： *潘潇，熊克，卞侃，等. 拉伸载荷下碳纤维复合材料 T 型接头脱粘特性与 FBG 监测分析[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1132-1137. Pan X，Xiong K，Bian K，et al. Debonding characteristics and FBG monitoring analysis of CFRP T-joints under tensile load [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1132-1137.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

1 复合材料 T 型接头数值分析

T 型接头的缺陷主要分为制造阶段的初始缺陷和实际服役过程产生的损伤。实际服役过程中，T 型接头主要受到拉伸载荷作用，最易导致胶接界面的脱粘损伤，损伤的扩展会导致结构失效。因此研究静拉伸载荷下 T 型接头脱粘损伤的产生和扩展过程有助于接头结构的设计及使用。

1.1 T 型接头的几何模型

T 型接头由两个 L 型铺层、一型铺层以及填料共同固化形成，如图 1 所示。图中：H 为高度；W 为宽度；L 为长度；R 为半径；H_1 为 L 型层高度；H_2 为一型铺层高度。L 型铺层之间、L 型铺层与一型铺层之间通过 QY8911 胶膜（见表 1）胶接固化，中间的三角部分为填料区，一般为单向带或泡沫胶，L 型铺层与一型铺层之间亦通过胶层连接，L 型铺层与一型铺层的铺层方式有所不同，如表 2 所示。

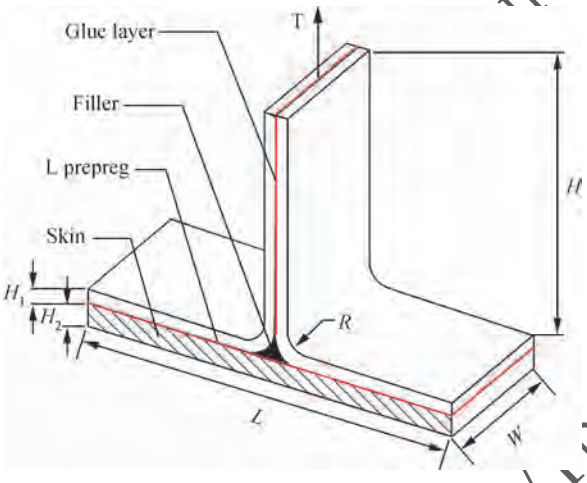


图 1 复合材料 T 型接头结构

Fig. 1 Configuration of composite T-joints

表 1 胶膜 QY8911 的材料参数

Table 1 Material parameters of glue layer QY8911

Parameter	E_{11}/MPa	G_{13}/MPa	G_{23}/MPa	G_{IC}/(J·mm^{-1})	G_{IIC}/(J·mm^{-1})
Value	3 000	1 150	1 150	0.252	0.665

Notes: E — Elastic modulus; G — Shear modulus.

表 2 复合材料 T 型接头结构参数

Table 2 Structure parameters of composite T-joints

Parameter	Value	Lay-up
H/mm	212.5	45°/0°/−45°/90°/45°/0°/90°/0°/
H_1/mm	2.0	−45°/90°/45°/0°/45°
W/mm	200.0	−45°/0°/45°/90°/0°/
L/mm	200.0	−45°/0°/45°/90°/0°/−45°/
H_2/mm	5.5	0°/45°/0°/−45°/45°
R/mm	3.5	Glue

1.2 T 型接头的数值模拟

在 Abaqus 中建立 T 型结构数值模型，在预计的应力集中区域——三角填料区，选用 CPS-3R 三角形单元进行网格细化。其余非应力集中区采用 CPS-4R 四边形单元对其进行网格划分。为了实现各单元之间力的传递和位移的协调，采用 Cohesive 单元（内聚力单元）模拟胶层的损伤和扩展，以共享节点的方式与其他各单元相连，理论厚度为 0 mm。填充区选用的泡沫胶为塑性材料，选择适用于塑性材料的 Mises 强度准则作为填充物的损伤判据，模拟填充区的失效。T 型接头层合板的结构参数如表 3和表 4 所示。

数值模拟结果如图 2 所示。在拉伸过程中，三角填料圆弧区为应力集中区，三角区向胶层过渡区也存在应力集中。随着载荷的增加，脱粘损伤首先出现在水平方向胶层中。随着三角区破坏，裂纹沿着两个方向扩展，分别为一型层与 L 型层之间的胶层开裂（扩展路径 I），以及两个 L 型层之间的胶层开裂（扩展路径 II）。随着两个方向裂纹不断扩展，接头最终失效。

表 3 复合材料 T 型接头一型层合板等效材料参数

Table 3 Equivalent material parameters of the skin layer of composite T-joints

Parameter	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	E_{33}/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	ν_{12}	ν_{13}	ν_{23}
Value	73.79	47.38	10.56	20.21	4.55	4.28	0.42	0.23	0.26

表 4 复合材料 T 型接头 L 型层合板等效材料参数

Table 4 Equivalent material parameters of the L laminates of composite T-joints

Parameter	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	E_{33}/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	ν_{12}	ν_{13}	ν_{23}
Value	61.02	44.18	10.02	17.31	4.44	4.71	0.39	0.25	0.24

http://nclxb.buaa.edu.cn http://fhclxb.buaa.edu.cn

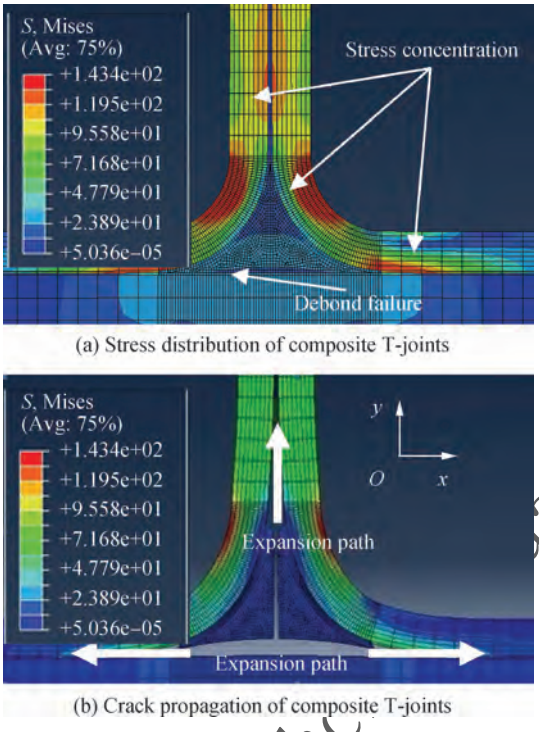


图 2　复合材料 T 型接头数值模拟结果

Fig. 2　Numerical simulation results of composite T-joints

2　光纤布拉格光栅的布置

光纤布拉格光栅传感器结构体积小，抗电磁干扰能力强，定位精确，在复杂结构件及其特殊区域中的应用具有优势[16]。为了便于数据提取，选用 3 根初始中心波长不同的光纤布拉格光栅(见表 5)平行布置于 T 型接头应力集中危险区域，并保证光纤的粘胶互相隔离，避免不同区域的应变信号互相干扰。FBG 1 主要监测两个 L 型层之间的胶层脱粘，FBG 2 主要监测三角填料区的破坏，FBG 3 主要监测 L 型层与一型层之间的胶层脱粘，如图 3 所示。

表 5　光纤布拉格光栅传感器初始中心波长

Table 5　Initial central wavelength of FBG sensors

No.	FBG 1	FBG 2	FBG 3
Initial central wavelength/nm	1 550	1 527	1 545

3　复合材料 T 型接头静拉伸试验

3.1　实验装置与标准

T 型接头静拉伸实验参照《各向同性正交和正交各向异性纤维增强复合材料的实验条件》GB/T 1040.4—2006/ISO529-4：1997[17]。

T 型接头试验件固支于 T 型刚性支撑平台上，一型层两端由两片厚度为 15 mm 的刚性板固定。L 型层上端由拉伸试验机的夹头夹持。为防止拉伸过

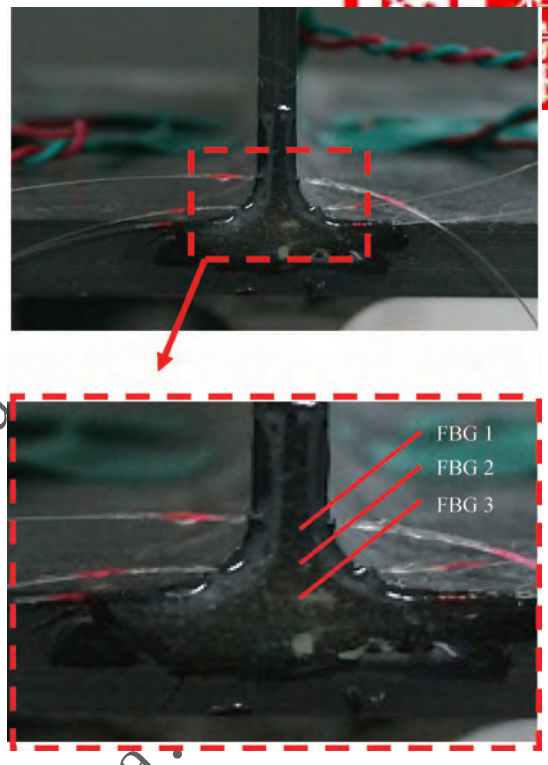


图 3　光纤布拉格光栅粘贴位置

Fig. 3　Positions of fiber Bragg grating (FBG) sensors

程中产生机械损伤，在 T 型接头的固定端和夹持端均粘贴加强板。其中：拉伸速率为 1 mm/min；FBG 扫查频率为 1 Hz。

3.2　实验结果分析

FBG 的应变灵敏度为 1.284 pm/$\mu\varepsilon$，将拉伸过程中 FBG 的中心波长变化转化为应变，特征曲线以及载荷-位移曲线如图 4 所示。由应变监测结果

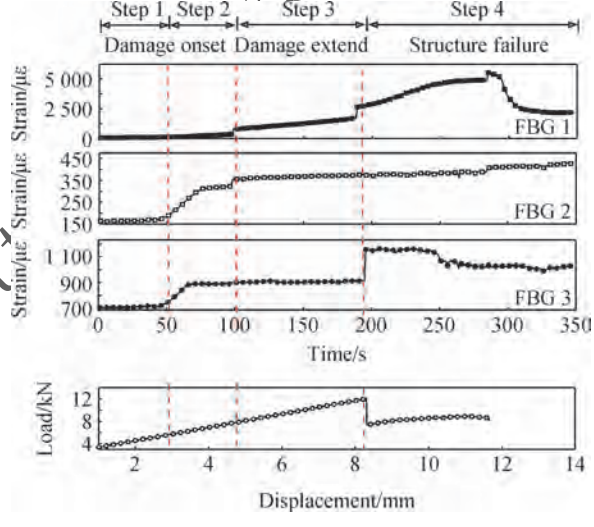


图 4　拉伸过程中 FBG 监测的应变-时间曲线与载荷-位移曲线

Fig. 4　FBG strain-time curves and load-displacement curve during tensile process

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

可以看出，主要用于监测三角区内部损伤情况的 FBG 2 数值较小，可见三角区承力较差，是结构最先发生破坏的区域。每一个 FBG 传感器所监测到的应变都存在 3 个明显的阶段：从线性增加阶段（结构健康状态下的拉伸阶段）应变突然增加（内部损伤出现），达到平台阶段（胶层不断开裂，胶层无法继续承力），最后应变下降（结构完全失效，其中 FBG 3断裂）。

根据 3 个 FBG 传感器中出现以上 3 个过程的时间顺序，可将整个结构的拉伸过程分为 4 个阶段（见表 6）。

表 6　复合材料 T 型接头拉伸过程的 4 个阶段

Table 6　4 stages of tensile process of composite T-joints

Stage	Feature
1	No damage
2	Inner damage accumulation
3	BVID propagation
4	Failure

阶段 1 为接头健康状态下的线性拉伸过程，从拉伸开始至内部损伤出现前。3 根 FBG 中心波长均保持稳定，结构内应变稳定，结构应处于健康状态，内部未产生损伤，结构未发生变形。

阶段 1 向阶段 2 转变时刻，L 型层与一型层之间界面出现非视觉可见的内部脱粘损伤。FBG 2 与 FBG 3 监测的中心波长光谱发生突变，FBG 1 监测的中心波长仍处于平稳。该现象表明，损伤首先在 L 型层与一型层之间的界面（x 方向）上出现并累积，导致应变突然增大；累积过程中伴随损伤向 y 方向的传递。阶段 2 为不可见内部损伤积累过程，FBG 监测结果能够表征出损伤在结构内部的传递过程。从不可见损伤产生至目视损伤脱粘被高速摄像机捕捉到经历约 51 s。

阶段 2 向阶段 3 转变时刻，T 型接头填料区至 x 方向和 y 方向均出现目视脱粘损伤（Barely Visual Impact Damage，BVID），FBG 1 监测的中心波长出现突变。阶段 3 为接头目视脱粘裂纹的扩展过程，从目视脱粘损伤出现至胶层完全剥离，持续约 84 s。在此过程中，三角区完全破坏，L 型层与一型层间裂纹沿着 $\pm x$ 方向扩展，两个 L 型层之间的裂纹沿着 $+y$ 方向扩展。结合阶段 2 与阶段 3 的 3 个 FBG 传感器的监测结果可知，脱胶损伤过程首先出现在 x 方向，经过约 84 s 才出现在 y 方向，由 FBG 1 监测到。

阶段 3 向阶段 4 的转变时刻，拉伸载荷达到失效临界值，伴随断裂声响，载荷发生突降。阶段 4 为接头达到失效临界值以后的拉伸过程，历时约 161 s，L 型层与一型层间的胶层完全剥离，接头失去承载能力，结构完全失效。

高速摄像机记录下的目视脱粘损伤出现瞬间与裂纹扩展过程，如图 5 所示。

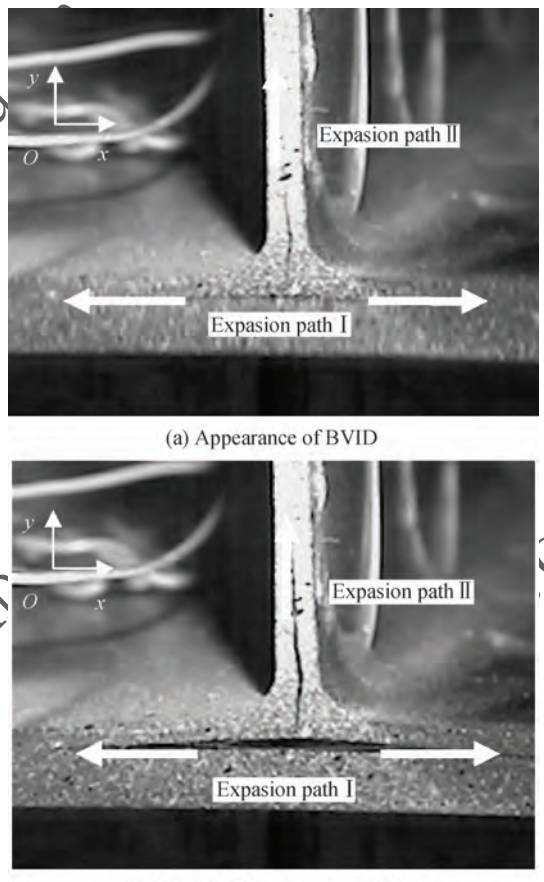


图 5　高速摄像机记录的复合材料 T 型接头裂纹扩展过程

Fig. 5　Crack propagation process of composite T-joint recorded by high speed camera

4　结　论

（1）利用 Cohesive 单元与二次名义应力准则建立针对复合材料 T 型接头界面脱粘损伤的二维数值模型，界面脱粘与裂纹的产生和扩展的模拟结果与实验结果相吻合，为光纤布拉格光栅传感器的布置提供了理论依据。

（2）采用 3 条光纤布拉格光栅横向排布，分别监测复合材料 T 型接头三角填料区和胶层的危险区域。光纤布拉格光栅感受结构应变，以中心波长的变化反映结构内部损伤的出现与扩展，在非视觉

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

条件下，成功记录了 T 型接头脱粘损伤在 x 方向与 y 方向的出现和扩展过程，与拉伸载荷-位移曲线一致。

（3）复合材料 T 型接头拉伸载荷下的界面脱粘损伤引起 x 方向与 y 方向的裂纹扩展。由 FBG 监测结果可知，脱粘损伤首先在 x 方向胶层中积累，引起水平方向内部应力重排，结构变形，继而引起 y 方向胶层中脱粘损伤的出现。由高速摄像机记录的图像数据可知，目视损伤出现后沿 x 方向与 y 方向同时扩展。

（4）在实际工程应用中，用高速摄像机记录复合材料 T 型接头脱粘及裂纹扩展操作复杂，成功率低，且在目视损伤出现之前无法监测并预警损伤。光纤布拉格光栅传感器结构简单，响应速度快，能够实时反映出结构内部脱粘损伤的出现、积累、传递等特性，是 T 型接头健康监测的有效途径之一。

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：1-12.

[2] Vasiliev V, Razin A. Anisogrid composite lattice structures for spacecraft and aircraft applications[J]. Composite Structures, 2006, 76(1-2): 182-189.

[3] Soutis C. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 412(1-2): 171-176.

[4] Kesavan A, John S, Herszberg I. Strain-based structural health monitoring of complex composite structures[J]. Structural Health Monitoring, 2008, 7(3): 203-213.

[5] Fu Y, Zhang J, Zhao L B. Strength prediction of composite π joint under bending load and study of geometric and material variations effects[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47: 1029-1038.

[6] Zhao L B, Qin T, Shenoi R A, et al. Strength prediction of composite Π joints under tensile load[J]. Journal of Composite Materials, 2010, 44(23): 2759-2778.

[7] Zhu L, Cui H, Li Y L, et al. Numerical simulation of the failure of composite T-joints with defect[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2012, 33(2): 287-296 (in Chinese).
朱亮，崔浩，李玉龙，等. 含缺陷复合材料 T 型接头失效数值分析[J]. 航空学报，2012，33(2)：287-296.

[8] Hu X C. Study on initial failure location of T-joints[J]. Property Analysis, 2009(1): 152-154 (in Chinese).
胡孝才. T 接头初始破坏位置研究[J]. 性能分析，2009(1)：152-154.

[9] Blake J, Shenoi R, House J, et al. Progressive damage analysis of tee joints with viscoelastic inserts[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(5): 641-653.

[10] Whittingham B, Li H, Herszberg I, et al. Disbond detection in adhesively bonded composite structures using vibration signatures[J]. Composite Structures, 2006, 75(1-4): 351-363.

[11] Ramadas C, Balasubramaniam K, Joshi M, et al. Interaction of Lamb mode (A0) with structural discontinuity and generation of "turning modes" in a T-joint[J]. Ultrasonics, 2011, 51(5): 586-595.

[12] Ramadas C, Balasubramaniam K, Joshi M, et al. Sizing of interface delamination in a composite t-joint using time-of-flight of lamb waves[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2011, 22(8): 757-768.

[13] Kapoor H, Soni S R. Experimental structural health monitoring of Z-fibre reinforced co-cured composite pi-joints using Lamb wave propagation[C]//the 16th International Symposium on Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. 2009: 72941C-C-9.

[14] Kapoor H, Blackshire J L, Soni S R. Damage detection in z-fiber reinforced, co-cured composite pi-joint using pitch-catch ultrasonic analysis and scanning laser vibrometry[J]. Structural Longevity, 2010, 3: 221-238.

[15] Huang H, Yuan S F. Composite failure detection in π-Joint structure using fiber Bragg grating sensors[J]. Optoelectronics Letters, 2012, 8(2): 121-124.

[16] Jones R, Galea S. Health monitoring of composite repairs and joints using optical fibres[J]. Composite Structures, 2002, 58(3): 397-403.

[17] China National Standardization Management Committee. GB/T 1040.4—2006/ISO 529-4:1997 Isotropic and orthotropic fiber-reinforcement composites experimental condition[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.4—2006/ISO 529-4：1997 各向同性和正交各向异性纤维增强复合材料的实验条件[S]. 北京：中国标准出版社，2006.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Debonding characteristics and FBG monitoring analysis of CFRP T-joints under tensile load

PAN Xiao[1], XIONG Ke*[1], BIAN Kan[1], LU Jiyun[2], SU Yonggang[3], MENG Conglin[3]

(1. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. College of Civic Aviation, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 3. Chengdu Aircraft Design Institute, Chengdu 610041, China)

Abstract: This article studies the debond and crack propagation of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) T-joints under tensile load. The numerical model for the T-joints provided the sensitive areas on which fiber Bragg grating (FBG) sensors could be fixed. FBG sensors along with a high speed camera were used to monitor the appearance and propagation of debond. The results show that the damage initiates at the T-joints filling area. The cracks propagate along two directions: the horizontal direction, i. e., the glue layers between the L prepreg and the skin and the vertical direction, i. e., the glue layers between two L prepregs. The propagation of cracks ultimately causes the structure failure. The changes of the FBG central wavelengths succeed in recording the appearance, accumulation and propagation of damage under non-visual conditions, which can help alarm the inner damage of the structure and indicate the crack propagation paths.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic; T-joints; static tensile load; debonding characteristics; numerical simulation; fiber Bragg grating

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.004

双轴载荷下复合材料十字型试样几何形状对中心测试区系数的影响

全下文载

蔡登安，周光明*，曹然，王俊培
（南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室，南京 210016）

摘　要： 基于双轴拉伸载荷下复合材料十字型试样的设计特点，对比分析了不同几何形状的十字型试样在不同厚度比和载荷比条件下中心测试区应力集中系数和承力系数的变化规律，并开展了不同载荷比的双轴拉伸实验进行验证。研究表明：十字型试样中心测试区系数与载荷大小无关，与试样几何形状、厚度比及载荷比有关；等宽加载臂宽度越小、厚度比越大，应力集中系数越小，载荷比不同，应力集中系数也不同；一般而言，中心测试区承力系数随厚度比增加而增大，x 向承力系数 β_x 随载荷比增加呈非线性增大，y 向承力系数 β_y 随载荷比增加呈线性减小；在双轴拉伸载荷条件下，形状 D 十字型试样在载荷比 $\lambda=4/1$ 时中心测试区 y 向应力分量为负值，表现为压应力状态。

关键词： 十字型试样；双轴加载；应力集中；承力系数；有限元分析
中图分类号： TB332；V258$^+$.3　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1138-07

纤维增强复合材料具有轻质高强、耐腐蚀等特点，目前已在航空航天、能源机械等领域得到了广泛的应用[1-2]。由于复合材料的各向异性、铺层结构的多样性，对于多轴应力状态下复合材料的力行为研究，单轴实验是不够的。因此，有必要对此类材料进行双轴或多轴实验研究。

近数十年来，被广泛采用的用来产生双轴应力状态的实验方法主要有：弯扭组合测试法[3-4]、承受拉/扭或组合内/外压的薄壁圆管测试法[5-7]和十字型试样面内双轴加载测试法[8-10]。这些方法在理论上均能满足双轴或多轴加载实验要求，但实际上这种组合应力的实现并非易事。如面内双轴加载情况下，十字型试样的中心测试区(Central Testing Zone，CTZ)需满足均匀的应力应变分布；最大应力出现在测试区，初始破坏发生在该区域；中心测试区的实际应力值与名义应力值(即外载荷与相应横截面积的比值)需有确定的函数关系。为了满足以上十字型试样的设计要求，王颖晖和方岱宁[11]在修正试样测试区应力标准差数学判据的基础上对功能材料双轴加载的十字型试样进行了优化设计；Makris 等[12]设计了数值优化方法，结合有限元模型，对双轴加载十字型试样的形状进行了优化分析，获得了中心测试区应力水平高、分布均匀，且测试区外应力集中现象少的十字型试样；周光明[13]和许承海[14]等分别研究了碳/碳复合材料双轴拉伸和双轴压缩载荷下的力学行为，同时给出了十字型试样中心测试区实际应力与名义应力的线性关系，但未作深入探讨。

本文基于双轴载荷下复合材料十字型试样的设计研究，建立了有限元数值模型，对比分析了十字型试样的几何形状对中心测试区应力集中系数和承力系数(中心测试区实际应力与名义应力的比值)的影响，并进行了双轴拉伸实验验证。

1　材料、试样与实验

纤维增强复合材料采用 E 型平纹玻璃纤维机织布增强环氧树脂制备而成。该型双向纤维布的面密度为 210 g/m^2，树脂为 WSR618 系列环氧树脂，

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-09-28；**网络出版时间：** 2014-10-22　15:14
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.004.html
基金项目： 机械结构力学及控制国家重点实验室(南京航空航天大学)自主研究课题(0214G02)；中央高校基本科研业务费专项资金；江苏省高校优势学科建设工程项目；江苏省科技项目产学研联合创新基金(BY2014003-10)；江苏省研究生培养创新工程(KYLX_0222)；南京市科技计划项目(201306010)；南京航空航天大学研究生创新基金(kfjj130104，kfjj201402)
通讯作者： 周光明，博士，教授，博士生导师，研究方向为先进复合材料结构设计、分析与验证技术。　E-mail：zhougm@nuaa.edu.cn

引用格式： *蔡登安，周光明，曹然，等. 双轴载荷下复合材料十字型试样几何形状对中心测试区系数的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1138-1144. Cai D A，Zhou G M，Cao R，et al. Influence of geometry of composite cruciform specimen under biaxial loading on coefficients of central testing zone[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1138-1144.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料

树脂固化剂采用苯二甲胺，塑性添加剂为邻苯二甲酸二丁酯。

材料层合板采用单向铺层方式，即$[0°]_n$铺层，n表示层数，本文十字型试样中心测试区层合板取$n=6$。十字型试样通过模压成型后机械辅助加工制成。该类型十字型试样的设计目标是在中心测试区获得均匀的双轴应力状态。为保证破坏发生在测试区，试样相邻加载臂之间采用锥形圆角曲线过渡，避免在连接区域产生过高的应力集中。

双轴加载实验在SDS100双轴四缸电液伺服动静实验机上进行。该实验机采用数字式电箱，其内部为模块化设计，全部操作和设置均由系统软件的虚拟面板实现。具有位移、负荷、变形3种控制方式，四缸均独立控制，每缸最大加载为±100 kN，最大加载位移为±60 mm，可实现任意比例的静态或动态双轴加载实验。所有实验均采用负荷控制，粘贴应变片采集应变。

2 数值模型

通过有限元分析软件MSC. PATRAN建立纤维增强复合材料十字型试样2D有限元数值模型。针对不同的加载比例和不同的试样构型进行准静态线弹性应力分析。十字型试样的几何尺寸如图1所示，图中：l为十字型试样长度；l_{ax}、l_{ay}分别为试样x、y方向加载臂的长度；w_{ax}、w_{ay}分别为试样x、y方向加载臂的宽度；w_{cx}、w_{cy}分别为试样中心测试区相应方向的宽度；t_a、t_c分别为4个加载臂和中心测试区的厚度；r_a、r_b、r_c分别为加载臂间和中心测试区四周的内外侧过渡倒角；θ为加载臂锥形过渡段的颈缩角度。

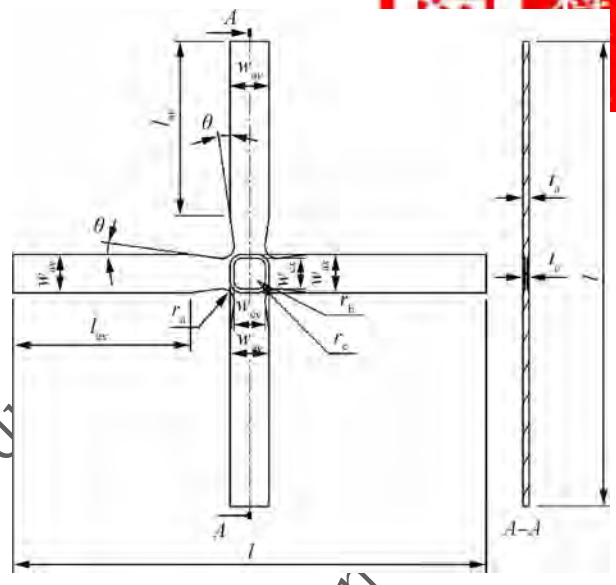


图1 玻璃/环氧复合材料十字型试样形状及尺寸

Fig. 1 Geometry and dimensions of glass/epoxy composites cruciform specimen

十字型试样有限元网格模型如图2所示。本文采用4种不同加载臂宽度的十字型试样进行比较分析。形状A和形状C在x、y两个方向的加载臂宽度均相同($w_{ax}=w_{ay}$，$w_{cx}=w_{cy}$)，但形状C的加载臂宽度为形状A的一半；形状B在x方向的加载臂宽度为y方向的2倍($w_{ax}=2w_{ay}$，$w_{cx}=2w_{cy}$)；形状D在x方向的加载臂宽度为y方向的一半($w_{ax}=0.5w_{ay}$，$w_{cx}=0.5w_{cy}$)。在所有分析模型中，试样的总长度l、颈缩角度θ和过渡倒角r_a均相同；加载臂和测试区的厚度比$t=t_a/t_c$为变量。通过不同取值的比较，分析相对厚度对中心测试区系数的影响，为减少工作量，本文在所有模型中测试区厚度t_c取值相同，各十字型试样几何参数的取值如表1所示。

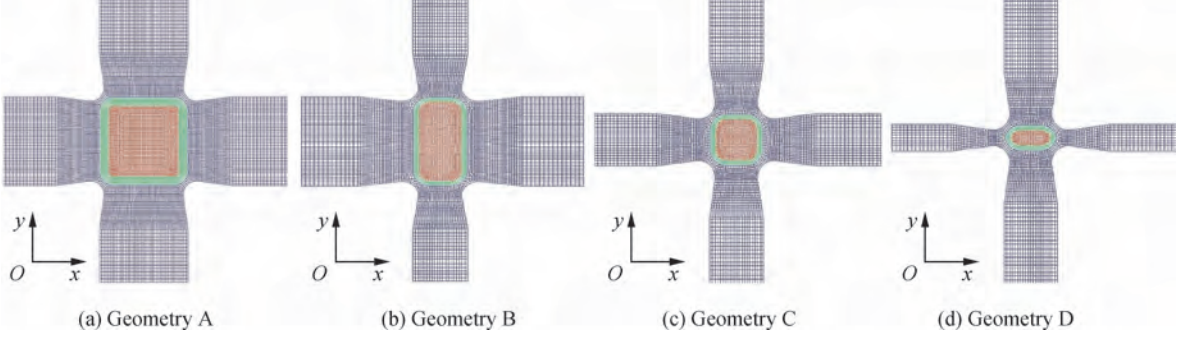


图2 玻璃/环氧复合材料十字型试样有限元(FE)网格模型

Fig. 2 FE mesh model of glass/epoxy composites cruciform specimens

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　玻璃/环氧复合材料十字型试样几何参数

Table 1　Geometric parameters of glass/epoxy composites cruciform specimens

Geometry	w_{ay}/mm	w_{cy}/mm	t_c/mm	l/mm	l_{ax}/mm	l_{ay}/mm	r_a/(°)	r_b/(°)	r_c/(°)	θ/(°)
A	50	40	1.36	300	100.00	100.00	8	3.0	8	8
B	25	20			112.50	100.00		5.5	8	
C	25	20			112.50	112.50		5.5	8	
D	25	20			112.50	118.75		3.0	5	

定义载荷比 $f=F_{ax}/F_{ay}$，F_{ax}、F_{ay}分别为十字型试样 x、y 加载臂上施加的载荷。定义十字型试样中心测试区系数为：应力集中系数 $\alpha=\sigma_p/\sigma_m$，σ_p、σ_m 分别为一定载荷下十字型试样过渡倒角处的最大应力和中心测试区的平均应力；承力系数 $\beta_i=\sigma_{ci}/\sigma_{ai}(i=x, y)$，$\sigma_{ci}$为中心测试区 $i(i=x, y)$方向的实际应力分量，σ_{ai}为十字型试样的名义应力，即 $i(i=x, y)$方向加载臂端部的载荷应力分量。本文进行 4 种十字型试样形状(形状 A、B、C、D)，4 种载荷比($f=0.5/1, 1/1, 2/1, 4/1$)和 3 种厚度比($t=2, 3, 4$)的分析计算。分别分析加载臂宽度、加载臂和中心测试区厚度比以及载荷比对十字型试样中心测试区系数——应力集中系数 α 和承力系数 $\beta_i(i=x, y)$的影响。

数值模型采用的材料参数如表 2 所示，载荷和边界条件如图 3 所示，图中：u_x、u_y、u_z 分别为 x、y、z 方向的位移约束。

表 2　玻璃/环氧复合材料参数

Table 2　Material parameters of glass/epoxy composites

E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	G_{12}/GPa	ν_{12}
21.50	21.50	3.42	0.11

3　结果与讨论

3.1　十字型试样应力分布及破坏模式

十字型试样中心测试区的应力状态明显不同于

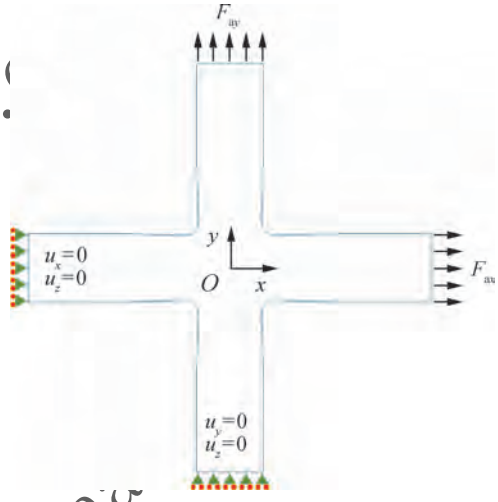


图 3　玻璃/环氧复合材料 2D 有限元模型(FEM)的载荷和边界条件

Fig. 3　Loading and boundary conditions of 2D FEM of glass/epoxy composites

加载臂上的应力状态，2D 有限元分析模型直观地表现出十字型试样在双轴拉伸载荷下的应力分布，如图 4 所示。图中给出了 4 种几何形状的十字型试样在 $F_{ax}=F_{ay}=5$ kN 双轴拉伸载荷下的 Von Mises 应力云图(厚度比 $t=3$)。中心区域减薄的试样设计方法直接使得中心测试区应力水平明显高于加载臂的应力水平，通过仿真计算可获得两者之间的相互关系。同时，中心测试区也表现出较大范围的均匀应力状态，这有利于实验时对测试区应力应变水

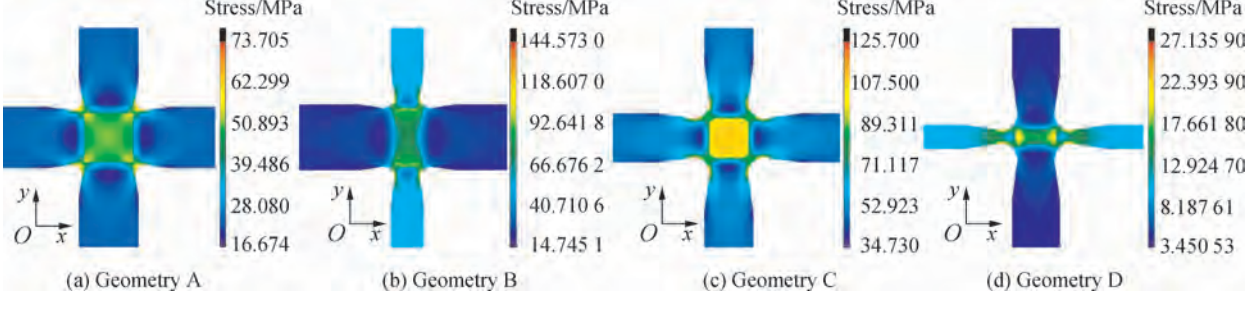


图 4　$F_{ay}=5$ kN 和 $f=1/1$ 时玻璃/环氧复合材料十字型试样的应力分布

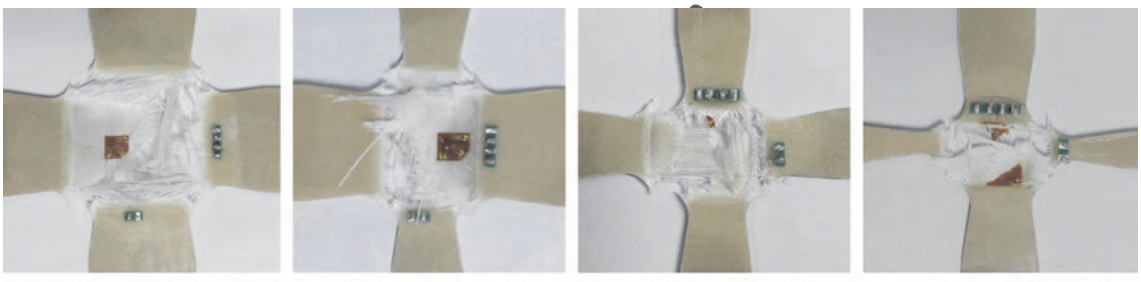
Fig. 4　Stress distribution in glass/epoxy composites cruciform specimen for $F_{ay}=5$ kN and $f=1/1$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

平的测量。等宽度加载臂试样(形状 A、C)的中心测试区均匀应力区域呈方形分布，范围较大；非等宽度加载臂试样(形状 B、D)的中心测试区均匀应力区域呈沙漏形分布，范围较小。相邻加载臂的连接处——过渡倒角区域表现出不可避免的应力集中现象，该区域的最大应力与中心测试区的平均应力的比值即为本文研究的十字型试样的应力集中系数。

图 5 为厚度比 $t=3$ 时各类型十字型试样的最终破坏模式。受应力集中效应的影响，十字型试样在不同双轴拉伸载荷比下，初始损伤产生于过渡倒角区域。随着载荷的增大，中心测试区层板出现基体损伤，纤维布开始分层。随着纤维间基体的不断破坏，中心区域大面积泛白，纤维随之开始断裂，整体破坏发生在中心测试区。



(a) Geometry A: $f=1/1$ (b) Geometry B: $f=2/1$ (c) Geometry C: $f=1/1$ (d) Geometry D: $f=0.5/1$

图 5 玻璃/环氧复合材料十字型试样的破坏模式

Fig. 5 Failure modes of glass/epoxy composites cruciform specimen

3.2 中心测试区应力集中系数

数值结果表明，其他条件相同的情况下，随载荷增加，4 种几何形状的十字型试样的中心测试区应力集中系数 α 保持不变。而该系数随着载荷比和厚度比的变化表现出较为明显的差别，不同厚度比的中心测试区应力集中系数随载荷比变化如图 6 所示。

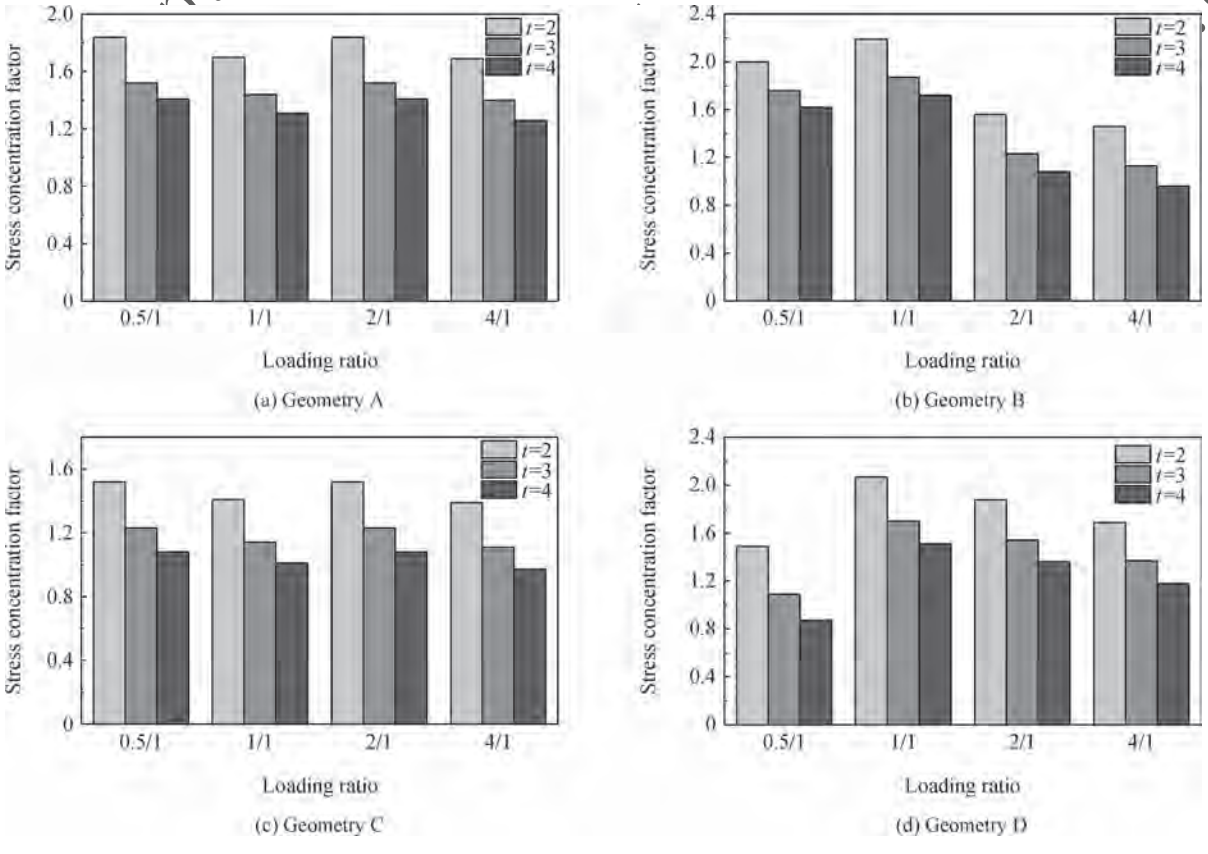


图 6 玻璃/环氧复合材料十字型试样中心测试区应力集中系数-载荷比柱形图

Fig. 6 Stress concentration factor-loading ratio columns of central testing zone in glass/epoxy composites cruciform specimens

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

等宽度加载臂($w_{ax}=w_{ay}$)的十字型试样的 α 随载荷比 f 的变化差别较小。形状 A 试样的 α 大小明显高于形状 C，表明 $w_{ax}=w_{ay}$ 时，加载臂宽度较小有利于减小中心测试区应力集中系数。非等宽度加载臂($w_{ax}=2w_{ay}$ 及 $w_{ax}=0.5w_{ay}$)的十字型试样的 α 随 f 的变化差别较大，相同厚度比下，形状 B 和形状 D 试样的 α 在 $f=1/1$ 时均呈现最大值；形状 B 试样在 $f=4/1$ 时 α 最小，而形状 D 试样在 $f=0.5/1$ 时 α 最小。

由图 6 分析可知，十字型试样中心测试区应力集中系数 α 随厚度比 t 增大而减小，4 种几何形状的试样均表现出相同的变化规律。$t=2$ 时 α 最大，与 $t=3$ 和 $t=4$ 时的 α 差距也较大，而后两者的 α 之间差距较小，且 $t=4$ 时试样中心测试区的 α 最小。值得注意的是，形状 B 和形状 C 试样在 $t=4$ 及 $f=4/1$ 时 $\alpha<1$，分别为 0.97 和 0.96；形状 D 试样在 $t=4$ 及 $f=0.5/1$ 时 $\alpha<1$，为 0.87。$\alpha<1$ 说明过渡倒角区域最大应力小于中心测试区应力水平，即试样最大应力区域发生在中心测试区，初始损伤也将产生在中心区域。

3.3　中心测试区承力系数

十字型试样加载臂截面积 $A_{ai}=w_{ai}t_a$ ($i=x$, y)，则名义应力 $\sigma_{ai}=F_{ai}/A_{ai}$ ($i=x$, y)，中心测试区实际应力为 $\sigma_{ci}=\beta_i\sigma_{ai}=\beta_iF_{ai}/A_{ai}$ ($i=x$, y)。已知十字型试样加载臂上施加的外载荷 F_{ai}，即可通过中心测试区承力系数 β_i 计算得到中心测试区实际应力 σ_{ci}。为获得中心测试区承力系数，本文建立了 4 种几何形状(形状 A、B、C 和 D)的十字型试样在不同厚度比和载荷比条件下的 2D 数值计算模型。不同条件下承力系数的计算结果如图 7 所示。

由图 7 可知，承力系数 β_x 随载荷比 f 增大而增大，$f=0.5/1\sim2/1$ 增幅较大，$f=2/1\sim4/1$ 增幅较小，呈非线性变化；β_y 随 f 增大而减小，几乎呈线性变化。$f=0.5/1$ 时，β_x 小于同厚度比下的 β_y；$f=1/1$ 时，β_x 与 β_y 较为接近；$f=2/1$ 及 $f=4/1$ 时，β_x 大于同厚度比下的 β_y。承力系数 β_i 随厚度

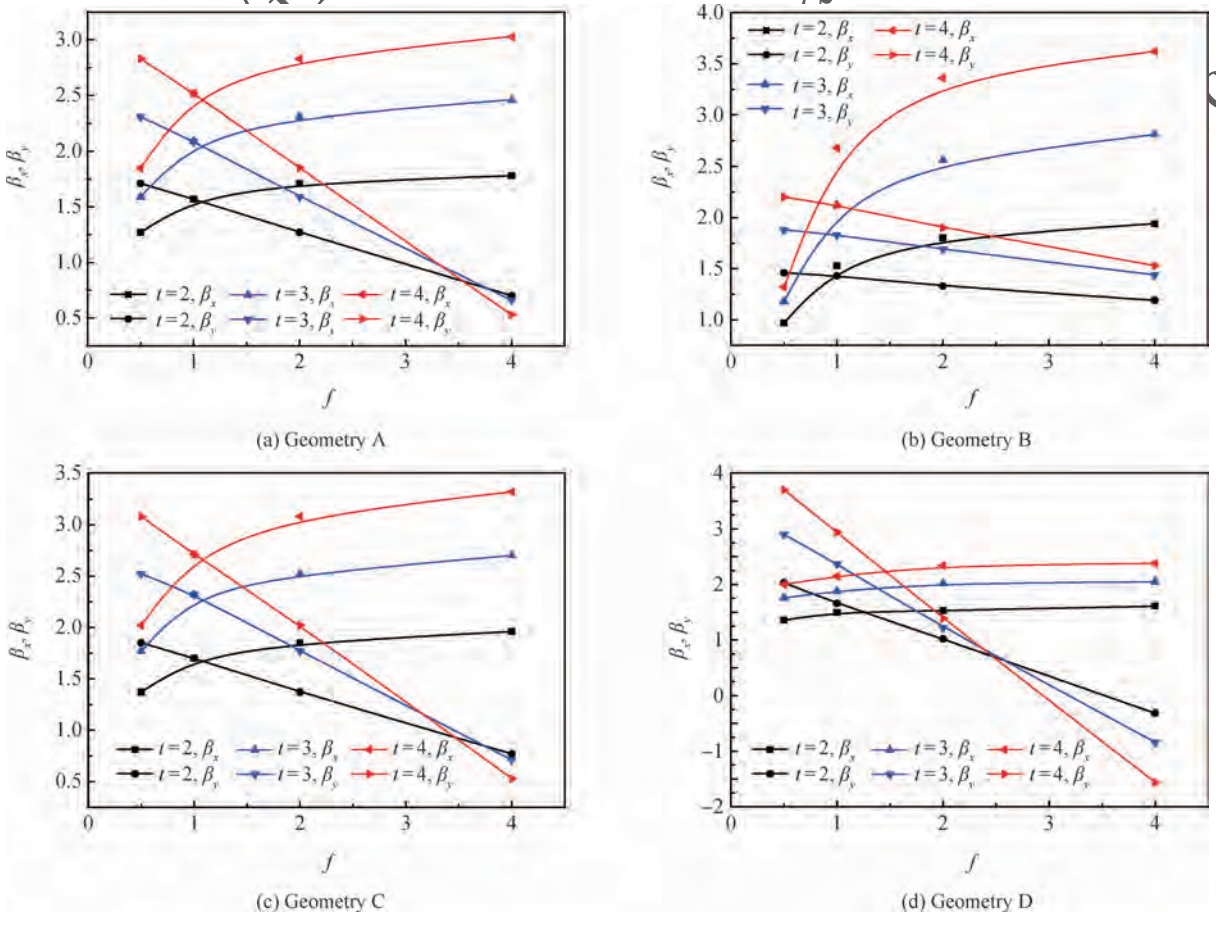


图 7　玻璃/环氧复合材料十字型试样中心测试区承力系数-载荷比曲线

Fig. 7　Loading coefficient-loading ratio curves of central testing zone in glass/epoxy composites cruciform specimens

fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

比 t 的增大而增大，相同载荷比下，$t=4$ 时 β_i 最大，$t=2$ 时 β_i 最小。而 $f=4/1$ 时，形状 A、C、D 试样的 β_y 与此规律相反，$t=4$ 时最小，$t=2$ 时最大。此外，形状 D 试样在 $f=4/1$ 时，承力系数 β_y 出现了负值，即中心测试区 y 向应力分量 σ_{cy} 为负值，为压应力状态。此时，十字型试样中心测试区并非双轴拉伸应力状态，这样的因素在十字型试样形状设计时需要仔细考虑和区别。

为验证数值计算结果的准确性，进行了 4 种形状十字型试样在不同载荷比条件下的双轴拉伸实验（$t=3$），实验结果与数值结果的比较如表 3 所示。可见，中心测试区承力系数的计算值与实验值吻合良好，能够说明计算结果的可信度。其平均差距为 10%～20%（绝对值），最大差距约为 25%，分别是 $f=0.5/1$ 时形状 A 的 β_y 和 $f=2/1$ 时形状 B 的 β_x、β_y。差距较大的原因主要有：①复合材料自身各向异性的材料特性使得其性能具有较大的分散性；②由于实验条件的限制，材料成型及加工后的试样内部存在一定的缺陷和微裂纹、微损伤；③2D 仿真模型在单元类型及划分、材料属性、边界条件等方面可能与实际试样存在一定的差距；④加载系统和测量系统的偏差也会造成一定的影响。

表 3　玻璃/环氧复合材料十字型试样实验与数值结果的比较

Table 3　Comparison of experimental and numerical results of glass/epoxy composites cruciform specimens

Geometry	f	β_x			β_y		
		FEM	Experiment	Error/%	FEM	Experiment	Error/%
A	0.5/1	1.59	1.93	−17.62	2.31	3.05	−24.26
	1/1	2.09	2.35	−11.06	2.09	2.41	−13.28
	2/1	2.31	2.11	9.48	1.59	1.38	15.22
	4/1	2.46	3.01	−18.27	0.66	0.68	−2.94
B	1/1	2.32	2.82	−17.73	2.32	2.75	−15.64
	2/1	2.52	2.02	24.75	1.77	1.42	24.65
C	1/1	2.12	2.04	3.92	1.83	1.74	5.17
	2/1	2.56	2.23	14.80	1.69	1.45	16.55
D	0.5/1	1.76	2.01	−12.44	2.90	3.24	−10.49
	1/1	1.88	1.55	21.29	2.37	2.05	16.61

4　结　论

（1）复合材料十字型试样中心测试区系数受十字型试样形状的影响，不同加载臂宽度及不同厚度比的十字型试样其应力集中系数及承力系数不同，应力集中系数影响中心测试区应力水平，承力系数则起到外载荷与中心区应力状态转换的桥梁作用。

（2）玻璃/环氧复合材料十字型试样中心测试区应力集中系数与载荷大小无关，与试样加载臂宽度、厚度比及载荷比关系密切。厚度比越大、等宽度加载臂（$w_{ax}=w_{ay}$）宽度越小，应力集中系数越小。等宽度加载臂（$w_{ax}=w_{ay}$）的试样，载荷比的变化对应力集中系数的影响较小，$f=2/1$ 时应力集中系数最大；非等宽度加载臂（$w_{ax}\neq w_{ay}$）的试样，载荷比的变化对应力集中系数的影响较大，$f=1/1$ 时应力集中系数最大。

（3）玻璃/环氧复合材料中心测试区承力系数与载荷大小无关，与试样形状、厚度比及载荷比有关。一般而言，厚度比越大，承力系数越大，而 $f=4/1$ 时，形状 A、C、D 试样的 β_y 表现出相反的规律。同时，β_x 随载荷比增加呈非线性增大，β_y 随载荷比增加呈线性减小。

（4）在双轴拉伸载荷下，形状 D 玻璃/环氧复合材料十字型试样在载荷比 $f=4/1$ 时中心测试区 y 向应力分量为负值，表现为压应力状态。该特点应在十字型试样形状设计时引起重视。

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[2] Huda Z, Edi P. Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review[J]. Materials & Design, 2013, 46: 552-560.

[3] Kakuno H, Kawada Y. A new criterion of fatigue strength of a round bar subjected to combined static and repeated bending and torsion[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 1979, 2(2): 229-236.

[4] Nie H, Qiao X, Fan W X. A criterion for fatigue damage un-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

der combined bending and torsion based on the local stress-strain method[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 1992, 15(2): 225-227.

[5] Lefebvre D, Chebl C, Thibodeau L, et al. A high-strain biaxial-testing rig for thin-walled tubes under axial load and pressure[J]. Experimental Mechanics, 1983, 23(4): 384-392.

[6] Lee C S, Hwang W, Park H C, et al. Failure of carbon/epoxy composite tubes under combined axial and torsional loading 1: experimental results and prediction of biaxial strength by the use of neural networks[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(12): 1779-1788.

[7] Antoniou A E, Kensche C, Philippidis T P. Mechanical behavior of glass/epoxy tubes under combined static loading, Part I: Experimental[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(13): 2241-2247.

[8] Welsh J S, Adams D F. An experimental investigation of the biaxial strength of IM6/3501-6 carbon/epoxy cross-ply laminates using cruciform specimens[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(6): 829-839.

[9] Smits A, van Hemelrijck D, Philippidis T P, et al. Design of a cruciform specimen for biaxial testing of fibre reinforced composite laminates[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(7): 964-975.

[10] Antoniou A E, van Hemelrijck D, Philippidis T P. Failure prediction for a glass/epoxy cruciform specimen under static biaxial loading[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(8): 1232-1241.

[11] Wang Y H, Fang D N. Optimal design of biaxial tensile cruciform specimens for smart materials[J]. Acta Mechanica Sinica, 2002, 34(5): 705-714 (in Chinese).
王颖晖，方岱宁. 功能材料双轴拉伸十字板试件的优化设计[J]. 力学学报，2002，34(5)：705-714.

[12] Makris A, Vandenbergh T, Ramault C, et al. Shape optimisation of a biaxially loaded cruciform specimen[J]. Polymer Testing, 2010, 29(2): 216-223.

[13] Zhou G M, Lu X H, Xu Z H. Experimental investigations of biaxial tensile strength of 3D fine-woven-penetrated carbon/carbon composites[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2007, 31(3): 390-393 (in Chinese).
周光明，陆晓华，许正辉. 细编穿刺 3D 碳/碳复合材料双向拉伸实验研究[J]. 南京理工大学学报，2007，31(3)：390-393.

[14] Xu C H, Meng S H, Qi F, et al. Mechanical behaviors of the three-dimensional woven carbon/carbon composite materials under biaxial compression[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 206-211 (in Chinese).
许承海，孟松鹤，齐菲，等. 三维机织碳/碳复合材料双轴压缩载荷下的力学行为[J]. 复合材料学报，2012，29(6)：206-211.

Influence of geometry of composite cruciform specimen under biaxial loading on coefficients of central testing zone

CAI Deng'an, ZHOU Guangming*, CAO Ran, WANG Xiaopei

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Based on the features of composite cruciform specimens under biaxial tensile loading, we analyzed the rules of how stress concentration factors and loading coefficients of the central testing zone in the cruciform specimens of different geometric shapes, change with different thickness ratios and load ratio conditions. The biaxial tensile tests with different load ratios were implemented for verification. The results show that the coefficients of the central testing zone have nothing to do with the loading magnitude, but are related to geometric shapes, thickness ratios and loading ratios. Smaller width of equal-width loading arms and larger thickness ratio contribute to smaller stress concentration factors, and different load ratios mean different stress concentration factors. Generally, the loading coefficients increase along with the increase of thickness ratios. The x-axis loading coefficient β_x rises nonlinearly while the y-axis coefficient β_y decreases linearly with the increase of load ratios. In addition, for the D-shaped cruciform specimen under biaxial tensile loading, the y-axis stress component of the central testing zone is negative when the load ratio $f=4/1$, and the central area shows a state of compressive stress.

Keywords: cruciform specimen; biaxial loading; stress concentration; loading coefficient; finite element analysis

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141105.004

丝束变角度层合板屈曲性能的参数化研究

全文下载

杨竣博，宋笔锋*，钟小平
（西北工业大学 航空学院，西安 710072）

摘　要： 通过选择合适的纤维轨迹，丝束变角度(VAT)层合板相对于直纤维层合板能拥有更好的抗屈曲特性。为研究纤维轨迹特征长度和定向坐标系偏角对 VAT 层合板屈曲性能的影响，首先对原始的纤维角度线性变化方法进行改进，提出了一种纤维角度分段线性变化方法，拓展了纤维轨迹的设计空间；其次，采用改进后的纤维轨迹定义方法构建了一系列变刚度层合板；最后，基于有限元方法，从内力分布角度对变刚度层合板不同承载情况下的屈曲性能进行研究和探讨。数值结果表明：单向轴压工况下，采用半边长的特征长度和 90°偏角的纤维轨迹，能使层合板的稳定性最好；双向轴压工况下，应将特征长度和定向坐标系偏角作为额外的设计变量，并通过优化获得最优的纤维轨迹。

关键词： 丝束变角度层合板；屈曲；纤维轨迹；纤维轨迹特征长度；定向坐标系偏角
中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1145-08

飞行器的结构重量是一项极其重要的性能指标，具有比强度高、比模量高以及力学性能可设计性强等优点的纤维增强复合材料为其带来了更大的结构减重空间。从 F-14“熊猫”战斗机的复合材料平尾，到波音 787 的全复合材料机身，复合材料构件的尺寸不断增大，其受载也愈发复杂，为了获得更高的结构效率，复合材料层合板的设计思想从单一刚度设计逐渐演化为变刚度设计。

变刚度层合板可用以下几种方式获得：改变纤维体积分数[1-2]，添加加筋条[3-4]，丢层或者加层[5-6]以及采用曲纤维。毫无疑问，前 3 种方法都有其特定的适用情况，不过，采用曲纤维能保持结构的几何构型，解决因纤维角度差异引起的应力集中问题[7]。丝束变角度(Variable Angle Tow，VAT)层合板通过控制纤维/丝束弯曲，使纤维角度在空间上连续变化，实现改变层合板刚度的目的。

VAT 的概念最先被应用于带孔平板，以改善其开口处的抗失效性能[8]。Waldhart[9]对比了用平移法和平行法铺设的层合板，发现平移法使层合板具有更优异的抗屈曲性能。之后，诸多学者针对用平移法铺设的层合板进行了研究。Lopes 等[10-11]验证了在层合板稳定性和强度方面，纤维曲线铺放比直线铺放更有优势。Alhajahmad 等[12]利用模拟退火算法，优化了机身壁板各层的基准纤维轨迹，使其承载能力最优。Liu 和 Butler[13]以精确条法为基础，对受稳定性约束的 VAT 层合板进行了轻量化设计。Groh 和 Weaver[14]采用微分求积法，研究了横向剪切效应对 VAT 层合板屈曲性能的影响。

在上述工作中，为了将问题简化，利于分析纤维角度对层合板性能的影响，它们仅涉及了刚度沿坐标轴方向改变、基准轨迹的特征长度(其定义在第 1 节介绍)为半边长的 VAT 层合板，在此特定条件下，层合板拥有对称、均衡、刚度为 x 或 y 的函数等特性。然而，这种层合板仅为线性变角度层合板的一种特例。为了进一步扩大设计空间，本文将在单向轴压和双向轴压工况下，利用有限元方法，研究刚度方向改变和特征长度对方形 VAT 层合板屈曲性能的影响。

1　VAT 层合板的定义

1.1　纤维角度线性变化

对纤维轨迹的控制是 VAT 层合板设计的关

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-10-31；**网络出版时间：** 2014-11-05　13:35
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141105.004.html
基金项目： 国家自然科学基金(11402204)
通讯作者： 宋笔锋，教授，博士生导师，研究方向为飞行器总体设计及可靠性安全工程等。　E-mail：bfsong@nwpu.edu.cn

引用格式： *杨竣博，宋笔锋，钟小平．丝束变角度层合板屈曲性能的参数化研究[J]．复合材料学报，2015，32(4)：1145-1152.*
Yang J B, Song B F, Zhong X P. Parametric study on buckling property of variable angle tow laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1145-1152.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

键。目前已有诸多纤维轨迹描述方法，比如多项式[15-16]、非均匀有理 B 样条[17]、流线[18]等曲率函数[19]以及线性函数法[20]。其中，线性函数法最具代表性和简洁性，因此被广泛采用，其纤维角度变化规律为

$$\theta'(x') = \frac{T_1 - T_0}{d}|x'| + T_0 \tag{1}$$

式中：T_0 为定向坐标系（directional coordinate）$O'x'y'$ 原点位置纤维相对 x' 轴的角度；T_1 为纤维于 $x' = d$ 处与 x' 轴的夹角，d 为纤维轨迹的特征长度。不失一般性，定向坐标系与定义平板的总体坐标系 Oxy 不重合，x' 轴与 x 轴的夹角为 ϕ，如图 1 所示。将基准轨迹沿 y' 轴平移，便可获得整个单层的纤维角度变化规律，故 y' 轴或 ϕ 表征刚度变化方向。在总体坐标系内取任意一点，其对应的纤维方向与 x 轴的夹角 θ 为

$$\begin{cases}\theta(x, y) = \phi + \theta'(x') \\ x' = x\cos\phi + y\sin\phi\end{cases} \tag{2}$$

式(1)的定义域为 $\{x' \mid -d \leqslant x' \leqslant d\}$，对方形平板而言，当 d 取半边长，ϕ 不等于 0°或 90°时，由式(2)可知平板所在区域大于定义域，故式(1)无法描述纤维角度在整个平板范围内的变化规律。若要解决这个问题，必须扩大纤维角度的定义域：一种方法是增大 d 的值，使式(1)的定义对整个平板有效；而另一种是在原定义的基础上，通过某种规律将纤维轨迹扩展至整个平板。

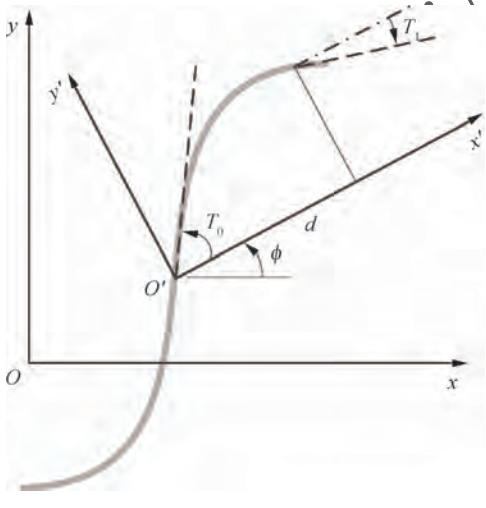


图 1　纤维角度线性变化的基准轨迹定义

Fig. 1　Reference path definition of linear variation of fiber angle

1.2　纤维角度分段线性变化

1.1 节的纤维基准轨迹只在一个区域内定义，本文提出基于纤维角度分段变化的多区域纤维轨迹模型，该模型可以拓展基准轨迹内的设计空间，也可以保证纤维角度在区域间的连续性。不失一般性，不同区域有其独立的角度变化规律，可采用不同类型的路径定义方式，而本文将范围限制于纤维角度线性变化。

以下纤维基准轨迹的定义相对于定向坐标系 $O'x'y'$，平板在 x' 轴方向被划分为若干个区域，假设任一区域内，区域宽度为特征长度 d_n，纤维角度从 T_n 变化到 T_{n+1}，纤维轨迹在与上一个区域交界处的坐标为 (a_n, b_n)，如图 2 所示，显然，$a_0 = b_0 = 0$，则相对于 x' 轴的纤维角度为

$$\theta'_n(x') = \frac{1}{d_n}(T_{n+1} - T_n)(x' - a_n) + T_n$$
$$a_n \leqslant x' \leqslant a_n + d_n,\ n = 0, 1, \cdots \tag{3}$$

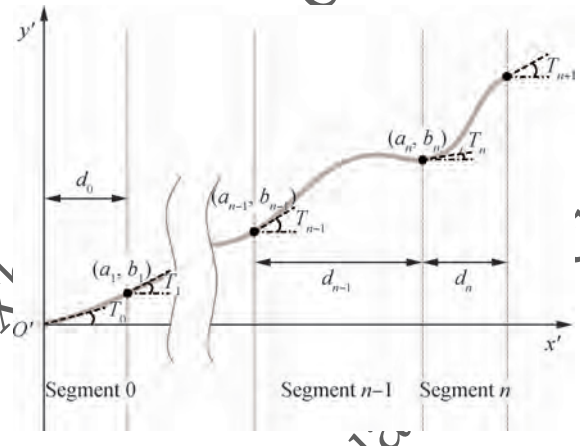


图 2　纤维角度分段线性变化的基准轨迹定义

Fig. 2　Reference path definition of piecewise linear variation of fiber angle

由几何关系可知，纤维轨迹在任意一点的斜率为该点纤维角度的正弦，即

$$\frac{\mathrm{d}f_n}{\mathrm{d}x'} = \tan\theta'_n \tag{4}$$

对式(4)积分可得区域内的纤维轨迹表达式，为

$$f_n(x') = \frac{d_n(\ln|\cos\theta'_n(x')| - \ln|\cos T_n|)}{T_n - T_{n+1}} + b_n \tag{5}$$

用式(5)做递归，且有 $b_0 = 0$，可得

$$b_n = f_{n-1}(a_n) = \sum_{i=1}^{n}\frac{d_{i-1}(\ln|\cos T_i| - \ln|\cos T_{i-1}|)}{T_{i-1} - T_i} \tag{6}$$

倘若所有区域的特征长度相等，且有

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$$T_n = \begin{cases} T_0 & n = 0, 2, 4, \cdots \\ T_1 & n = 1, 3, 5, \cdots \end{cases} \tag{7}$$

则式(3)可转化为

$$\theta'_n(x') = \frac{1}{d}(T_1 - T_0)(-1)^n(x' - nd) + T_0^{(n+1)\%2} T_1^{n\%2} \tag{8}$$

式中：%为取余运算。同样，式(6)可简化为

$$b_n = \frac{nd(\ln|\cos T_1| - \ln|\cos T_0|)}{T_0 - T_1} \tag{9}$$

如此，用 4 个参数 d、ϕ、T_0 和 T_1 可确定基准纤维轨迹，同时也确定了一个单层的纤维角度变化规律，该单层可记为 $d+\phi\langle T_0 \mid T_1\rangle$。如果有铺层 $d-\phi\langle -T_0 \mid -T_1\rangle$ 与上述的单层相邻，则可将这两层合并记为 $d \pm \phi\langle T_0 \mid T_1\rangle$，图 3 所示为层合板 $0.25 \pm 45\langle -30 \mid 60\rangle$ 的纤维轨迹。

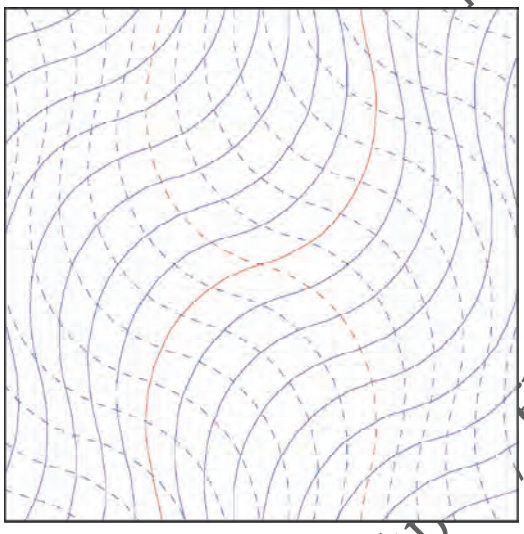


图 3　层合板 $0.25 \pm 45\langle -30 \mid 60\rangle$ 的纤维轨迹

Fig. 3　Fiber path of laminate $0.25 \pm 45\langle -30 \mid 60\rangle$

2　数值算例

如图 4 所示，方形平板边长为 0.5 m，四边简支，且两纵边始终保持直线，在横向和纵向分别承受均布力 N_x 和 N_y：当载荷为单向轴压，取 $N_x = 1\,000$ N/m，$N_y = 0$ N/m；当载荷为双向轴压，取 $N_x = 1\,000$ N/m，$N_y = 500$ N/m。层合板由 16 个单层构成，铺层方式为 $[d \pm \phi\langle T_0 \mid T_1\rangle]_{4s}$，单层厚度为 0.125 mm，其材料为 AS4/9773：纵向弹性模量 $E_1 = 129.8$ GPa，横向弹性模量 $E_2 = 9.2$ GPa，纵横剪切弹性模量 $G_{12} = 5.1$ GPa，泊松比 $\nu_{12} = 0.36$。

本文中的研究对象为理想的 VAT 合板，即层合板中不存在空隙或者重叠等缺陷。VAT 层合板

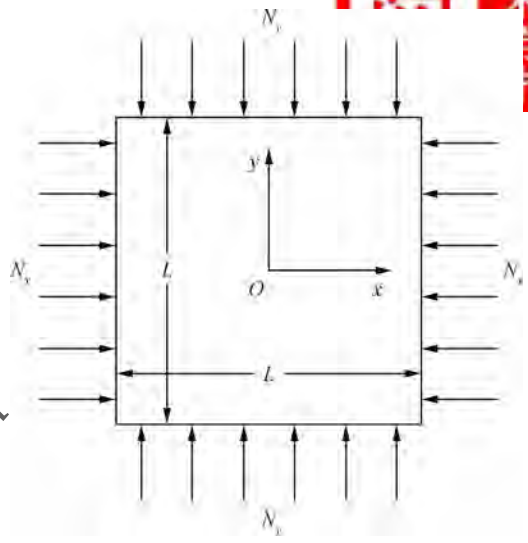


图 4　受均布压缩载荷作用的方形层合板

Fig. 4　Square laminate under uniform compression load

的屈曲特性将由 MSC. NASTRAN 通过线性屈曲求解获得。有限元技术要求结构离散化，即将结构划分成一系列单元。对纤维增强复合材料层合板而言，每个单元必须与一种铺层顺序相关联，同一单元的刚度处处相等。不同于传统的直纤维层合板，VAT 层合板的有限元模型还要求将光滑的丝束轨迹离散于单元之中。因此，需要足够的网格密度才能准确地反映 VAT 层合板内的刚度变化。

层合板 $[0.225 \pm 90\langle -15 \mid 75\rangle]_{4s}$ 被各种网格数量介于 100 到 40 000 之间的有限元模型所表征。在双向轴压工况下，每种模型的屈曲因子如图 5 所示。显然，网格密度的增大有利于结果的准确性。当网格数量为 1 600(40×40)时，模型已近似于真实结构；当网格数量为 6 400(80×80)时，模型可精

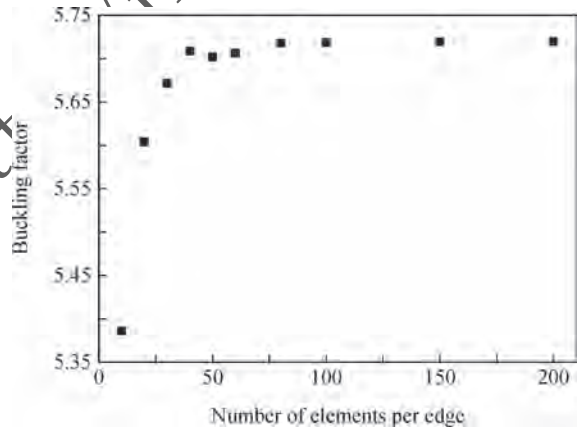


图 5　不同网格数量对应的层合板仿真结果

Fig. 5　Simulation results of laminate for different mesh numbers

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

确地描述该 VAT 层合板，继续增加网格数量并不能显著地改善分析结果。因此，本文选用包含 6 400个四边形单元的平板有限元模型。

在单向轴压工况下，文献中常用正则化屈曲系数[21] K_{cr} 以衡量不同 VAT 层合板的屈曲性能，针对本文的方形层合板，其表达式为

$$K_{cr}=\frac{\lambda_1 N_x L^2}{E_1 h^3} \tag{10}$$

式中：λ_1 为最小的临界屈曲载荷系数；h 为层合板的厚度。层合板 $[0.25\pm 90\langle 0\mid 75\rangle]_{4s}$，通过有限元分析获得其临界屈曲载荷系数为 12.59，用式(10)求得其 K_{cr}，结果如表 1 所示。对比发现，本文求得的正则化屈曲系数与其他文献[21-23]结果的差异在 4%范围之内，表明本文中采用的刚度分配方法以及数值模拟结果的合理性。

表 1　层合板$[0.25\pm 90\langle 0\mid 75\rangle]_{4s}$的正则化屈曲系数的对比

Table 1　Comparison of the normalized buckling coefficients of laminate $[0.25\pm 90\langle 0\mid 75\rangle]_{4s}$

Case	K_{cr}	Difference/%
Present	3.026	
IJsselmuiden[22]	2.930	−3.17
Raju, et al.[23]	3.067	1.35
Gürdal, et al.[21]	3.140	3.77

3　结果与讨论

从 1.2 节可知，由 4 个参数，即特征长度 d、定向坐标系偏角 ϕ 以及区域边界处的特征角度 T_0 和 T_1 可确定基准纤维轨迹，同时也能描述整个层合板 $[d\pm\phi\langle T_0\mid T_1\rangle]_{4s}$ 的刚度分布。通过 4 个变量的组合，可构成各种不同的层合板，故本文将 4 个变量的取值范围限定为：0.15 m$\leqslant d\leqslant$0.35 m，0°$\leqslant\phi\leqslant$90°，−90°$\leqslant T_0$，$T_1\leqslant$90°。显然，当 ϕ 和 d 一定时，由于 T_0 和 T_1 的变化，对应着无数种层合板以及它们所对应的屈曲载荷，但其中必然存在最优的 T_0 和 T_1 组合，使 VAT 层合板的临界屈曲载荷最大，如此，便建立了 (d,ϕ) 与屈曲载荷的一一对应关系。另外，通过有限元方法求解线性屈曲问题时，可得到一系列特征值，即临界屈曲载荷系数，本文将最小的临界屈曲载荷系数 λ_1 用以表征层合板的屈曲性能。

3.1　单向轴压

选取一系列特征长度 d=0.150 m、0.225 m、0.250 m、0.275 m 和 0.350 m，分别分析不同坐标系偏角 ϕ 所对应的 VAT 层合板的临界屈曲载荷系数，结果如图 6 所示。图 6 表明，单向轴压工况下，纤维特征长度 d=0.250 m。坐标系偏角 ϕ 为 90°时，VAT 层合板有最大的临界屈曲载荷系数 12.6，对应 x 方向屈曲半波数为 2 的屈曲模态，如图 7 所示。

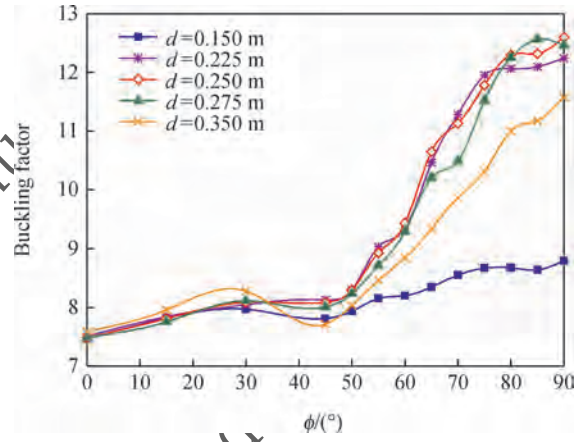


图 6　受单向轴压载荷时不同纤维轨迹特征长度条件下层合板屈曲特性随坐标系偏角的变化规律

Fig. 6　Buckling property of laminate vs coordinate rotation angle with respect to a series of fiber path characteristic distances under axial compression load

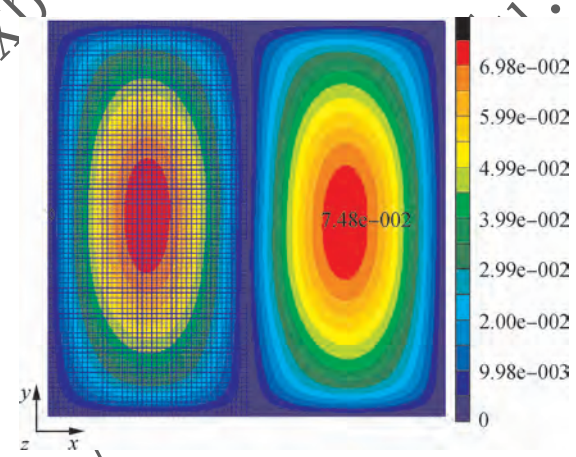


图 7　单向轴向工况下，最优 VAT 层合板的屈曲模态

Fig. 7　Buckling mode of best VAT laminate under axial compression condition

VAT 层合板与其他变刚度层合板一样，能使载荷在结构内重新分配。通过合理地布置纤维轨迹，使载荷主要集中于板的边界，而板的中心部分只承受少量载荷，由于边界处的面外位移被约束，比中心部分更加“刚硬”，有利于提高板的临界屈曲载荷。为此，下文将从层合板内力分布的角度，分析特征长度与坐标轴偏角对层合板屈曲性能的影响。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

在 $d=0.250$ m 的曲线上，选取 ϕ 为 0°、45°和 90°这 3 个点，其对应的 VAT 层合板在纵向对称面 $x=L/2$ 和横向对称面 $y=L/2$ 处的内力分布如图 8 所示，同样下文中出现的内力分布专指层合板在这两个对称面处的内力分布。

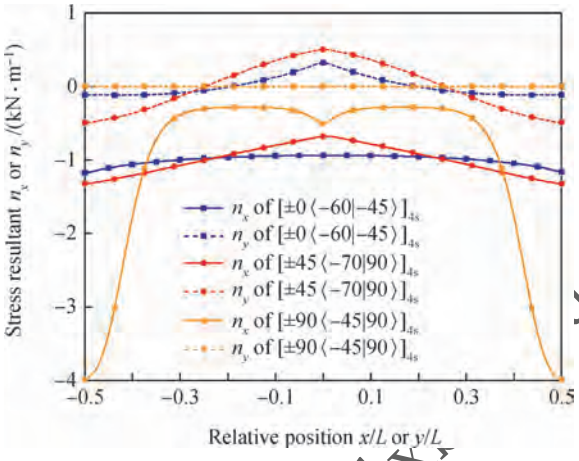


图 8　单向轴压工况下 3 种层合板的内力分布（$d=0.250$ m，$\phi=0°$，45°和 90°）

Fig. 8　Stress resultant distribution of three laminates under axial compression condition ($d=0.250$ m, $\phi=0°$, 45°, 90°)

(1) 当 $\phi=0°$时，定向坐标系与总体坐标系重合，纤维角度沿 x 轴变化，而在 y 方向即垂直于载荷作用的方向，纤维角度保持不变，层合板刚度相等。因此，在均布载荷作用下，VAT 层合板在 x 轴方向的内力分布近似于均匀分布。对 VAT 层合板 $[\pm 0\langle -60|-45\rangle]_{4s}$ 而言，边界处$[\mp 60°]_{4s}$铺层相对于中心的$[\mp 45°]_{4s}$有更大的泊松比，导致在 y 方向上，边界区域变形大于中心区域，从而在中心区域产生 y 方向的拉伸内力，有利于提高层合板的稳定性。随着定向坐标系 $O'x'y'$ 绕 z' 轴按顺时针方向偏转，纤维轨迹平移方向同时偏离 y 轴，y 方向上的纤维角度不再恒定，VAT 层合板的刚度为 x 与 y 的函数，意味着 x 方向上的载荷将重新分配。

(2) 当 $\phi\leqslant 45°$，临界屈曲载荷系数在 7.5～8.0 之间浮动，因 y 方向上的刚度差异较小，VAT 层合板于 $x=0$ 处的内力分布 n_x 与$[\pm 45\langle 75|90\rangle]_{4s}$类似，故在该区间内，$\phi$ 对层合板的屈曲性能影响较小。

(3) 当 $\phi>45°$，y 方向上的刚度差异愈发显著，n_x 分布呈现“覆碗”状，同时中心区域所承受的载荷变小，而且低载荷的中心区域范围变大，因而层合板的临界屈曲载荷系数从 8.0 急剧增至 12.6。

(4) 在 $\phi=90°$ 处，铺层$[\pm 90\langle -45|90\rangle]_{4s}$对应最优的 n_x 分布，中心 $y\in[-0.25L, 0.25L]$区域仅承受 16.4% 的载荷，从而使得层合板在 $d=0.250$ m条件下，承受单向轴压载荷时稳定性最优。

图 6 中其他曲线也有类似的趋势：层合板的临界屈曲载荷总体上随偏角的增大而增大，并于 90°处拥有最优的屈曲特性。根据上述分析，令 $\phi=90°$，选取不同的特征长度 d，对应的层合板于 $x=0$ 处的内力分布 n_x 如图 9 所示。图中，$d=0.150$ m的内力呈波浪形分布，其原因是纤维角度的周期性变化，导致中心区域承受载荷相对较高。由此，可推断若特征长度继续减小，因为周期的增多，内力分布将趋于均匀分布，层合板的屈曲特性与直纤维无异。随着 d 的增大，最大刚度位置逐渐靠近板的边界，内力分布向“覆碗”状转变。当 $d=0.250$ m，即特征长度为半边长，纤维角度在层合板内的分布恰好形成一个完整的变化周期（角度从 T_1 变化到 T_0，再从 T_0 变化到 T_1），边界区域承受了最多的载荷。当 $d>0.250$ m 时，纤维角度完成一个变化周期的距离大于板的边长，在板边界处的角度处于 T_0 与 T_1 之间，因而相对于 $d=0.250$ m，纤维角度在板中心与在板边界的差异变小，尽管内力分布依然保持“覆碗”状，但内力最大值与最小值的差不断减小，内力分布将同样向均匀分布退化。

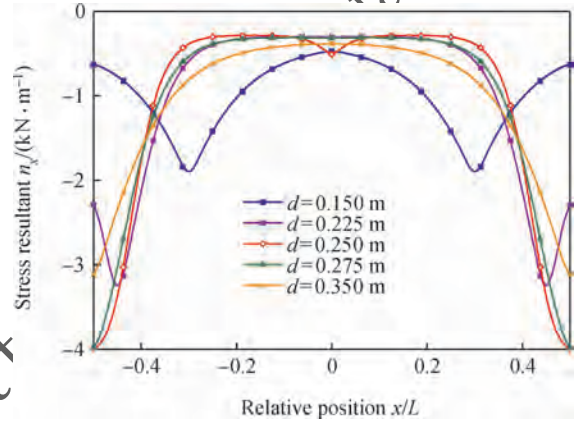


图 9　单向轴压工况下 5 种不同特征长度对应的层合板的内力分布（$\phi=90°$）

Fig. 9　Stress resultant distribution of laminates of five kinds of characteristic distances under axial compression condition ($\phi=90°$)

3.2　双向轴压

双向轴压工况下，选取一系列特征长度 d 和坐

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

标系偏角 ϕ 的组合，对应 VAT 层合板的屈曲特性如图 10 所示。可知，当 $d=0.225$ m、定向坐标系与总体坐标系的夹角为 70°时，VAT 层合板的临界屈曲系数达到峰值 6.75，其屈曲模态如图 11 所示；而在相关文献中，最优的 VAT 层合板对应 $d=0.250$ m、$\phi=90°$ 的纤维轨迹，其屈曲系数为 6.28，前者的屈曲载荷比后者提高了 7.5%。表 2 列举了 3 种典型层合板的临界屈曲因子：包括上述两种层合板和层合板$[0.25\pm70\langle-15|90\rangle]_{4s}$，分别用 A、B 和 C 表示，它们在两对称面处的内力分布如图 12 所示。

在 x 方向上，由图 12 可知，带星号实线所表征的 B 板在该方向的内力分布最有利于层合板的稳定性：B 板中心处的压缩内力仅为 292 N/m，而 A 板为 424 N/m，C 板为 484 N/m，导致在中心 $y\in[-0.25L, 0.25L]$ 区域，B 板仅承受 x 方向外载荷的 17.3%，A 板次之为 22.0%，C 板为 25.4%。然而，在 y 方向上，相对于 A 板与 C 板的“覆碗”状内力分布，B 板的均匀分布明显处于劣势：B 板中心处的压缩内力为 500 N/m，而 C 板为 115 N/m，A 板则仅为 8.8 N/m，进而在中心 $x\in[-0.25L, 0.25L]$ 区域，B 板承受 y 方向外载荷的 50.0%，C 板和 A 板分别为 14.6%和 7.7%。

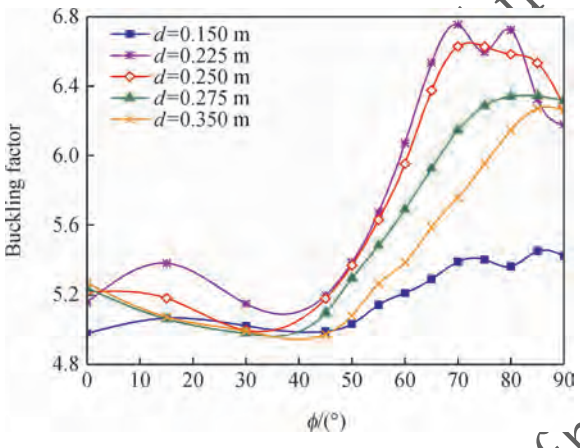


图 10　受双向轴压载荷时不同纤维轨迹特征长度条件下层合板屈曲特性随坐标系偏角的变化规律

Fig. 10　Buckling property of laminate vs coordinate rotation angle with respect to a series of fiber path characteristic distances under biaxial compression load

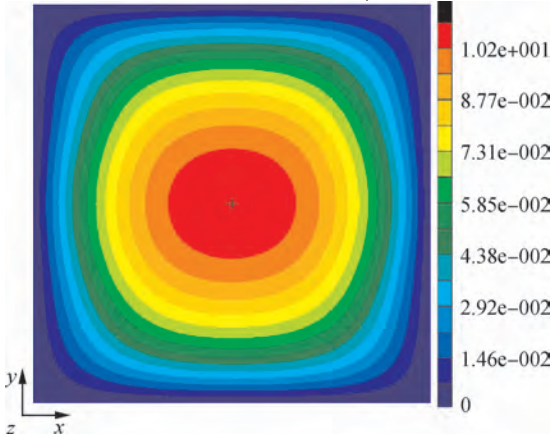


图 11　双向轴压工况下，最优 VAT 层合板的屈曲模态

Fig. 11　Buckling mode of best VAT laminate under biaxial compression condition

表 2　双向轴压工况下 3 种典型层合板的临界屈曲因子

Table 2　Critical buckling factors of three typical laminates under biaxial compression condition

Label	Laminate sequence	Buckling factor
A	$[0.225\pm70\langle-15\|90\rangle]_{4s}$	6.75
B	$[0.25\pm90\langle-15\|75\rangle]_{4s}$	6.28
C	$[0.25\pm70\langle-15\|90\rangle]_{4s}$	6.63

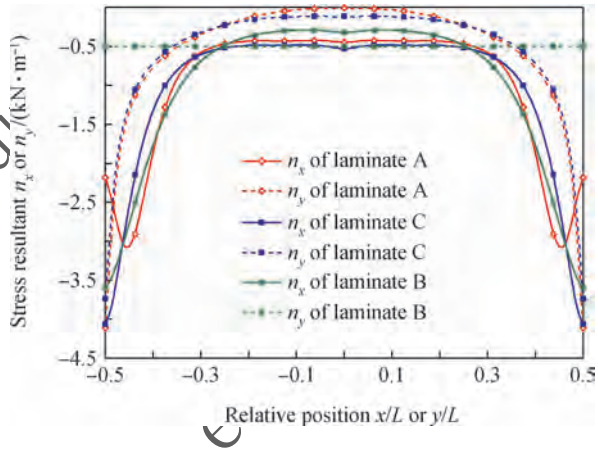


图 12　双向轴压工况下 3 种典型层合板的内力分布

Fig. 12　Stress resultant distribution of three typical laminates under biaxial compression condition

对比 $d=0.250$ m、ϕ 分别取 90°和 70°的 B 板和 C 板，显然 C 板沿 x 方向的刚度分布逊于 B 板，因 C 板在中心区域比 B 板多承受了 8.1%的外载荷。但是，由于 C 板在 y 方向上的刚度优势，在中心区域比 B 板少承受了 33.4%的外载荷，使其稳定性优于 B 板。而 A 板不论在 x 方向还是 y 方向，其内力分布都优于 C 板，因此，其临界屈曲载荷最大。

由上述分析可知，尽管 y 方向施加的外载荷小于 x 方向，但该方向的内力分布对层合板的稳定性同样起至关重要的作用，故层合板的刚度分布也应该是 x 与 y 的函数，即刚度变化方向不应与 y 坐标

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

轴重合。为此，需要采用在本文第 1 节中提及的两种扩大纤维轨迹定义域的方法。图 10 中，带星号实线对应 $d=0.225$ m 采用式(8)分段线性描述的层合板，而带叉实线对应 $d=0.350$ m 采用式(1)原始线性描述的层合板，显然前者的屈曲性能优于后者。这表明在复杂载荷作用下，纤维轨迹选择分段线性描述法，可提高 VAT 层合板的稳定性。

4 结 论

(1) 与原始的线性描述法相比，扩展的纤维轨迹分段线性描述方法的设计空间更大，能进一步提高变刚度层合板的屈曲特性。

(2) 单向轴压条件下，采用特征长度为 50%边长、坐标系偏角为 90°的纤维轨迹，可使纤维线性变角度层合板的屈曲性能最优。

(3) 双向轴压条件下，最优的纤维轨迹不再局限于特征长度为 50%边长、坐标系偏角为 90°的组合，本文中采用特征长度为 45%边长，坐标系偏角为 70°的纤维角度变化规律，使层合板的屈曲性能比前者提高了 7.5%。在实际复杂载荷条件下，除特征角度之外，还应考虑特征长度和坐标系偏角，并通过优化设计获得它们最佳的组合。

参考文献：

[1] Kuo S Y. Flutter of rectangular composite plates with variable fiber spacing[J]. Composite Structures, 2011, 93(10): 2533-2540.

[2] Murugan S, Flores E I S, Adhikari S, et al. Optimal design of variable fiber spacing composites for morphing aircraft skins[J]. Composite Structures, 2012, 94(5): 1626-1633.

[3] Shi S, Sun Z, Ren M, et al. Buckling resistance of grid-stiffened carbon-fiber thin-shell structures[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 888-896.

[4] Sliseris J, Rocens K. Optimal design of composite plates with discrete variable stiffness[J]. Composite Structures, 2013, 98: 15-23.

[5] Zein S, Colson B, Grihon S. A primal-dual backtracking optimization method for blended composite structures[J]. Structural Multidisciplinary Optimization, 2012, 45(5): 669-680.

[6] Liu D, Toropov V V. A lamination parameter-based strategy for solving an integer-continuous problem arising in composite optimization[J]. Computers and Structures, 2013, 128: 170-174.

[7] Ribeiro P, Akhavan H, Teter A, et al. A review on the mechanical behaviour of curvilinear fibre composite laminated panels[J]. Journal of Composite Materials, 2013, doi:10.1177/0021998313502066.

[8] Hyer M W, Charette R F. The use of curvilinear fiber format in composite structure design[J]. AIAA Journal, 1991, 29(6): 1011-1015.

[9] Waldhart C. Analysis of tow-placed, variable-stiffness laminates[D]. Blacksburg, VA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.

[10] Lopes C S, Camanho P P, Gürdal Z, et al. Progressive failure analysis of tow-placed, variable-stiffness composite panels[J]. International Journal of Solids and Structures, 2007, 44(25-26): 8493-8516.

[11] Lopes C S, Gürdal Z, Camanho P P. Variable-stiffness composite panels: buckling and first-ply failure improvements over straight-fibre laminates[J]. Computers and Structures, 2008, 86(9): 897-907.

[12] Alhajahmad A, Abdalla M M, Gürdal Z. Optimal design of tow-placed fuselage panels for maximum strength with buckling considerations[J]. Journal of Aircraft, 2010, 47(3): 775-782.

[13] Liu W L, Butler R. Buckling optimization of variable-angle-tow panels using the infinite-strip method[J]. AIAA Journal, 2013, 51(6): 1442-1449.

[14] Groh R M J, Weaver P M. Buckling analysis of variable angle tow, variable thickness panels with transverse shear effects[J]. Computer Structures, 2014, 107: 482-493.

[15] Alhajahmad A, Abdalla M M, Gürdal Z. Design tailoring for pressure pillowing using tow-placed steered fibers[J]. Journal of Aircraft, 2008, 45(2): 630-640.

[16] Wu Z, Weaver P M, Raju G, et al. Buckling analysis and optimisation of variable angle tow composite plates[J]. Thin-Walled Structures, 2012, 60: 163-172.

[17] Nagendra S, Kodiyalam S, Davis J E, et al. Optimization of tow fiber paths for composite design, AIAA-1995-1275-CP[R]. Reston: AIAA, 1995.

[18] Blom A W, Abdalla M M, Gürdal Z. Optimization of course locations in fiber-placed panels for general fiber angle distributions[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(4): 564-570.

[19] Gürdal Z, Tatting B F. Tow-placement technology and fabrication issues for laminated composite structures, AIAA-2005-2017[R]. Reston: AIAA, 2005.

[20] Tatting B, Gürdal Z. Design and manufacture of elastically tailored tow placed plates, NASA CR-2002-211919[R]. Washington, D.C.: NASA, 2002.

[21] Gürdal Z, Tatting B F, Wu C K. Variable stiffness composite panels: effects of stiffness variation the in-plane and buckling response[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(5): 911-922.

[22] IJsselmuiden S T. Optimal design of variable stiffness composite structures using lamination parameters[D]. Delft:

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Delft University of Technology, 2012.

[23] Raju G, Wu Z, Kim B C, et al. Prebuckling and buckling analysis of variable angle tow plates with general boundary conditions[J]. Composite Structures, 2012, 94(9): 2961-2970.

Parametric study on buckling property of variable angle tow laminates

YANG Junbo, SONG Bifeng*, ZHONG Xiaoping

(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: With suitable fiber path, variable angle tow (VAT) laminate is superior to traditional straight fiber laminate in buckling resistance. The aim of this paper is to trace the influence of fiber path characteristic distance and directional coordinate rotation on buckling property of VAT laminates. The original method for linear vibration of fiber angle was improved, and a method for describing the piecewise linear variation of fiber angle was proposed, which is able to extend the design space of fiber path. A series of VAT laminates were fabricated utilizing the improved method. Based on the finite element method, the buckling properties of VAT laminates under different load cases were traced and discussed from the perspective of the stress resultant distribution. The numerical results show that under the axial compression condition, the fiber path with the characteristic distance being half of the edge length and the coordinate rotation being 90°, makes laminates of the highest stability; under the biaxial compression condition, the characteristic distance and directional coordinate rotation should be treated as extra design variables, and the optimal fiber path should be obtained through optimization.

Keywords: variable angle tow laminate; buckling; fiber path; fiber path characteristic distance; directional coordinate rotation

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141103.002

玻纤增强注塑件的均匀化弹性力学参数研究

全下文载

李涛[1]，严波[1]，彭雄奇*[1]，申杰[2]，郭庆[2]
(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院，上海 200030；2. 延锋汽车饰件系统有限公司，上海 200233)

摘 要： 基于均匀化方法，根据长玻纤增强聚丙烯(LGFR-PP)的微观特征，建立了非连续长玻纤增强复合材料的代表性体积单元(RVE)，通过有限元方法模拟预测了复合材料的宏观等效弹性力学参数，与注塑样条拉伸性能测试结果进行了比较。研究表明，通过在玻纤两侧增加聚丙烯(PP)分布，所采用的 RVE 较传统连续纤维的有限元模型更为合理；当玻纤成单一取向时，玻纤增强聚丙烯为一种横观各向同性材料；改变玻纤取向与拉伸方向之间的角度，拉伸方向的等效模量先微幅减小，再迅速降低，而后趋于稳定。利用均匀化方法预测非连续长玻纤增强注塑件的等效弹性力学性能具有较高的工程可行性，能进一步为玻纤增强注塑件的结构服役性能分析提供科学依据。

关键词： 均匀化方法；代表性体积单元；玻纤增强复合材料；等效弹性力学性能；横观各向同性
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1153-06

随着汽车产量始终保持快速增长，汽车轻量化对于节约能源、减少排放、实现汽车产业的可持续发展战略具有十分积极的意义[1]。塑料作为实现汽车轻量化的有效途径之一，目前已在汽车上获得了广泛应用。长玻纤增强聚丙烯(LGFR-PP)注塑件由于具有良好的力学性能以及耐低温、尺寸稳定性好、翘曲度低等显著特点，同时在降低生产成本和轻量化方面具有明显优势，在汽车上已开始大量应用。玻纤增强注塑件作为典型的纤维增强聚合物基复合材料，研究其力学性能具有重要的理论和工程价值。

均匀化方法(homogenization method)有严格的数学推导、良好的收敛性，且不受宏观系统边界、加载条件等外在因素的影响，只与材料细观结构和各组分材料的性能有关，是复合材料宏、细观力学性能研究领域的重要方法之一，已逐步应用到复合材料力学的理论和工程实践中[2]。迄今为止，代表性体积单元(Representative Volume Element，RVE)已被广泛应用于多种复合材料的力学研究中，用以预测复合材料的热膨胀系数、热传导系数、等效弹性模量等宏观性能。Devries 等[3]将其应用于单向纤维增强复合材料的研究。Guedes 和 Kikuchi[4]将其引入到工程应用中，用来预测复合材料的弹性常数。刘书田和程耿东[5]根据均匀化方法预测了单向纤维复合材料的热膨胀系数。Peng 和 Cao[6]将有限元理论与均匀化方法相结合，预测了编织复合材料的等效非线弹性模量，谢桂兰等[7]同样预测了颗粒增韧增强聚合物基复合材料的有效性能。黄富华等[8]运用有限元软件求解了均匀化系数，对周期性单向复合材料和三维四向编织复合材料的有效性能进行了准确的预报。

目前国内外大量的研究都集中在对单向连续纤维或编织复合材料的有效性能预测，鲜有文献将均匀化方法应用在非连续纤维增强复合材料领域。笔者以实验观察长玻纤注塑件的纤维分布微结构为基础，建立和改进 RVE 模型，研究采用均匀化方法预测长玻纤增强聚丙烯注塑件的弹性力学性能的可行性。

1 基于均匀化方法的力学模型

均匀化方法用均匀的宏观结构和非均匀的具有周期性分布的微观结构来描述原复合材料结构，将材料微观结构力学量表示成关于宏观坐标和细观坐标的函数，并用宏观尺度与细观尺度之比作为小参

收稿日期： 2014-08-26；**录用日期：** 2014-10-20；**网络出版时间：** 2014-11-03 07:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141103.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(11172171，51005151)；高校博士点专项科研基金(20100073120058，20130073110054)
通讯作者： 彭雄奇，教授，博士生导师，研究方向为复合材料及其成型、生物力学。 E-mail：xqpeng@sjtu.edu.cn

引用格式： *李涛，严波，彭雄奇，等. 玻纤增强注塑件的均匀化弹性力学参数研究[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1153-1158.*
Li T，Yan B，Peng X Q，et al. Elastic properties of glass fiber reinforced injection moldings based on homogenization method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1153-1158.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

数渐近展开，同时利用摄动技术建立一系列控制方程，然后依据这些方程求解出平均化的等效材料参数[9]。在均匀化方法中，基于周期性假设，引入小参数 ε $(0<\varepsilon\ll 1)$ 表示宏观坐标 x 与细观坐标 y $(y=x/\varepsilon)$ 之比，场函数 $\varphi^{\varepsilon}(x)$ 关于细观坐标是周期性的：

$$\varphi^{\varepsilon}(x)=\varphi(x,y)=\varphi(x,y+Y) \tag{1}$$

式中：Y 为周期函数的周期，其在细观尺度上表示一个 RVE[5]。

假设在宏观坐标 x 中，某弹性体空间为 Ω，受到体积力 f 作用，同时在边界 Γ 上受到表面力 t 的作用，则线弹性范围内复合材料的虚功方程为

$$\int_{\Omega}E_{ijkl}\frac{\partial u_k^{\varepsilon}}{\partial x_i}\cdot\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega=\int_{\Omega}f_i v_i\mathrm{d}\Omega+\int_{\Gamma}t_i v_i\mathrm{d}\Gamma \tag{2}$$

式中：E_{ijkl} 为弹性模量；v 为满足边界条件的任意虚位移；u^{ε} 为宏观尺度下的真实位移。位移场函数 $u^{\varepsilon}(x)$ 关于小参数 ε 的泰勒级数渐近展开为

$$u^{\varepsilon}(x)=u(x,y)=u^0(x,y)+\varepsilon u^1(x,y)+\varepsilon^2u^2(x,y)+o(\varepsilon^3) \tag{3}$$

式(3)表明由于材料的不均匀性，位移真实解在其均匀解 $u^0(x,y)$ 上下波动，振荡量的大小与材料结构、细观周期构造等有关[10]。

对于场函数 $\varphi^{\varepsilon}(x)$，考虑到关系式：

$$\frac{\partial\varphi^{\varepsilon}(x)}{\partial x_i}=\frac{\partial\varphi(x,y)}{\partial x_i}+\frac{1}{\varepsilon}\cdot\frac{\partial\varphi(x,y)}{\partial y_i} \tag{4}$$

在线弹性范围内，RVE 问题可描述为[11-12]

$$\int_Y E_{ijpq}\frac{\partial\chi_p^{kl}}{\partial y_q}\cdot\frac{\partial v_i}{\partial y_j}\mathrm{d}Y=\int_Y E_{ijkl}\frac{\partial v_i}{\partial y_j}\mathrm{d}Y \tag{5}$$

式中：χ_p^{kl} 为细观结构的广义位移（对于二维问题，$k,l,p,q\in\{1,2\}$，对于三维问题，$k,l,p,q\in\{1,2,3\}$）。

将式(3)和式(4)代入式(2)中并利用摄动技术可得一系列控制方程，然后引入方程式(5)，根据相关公式推导[2,5-7,13-14]，可得到等效弹性模量矩阵 $\boldsymbol{E}^{\mathrm{H}}$，为

$$E_{ijkl}^{\mathrm{H}}=\frac{1}{|Y|}\int_Y\left(E_{ijkl}-E_{ijpq}\frac{\partial\chi_p^{kl}}{\partial y_q}\right)\mathrm{d}Y \tag{6}$$

式中：$|Y|$ 为 RVE 的体积。

将均匀化方法与有限元结合起来，通过有限元数值计算求得复合材料宏细观力学性能。采用有限元离散细观 RVE 结构，则式(5)和式(6)可用有限元形式表示为[2,7,14]

$$\int_Y\boldsymbol{B}^{e^{\mathrm{T}}}\boldsymbol{E}^e\boldsymbol{B}^e\mathrm{d}Y\boldsymbol{\chi}^{kl^e}=\int_Y\boldsymbol{B}^{e^{\mathrm{T}}}\boldsymbol{E}^e\mathrm{d}Y \tag{7}$$

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{H}}=\sum_{i=1}^{n}\frac{|Y|^e}{|Y|}(\boldsymbol{E}^e-\boldsymbol{E}^e\boldsymbol{B}^e\boldsymbol{\chi}^{kl^e}) \tag{8}$$

式中：上标 e 表示 RVE 内的离散单元；n 为离散单元总数；$\boldsymbol{B}^e$ 为单元几何矩阵；$\boldsymbol{E}^e$ 为单元弹性模量矩阵；$\boldsymbol{\chi}^{kl^e}$ 为单元广义位移矩阵；$|Y|^e$ 为离散单元的体积。

2　注塑样条性能测试与微观结构表征

2.1　注塑样条的制备与拉伸性能测试

试样为采用注塑成型工艺获得的长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料（PP-LG20）。玻纤质量分数为 20%，玻纤直径为 16 μm，料粒长度为 10～15 mm。注塑机型号为海天 SA2500，喷嘴温度为 235 ℃，模具温度为 60 ℃，填充时间为 3～4 s。样条的制备遵从塑料拉伸性能测试国际标准 ISO527-2：2012[15]，并采用 1A 型号，样条的形状尺寸如图 1 所示。样条的注塑方式为纵向以获得注塑熔体流动方向与测试拉伸方向一致的试样，即图 1 中的试样长度方向，以测试纤维取向为 0°的轴向模量。

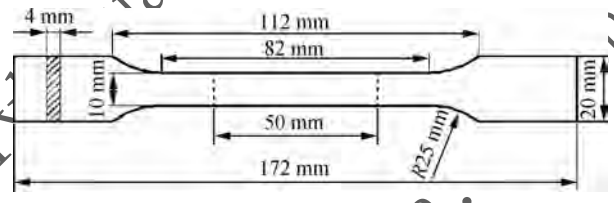


图 1　长玻纤增强聚丙烯（LGFR-PP）样条的形状尺寸

Fig. 1　Geometry and dimensions of specimens of long glass fiber reinforced polypropylene (LGFR-PP) specimens

根据塑料拉伸性能测试国际标准 ISO527-2：2012[15]，将样条置于美国 Instron 公司生产的 5585 型万能材料试验机上做拉伸实验，并记录拉伸力及用引伸仪测得的标距内相应的样条视频应变，拉伸强度测试速率为 5 mm/min，拉伸模量测试速率为 1 mm/min，环境温度为 23 ℃。

2.2　玻纤表征

采用燃烧法（将样件板材置于 600 ℃的马弗炉中焙烧 4 h，从而得到残余的玻璃纤维）获取玻纤的长度分布，并运用统计学方法计算出纤维的平均长度约为 1.0 mm。

首先，对 2.1 节制备的 1A 型标准注塑样条，按图 2 所示方法在其标距段中部切取试样，以备用金相显微镜观察玻纤的分布状况，其中 x 为样条注塑时熔体的流动方向。然后，依次对试样进行镶

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

嵌、打磨、抛光、吹干等一系列前期处理工作。最后，将处理好的试样放置在金相显微镜(ZEISS)下观察，并拍取相应微观结构的显微照片，如图 3 所示。

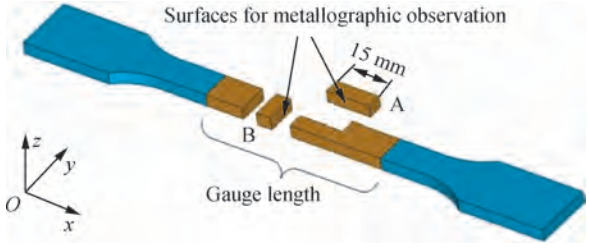


图 2　长玻纤增强聚丙烯金相观察试样的制备

Fig. 2　Preparation of sample of LGFR-PP for metallographic observation

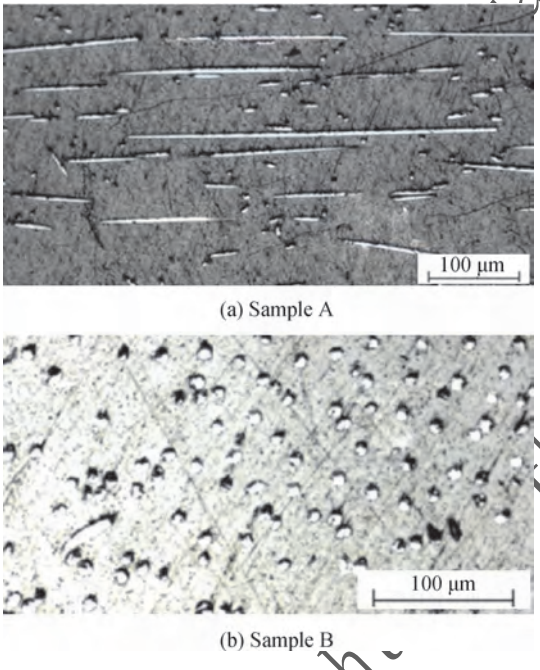


图 3　长玻纤增强聚丙烯试样的截面显微照片

Fig. 3　Micrographs of section of LGFR-PP sample

3　RVE 模型

建立符合复合材料的细观结构的 RVE 模型是有效预测其宏观力学响应的前提，为了简化复杂的实际微观结构，假定长玻纤在薄壁注塑件中呈周期性均匀分布，复合材料由若干等同的小体积单元(即 RVE)构成，而每个单元均包含玻纤和 PP 基体，如图 4 所示。在玻纤含量较低的情形下，忽略纤维之间的相互作用。

基于玻纤表征的显微观察，根据纤维间的横向间隔、玻纤长度和直径以及玻纤的体积分数，确定相邻纤维的轴向首尾距离为 $2c$，建立 RVE 模型(纤维形状为圆柱体，轴向即为纤维取向，PP 基体为包覆在玻纤外表面的长方体)，并对其进行有限元网格划分。其中，主要采用六面体单元对模型进行有限元离散，在玻纤与 PP 的接触区域采用共节点方式连接，以确保应力和位移的连续性。划分网格后的 RVE 模型及主要尺寸比例关系如图 5 所示，单元总数为 102 120，节点总数为 111 111。

对于玻纤增强聚丙烯复合材料的 RVE 模型，由玻纤和 PP 两种组分构成，且均被假定为各向同性材料，它们各自的物理性能参数见表 1。

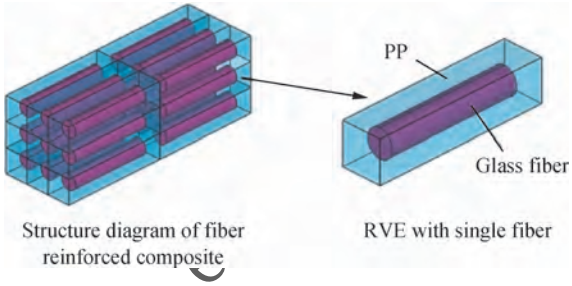


图 4　长玻纤周期性均匀分布

Fig. 4　Periodic uniform distribution of long glass fibers

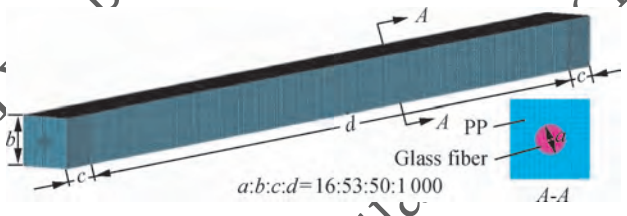


图 5　长玻纤增强聚丙烯的 RVE 有限元模型及主要尺寸

Fig. 5　RVE finite element model and main dimensions of LGFR-PP

表 1　玻纤增强聚丙烯的 RVE 模型均匀化所用材料参数

Table 1　Property parameters of glass fiber reinforced polypropylene used of homogenization theory in RVE model

Property	Modulus/GPa	Poisson's ratio
Polypropylene	1.6	0.31
Glass fiber	73	0.23

4　结果与分析

根据均匀化方法，考虑周期性边界条件，利用 C++语言编制计算程序，然后导入 RVE 有限元模型的单元、节点信息，按表 1 输入各组分的材料参数，可以计算得到如下等效材料参数的弹性模量矩阵：

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{H}}=\begin{bmatrix}6.31\times10^{3} & 1.06\times10^{3} & 1.06\times10^{3} & 0 & 0 & 0\\ 1.06\times10^{3} & 2.44\times10^{3} & 1.07\times10^{3} & 0 & 0 & 0\\ 1.06\times10^{3} & 1.07\times10^{3} & 2.44\times10^{3} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1.36\times10^{3} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.39\times10^{3} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.39\times10^{3}\end{bmatrix}$$

根据广义胡克定律，一般正交各向异性材料在线弹性状态下的弹性刚度系数与工程弹性常数之间存在如下关系[16]：

$$\boldsymbol{C}^{-1}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}\end{bmatrix}^{-1}=$$

$$\begin{bmatrix}\frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0\\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0\\ -\frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{31}} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}}\end{bmatrix}\tag{9}$$

此处的弹性刚度矩阵 $\boldsymbol{C}$ 即为前述计算所得的 $\boldsymbol{E}^{\mathrm{H}}$，由于 $C_{22}=C_{33}$、$C_{12}=C_{13}=C_{21}=C_{31}$、$C_{44}=C_{22}-C_{23}$ 且 $C_{55}=C_{66}$，所以当玻纤成单一取向时，它应为一种横观各向同性材料（5 个独立的常数），由式(9)可得相应工程弹性常数：$E_1=5\ 669$ MPa，$E_2=1\ 910$ MPa。

样条实验表明，拉伸性能测试所得的轴向模量为 5 460 MPa。两者比较可知，误差为 3.83%，具有较高的工程可行性。由于 RVE 模型具有一定的近似度（即不能保证玻璃纤维、PP 的相互几何关系 100%正确）、材料参数也具有一定的近似度（即不能保证材料参数 100%正确）、纤维分布也具有一定的近似度（即纤维取向并非完全与拉伸方向一致），而纤维方向及其分布对玻纤增强聚丙烯复合材料的力学特性也具有至为关键的影响[17]，所以模拟结果具有一定的近似精度。

图 6(a)、图 6(b)分别给出了在其他材料参数保持不变的情形下，不同的玻纤弹性模量、PP 弹性模量对应的等效轴向弹性模量 E_1。显然，E_1 随着各组分弹性模量的增大，而呈现近似线性的增长，且 PP 的模量对 E_1 的影响较大，这是由于 PP 的体积分数远大于玻纤的缘故。图 6(c)给出了在其他材料参数保持不变的情形下，单一考虑玻纤或 PP 不同的泊松比分别对等效弹性模量 E_1 的影响。在两种材料泊松比允许变动的范围内，均对等效弹性模量 E_1 影响较小，且几乎可以忽略。

图 6(d)为改变纤维取向与拉伸方向之间的夹角，相当于将均匀化所得的等效弹性刚度矩阵旋转一定角度后，计算得到的拉伸方向的等效弹性模量 E_1。随着旋转角度的增大，E_1 先微幅减小，再迅速下降，而后趋于平缓，直至旋转角度为 90°时 $E_1=1\ 910$ MPa（等于旋转角度为 0°时的横向模量 E_2），即当纤维取向为一定角度时，其等效轴向刚度始终处于纤维取向为 0°时的等效弹性模量 E_1 与 E_2 之间，且随着取向角的增大而呈现不同程度的减小。

图 6(e)考虑了在玻纤长度为 1.0 mm 且玻纤质量分数保持不变的情况下，RVE 两端 PP 的长度对等效弹性模量 E_1 的影响。当端部 PP 长度为 0 时，即玻纤为连续纤维的状况，此时 E_1 较端部 PP 长度不为 0 时的大，偏离实测值也就更远。同时，由于对连续纤维增强复合材料力学性能的预测，均匀化方法与经典复合材料力学具有很高的一致性[6]，因此预测非连续玻纤增强复合材料力学性能时，本文在考虑连续纤维的 RVE 建模方式基础上，在两端添加 PP 的做法更为合理，而且均匀化方法较经典复合材料力学描述的问题更加广泛、预测的结果更加准确。此外，数据也显示随着两端 PP 长度的增加，其对 E_1 的影响逐渐减弱，最后趋于稳定不变。即在保持体积比和玻纤长度的前提下修改纤维两端的 PP 长度，随着 PP 长度增加，等效弹性模量归于常数。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

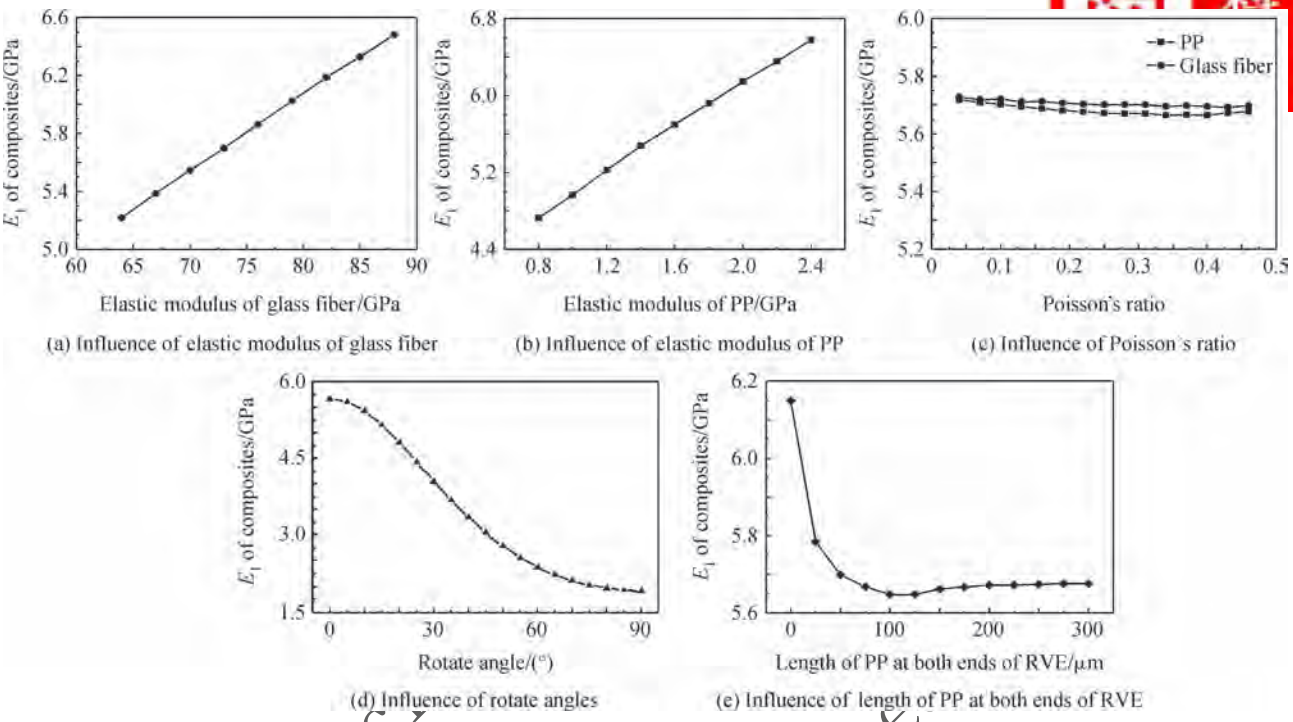


图 6　长玻纤增强聚丙烯的等效弹性模量 E_1 随各种变量的变化关系

Fig. 6　Equivalent elastic modulus E_1 of LGFR-PP with respect to variables

5　结　论

本文在长玻纤增强注塑件的玻纤分布观察基础上，采用均匀化方法建立了其弹性力学性能的代表性体积单元(RVE)模型，通过有限元求解，获得了长玻纤增强复合材料的弹性力学性能，探索了运用均匀化方法预测非连续长玻纤增强聚丙烯弹性力学性能的可行性。

(1) 对于非连续长玻纤增强注塑件弹性力学性能的预测，本文提出的 RVE 建模方法考虑了纤维两端聚丙烯(PP)的长度，较传统的连续纤维 RVE 模型更为合理，均匀化理论较经典复合材料力学也具有更高的工程可行性。

(2) 当玻纤成单一取向时，玻纤增强聚丙烯为一种横观各向同性材料，且注塑样条玻纤方向具有较高的一致性，与拉伸方向可近似为 0°。

(3) 玻纤增强聚丙烯的等效轴向模量均随各组分弹性模量的增大而增大，且各组分泊松比对弹性力学性能的影响可以忽略。随纤维取向与拉伸方向夹角的增大，等效轴向弹性模量先微幅减小，再迅速下降，而后趋于稳定。

参考文献：

[1] Feng M B. Development and applications of new materials in automotive light weighting technologies [J]. Automotive Engineering, 2006, 28(3): 213-220 (in Chinese).
冯美斌. 汽车轻量化技术中新材料的发展及应用[J]. 汽车工程, 2006, 28(3): 213-220.

[2] Dong Q W, Wang Z, Liu M S. Asymptotic homogenization theory for composites: effective mechanics properties [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2008, 26(1): 72-75 (in Chinese).
董其伍，王哲，刘敏珊. 渐进均匀化理论研究复合材料有效力学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(1): 72-75.

[3] Devries F, Dumontet H, Duvaut G, et al. Homogenization and damage for composite structures[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1989, 27(2): 285-298.

[4] Guedes J M, Kikuchi N. Preprocessing and postprocessing for materials based on the homogenization method with adaptive finite element methods[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1990, 83(2): 143-198.

[5] Liu S T, Cheng G D. Homogenization-based method for predicting thermal expansion coefficient of composite materials [J]. Journal of Dalian University of Technology, 1995, 35(5): 451-457 (in Chinese).
刘书田，程耿东. 基于均匀化理论的复合材料热膨胀系数预测方法[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(5): 451-457.

[6] Peng X Q, Cao J. A dual homogeni-zation and finite element approach for material characterization of textile composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

[J]. Composites Part B: Engineering, 2002, 33(1): 45-56.

[7] Xie G L, Zhang P, Cao W N, et al. Homogenization-based method for predicting effective properties of polymer matrix composites toughened and strengthened by particles[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2005, 27(1): 55-60 (in Chinese).
谢桂兰，张平，曹尉南，等. 基于均匀化方法的颗粒增韧增强聚合物基复合材料有效性能预测[J]. 湘潭大学自然科学学报，2005，27(1)：55-60.

[8] Liang J, Huang F H, Du S Y. Boundary force method to predict effective elastic properties of periodical unit cell composite material [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(2): 108-112 (in Chinese).
梁军，黄富华，杜善义. 周期性单胞复合材料有效弹性性能的边界力方法[J]. 复合材料学报，2010，27(2)：108-112.

[9] Zheng X X, Zheng X T, Gou L H. The research progress on multi-scale method for the mechanical analysis of composites [J]. Advances in Mechanics, 2010, 40(1): 44-55 (in Chinese).
郑晓霞，郑锡涛，缑林虎. 多尺度方法在复合材料力学分析中的研究进展[J]. 力学进展，2010，40(1)：41-55.

[10] Pan Z M. Research of the effect of interface on the mechanical properties of unidirectional fiber reinforced composites [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010 (in Chinese).
潘自民. 单向复合材料界面对其力学性能影响的研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2010.

[11] Liu W H, Zhang X M, Zhang C Y. Microstructure effect on elastic properties of composite [J]. Engineering Mechanics, 2005, 22(Sup.): 16-19 (in Chinese).
刘文辉，张新明，张淳源. 微观结构对复合材料弹性有效性能的影响[J]. 工程力学，2005，22(增刊)：16-19.

[12] Cheng G D, Cai Y W, Xu L. Novel implementation of homogenization method to predict effective properties of periodic materials [J]. Acta Mechanica Sinica, 2013, 29(4): 550-556.

[13] Hassani B, Himton E. A review of homogenization and topology optimization I: homogenization theory for media with periodic structure [J]. Computers and Structures, 1998, 69(6): 707-717.

[14] Hassani B, Himton E. A review of homogenization and topology optimization II: analytical and numerical solution of homogenization equations [J]. Computers and Structures, 1998, 69: 719-738.

[15] International Organization for Standardization. ISO527-2: 2012 Plastics—Determination of tensile properties—Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics[S]. [s. l.]: ISO Technical Committee, 2012.

[16] Jiao G Q, Xia P R. Mechanics of composite materials [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2008 (in Chinese).
矫桂琼，夏普荣. 复合材料力学[M]. 西安：西北工业大学出版社，2008.

[17] Qin J S, Peng X Q, Shen J, et al. Tensile properties of glass fiber reinforced PP composite considering fiber orientations [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4): 53-58 (in Chinese).
秦计生，彭雄奇，申杰，等. 考虑纤维方向分布的玻纤增强PP复合材料拉伸性能[J]. 复合材料学报，2013，30(4)：53-58.

Elastic properties of glass fiber reinforced injection moldings based on homogenization method

LI Tao[1], YAN Bo[1], PENG Xiongqi*[1], SHEN Jie[2], GUO Qing[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;
2. Yanfeng Automotive Trim Systems Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

Abstract: Based on homogenization method, a representative volume element (RVE) of discontinuous long glass fiber reinforced composites was constructed according to the microstructure of the composites. The equivalent elastic mechanical properties of the composites were obtained based on a numerical simulation on the RVE, and were then compared with the experimental data of the tensile properties of injected spline. Numerical results show that it is more reasonable based on the new finite element model built by adding polypropylene(PP) at both ends of glass fiber than on the traditional one which applied on continuous fiber reinforced composites. Glass fiber reinforced polypropylene is transversely isotropic when glass fibers are unidirectional. In addition, the equivalent elastic modulus in the tensile direction first decreases slightly, then drops rapidly, and then turns stable with the increase of the angle between fiber orientation and tensile direction. In conclusion, homogenization theory is very useful for the prediction of the equivalent elastic mechanical properties of discontinuous glass fiber reinforced moldings in engineering, and is significant to provide the scientific evidence for the analysis of structure service performance of the moldings.

Keywords: homogenization method; representative volume element; glass fiber reinforced composites; equivalent elastic mechanical properties; transversely isotropic

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.002

全文下载

复合材料机身结构件冲击模拟与吸能特性研究

罗海波[1]，燕瑛*[1]，孟祥吉[1]，靳璨[1]，温永海[2]
（1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191；2. 哈尔滨飞机工业集团有限责任公司，哈尔滨 150066）

摘 要： 对具有吸能子地板的全复合材料机身结构进行了垂直向 7.9 m/s 的抗坠毁数值模拟，得到平均加速度、速度及撞击载荷值等动态冲击参数，考虑采用不同的评价方法来评估其抗坠毁特性。并对全复合材料机身结构进行分块设计，考虑在冲击过程中起关键作用的底部结构中加入吸能泡沫，最后利用专业的瞬态动力学软件对有限元设计模型进行了冲击模拟，并与测试结果进行了比较，结果满足抗坠毁设计相应规范要求。计算得到的平均加速度不超过 13g，其相对误差不大于 11%，撞击载荷最大不超过 6 kN，坠毁平均负加速度持续时间不超过0.03 s，结果较合理。利用本模型可以指导直升机的抗坠毁设计。

关键词： 抗坠毁；复合材料机身结构；吸能子地板；冲击模拟；平均加速度
中图分类号： TB330.1；V414.8 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1159-07

复合材料具有比强度和比刚度大、吸能能力强及可设计性等优点，目前已在国防和民用工业，特别是航空航天领域得到了大量应用。复合材料结构作为缓冲吸能结构亦被广泛地应用于飞行器耐撞性设计中。对其吸能特性进行研究，对提高飞行器抗坠毁能力具有重要意义。直升机抗坠毁设计的主要技术措施之一是采用合适的材料、结构元件和组件合理设计机身底部结构，使之具有很高的抗坠毁吸能能力。

近年来，一些学者对耐撞性设计方法[1]进行了总结。Carruthers[2]和 Farley[3]等研究了复合材料结构的能量吸收能力和适坠撞性能。Rahul 等[4]研究了不同铺层角度复合材料的能量吸收能力。文献[5-6]对直升机座椅系统抗坠毁性能进行了评估。Celal[7]和 Rasoul[8]等均对编织复合材料分别进行了低速冲击研究和高速冲击载荷响应分析。此外，Luo 等[9]还对两种不同的油箱模型进行了高速冲击数值仿真，并对其能量吸收能力进行了分析与讨论。以上研究主要是针对简单结构件的能量吸收特性，并没有考虑复合材料整体机身结构的能量吸收能力。Marco 等[10]对复合材料蒙皮板进行了水面撞击分析与讨论，另外，民用飞机与直升机水面撞击[11-12]也受到许多研究者的关注，但他们主要针对非复合材料机身冲击行为。Karen 和 Edwin[13]对 1：5复合材料机身的抗坠毁能力进行了评估，但并没有考虑复合材料全尺寸机身的抗坠毁结果，在飞行器结构抗坠毁设计中，往往是通过整体机身设计试验和模拟来评估其抗坠撞性能的。

本文对含有吸能子地板的全尺寸复合材料机身进行抗坠毁数值模拟，利用显式动力学瞬态非线性有限元软件 MSC.Dytran 进行有限元建模，模型由高强度上部机身、结构地板和吸能子地板三部分组成，通过设计吸能子地板的可靠变形来达到消耗动能减缓冲击力的作用，而结构地板的设计是由子地板的变形来起抵抗载荷的作用，另外，通过合理设置底层泡沫材料属性的精准度来提高抗坠毁模拟的精度。机身模型共重约 563 kg，通过撞击模拟得到所关心的速度、加速度及载荷等相关吸能参数，并将计算结果与文献[14]的测试结果进行对比，评估其吸能特性及数值模拟的有效性。

1 数值模拟

1.1 几何模型

复合材料机身几何模型如图 1 所示，上部机身

收稿日期： 2014-08-26；**录用日期：** 2014-10-12；**网络出版时间：** 2014-10-22 15:14
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141022.002.html
基金项目： 国家“973”计划（2011CB606105）
通讯作者： 燕瑛，博士，教授，博士生导师，研究方向为飞行器复合材料力学分析与结构设计。 E-mail：yingyan@buaa.edu.cn

引用格式： *罗海波，燕瑛，孟祥吉，等. 复合材料机身结构件冲击模拟与吸能特性研究[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1159-1165. Luo H B, Yan Y, Meng X J, et al. Impact simulation and energy absorption characteristics investigation of composite fuselage structures [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1159-1165.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

是复合材料聚亚胺酯泡沫夹芯结构，由 Foam 1 工业吸能泡沫和 E-玻璃纤维层压板组成；中部结构地板由 Foam 3 吸能泡沫和层压板组成，层压板由 E-玻璃纤维和石墨纤维交错铺叠而成。吸能子地板是可压缩的聚合物泡沫块结构，并用 0°和 45°E-玻璃纤维覆盖表面。机身截面直径为 1 524 mm，长 1 623 mm，吸能子地板弦长 1 062 mm，高 216 mm。在该模型中，在结构地板上设置 40 个集中质量单元，座椅滑轨用圆形截面梁单元表示，以此代替试验[14]中的测试设备假人及座椅，并测量在坠撞过程中的速度、加速度及撞击载荷。

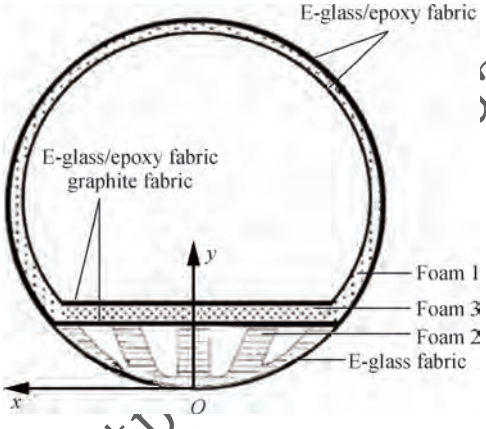


图 1　复合材料机身几何模型

Fig. 1　Geometry model of composite fuselage

1.2　有限元模型

模型由高强度上部机身、结构地板和吸能子地板组成，有限元模型如图 2 所示，上部机身和结构地板材料由不同密度的聚亚胺酯泡沫芯和复合材料层压板组成，其中上部机身复合材料由 E-玻璃纤维，结构地板由 E-玻璃纤维和石墨纤维组成。吸能子地板采用 5 块等厚的工业级 Foam 2 吸能泡沫制成。吸能泡沫与碰撞刚性地面均采用六面体拉格朗日实体单元，子地板外层采用 Keyoff 壳单元，其余结构采用四边形 BLT 壳单元，为了防止沙漏的产生，刚性地面网格尺寸设计要大于机身网格尺寸。另外，在吸能子地板与碰撞接触刚性面之间定义主从接触，定义机身结构与刚性地面的正面撞击速度为 7.9 m/s，方向为 y 轴负向。

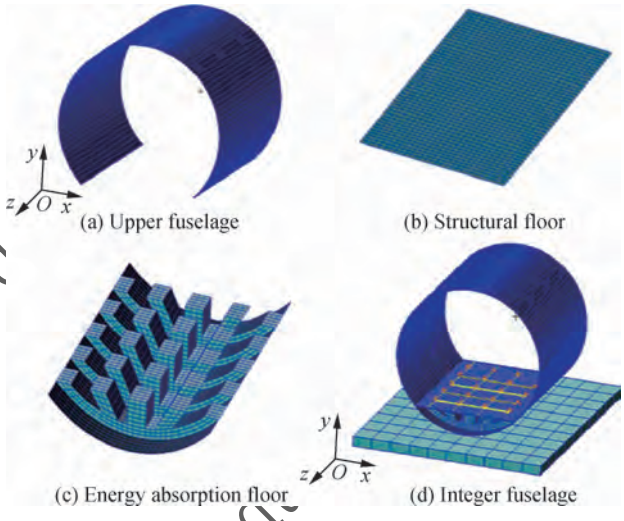


图 2　复合材料机身有限元模型

Fig. 2　Finite element model of composite fuselage

1.3　材料参数及本构方程

上部机身采用低成本且广泛应用于航空航天结构设计领域的 E-玻璃/环氧纤维，结构地板由 E-玻璃/环氧纤维和石墨纤维组成，目的是增强结构地板的刚度和强度，机身上部采用不同密度的夹芯泡沫材料。吸能子地板采用密度为 1.5×10^{-8} kg/mm^3 的聚合物酰亚胺工业吸能泡沫制成，其表示带有应力-应变回滞响应的可压缩、各向同性泡沫材料，并指定其能量耗散系数为 0.99。Foam 1 和 Foam 3 厚度分别为 5.08 mm 和 10.16 mm，最终的材料性能参数如表 1 所示。本文中，复合材料双线性本构关系为

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{EE_h}{E-E_h}\varepsilon_p \tag{1}$$

表 1　复合材料机身模型各材料性能参数

Table 1　Material properties parameters of composite fuselage model

Material	ρ/(10^{-7} kg·mm^{-3})	E/MPa	ν	G/MPa	σ_y/MPa	E_h/MPa
Steel	78	2×10^5	0.33		379	
45°E-glass	2.4	1×10^4	0.49		62	811
0°E-glass	2.4	1.9×10^4	0.11		82	811
Foam 1	0.48	$E_1=E_2=8.97$	$\nu_{12}=0.3$	$G_{12}=G_{13}=G_{23}=0.48$		
Foam 3	1.3	$E_1=E_2=55.2$	$\nu_{12}=0.3$	$G_{12}=G_{13}=G_{23}=22.1$		
Graphite	0.24	6.3×10^4	0.06			
Foam 2	0.45	10.6		5.3	0.6	

Notes: ρ — Material density; E — Elastic modulus; ν — Poisson ratio; G — Shear modulus; σ_y — Yield stress; E_h — Hardening modulus.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式中：σ_0 为初始屈服应力；E 为弹性模量；E_h 为硬化模量；ε_p 为等效塑性应变；σ_y 为屈服应力。对于聚合物吸能泡沫材料，其塑性方程定义为

$$\tau_{11}^2+\tau_{22}^2+\tau_{33}^2=R_s^2,\ R_s=f_1(R_e)f_2(R_r) \tag{2}$$

$$R_e^2=\varepsilon_{11}^2+\varepsilon_{22}^2+\varepsilon_{33}^2,\ R_r^2=\dot{\varepsilon}_{11}^2+\dot{\varepsilon}_{22}^2+\dot{\varepsilon}_{33}^2 \tag{3}$$

式中：τ_{ij} 为不同方向的切应力分量；R_s 为应力屈服面半径；R_e 和 R_r 分别与应变和应变率有关；ε_{ij} 为不同方向的应变分量；f_1 为关于应力-应变的函数；f_2 为关于应力-应变率的函数。

2 冲击评价方法

（1）本文主要考虑垂直方向的加速度及载荷响应，文献[15]表明测点的位移运动所产生的最大加速度不能超过人体耐限，且其最大负加速度不能超过 46g，其衡量标准坠毁平均负加速度可表示为

$$G=(v_0{}^2-v_f{}^2)/(2gs) \tag{4}$$

式中：G 为坠毁平均负加速度；v_0 为坠毁前的初速度；v_f 为坠毁后的末速度；g 为重力加速度；s 为测试点的位移。本文中模拟坠毁平均负加速度值最大不超过 29g（见表 2），满足抗坠毁设计要求。由式(4)可以看出，坠毁平均负加速度与结构地板测点位移成反比，位移距离越长则负加速度越小，其吸收能量越多。

（2）根据美军标 MIL-S-58095[16] 的要求，在撞击过程中的负加速度的持续作用时间不能大于 0.03 s（见表 2）。同时，机身变形也在本文中被考虑以评估其坠撞结果。本文设计模型碰撞位移最大达到 138 mm（变形量为 9.05%），说明采用本有限元模型对其进行抗坠毁评估是有效可行的。

（3）根据 GJB2681-1996[17] 对军用直升机抗坠毁的要求，在拟人试验模型的骨盆和腰椎柱之间测得的最大压力载荷不超过 6 675 N，本文中的结果（见表 3）表明，作用于测点的峰值载荷余度均超过 1 kN，对乘员可以起到有效保护作用。

表 2 复合材料机身结构地板各测点平均负加速度计算结果

Table 2 Average minus acceleration simulation results of different locations for composite fuselage structural floor

Location	Average minus acceleration/g	During time/s
Behind left	28.03	<0.03
Front left	26.80	<0.03
Behind right	28.16	<0.03
Front right	27.39	<0.03

表 3 复合材料机身结构地板各测点峰值载荷与规范值对比

Table 3 Comparison of peak and standard loads at different locations of composite fuselage structural floor

Location	Peak load/kN		Safety margin/kN
	Standard	Simulate	
Behind left	6.675	5.394	−1.281
Front left	6.675	5.420	−1.255
Behind right	6.675	5.225	−1.450
Front right	6.675	5.663	−1.012

3 模拟结果及讨论

复合材料机身冲击模拟各时刻变形情况如图 3 所示，由图 3 可知，随着时间(t)的增长，下部机身产生的变形逐渐增大，当压溃时间接近 0.03 s 时，整个机身的变形达到最大，主要通过吸能泡沫的变形来吸收大量能量，满足军用规范中驾驶舱和后舱的高度减少不超过 15%的要求，座舱容积得到了维持，除子地板外其他结构基本完好，可以预测其能够有效保护乘员的安全。在接触碰撞开始到 0.075 s的过程中，下部机身与地面始终接触，由于速度较大，泡沫很快被压缩产生很大的塑性变形并吸收大量的冲击能量，相应地，机身动能被削弱，速度也逐渐减小到较低水平，而此时泡沫内也产生了较大的弹性能，当泡沫被压缩到极限状态时，会在刚性地面与下层复合材料层之间产生很大的反向作用力，从而使泡沫有回弹的现象产生。

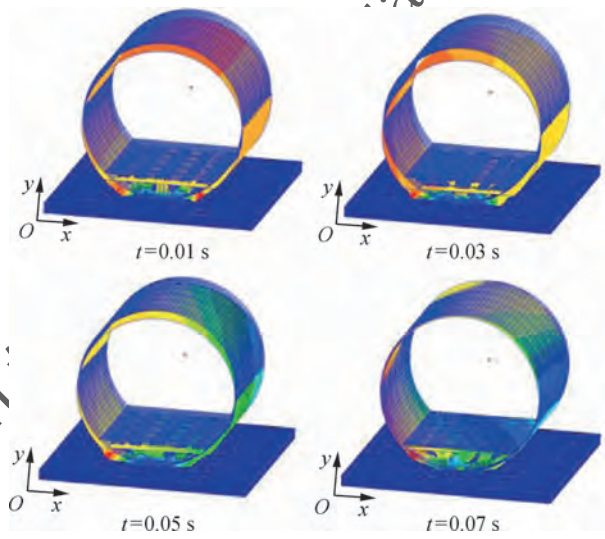


图 3 复合材料机身不同时刻变形图

Fig. 3 Deformation of composite fuselage at different times

此外，机身结构变形损伤冲击模拟与测试结果对比如图 4 所示。由图可知，上部机身和结构地板

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

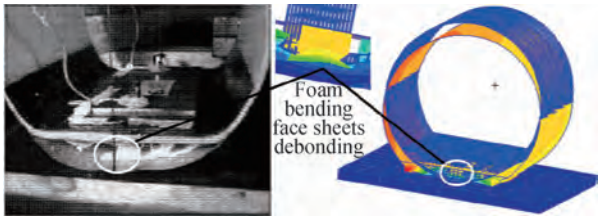


图 4　复合材料机身损伤的模拟与测试结果对比

Fig. 4　Comparison of simulated and testing results of composite fuselage damage

几乎没有损伤变形产生，机身底部吸能泡沫产生了较大的弯曲塑性变形，复合材料面壳有剥落现象产生，而测试过程中正好观察到了这一现象，证明了有限元模拟与测试结果吻合较好，也进一步表明模型能够准确描述机身实际撞击毁伤效果。

在动态响应分析中，结构地板不同部位加速度-时间曲线计算与测试结果[14]对比如图 5 所示，由图可知，随着时间的增加，结构地板各点加速度先呈现线性增加的趋势，大约 0.01 s 时，加速度达到第 1 个峰值，模拟值最大不超过 40g，此时，底部吸能泡沫吸收了大量的冲击能量，泡沫变形较大，载荷相应降低，当泡沫能量释放一些之后，冲击载荷又慢慢增加，其变形量继续增加，直到第二个峰值载荷的出现，如此往复循环，最后泡沫通过较大的塑性变形来抵抗较大的冲击载荷，直到碰撞速度大幅度减小时，其撞击加速度也在零值附件上下波动，并最终趋于稳定。

此外也可以看出，机身左侧(图 5(a)，图 5(b))的平均加速度总体低于机身右侧(图 5(c)，图 5(d))，其左右侧最大模拟值分别为 13.05g 和 12.54g，但左侧模拟结果与试验结果的误差最大达到 10.29%

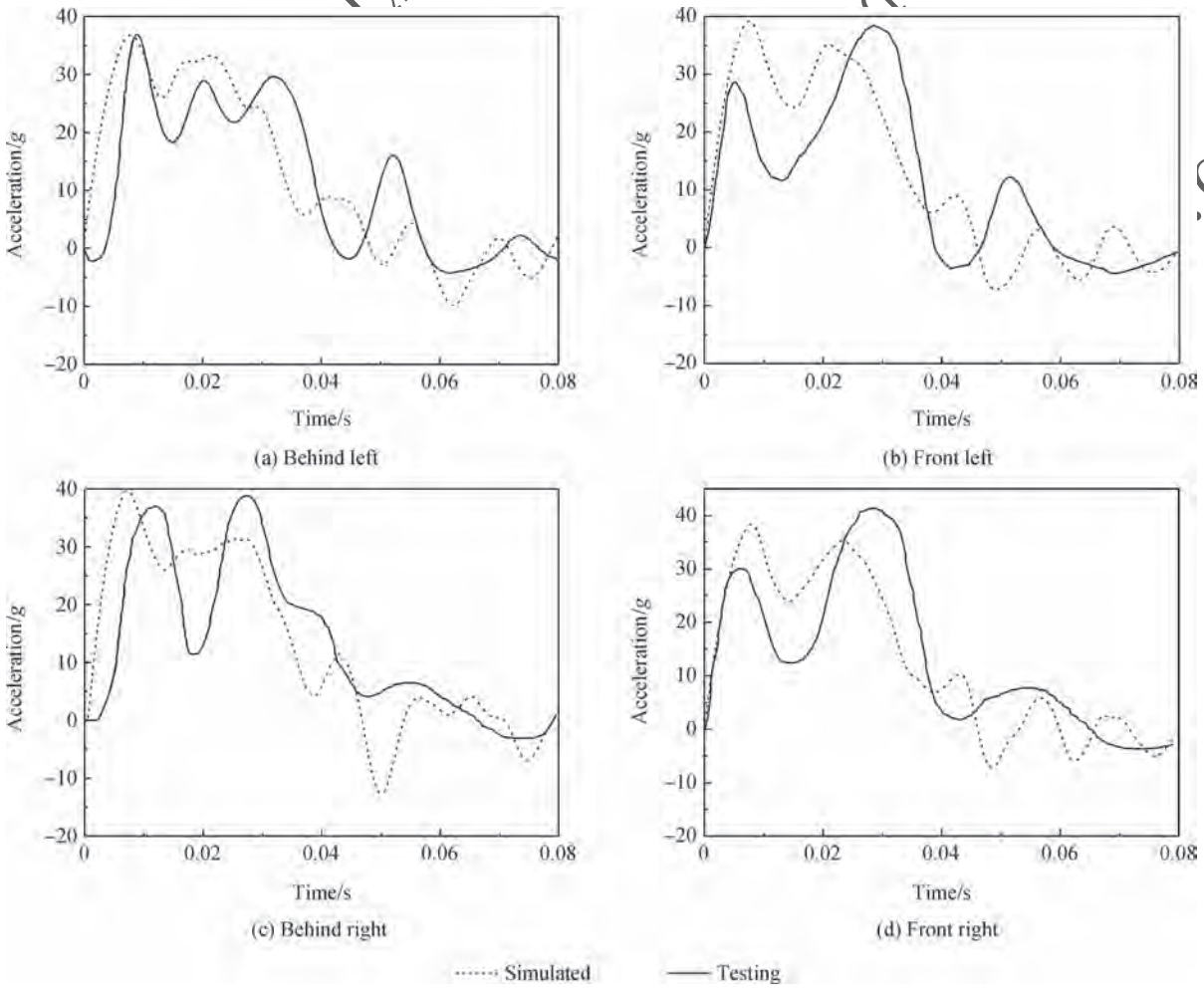


图 5　复合材料机身结构地板不同部位加速度模拟与测试结果对比

Fig. 5　Comparison of simulated and testing acceleration for different parts of composite fuselage structural floor

fxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

（见表 4），右侧最大误差不大于 6%。而机身前侧的加速度模拟与测试结果的误差较大，后侧误差较小，这主要是由于机身在垂直下落与刚性面碰撞的过程中，也会有水平向前的加速度分量的影响。综上所述，模拟与测试结果[14]取得了较好一致性。

表 4　复合材料机身结构地板各测点模拟和测试加速度对比

Table 4　Comparison of simulated and testing acceleration at different locations of composite fuselage structural floor

Location	Average acceleration/g		Relative error/%
	Testing	Simulated	
Behind left	11.475	11.94	4.03
Front left	10.925	12.05	10.29
Behind right	13.112	12.54	−4.38
Front right	13.188	12.48	−5.41

对于碰撞速度影响，机身结构地板不同部位速度模拟与测试结果[14]对比如图 6 所示，可知，计算速度都由初始的 −7.9 m/s 降低到碰撞终止时的 2 m/s左右，其结构地板不同部位的速度响应变化趋势是一致的，速度都是随着碰撞时间的增长而减小，所不同的是，模拟速度在较短的时间内便呈现出线性下降的趋势，而测试速度几乎经过 0.01 s 之后才开始出现线性下降的趋势，这主要是由于模拟过程直接考虑瞬态速度与刚性地面接触碰撞，而测试过程中则考虑机身从一定高度下落与刚硬面发生碰撞，期间有个时间差的缘故。当吸能泡沫被压缩到最大程度时，速度几乎降为零，而后由于泡沫能量释放，会在接触面产生较大反作用力，当时间为 0.04 s 时，节点速度几乎反向增加，此时，机身上部出现回弹趋势，这与试验[14]观察到的现象基本吻合。

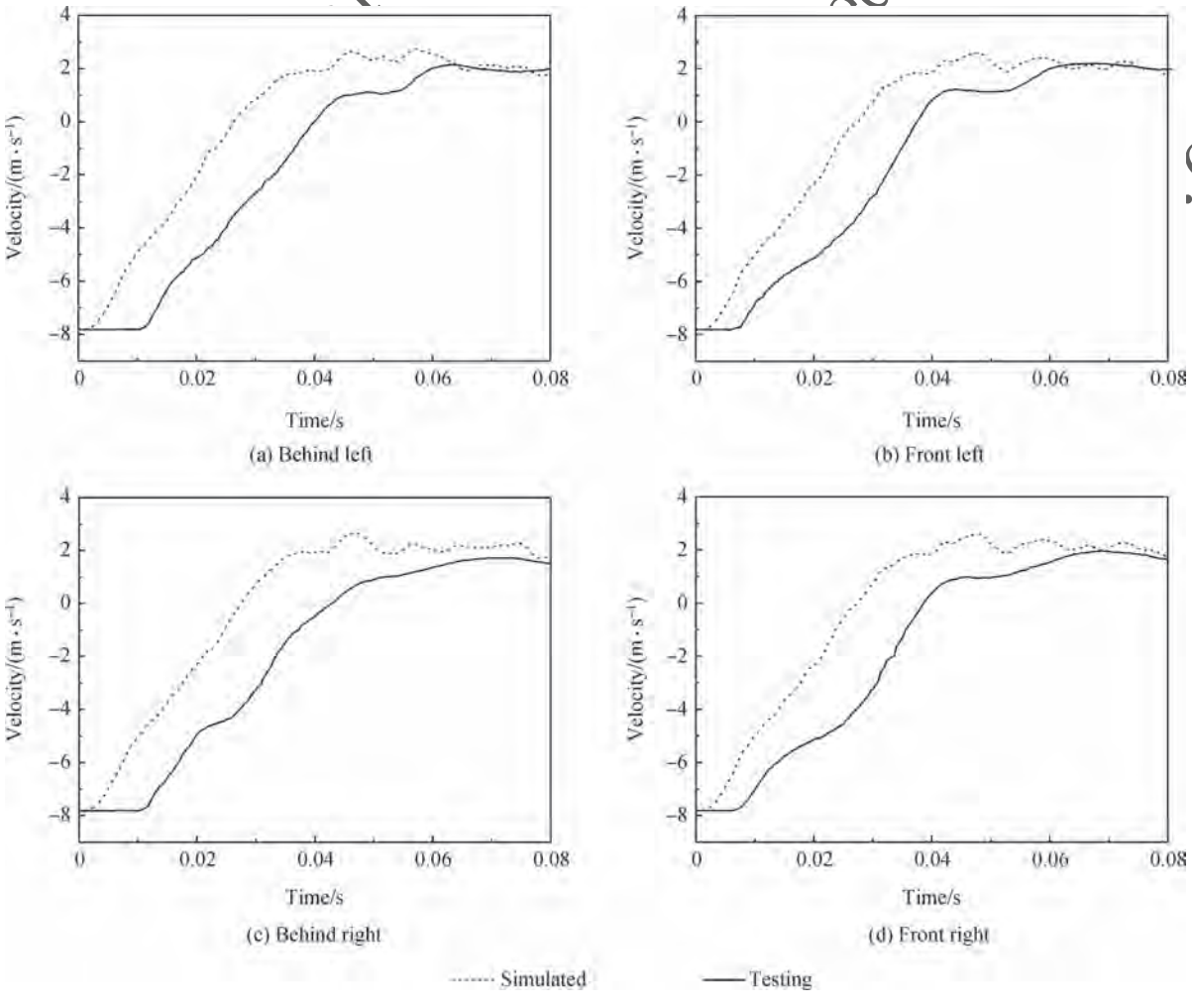


图 6　复合材料机身结构地板不同部位速度模拟与测试结果对比

Fig. 6　Comparison of simulated and testing velocities of different parts of composite fuselage structural floor

lxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

最后，对于压力载荷对抗坠毁的影响，采用峰值载荷余度对其进行评价。结构地板不同测点 Y 向载荷的模拟结果如图 7 所示，结果表明，各节点竖向载荷最大不超过 6 kN，且随着时间增长，载荷逐渐降低，并最终趋于零。其中，前部右侧的峰值载荷值最大达到 5.66 kN，负向峰值载荷也达到 2.63 kN，但均满足 GJB2681—1996[17] 对直升机抗坠毁性能要求，且峰值载荷安全余度均在 1 kN 以上，证明了本模型设计的可靠性。

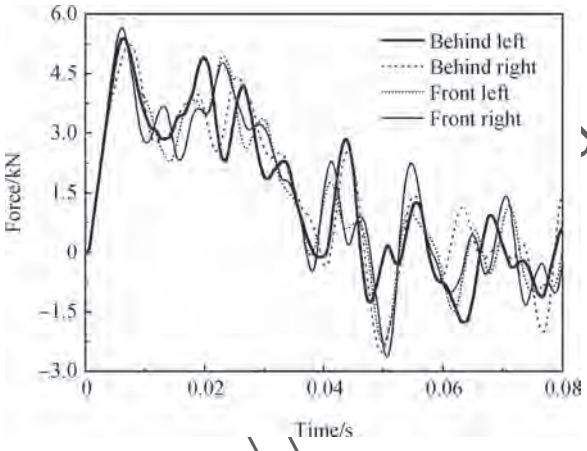


图 7　复合材料机身结构地板模拟各点压力载荷对比

Fig. 7　Comparison of simulated loads at different locations of composite fuselage structural floor

4　结　论

（1）利用瞬态动力学软件对复合材料机身模型进行了抗坠毁模拟，得到了相应的动态冲击参数，并与文献[14]的测试结果进行了对比，取得了较好一致性。

（2）本文设计的考虑吸能泡沫的复合材料机身模型通过了相应的冲击评价方法的检验，表明模型设计是比较可靠的。

（3）计算表明，撞击载荷最大不超过 6 kN，平均加速度不超过 13g，其相对误差不大于 11%，坠毁平均负加速度持续时间不超过 0.03 s，模型设计合理，能够指导直升机的抗坠毁设计。

（4）为了更好地评估复合材料机身不同坠撞环境下的抗坠毁性能，还需进行软土及水面撞击分析，以便更好地指导直升机的耐撞性设计。

参考文献：

[1] Ren Y R, Xiang J W, Luo Z P, et al. Crashworthiness analysis and design of aircraft fuselage structure[J]. Engineering Mechanics, 2013, 30(10): 296-304 (in Chinese).
任毅如，向锦武，罗漳平，等. 飞行器机身结构耐撞性分析与设计[J]. 工程力学，2013，30(10)：296-304.

[2] Carruthers J J, Kettle A P, Robinson A M. Energy absorption capability and crashworthiness of composite material structures[J]. Applied Mechanics Reviews, 1998, 51(10): 635-649.

[3] Farley G L, Jones R M. Analogy for the effect of material and geometrical variables on energy-absorption capability of composite tubes[J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(1): 78-89.

[4] Rahul S S, Velmurugan R, Gupta N K. Influence of fiber orientation and thickness on the response of glass/epoxy composites subjected to impact loading[J]. Composites: Part B, 2014, 60 (4): 627-636.

[5] Hu D Y, Yang J L, Hu M H. Full-scale vertical drop test and numerical simulation of a crashworthy helicopter seat/occupant system[J]. International Journal of Crashworthiness, 2009, 14(6): 565-583.

[6] Beheshti H K, Lankarani H M. A simplified test methodology for crashworthiness evaluation of aircraft seat cushions [J]. International Journal of Crashworthiness, 2006, 11(1): 27-35.

[7] Celal E, Müfit G. An experimental investigation on the impact response of composite materials[J]. International Journal of Impact Engineering, 2012, 43 (5): 40-51.

[8] Rasoul N, Ali R S. Study of foam density variations in composite sandwich panels under high velocity impact loading[J]. International Journal of Impact Engineering, 2014, 63(1): 129-139.

[9] Luo C, Liu H, Yang J L, et al. Simulation and analysis of crashworthiness of fuel tank for helicopters[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2007, 20(3): 230-235.

[10] Marco A, Luigi-Maria L, Castelletti, et al. Survey of numerical approaches to analyse the behavior of a composite skin panel during a water impact[J]. International Journal of Impact Engineering, 2014, 63(1): 43-51.

[11] Zhang T, Li S, Jiang X, et al. Analysis model and numeral simulation for civil plane ditching[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010, 42(3): 392-394 (in Chinese).
张韬，李书，江翔，等. 民用飞机水上迫降分析模型和数值仿真[J]. 南京航空航天大学学报，2010，42(3)：392-394.

[12] Randhawa H S, Lankarani H M. Finite element analysis of impacts on water and its application to helicopter water landing and occupant safety[J]. International Journal of Crashworthiness, 2003, 8(2): 189-200.

[13] Karen E J, Edwin L F. Crashworthy model evaluation of a 1/5-scale composite fuselage concept, NASA/TM-1999-209132 ARL-MR-441[R]. Washington, D. C. : NASA, 1999.

[14] Edwin L F, Karen E J. Impact testing and simulation of a

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

crashworthy composite fuselage section with energy-absorbing seats and dummies, NASA/TM-2002-211731 ARL-TR-2734[R]. Washington, D. C.: NASA, 2002.

[15] Ding C Q, Li B G, Ma D W. Study of crash proof lifesaving technology of armed helicopter[J]. Journal of Naval Aeronautical Engineering Institute, 2005, 20(5): 547-550 (in Chinese).
丁春全，李保刚，马登武. 武装直升机抗坠毁救生技术[J]. 海军航空工程学院学报，2005，20(5)：547-550.

[16] U. S. Army Aviation Systems Command. Military specification MIL-S-58095A (AV), Seat system, Crash-resistant, non-ejection, aircrew, general specification for use[S]. Washington, D. C.: Department of Defense, 1986.

[17] You Z X, Gong Y N, Zhang J D, et al. GJB 2681—1996 Military helicopter crash-resistance requirements[S]. Beijing: Civil Aviation Administration of China, 1996 (in Chinese).
游中校，龚尧南，张近东，等. GJB2681—1996 军用直升机抗坠毁要求[S]. 北京：中国民用航空总局，1996.

Impact simulation and energy absorption characteristics investigation of composite fuselage structures

LUO Haibo[1], YAN Ying*[1], MENG Xiangji[1], JIN Can[1], WEN Yonghai[2]

(1. School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Corporation of Harbin Aircraft Industry Group, Harbin 150066, China)

Abstract: After the 7.9 m/s vertical drop anti-crash simulation of a full scale composite fuselage structure with energy-absorbing subfloor, the corresponding dynamic impact parameters of the average acceleration, velocity and impact force of the structure were obtained. Different assessment methods were considered to evaluate the crashworthiness characteristics of the structure. The full scale composite fuselage structure was divided into different sections in the design, and the energy-absorbing foam was added into the bottom structure of the fuselage section. The calculated results indicate that the crashworthiness design can meet the corresponding specifications. The impact simulation was carried out using the professional nonlinear explicit transient dynamic finite element software. Compared with the test results, the calculated average acceleration does not exceed 13g, with the relative error being less than 11%. The maximum vertical impact load is less than 6 kN, and the persistent time of the average minus acceleration of crash is not more than 0.03 s. All these results are reasonable. The model can be used for the anti-crash design of the helicopter.

Keywords: anti-crash; composite fuselage structure; energy-absorbing subfloor; impact simulation; average acceleration

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150508.002

新型仿生微纳米界面微量流体输运调控材料

全文下载

张明乾，周蕾，杨守斌，郑咏梅*
（北京航空航天大学 化学与环境学院，北京 100191）

摘　要： 生物表面从微纳米层次上已提供给人类一种多级次梯度结构的协同效应机制，并展现出控制动态浸润性及液体传输的独特能力。基于这种机制，设计了各种仿生的结构，开发了制备仿生材料的新技术与方法。并将仿生理念引入到材料的制备中，通过利用常见的高分子材料、响应高分子材料、掺杂的有机物/无机物复合材料，可控制备了一系列新型一、二维度仿生微纳米界面材料。这些新型仿生微纳米界面材料从微、纳及宏观层次上体现了优越的浸润性调控功能，如液滴驱动、水收集、防覆冰等，其在微流控制、淡水采集、雾水工程、热量传递、浮尘过滤等领域有重要的应用前景。

关键词： 仿生界面；微纳米结构；浸润性；水收集；憎水性
中图分类号： O647；O611.6；O614.23　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1166-07

从生命体的智能现象中汲取灵感[1-13]，揭示自然现象中的科学规律，交叉物理、化学、生物、材料和纳米技术等多学科的知识，已激起生物学家、化学家、物理学家、数学家和工程学家们的极大热情，为仿生研究、新材料的涌现奠定了基础。从昆虫腿表面的取向等级刚毛的超级浮力[6]，到荷叶边缘梯度结构的限流[7]，再到蝴蝶翅膀等级阶梯结构的方向自清洁[8]和荷叶的微米锥状曲面协同于纳米结构的微观憎水性[9]；从甲壳虫羽翅表面异质结构的雾中取水[10]，到蜘蛛丝的多梯度结构协同集水效应[11]等，根本上是高/低表面能有机组分材料的规则/不规则、有序/无序、粗糙/不粗糙的微纳米结构的无限“排列组合”，尤其是微纳米结构梯度特征组合的运用，这赋予了生物界面材料的独特功能。生物的微纳米结构包涵的梯度特征，融合了化学梯度（如化学组分梯度）或物理梯度（如表面能量梯度、粗糙梯度、几何梯度、微观结构梯度、密度梯度等）及它们之间的协同，成为生物表面智能化浸润性的根源[4, 6-12]。生物表面展示的动态浸润性以梯度特征（如锯齿的、倾斜的、阶梯的、曲率的、化学组分的等）为主导，巧妙地运用其几何参数的差别间接调节表面能量的高低以及拉普拉斯压差，或表面张力差等实现其智能调控的方式。针对液滴动态行为的调控，特别是小尺度液滴驱动、传输、聚集，为新型仿生梯度界面科学及材料的设计增添了新的任务[13-15]。揭示生物表面的流体调控的实质，或如何将生物结构梯度特征融入表面材料的设计中，建立新型的多梯度界面材料体系，实现微小尺度液滴驱动、输运、聚集等的有效调控，将成为新型仿生微纳米结构梯度界面材料研究的核心问题。其材料在生物医学、海洋工程、航空航天、淡水采集、雾水工程、微流控制、微器件防护，冷凝水回收利用等均有应用前景。本文概述了笔者近几年在水收集材料和防覆冰界面材料上的仿生研究工作，在工程应用新材料领域有重要的参考价值。

1　仿生多梯度界面的水收集材料

1.1　蜘蛛丝的方向集水效应

人们经常可以观察到蜘蛛丝在凝露的早晨挂满了珍珠般的水珠，展示了其超凡的水收集能力。笔者通过对筛器类蜘蛛（Uloborus Walckenaerius）捕捉丝的水收集特性研究，揭示了蜘蛛丝集水效应机制[11]。筛器蜘蛛的捕捉丝在遇到雾而润湿时，能利用纳米细纤维组成的蓬松的链接结构变成周期的

收稿日期： 2014-03-12；**录用日期：** 2015-04-27；**网络出版时间：** 2015-05-08　13:53
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150508.1353.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(21234001,21473007)；国家“973”计划(2013CB933000)
通讯作者： 郑咏梅，博士，教授，博士生导师，研究方向为仿生梯度微纳米界面材料及浸润性研究。　E-mail:zhengym@buaa.edu.cn

引用格式： *张明乾，周蕾，杨守斌，等. 新型仿生微纳米界面微量流体输运调控材料[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1166-1172. Zhang M Q, Zhou L, Yang S B, et al. Novel bioinspired micro-/nano-interface materials with controlling of micro-fluid transport[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (4): 1166-1172.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

纺锤结构(纺锤锥角为 2β)和纤细的链接结构，并在纺锤结构和链接结构之间形成了表面能量梯度和曲率梯度，曲率梯度还产生拉普拉斯压差。通过这两个梯度的力协同而作用到小尺度液滴上，从而达成一个连续不断的水凝结液滴从链接结构向纺锤结构方向的传输。该研究从微纳米层次上揭示了蜘蛛丝集水多协同效应机制。正是由于这种多协同效应，液滴连续地收集汇聚到纺锤节，才可以实现快速形成较大的液滴，如图 1 所示。这种纺锤节由于表面的粗糙和独特的几何结构，具有较强的表面粘滞力，有助于液滴的收集，因而可以形成较大的液珠，且不易脱离，这展示了其非凡的集水能力，如图 2 所示。

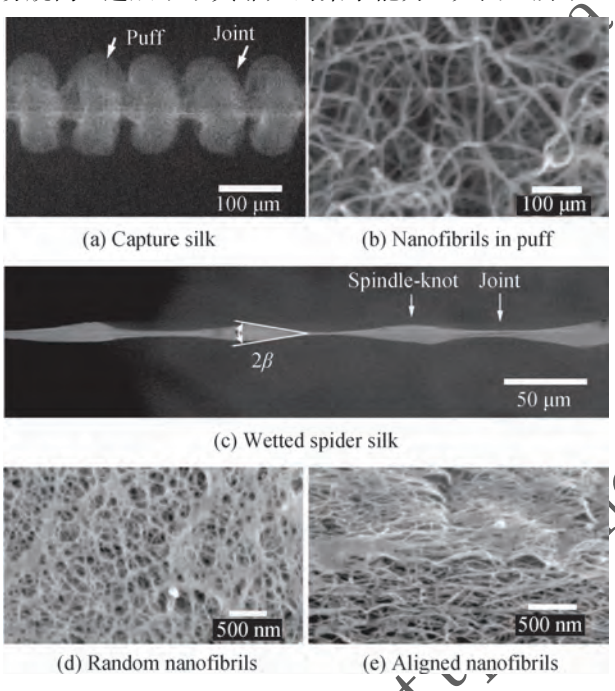


图 1　润湿的蜘蛛丝形成纳米结构组成的纺锤和链接结构

Fig. 1　Wetted spider silk changes the spindle-knot and joint structure composed of nanofibril structures

1.2　仿生蜘蛛丝纤维的水收集能力

笔者利用提拉涂层瑞利不稳定技术，并运用聚甲基丙烯酸甲酯/N，N-二甲基甲酰胺溶液，设计并可控制备了聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA、聚偏二氟乙烯 PVDF、聚苯乙烯 PS 等主要成分的仿生类蜘蛛丝纺锤节梯度结构纤维。通过优化控制实验条件参数(溶液浓度、提拉速度等)，获得了不同尺寸纺锤节梯度纤维。通过研究不同梯度纤维悬挂水滴的临界尺度，发现纺锤节纤维具有强的液滴悬挂能力，其归因于在纤维表面形成的不同与无节均匀纤维的三相接触线，导致稳定悬滴的固-液-气三相界

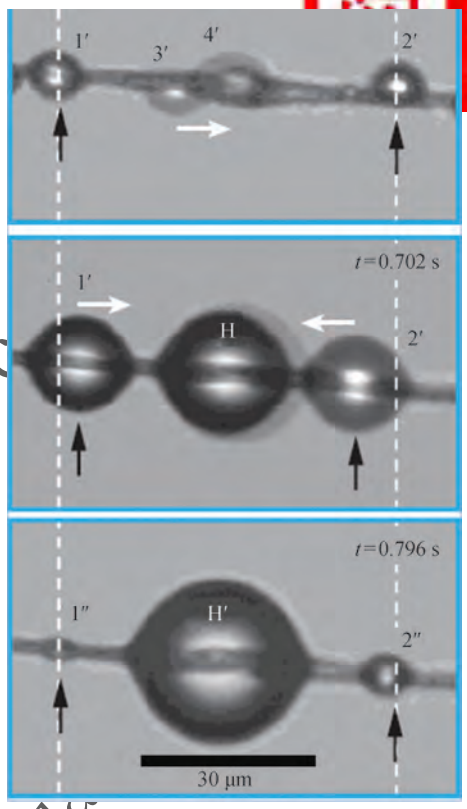


图 2　原位观察到短时间(t)内微小水凝结液滴快速集聚成较大液滴

Fig. 2　In-situ observation of tiny water-condensed droplet that can collect into larger droplet in short time (t)

面的“曲率梯度”效应[16]。通过可控制备不同尺度系列纺锤节梯度结构纤维，可以探究不同梯度结构及不同雾流条件下的水聚集特性调控[17]。采用流体抽拉涂层瑞利不稳定技术，通过控制实验条件，可以连续制备仿生纤维，为纤维规模化生产提供模型[18]。此外，利用水模板法技术有效地调控了珠串表面梯度结构。比较了平滑珠串、粗糙珠串和梯度结构珠串对水收集的影响，研究发现，梯度结构珠串具有较强的水收集能力[19]。

1.3　冷凝条件下的水收集性

笔者运用共轴静电纺丝技术，并设计内外流体表面张力差，有效地调控了外流体的周期曲率界面的形成，可控制备出了异质的亲/疏水交替的仿生丝纤维，实现了异质梯度纤维的微观水聚集性调控[20]。

用提拉涂层技术制备了多级纺锤节纤维，当给出环境条件，如 −5 ℃、90%以上的湿度条件，笔者发现，多级纺锤节纤维比均匀的纤维展示出更强的水收集能力[21]。

通过利用蚕丝为主纤维与聚合物涂层技术，获

http://fhclxb.buaa.edu.cn

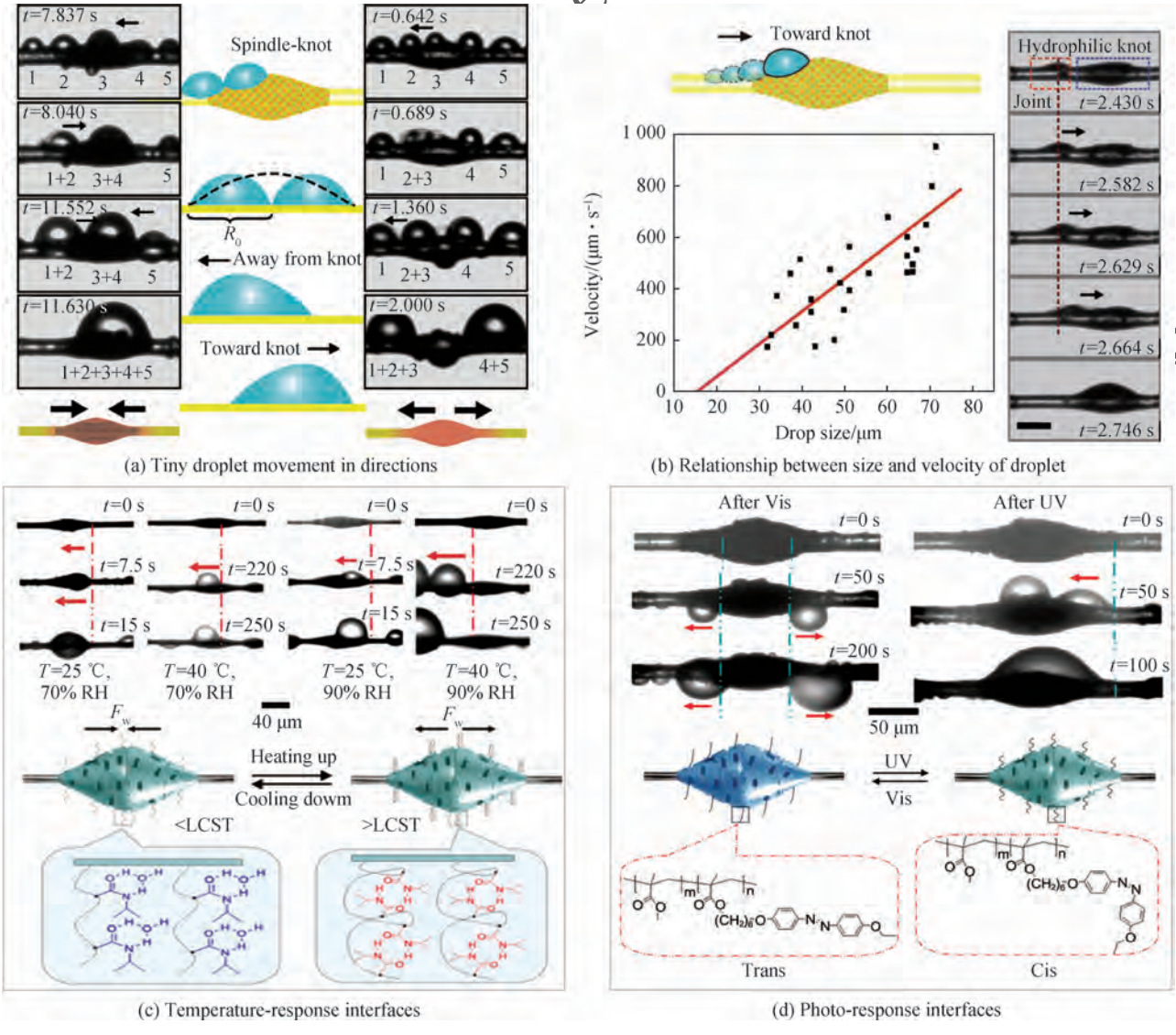
复合材料学报 赠阅

得了柔韧力学性较好的仿生纤维，该纤维比原有蚕丝纤维具有更强的水捕捉能力[22]。

1.4　液滴方向性传输聚集调控

笔者通过涂层的瑞利不稳定技术，运用聚合物有机物(如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚苯乙烯(PS)等)的 N，N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液，可控制备了不同亲/疏化学组分、不同粗糙程度的类蜘蛛丝纺锤节梯度结构纤维[23]。从而实现了不同粗糙纺锤节梯度纤维对微小液滴(液滴接触长度为 R_0)驱动方向性的调控(图 3(a)，图 3(b))，揭示了纤维表面的表面能量、拉普拉斯压差和表面粗糙梯度等多梯度协同的驱动特性基本规律[23-25]。

基于多梯度协同效应，在仿生类蜘蛛丝结构纤维设计中，在粗糙度梯度表面引进温度响应特性的聚 N 异丙基丙烯酰胺分子(PNIPAAm)，通过温度响应，可以改变浸润性梯度的方向，从而随着时间(t)控制液滴移动的方向。在一定的相对湿度下(70%，90%)发现低温时(25 ℃)，浸润性梯度和 Laplace 压力方向一致，液滴往纺锤节中心移动比较明显。高温时(45 ℃)，浸润性梯度和 Laplace 压



(a) Tiny droplet movement in directions　(b) Relationship between size and velocity of droplet

(c) Temperature-response interfaces　(d) Photo-response interfaces

图 3　微小液滴在粗糙纺锤节和平滑的纺锤节上聚集和分离运动，液滴尺寸与液滴运动速度的线性关系，聚异丙基丙烯酰胺组分的高-低温度响应界面及偶氮苯组分的紫外-可见光光响应界面对液滴方向驱动调控

Fig. 3　Tiny droplets move together or away on rough spindle-knot or smooth spindle-knot with time going, there being a linear relationship between droplet size and droplet moving velocity. The directional driving control of droplet takes on PNIPAAm temperature-responded interfaces and azobenzene photo-responded interfaces

复合材料学报 赠阅

力方向相反。纺锤节尺寸较小时，Laplace 压力较小，可以观测到液滴移动(离开纺锤节)；纺锤节尺寸较大时，液滴一端被固定(图 3(c))，另一端往亲水的方向长大[24]。

进一步，通过利用偶氮苯光响应材料制备类蜘蛛丝结构纤维，并通过紫外/可见辐射表面，发现表面在紫外照射后，液滴产生方向性聚集行为，而可见光照射后，液滴产生方向性分离运动行为(图 3(d))，实现了液滴光响应调控的方向性传输聚集[25]。

1.5 仿生梯度纤维液滴的长程传输

笔者通过斜角提拉涂层技术用聚偏二氟乙烯材料制备了梯度粗糙梯度尺寸纺锤节纤维，水凝结观察时发现除了微小液滴展示了方向性移动向纺锤节外，长大的液滴合并也具有一定的方向性(图 4)。由于较大的纺锤节具有较大的毛细黏滞力，液滴经传输最终被稳定在较大纺锤节上，使该仿生纤维展示了智能化的方向液滴输运特性。突破了蜘蛛丝纤维液滴传输短程瓶颈，为水收集器件中新材料的研究奠定了基础[26]。

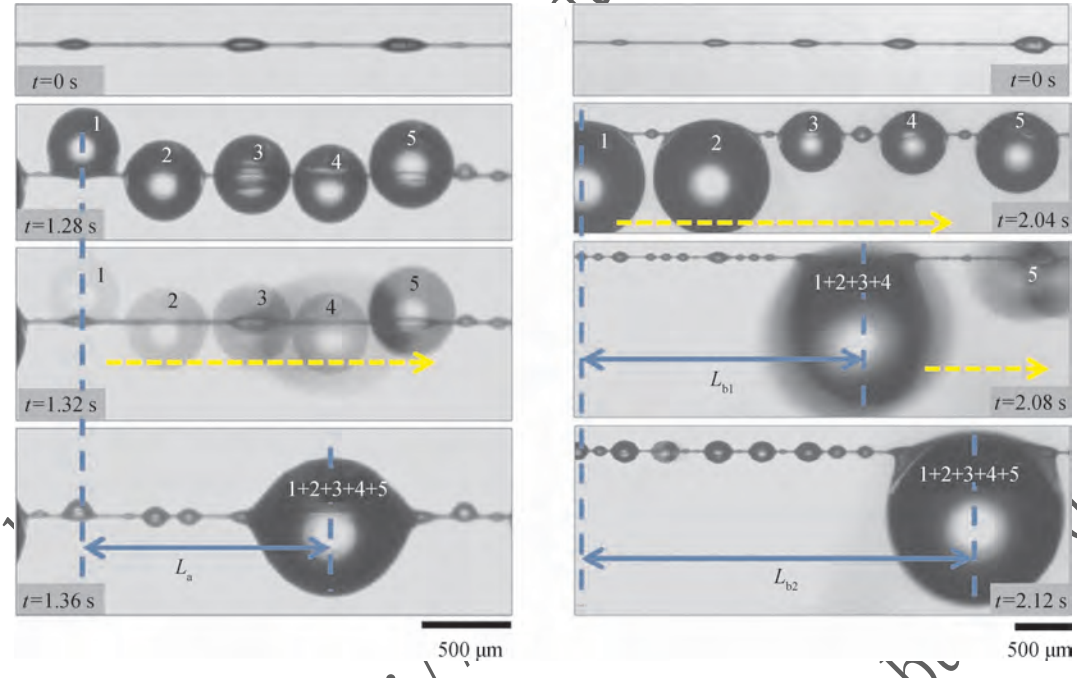


图 4 聚偏二氟乙烯(PVDF)为主要成分的梯度纺锤节纤维驱动液滴方向性合并及长程(L)传输特性

Fig. 4 Polyvinylidene fluoride (PVDF) as major component of fiber with gradient spindle-knots drives droplet to coalesce directionally and transport in a relative long distance (L)

2 仿生憎水性流体调控材料

2.1 黑麦草叶(ryegrass leaf)的憎水与仿生[27]

笔者揭示了黑麦草叶的各向异性锥状锯齿阵列结构及其各向异性浸润性机制。其归因于锥状锯齿阵列对液滴形成了梯度接触宽度，可以导致液滴选择性接触粘滞，从而导致液滴方向性易脱离。同时利用聚偏二氟乙烯成功制备了类黑麦草叶表面微纳米结构的仿生表面，并实现了微尺度液滴选择的方向性脱离特性。

2.2 蝴蝶(Morpho nestira)翅膀的低温憎水性

研究发现，蝴蝶翅膀的微纳米结构具有超强的低温防雾特性，使液滴可以脱离处于零下温度时的蝴蝶翅膀，揭示了蝴蝶翅膀的低温憎水特性及其多级取向微纳米结构效应机制[28]。蝴蝶翅膀上的多级取向结构，是导致翅膀表面在低温条件下对液滴产生方向性脱离的根本原因。其为设计防覆冰表面提供了思路。

2.3 微纳米结构(MN)表面的防覆冰特性

笔者通过运用微加工技术和纳米晶体生长技术，构建了不锈钢为基底纳米氧化锌(ZnO)棒组成的类蝴蝶翅膀的仿生锯齿微纳米结构的超疏水表面(图 5)，并将其表面与微米结构表面、纳米结构表面对比原位观察(图 6)，发现所制备的微纳米结构的表面在−10 ℃可以具有较长时间(DT～7 200 s)的防结冰延时性，而纳米结构(N)的表面次之，微米结构(M)和平滑(S)表面具有较短的结冰延迟时间[29]。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

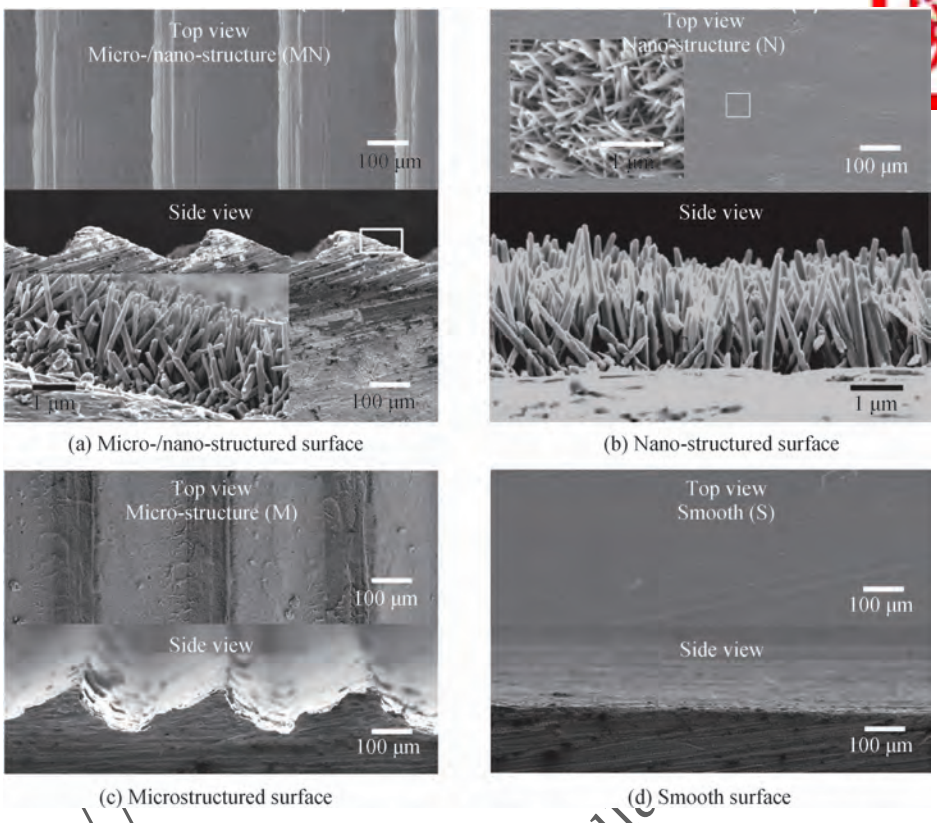


图 5　4 种不同结构表面的扫描电子显微镜图

Fig. 5　Scanning electron microscopy (SEM) images of four surfaces

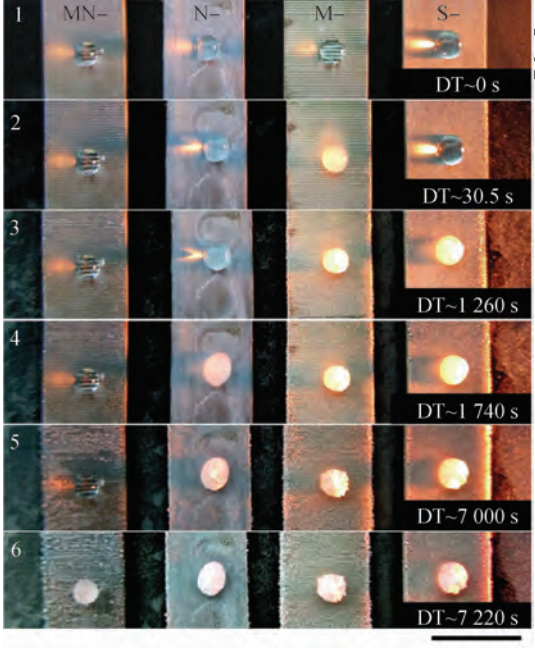


图 6　原位观察的结冰延迟特性

Fig. 6　In-situ observation of anti-icing delay properties

通过设计微米结构，有效调控了 MN 协同效应，优化了 MN 表面的防覆冰特性。经多次温度可逆实验发现，较长微米周期的 MN 表面对防覆冰特性具有一定的稳定性，温度恢复的表面仍然具有良好的憎水防冰能力[30]。这证实了 MN 协同效应的表面具有优越的防覆冰特性，为设计新型防覆冰表面提供了理论基础。

3　结束语

将生物表面的梯度特征和梯度协同概念引入仿生界面材料功能体系之中，已形成化学学科、化学与物理领域中有特色的研究方向。欲调控表面的流体输运、动态传输聚集，并使其赋予智能化，必将要设计新型的梯度，不仅是化学梯度，还是物理梯度，更是它们之间的协同。通过利用聚合物材料，运用化学、物理、材料及生物表面多学科技术和方法，从自然现象中汲取灵感，探究生物梯度表界面的智能化浸润性，揭示其梯度界面流体调控的浸润性协同机制，设计并制备系列仿生功能的界面材料，实施仿生梯度表面智能化、功能性动态流体输运调控材料体系的研究，其对微流控制、热转换器件、水收集、防覆冰等领域实际问题的解决具有重

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

要的科学价值和实际意义。

参考文献：

[1] Gao X, Jiang L. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, 432(7013): 36.

[2] Zhang J, Wang J, Zhao Y, et al. How does the leaf margin make the lotus surface dry as the lotus leaf floats on water?[J]. Soft Matter, 2008, 4(11):2232-2237.

[3] Zheng Y, Gao X, Jiang L. Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings[J]. Soft Matter, 2007, 3(2): 178-182.

[4] Zheng Y, Han D, Zhai J, et al. In situ investigation on dynamic suspending of microdroplet on lotus leaf and gradient of wettable micro- and nanostructure from water condensation [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(8):84-106.

[5] Parker A, Lawrence C. Water capture by a desert beetle[J]. Nature, 2001, 414(6859):33-34.

[6] Zheng Y, Bai H, Huang Z, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. Nature, 2010, 463(7281):640-643.

[7] Song C, Zheng Y, Wetting-controlled strategies: from theories to bio-inspiration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 427(1):2-14.

[8] Denny M. The intrigue of the interface[J]. Science, 2008, 320(5878):886.

[9] Omenetto F, Kaplan D. New opportunities for an ancient material[J]. Science, 2010, 329(5991):528-531.

[10] Malvadkar N, Hancock M, Sekerogu K, et al. An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties[J]. Nature Materials, 2010, 9(12):1023-1028.

[11] Wheeler T, Stroock A. The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree[J]. Nature, 2008, 455 (7210):208-212.

[12] Huang Z, Chen Y, Zheng Y, et al. Capillary adhesion of wetted cribellate spider capture silks for larger pearly hanging-drops[J]. Soft Matter, 2011, 7(19):9468-9473.

[13] Kang E, Jeong G, Choi Y, et al. Digitally tunable physicochemical coding of materials composition and topography in continuous microfibres[J]. Nature Materials, 2011, 10(11): 877-883.

[14] Hou Y, Chen Y, Zheng Y, et al. Water collection behavior and hanging ability of bioinspired fiber[J]. Langmuir, 2012, 28(10):4737-4743.

[15] Hou Y, Chen Y, Xue Y, et al. Stronger water hanging ability and higher water collection efficiency of bioinspired fiber with multi-gradient and multi-scale spindle knots[J]. Soft Matter, 2012, 8(44):11236-11239.

[16] Bai H, Ju J, Sun R, et al. Controlled fabrication and water collection ability of bioinspired artificial spider silks[J]. Advanced Materials, 2011, 23(32):3708-3711.

[17] Tian X, Chen Y, Zheng Y, et al. Controlling water capture of bio-inspired fibers with hump structures[J]. Advanced Materials, 2011, 23(46):5486-5491.

[18] Bai H, Sun R, Ju J, et al. Large-scale fabrication of bioinspired fibers for directional water collection[J]. Small, 2011, 7(24):3429-3433.

[19] Feng S, Hou Y, Chen Y, et al. Water-assisted fabrication of porous bead-on-string fibers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(29):8363-8366.

[20] Tian X, Bai H, Zheng Y M, et al. Bio-inspired heterostructured fibers with bead-on-string to respond the environmental wetting[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(8): 1398-1402.

[21] Chen Y, Wang L, Xue Y, et al. Bioinspired spindle-knotted fibers with a strong water-collecting ability from humid environment[J]. Soft Matter, 2012, 8(45):11450-11454.

[22] Chen Y, Wang L, Xue Y, et al. Excellent bead-on-string silkworm silk fiber for drop-capturing ability[J], Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(5):1230-1234.

[23] Bai H, Tian X, Zheng Y, et al. Direction controlled driving of tiny water drops on bio-inspired artificial spider silks[J]. Advanced Materials, 2010, 22(48):5521-5525.

[24] Hou Y, Gao L, Feng S, et al. Temperature-triggered directional motion of tiny water droplets on bioinspired fibers in humidity[J]. Chemical Communications, 2013, 49(46):5253.

[25] Feng S, Hou Y, Gao C, et al. Photo-controlled water gathering on bio-inspired fibers[J]. Soft Matter, 2013, 9(39): 9294-9297.

[26] Chen Y, Xue Y, Jiang L, et al. Bioinspired tilt-angle fabricated structure gradient fibers: micro-drops fast transport in a long-distance[J]. Scientific Reports, 2013, 3(9):2927.

[27] Guo P, Zheng Y, Liu C, et al. Directional shedding-off of water on natural/bio-mimetic taper-ratchet array surfaces[J]. Soft Matter, 2012, 8(6):1770-1775.

[28] Mei H, Luo D, Guo P, et al. Multi-level micro-/nanostructures of butterfly wing adapt low temperature to water repellency[J]. Soft Matter, 2011, 7(22):10569-10573.

[29] Guo P, Zheng Y, Wen M, et al. Icephobic / anti-icing properties of micro- / nanostructured surfaces[J]. Advanced Materials, 2012, 24(19):2642-2648.

[30] Guo P, Wen M, Wang L, et al. Strong anti-ice ability as nano-hairs over micro-ratchet structures[J]. Nanoscale, 2014, 6(8):3917-3920.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Novel bioinspired micro-/nano-interface materials with controlling of micro-fluid transport

ZHANG Mingqian, ZHOU Lei, YANG Shoubin, ZHENG Yongmei*

(School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Biological surfaces endow a multi-gradient collaborative effect from nano-/micro-levels for people, displaying the unique ability to control the dynamic wettability and fluid transport. Based on the multi-gradient mechanism, we designed various kinds of bioinspired or biomimetic structures, and developed the new technology and methods. We introduced the bioinspired concept into the fabrication of materials. By being used the universal polymers, response polymer, organic-inorganic composite materials, the novel bioinspired micro-interface/nano-interface materials in one- or two-dimensions can be controllably fabricated. These novel bioinspired materials display excellent fluid-controlling functions from micro-/nano-levels and macro-level, e. g. , driving of droplet, water collection and anti-icing functions, which will bring important application prospect and reference value to micro-fluidics, fresh water acquirement, fog-water engineering, energy transform, dust filter and so on.

Keywords: bioinspired interface; micro-/nano-structure; wettability; water collection; water repellency

更正声明

在复合材料学报 2015 年,第 32 卷,第 2 期发表的论文《压电弹性体中光滑顶点的正三角形孔边裂纹的反平面问题分析》中,作者对原文内容进行如下更正。

在原文中,笔者在计算式(26)时,有几处公式笔误。为避免对读者产生误导,现将这几处笔误纠正过来。

笔者在求解式(26)时,其实是直接采用数值映射函数式(10)和式(11),不需要对其进行洛朗级数展开。原文中式(26)下方设

$$\omega(\sigma)=b_{-1}\sigma^{-1}+b_0+b_1\sigma$$

此式应该删掉,根据复变函数中的留数定理,式(26)右端的积分可写成

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{\tau}\frac{\omega(\sigma)}{\sigma-\zeta}d\sigma=\omega(\zeta)-\frac{R(\varepsilon+1)}{2\zeta}=\omega(\zeta)-\frac{b_1}{\zeta} \quad (1)$$

式中:$b_1=R(\varepsilon+1)/2$,同原文的式(14)第 3 式。

将式(1)代入原文式(26)并对两端关于 ζ 求导,可得

$$\boldsymbol{BF}_0(\zeta)=-\boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}\left[\omega'(\zeta)+\frac{b_1}{\zeta^2}\right] \quad (2)$$

式中:$\boldsymbol{F}_0(\zeta)=d\boldsymbol{f}_0(\zeta)/d\zeta$。且

$$\omega'(\zeta)=R\mu'(\zeta)\left[1+\frac{2}{3}\mu(\zeta)^{-3}-\frac{1}{9}\mu(\zeta)^{-6}\right] \quad (3)$$

式中:$\mu(\zeta)$ 仍同原文式(11),而 $\mu'(\zeta)$ 为

$$\mu'(\zeta)=\frac{(\zeta^2-1)}{4\zeta^2}\Big\{\varepsilon+1+[(\varepsilon^2-1)(1+\zeta)^2+2(\varepsilon+1)(\zeta^2+1)]/\Big[\varepsilon(1+\zeta)^2+(1-\zeta)^2+\sqrt{(\varepsilon^2-1)(1+\zeta)^4+2(\varepsilon+1)(1-\zeta^2)^2}\Big]\Big\} \quad (4)$$

由式(4)显然发现 $\mu'(1)=0$,从而 $\omega'(1)=0$,为原文式(32)采用洛必达法则提供前提条件。

因此,原文的式(27)~式(29)应该替换为本文对应的式(1)~式(4)。文中的其他计算和数值算例都是按这个方法计算的,因此不存在问题。

为方便读者阅读,笔者给出原文式(34)中 $\omega''(1)$ 的表达式,即

$$\omega''(1)=\{R(\varepsilon+1)(\varepsilon+\sqrt{\varepsilon^2-1})^2[9(\varepsilon+\sqrt{\varepsilon^2-1})^6+6(\varepsilon+\sqrt{\varepsilon^2-1})^3-1]\}/[18(\varepsilon^2-1+\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2-1})(\varepsilon+\sqrt{\varepsilon^2-1})^6] \quad (5)$$

此外,原文中式(41)下方,“将式(34)、式(38)代入式(36)”应改为“将式(34)、式(41)代入式(39)”;式(42)和式(44)中 L 应改为 L'。

给读者和贵刊造成的不便,请见谅。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141010.001

复合材料热传导性能的变分渐近均匀化细观力学模型

全下文载

钟轶峰*[1,2]，张亮亮[1,2]，周小平[1,2]，矫立超[1,2]
（1. 重庆大学 土木工程学院，重庆 400045；2. 山地城镇建设与新技术教育部重点实验室（重庆大学），重庆 400045）

摘　要： 为准确预测非均质复合材料的有效热导率和局部温度场分布，采用单胞变分渐近均匀化方法构建了一种新的细观力学模型。首先从非均质连续体热传导变分问题入手，使用变分渐近法将其细观力学模型转换为约束条件下泛函的最小化——取驻值问题；使用有限元法（FEM）推导了离散形式能量泛函的最小化求解过程；根据宏观性能（如全局温度及相应的梯度和波动函数）重构单胞的局部温度场和热通量。采用多个二元复合材料算例验证了所构建理论和程序的有效性和准确性。

关键词： 复合材料；热传导；变分渐近法；非均质；细观力学模型
中图分类号： TB330.1　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1173-06

复合材料细观力学理论和方法可用于研究受载情况下细观结构的萌发和演化，解释材料的各种力学行为，并依此进行材料的结构优化设计，使之具有工程上所要求的各种使用性能，正因为它起着沟通材料的细观结构和宏观性能之间关系的桥梁作用，因此对它的研究方兴未艾，对日新月异的材料工业发展也有重大的意义。

许多复合材料都应用在诸如电子封装、热保护系统等温度敏感的环境中，在这种环境下，热膨胀系数和热导率等热性系数的准确预测[1-2]变得十分重要。复合材料的有效导热系数受成分性质、体积分数、组分的分布和方向等诸多参数的影响，为此国内外学者提出了各种模型来预测其有效导热系数[3]，如自洽方法（Self-consistent Scheme，SCS）[4]，广义自洽方法[5]，有限元法（FEM）[6-8]，有效单元细胞法[9]和变分边界法[10]。本文采用一种新的建模方法——单胞变分渐近均匀化法构建能准确预测非均质材料单胞内有效导热系数和相应的局部温度以及热流分布的细观力学模型。该模型基于如下两个基本假设：

假设 1：场变量精确解是单胞体积上的平均值。若 ϕ 为单胞内温度精确值，则存在：

$$\psi = \frac{1}{v}\int_v \phi \mathrm{d}v = \langle \phi \rangle \tag{1}$$

式中：v 为单胞的体积域。

假设 2：细观分析得到的单胞有效材料性能与宏观结构的几何形状、边界条件和加载情况相互独立。这意味着从宏观角度看，有效性能是材料的内在性能。

假设 1 的数学意义为场变量的精确解是单胞体积域上的积分；假设 2 意味着在宏观分析中可忽略材料特性的尺寸效应，这也是常规介质力学分析中常做的假设。单胞微观力学分析只有在 $\eta = h/l \ll 1$ 时有效（h 为单胞的特征尺度，l 为宏观尺度）。

1　理论公式

由于复合材料所具有的非均质性（即增强相-纤维分散于基体中），当涉及到纤维层次的细微结构时，用传统方法直接求解是极其困难的。文中基于平均化的思想，将复合材料视作由周期性重复排列的细观结构所构成（如图 1 所示）。可在保证足够精度的前提下，极大地简化细观结构的分析过程。复合材料弹性体在三维空间 R 中占据区域为 v。公式推导中使用 3 种坐标系统：两个直角坐标 $\boldsymbol{x}$ =

收稿日期： 2014-06-20；**录用日期：** 2014-08-05；**网络出版时间：** 2014-10-10　13:51
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141010.001.html
基金项目： 国家自然科学基金（11272363，51279218）；中央高校基本科研业务费专项资金（106112014CDJZR200017，106112013CDJZR200003）
通讯作者： 钟轶峰，博士，副教授，博士生导师，研究方向为复合材料力学。　E-mail：zhongjy58@sina.com

引用格式： 钟轶峰，张亮亮，周小平，等. 复合材料热传导性能的变分渐近均匀化细观力学模型[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1173-1178. Zhong Y F，Zhang L L，Zhou X P，et al. Variational asymptotic homogenization micromechanics model for thermal conductivity of composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1173-1178.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

(x_1, x_2, x_3)、$\boldsymbol{y}=(y_1, y_2, y_3)$ 和一个整数坐标 $\boldsymbol{n}=(n_1, n_2, n_3)$。选择 x_i 作为全局坐标以描述宏观结构，选择与 x_i 相平行的 y_i 作为局部坐标以描述单胞(下标 $i=1, 2, 3$，下标重复时表示累加)。选择局部坐标 y_i 的原点作为单胞的几何中心。若单胞为矩形，边长为 d_i，则 $y_i \in [-d_i/2, d_i/2]$。为唯一确定单胞在异质材料中的位置，引入整数坐标 n_i，整数坐标与全局坐标的关系是 $n_i = x_i/d_i$。

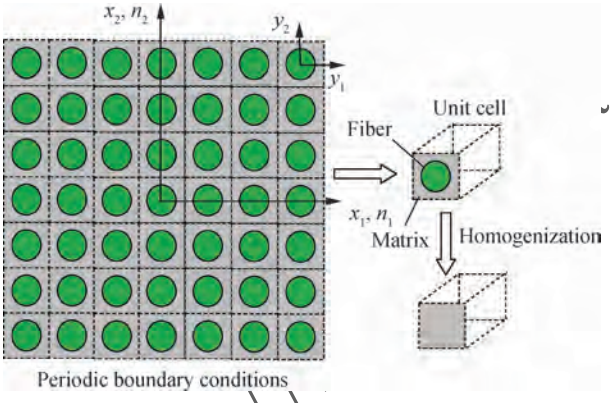


图 1　周期性非均质材料和相关的单胞

Fig. 1　Periodic heterogeneous material and associated unit cell

如假设 2 所暗示的那样，可从虚构、未加载的完全由无穷多重复单胞组成的三维异质材料空间 R 推导出细观模型。为得到有效导热系数，可构建如下形式的稳态热传导方程：

$$\Pi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}\int_v K_{ij}\phi_{,i}\phi_{,j}\mathrm{d}v \tag{2}$$

式中：K_{ij} 为二阶热导率张量分量，且

$$\phi_{,i}(\boldsymbol{n};\ \boldsymbol{y}) = \partial\phi(\boldsymbol{n};\ \boldsymbol{y})/\partial y_i \tag{3}$$

式中：ϕ 为整数坐标 n_i 和各单胞局部坐标 y_i 的函数。

鉴于无穷多个单胞可形成一个连续的异质材料，相邻单胞界面上的温度需满足如下连续性条件：

$$\begin{cases} \phi(n_1, n_2, n_3;\ d_1/2, y_2, y_3) = \\ \qquad \phi(n_1+1, n_2, n_3;\ -d_1/2, y_2, y_3) \\ \phi(n_1, n_2, n_3;\ y_1, d_2/2, y_3) = \\ \qquad \phi(n_1, n_2+1, n_3;\ y_1, -d_2/2, y_3) \\ \phi(n_1, n_2, n_3;\ y_1, y_2, d_3/2) = \\ \qquad \phi(n_1, n_2, n_3+1;\ y_1, y_2, -d_3/2) \end{cases} \tag{4}$$

稳态热传导精确求解问题转换为求解式(1)、式(4)约束下能量积分之和的最小化问题。为避免与离散积分参数有关的困难，可将式(2)～式(4)用准连续介质中的连续函数改写为

$$\Pi = \frac{1}{2}\int_R (K_{ij}\phi_{,i}\phi_{,j})\mathrm{d}R \tag{5}$$

$$\phi_{,i}(\boldsymbol{x};\ \boldsymbol{y}) = \partial\phi(\boldsymbol{x};\ \boldsymbol{y})/\partial y_i \tag{6}$$

$$\begin{cases} \phi(x_1, x_2, x_3;\ d_1/2, y_2, y_3) = \\ \qquad \phi(x_1+1, x_2, x_3;\ -d_1/2, y_2, y_3) \\ \phi(x_1, x_2, x_3;\ y_1, d_2/2, y_3) = \\ \qquad \phi(x_1, x_2+1, x_3;\ , y_1, -d_2/2, y_3) \\ \phi(x_1, x_2, x_3;\ y_1, y_2, d_3/2) = \\ \qquad \phi(x_1, x_2, x_3+1;\ y_1, y_2, -d_3/2) \end{cases} \tag{7}$$

使用 Lagrange 乘子技术，可将热传导问题转换为求泛函 J 的驻值点(最小化)问题：

$$\begin{aligned} J_1 = \Big[\int_R \Big\langle \frac{1}{2}K_{ij}\phi_{,i}\phi_{,j}\Big\rangle + \lambda(\langle\phi\rangle - \psi) + \int_{S_1} r_1\Big(\phi(x_1, x_2, \\ x_3; d_1/2, y_2, y_3) - \phi(x_1+1, x_2, x_3; -d_1/2, y_2, \\ y_3)\Big)\mathrm{d}S_1 + \int_{S_2} r_2\Big(\phi(x_1, x_2, x_3; y_1, d_1/2, y_3) - \\ \phi(x_1, x_2+1, x_3; y_1, -d_2/2, y_3)\Big)\mathrm{d}S_2 + \\ \int_{S_3} r_3\Big(\phi(x_1, x_2, x_3; y_1, y_2, d_3/2) - \phi(x_1, x_2, x_3+1; \\ y_1, y_2 - d_3/2)\Big)\mathrm{d}S_3\Big]\mathrm{d}R \end{aligned} \tag{8}$$

式中：λ、r_i 为将约束强加于式(1)和式(7)引入的 Lagrange 乘子；S_i 为 $n_i = 1$ 的表面。

由于复合材料的高度不均质性，求解式(8)在全局坐标系 x_i 下各点的驻值问题是非常困难的。为克服这一难题，就必须找出某种无需将每个微结构都表示出来的等效材料模型，这一模型应当表征材料的平均力学性能，同时要表征材料的不均质性，可将精确解 ϕ 表示为平均值 ψ 和差值之和 w，即

$$\phi(\boldsymbol{x};\ \boldsymbol{y}) = \psi(\boldsymbol{x}) + w(\boldsymbol{x};\ \boldsymbol{y}) \tag{9}$$

根据式(1)可知，式(9)中的 $\langle w\rangle = 0$。由非均质材料同质化分析可知，w 应渐近小于 ψ，即 $w \sim \eta\psi$。将式(9)代入式(8)，并使用式(6)可得到泛函的主导项为

$$J_1 = \int_R \Big[\Big\langle \frac{1}{2}K_{ij}\, w_{,i}\, w_{,j}\Big\rangle + \lambda\langle w\rangle + \int_{S_i} r_i \bar{E}_i \mathrm{d}S_i\Big]\mathrm{d}R \tag{10}$$

式中：

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

$$\begin{cases}\bar{E}_1 = w(\boldsymbol{x};\ d_1/2,\ y_2,\ y_3) - \\ \qquad w(\boldsymbol{x};\ -d_1/2,\ y_2,\ y_3) - \psi_{,1} d_1 \\ \bar{E}_2 = w(\boldsymbol{x};\ y_1,\ d_2/2,\ y_3) - \\ \qquad w(\boldsymbol{x};\ y_1,\ -d_2/2,\ y_3) - \psi_{,2} d_2 \\ \bar{E}_3 = w(\boldsymbol{x};\ y_1,\ y_2,\ d_3/2) - \\ \qquad w(\boldsymbol{x};\ y_1,\ y_2,\ -d_3/2) - \psi_{,3} d_3\end{cases} \tag{11}$$

其中：$\psi_{,i} = \partial\psi/\partial x_i$ 为均匀化材料的全局温度梯度矢量分量。

对式(10)中 J_1 进行变分分析可得到求解 w 的 Euler-Lagrange 方程组和相应的非齐次边界条件。为方便推导，可通过变量变化使边界条件齐次化。式(11)中的 w 可用如下变量变化表征：

$$w(\boldsymbol{x};\ \boldsymbol{y}) = y_i\psi_{,i} + \zeta(\boldsymbol{x};\ \boldsymbol{y}) \tag{12}$$

式中：ζ 为波动函数。

由于选择局部坐标系的原点为单胞的中心，这意味着对 ζ 存在如下约束：

$$\langle\zeta\rangle = 0 \tag{13}$$

将式(12)代入式(10)，得到定义在单胞上的求解 ξ 驻值问题的泛函为

$$J_\Omega = \frac{1}{2}\langle K_{ij}(\psi_{,i} + \zeta_{,i})(\psi_{,j} + \zeta_{,j})\rangle + \lambda\langle\zeta\rangle + \int_{S_i} r_i(\zeta^{+i} - \zeta^{-i})\mathrm{d}S_i \tag{14}$$

式中：

$$\begin{cases}\zeta^{+i} = \zeta|_{y_i = d_i/2} \\ \zeta^{-i} = \zeta|_{y_i = -d_i/2}\end{cases} \tag{15}$$

2 有限元求解

对于简单驻值问题(如二相复合材料)，可通过解析求解。但一般情况下，需使用数值方法(如有限元法)以得到数值解。由于 Lagrange 乘子会增加未知数的个数，基于式(14)构建有限元解不是最方便和最有效的方式。可将式(14)的变分表达式改写为如下泛函的驻值问题：

$$\Pi_\Omega = \frac{1}{2\Omega}\int_\Omega K_{ij}(\psi_{,i} + \zeta_{,i})(\psi_{,j} + \zeta_{,j})\mathrm{d}\Omega \tag{16}$$

并受如下 3 个方程的约束：

$$\zeta^{+i} = \zeta^{-i} \qquad i = 1,\ 2,\ 3 \tag{17}$$

实际操作中，可先约束任意节点上的波动函数为零，然后再使用该约束重构波动函数。为了在有限元求解过程中实现式(17)的约束作用，一种有效方法是在组装后的总刚度中引入罚函数，但这样的处理会引入额外的近似，且解的鲁棒性取决于罚函数的数量，会大量耗费计算机的内存，降低计算效率。这里选择正边界表面上的节点($y_i = d_i/2$)从属于负边界表面上的节点($y_i = -d_i/2$)，然后通过整合全部独立活动自由度，可隐性和精确地包含式(17)中的约束，并可减少线性系统内未知量的数目。

为推导离散形式的泛函，引入如下矩阵符号：

$$\boldsymbol{\Phi} = [\psi_{,1}\quad \psi_{,2}\quad \psi_{,3}]^{\mathrm{T}} \tag{18}$$

$$\boldsymbol{\Phi}_1 = \begin{bmatrix}\zeta_{,1}\\ \zeta_{,2}\\ \zeta_{,3}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}(\,)_{,1}\\ (\,)_{,2}\\ (\,)_{,3}\end{bmatrix}\zeta = \boldsymbol{\Gamma}_h\zeta \tag{19}$$

式中：$\boldsymbol{\Gamma}_h$ 为算子矩阵。

使用有限元将波动函数矢量 $\boldsymbol{\zeta}$ 离散为

$$\boldsymbol{\zeta}(x_i;\ y_i) = S(y_i)\boldsymbol{V}(x_i) \tag{20}$$

式中：S 为形函数；$\boldsymbol{V}$ 为波动函数节点值列阵。

将式(18)～式(20)代入式(16)，得到泛函的离散形式为

$$\Pi_\Omega = \frac{1}{2\Omega}(\boldsymbol{V}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{V} + 2\boldsymbol{V}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{h\Phi}\boldsymbol{\Phi} + \boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{\Phi\Phi}\boldsymbol{\Phi}) \tag{21}$$

式中：

$$\begin{cases}\boldsymbol{F} = \int_v (\boldsymbol{\Gamma}_h S)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}(\boldsymbol{\Gamma}_h S)\mathrm{d}v \\ \boldsymbol{K}_{h\Phi} = \int_v (\boldsymbol{\Gamma}_h S)^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}\mathrm{d}v \\ \boldsymbol{K}_{\Phi\Phi} = \int_v \boldsymbol{K}\mathrm{d}v\end{cases} \tag{22}$$

其中：$\boldsymbol{K}$ 为含 K_{ij} 的 3×3 阶矩阵。

最小化式(21)中的 Π_Ω，得到如下线性系统：

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{V} = -\boldsymbol{K}_{h\Phi}\boldsymbol{\Phi} \tag{23}$$

由式(23)可知，波动函数节点值列阵 $\boldsymbol{V}$ 与 $\boldsymbol{\Phi}$ 呈线性正比关系，这意味着解可象征性地表示为

$$\boldsymbol{V} = \boldsymbol{V}_0\boldsymbol{\Phi} \tag{24}$$

将式(24)代入式(21)，可得到单胞的能量积分密度为

$$\Pi_\Omega = \frac{1}{2v}\boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{V}_0^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}_{h\Phi} + \boldsymbol{K}_{\Phi\Phi})\boldsymbol{\Phi} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Phi}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{K}^*\boldsymbol{\Phi} \tag{25}$$

式中：$\boldsymbol{K}^*$ 为有效热传导矩阵。

若需求解单胞的局部场，可根据宏观性能如全局温度 ψ 及相应的梯度 $\psi_{,i}$ 和波动函数 ζ 重构局部温度场和热通量。为唯一确定局部温度场，首先需唯一确定波动函数。因为选择正边界表面上的节点从属于负边界表面上的节点，以形成式(23)所示的线性系统，根据活动节点指定对应的从属节点值，固定节点的值指定为零，从而由 $\boldsymbol{V}$ 构建新的阵列

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$\tilde{\boldsymbol{V}}_0$ 。显然，$\tilde{\boldsymbol{V}}_0$ 对应于式(17)约束下式(16)中 Π_Ω 的驻值。

唯一确定波动函数后，可由式(9)和式(12)重构局部温度场为

$$\phi = \psi + y_i\psi_{,i} + \bar{S}\tilde{\boldsymbol{V}}_0\boldsymbol{\Phi} \tag{26}$$

式中：$\bar{S}$ 与 S 的不同点在于 $\bar{S}$ 对从属节点和约束节点进行了重构。

局部温度梯度场可由式(3)和式(19)重构为

$$[\phi_{,1}\quad \phi_{,2}\quad \phi_{,3}]^{\mathrm{T}} = \boldsymbol{\Phi} + \boldsymbol{\Gamma}_h\bar{S}\tilde{\boldsymbol{V}}_0\boldsymbol{\Phi} \tag{27}$$

最后，可直接使用本构材料的三维 Fourier 法则重构得到局部热流场：

$$q_i = -K_{ij}\phi_{,j} \tag{28}$$

3　算　例

3.1　纤维增强复合材料的有效导热系数

考虑 3 种纤维增强复合材料：碳纤维增强铝基复合材料、硼纤维增强铝基复合材料和玻璃/聚丙烯复合材料。各材料组分的热导率如表 1 所示。

表 1　材料组分的热导率

Table 1　Thermal conductivity of material components

$\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$

Component	Carbon	Aluminium	Boron	Glass	Polypropylene
Value	129	237	27.4	1.05	0.2

圆形纤维在空间周期性重复排列(如图 1 所示)。沿纤维方向的有效热导率完全服从已普遍接受的混合准则[11]，但横向有效热导率 K_{33} 并不满足混合准则。图 2 绘出了 3 种纤维增强复合材料横向有效热导率随纤维体积分数的变化曲线，并与 Hashin 模型[11]和 Donea 模型[12]等界限方法给出的有效性能上、下限和 Springer-Tsai 模型[13]结果进行对比。

由图 2(a)可看出：变分渐近预测结果位于 Donea 上、下限之间，而 Springer-Tsai 和 Hashin 下限都偏低；图 2(b)中当纤维体积分数高于 40%时，Hashin 上限稍高于变分渐近预测结果，同时发现 Hashin 上、下限间差异显著，这意味着该模型在相对较高热导率对比度的情况下用处不大，变分渐近解位于 Donea 上、下限构成的狭窄范围内，而 Springer-Tsai 明显低于 Donea 下限，因此在这种情况下预测并不准确；图 2(c)中变分渐近解位于 Donea 上、下界限之间，而当纤维体积分数超过 40%时，Hashin 下限低于变分渐近解，Donea 能提供比

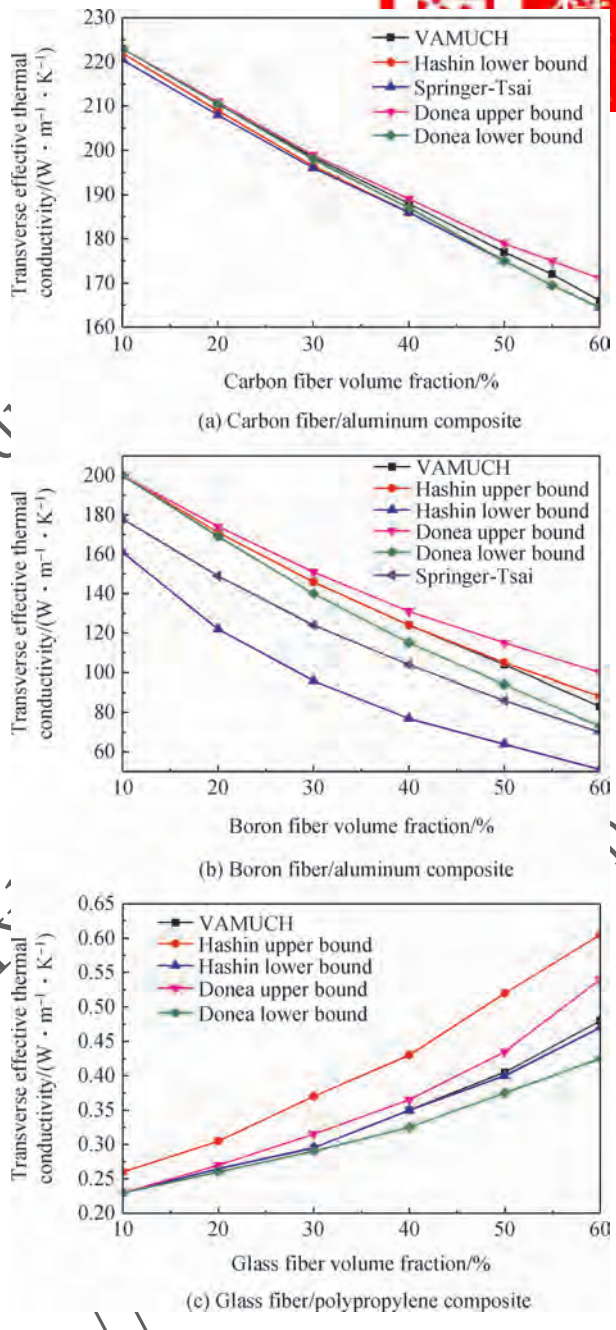


图 2　碳纤维/铝基、硼纤维/铝基和玻璃/聚丙烯复合材料横向有效热导率随纤维体积分数变化曲线

Fig. 2　Transverse effective thermal conductivity of carbon fiber/aluminum, boron fiber/aluminum and glass fiber/polypropylene composite with respect to varying fiber volume fraction

Hashin 更窄的界限。

为验证 VAMUCH 是否可以处理具有高对比率和高体积分数的复合材料，选择圆形纤维排列成的正方形阵列。纤维体积分数为 65%，基体的热导率固定为 1 W/(m·K)，纤维的热导率变化范围为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

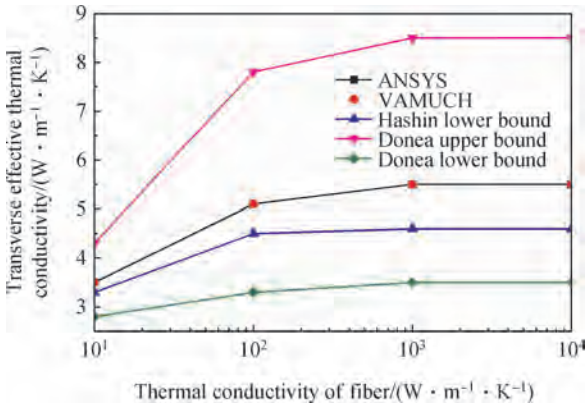


图 3　纤维增强复合材料横向有效热导率随纤维的热导率变化曲线

（纤维体积分数为 65%，基体热导率固定为 1 W/(m · K)）

Fig. 3　Transverse effective thermal conductivity of fiber reinforced composite with respect to varying thermal conductivity of fibers (volume fraction of fibers is 65% and thermal conductivity of matrix is fixed at 1 W/(m · K))

$10\sim10^4$ W/(m · K)。图 3 绘出了不同方法计算出的横向有效热导率与对比率的关系曲线，可看出：VAMUCH 结果总在 ANSYS 的上方，并介于 Donea 上、下限之间；而 Hashin 下限显然低估了横向有效热导率，Hashin 上限由于比例太大，无法绘制在同一张图内。

3.2　局部热流场

基于构建的理论重构温度梯度变化在单胞内产生的热流分布，并与 ANSYS 结果进行对比验证。考虑复合材料为玻璃/聚丙烯材料，纤维体积分数为 0.2。q_2 的分布云图绘于图 4，可以看出：由于两种组分热导率差异，局部热流分布从 100 K/m 开始在单胞内沿 y_2 方向变得不均匀，纤维和基体界面附近的局部热流域发生突然变化。为定量比较，将 $y_2=0$ 处由 ANSYS 和 VAMUCH 预测的 q_2 热流分布绘于图 5，可看到：两种方法预测的结果有很好的吻合性。

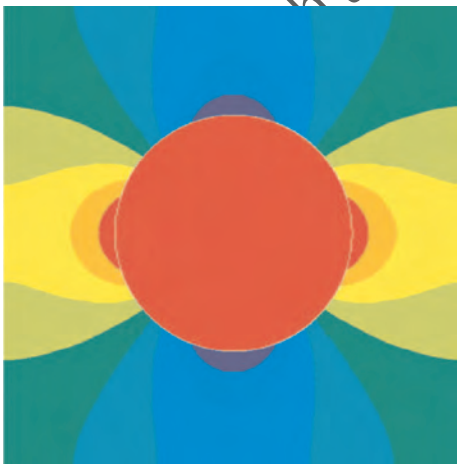


图 4　玻璃/聚丙烯复合材料中热流场 q_2 云图

Fig. 4　Contour plot of heat flux field q_2 in glass/polypropylene composite

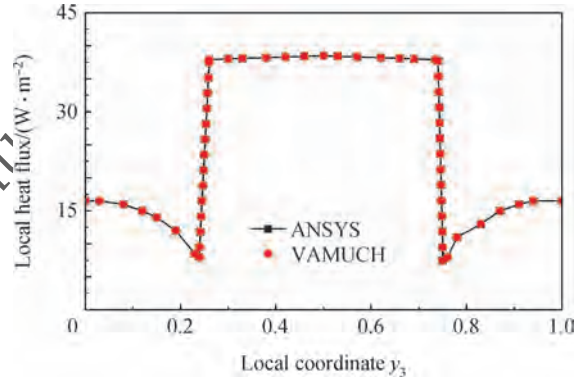


图 5　玻璃/聚丙烯复合材料中沿 $y_2=0$ 的热流场 q_2 分布

Fig. 5　Heat flux field q_2 distribution along $y_2=0$ in glass/polypropylene composite

4　结　论

（1）将变分渐近法扩展到单胞均匀化分析中，可同时得到不同方向上不同复合材料热传导系数和局部热流场，比在不同温度条件下重复运行的方法更有效。

（2）构建的模型采用变分渐近法作为数学基础，只需细观力学概念中的基本假设，可模拟一般各向异性非均质材料（导热系数含 6 个材料常数），而 ANSYS 和其他有限元软件只能处理宏观正交各向异性材料（导热系数含 3 个材料常数）。

（3）计算的有效材料性质和局部场分布的精度与波动函数精度相一致，无需引入更多近似关系（如平均温度梯度和热通量）进行后处理计算。

（4）通过算例对比分析表明：基于构建的变分渐近均匀化模型得到的局部热流场与 ANSYS 结果吻合较好。可用于分析其他周期性微结构对材料有效性能的影响，为复合材料的优化设计、性能评价提供理论依据及分析手段。

参考文献：

[1] Cheng G D, Liu S T. Prediction of thermal conductivity of unidirectional fiber reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1996, 13(1): 78-85 (in Chinese).
程耿东，刘书田. 单向纤维复合材料导热性预测[J]. 复合材

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

料学报，1996，13(1)：78-85.

[2] Yan G，Wei B R，Yang H T，et al. Research progress in thermal conductivity models of polymer based composite [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2006，12(3)：50-52 (in Chinese).
闫刚，魏伯荣，杨海涛，等. 聚合物基复合材料导热模型及其研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料，2006，12(3)：50-52.

[3] Progelhof R，Throne J，Ruetsch R. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems：a review [J]. Polymer Engineering and Science，1976，16(3)：615-625.

[4] Hashin Z. Assessment of the self consistent scheme approximation：conductivity of particulate composites [J]. Journal of Composite Materials，1968，2(5)：284-300.

[5] Lee Y M，Yang R B，Gau S S. A generalized self consistent method for calculation of effective thermal conductivity of composites with interfacial contact conductance [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer，2006，33(2)：142-150.

[6] Islam M R，Pramila A. Thermal conductivity of fiber reinforced composites by the FEM [J]. Journal of Composite Materials，1999，33(18)：1699-1715.

[7] Xu Y，Yagi K. Calculation of the thermal conductivity of randomly dispersed composites using a finite element modeling method [J]. Materials Transactions，2004，45(8)：2602-2605.

[8] Kumlutas D，Tavman I. A numerical and experimental study on thermal conductivity of particle filled polymer composites [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials，2006，19(4)：441-455.

[9] Ganapathy D，Singh K，Phelan P，et al. An effective unit cell approach to compute the thermal conductivity of composites with cylindrical particles [J]. Journal of Heat Transfer，2005，127(6)：553-559.

[10] Hashin Z，Shtrikman S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multi-phase materials [J]. Journal of Applied Physics，1962，33(5)：3125-3131.

[11] Hashin Z. Analysis of composite materials-a survey [J]. Applied Mechanics Review，1983，50(3)：481-505.

[12] Donea J. Thermal conductivities based on variational principles [J]. Journal of Composite Materials，1972，6(3)：262-266.

[13] Springer G，Tsai S. Thermal conductivities of unidirectional materials [J]. Journal of Composite Materials，1967，1(2)：167-173.

Variational asymptotic homogenization micromechanics model for thermal conductivity of composites

ZHONG Yifeng*[1,2]，ZHANG Liangliang[1,2]，ZHOU Xiaoping[1,2]，JIAO Lichao[1,2]

(1. School of Civil Engineering，Chongqing University，Chongqing 400045，China；2. Key Laboratory of New Technology for Construction of Cities in Mountain Area (Chongqing University)，Ministry of Education，Chongqing 400045，China)

Abstract： A new micromechanics model was developed to accurately predict the effective thermal conductivity and local distribution of temperature field of heterogeneous composites using the variational asymptotic method for unit cell homogenization. Starting from a variational statement of the thermal conductivity problem of the heterogeneous continuum，the micromechanics model was formulated as a constrained minimization problem using the variational asymptotic method. The finite element method (FEM) was then used to solve the minimize solving process of energy functional with discrete form. To handle realistic microstructures in engineering applications，this new model was implemented using the FEM. The local fields within unit cell were recovered in terms of the macroscopic behavior including the global temperature and the corresponding gradient，and the fluctuation function. For validation，several binary composites examples were used to demonstrate the effectiveness and accuracy of the proposed theory.

Keywords： composites；thermal conductivity；variational asymptotic method；heterogeneous；micromechanics model

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141016.002

全文下载

PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料

柯晓天[1,2]，黄超[1,2]，张静玲[1]，柯渔[3]，吴刚*[1,2]

（1. 华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640；2. 国家人体组织功能重建工程技术研究中心，广州 510006；3. 暨南大学 生物医学工程系，广州 510632）

摘 要： 采用分子量为 1 500 的聚乙二醇(PEG)为大分子引发剂，引发 ε-己内酯开环聚合，合成了分子量为 2 900、3 400、4 700 的端羟基的聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)嵌段共聚物，并用异氰酸基丙基三乙氧基硅烷(IPTS)将该共聚物端羟基修饰。红外结果表明，该聚合物在 3 440、1 732、1 242、1 106 cm^{-1} 等处有羟基、酯键、醚键的特征峰，与 IPTS 反应后在 3 350 cm^{-1}、1 531 cm^{-1} 处出现了 N—H 的伸缩振动峰和(N—H)＋(C—N)的弯曲振动峰，证实了 PCEC 以及端基为三乙氧基硅基的 PCEC 结构。采用溶胶-凝胶法将该产物与生物玻璃前躯体进行反应，获得 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 有机-无机杂化材料。PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料在模拟体液(SBF)中浸泡 24 h 后，表面就开始覆盖钙磷沉淀物。XRD 测试结果表明，PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料表面覆盖的沉淀物主要成分为羟基磷灰石，表面沉积物随着杂化材料中亲水性成分的增加而增加。力学性能测试表明，随着高分子中 PEG 含量的增加，PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 有机-无机杂化材料的压缩模量从 6.9 MPa 上升到 65 MPa。细胞毒性表明，PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料对细胞没有明显的毒性。

关键词： 聚己内酯；聚乙二醇；杂化材料；生物玻璃；骨修复

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1179-08

骨科临床每年约有 220 万人由于肿瘤摘除或创伤修复等原因需要在手术过程中使用骨植入材料。生物活性玻璃由 Hench 教授在 1969 年发明，由于生物活性玻璃在生理体液环境中能生成与骨中无机成分类似的磷灰石，并具有与骨结合的能力[1]，使生物活性玻璃在过去的几十年中，在治疗骨缺损中被广泛应用，并取得了良好的治疗效果。虽然生物活性玻璃已经成为一种成功的骨修复材料，但是生物活性玻璃脆性较大这一内在缺陷限制了它在临床上更广泛地应用。如何改善生物玻璃的这一缺陷，对未来生物玻璃的应用具有积极的意义，而有机-无机杂化材料的发展对这一问题的解决提供了一个有效的方案[1-4]。

羟基磷灰石(HA)与高分子材料复合骨修复材料的研究取得了较多的进展，如羟基磷灰石/聚酰胺(HA/PA)，羟基磷灰石/聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯)(HA/PHEMA)等[5-6]，在维持复合材料生物活性的同时，明显改善无机材料的韧性，尤其是 HA/PA 复合材料体系，具备与生物骨相匹配的力学性能(抗弯强度、抗张强度、压缩强度分别为 95、79、117 MPa)[7-9]。但这些复合材料对高分子材料的性能提出了较高的要求，而采用溶胶-凝胶法能制备出有机-无机相尺寸范围从几埃到几十纳米的有机-无机杂化材料[10]。利用有机与无机相之间纳米级的化学键作用将在大大提高复合材料强度和韧性的同时，降低对杂化材料初始性能的要求，可大大拓宽高分子材料的可选择性。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)-硅体系杂化材料是第 1 种具有生物活性的有机改性硅酸盐，但是它的生物活性略显不足[11]。Kamitakahara 等制备了弹性模量和弯曲强度类似于人体疏质骨的聚四甲醛/二氧化钛材料[12]。Rhee 研究了可降解聚已酸内酯杂化材料，其弹性模量和抗拉强度分别达到了 600 MPa 和 20 MPa[13]。一些文献也报道过生物玻璃与有机物杂化，可以有效地抑制材料易脆的缺

收稿日期： 2014-06-20；**录用日期：** 2014-09-01；**网络出版时间：** 2014-10-16 15:54
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141016.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51173053)；广州市科技计划(2012J4100124)
通讯作者： 吴刚，博士，教授，研究方向为生物医用材料。 E-mail：imwugang@scut.edu.cn

引用格式： 柯晓天，黄超，张静玲，等. PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1179-1186. Ke X T, Huang C, Zhang J L, et al. PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1179-1186.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

陷[1,2,10,14]，然而引入杂化材料的有机组分尤其是疏水性高分子会抑制水溶液与材料之间的离子交换，从而降低材料的生物活性[13]。在杂化材料中使用亲水性聚合物比使用疏水性聚合物更加有利于离子交换，如聚乙二醇/SiO_2(PEG/SiO_2)杂化材料在没有钙源加入的情况下仍能表现出一定的生物活性[15]。

未来需要杂化材料具有良好的力学性能与生物活性，同时具有适当的降解特性。现有的杂化材料体系都难以同时具有上述特性，将亲水性高分子和可降解疏水性高分子的共聚物作为杂化材料的有机部分将有可能实现上述目标。

本研究中采用可降解的聚己内酯(PCL)和亲水性 PEG 共聚，并以其共聚物聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)为有机相，通过溶胶-凝胶工艺合成了 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 有机-无机杂化材料。PCEC 中 PEG 段具有良好的水溶性，保证了杂化材料与生理体液之间能够顺利地进行离子交换，PCL 具有可降解性，保证了杂化材料的可降性。研究采用红外、热分析、原子力、扫描电镜等方法对杂化材料的分子结构进行了分析，并讨论了其对杂化材料性能的影响规律。

1　实验方案

1.1　试　剂

聚乙二醇 1500(AR)、正硅酸乙酯(99%)、磷酸三乙酯(98%)均购自 aladdin，ε-己内酯(99%)购自 J&KCHEMICAL，辛酸亚锡(95%)购自 TCI，四水硝酸钙(99%)购自福晨化学，盐酸(36%)购自广州化学试剂厂。

1.2　实验过程

1.2.1　PCEC 预聚物制备

PCEC 的合成方案如图 1 所示。在 PEG(M_n=1 500)中加入 ε-己内酯及辛酸亚锡(0.2mol%)，130 ℃下回流反应 12 h。将反应产物溶于二氯甲烷，然后用石油醚纯化。将纯化的 PCEC 及 IPTS 加入甲苯溶剂中，辛酸亚锡为催化剂(0.2mol%)，在 70 ℃下回流 24 h。再将反应产物溶于二氯甲烷，然后用石油醚纯化，得到乙氧硅基封端的 PCEC 预聚物。

1.2.2　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 有机-无机杂化材料的制备

正硅酸乙酯(TEOS)12.8 g，磷酸三乙酯(TEP)1.47 g，四水硝酸钙 8.9 g(SiO_2 : CaO : P_2O_5=60 : 36 : 4，mol%)，逐步加入 4.5 g 盐酸水溶液中(物质的量之比为 TEOS : H_2O : HCl=1 : 4 : 0.01)，室温下搅拌 2 h。再将上述合成的 PCEC 预聚物以 7 : 3 的比例与生物玻璃前驱体溶液均匀混合，倒入模具，在室温下陈化 7 天，在40 ℃下脱水 30 天，得到 Si-PCEC。PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 有机-无机杂化材料的投料比如表 1 所示。

表 1　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 有机-无机杂化材料的投料比

Table 1　Mass ratio of PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 organic-inorganic hybrid material

Sample	Mass ratio	
	PEG to aprolactone	Organic to inorganic component
PCEC1	1 : 1	
PCEC2	2 : 1	
PCEC3	3 : 1	
Si-PCEC1	1 : 1	7 : 3
Si-PCEC2	2 : 1	7 : 3
Si-PCEC3	3 : 1	7 : 3

1.3　测试与表征

GPC 测试：合成 PCEC 分子量采用凝胶渗透色谱(Viscotek GPC Max VE 2001，Malvern，英国)，色谱柱选用 Malvern 公司 CLM 3006 T3000M，流动相采用 THF，流速为 1 mL/min，以聚苯乙烯作校准。FTIR 测试(Vector 33，Bruker，德国)：采用溴化钾压片后进行测试。XRD 测试(X'pert PRO，PANalytical，荷兰)：采用 5°～90°进

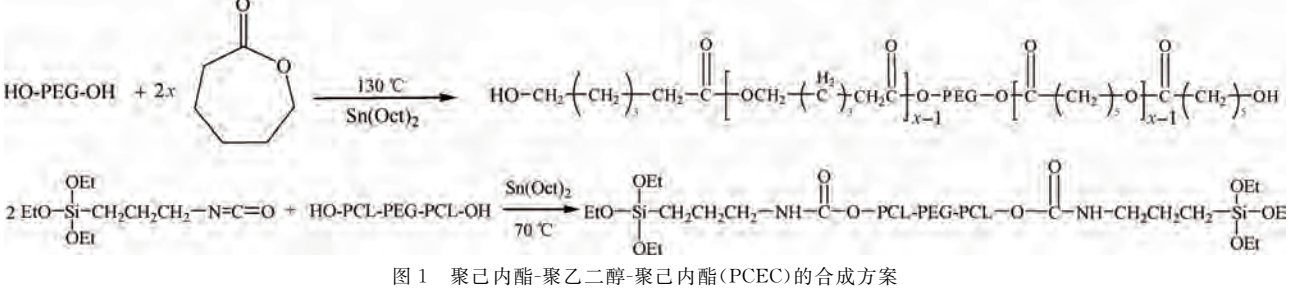


图 1　聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯(PCEC)的合成方案

Fig. 1　Synthesis scheme of PCL-PEG-PCL(PCEC)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

行扫描。AFM 测试（MFP-3D-S，Asylum Research）：材料的压缩模量和硬度，采用 Berkovich 压头，以 500 μN 的力、2.00 μm/s 的速度对材料进行测试。SEM 测试（Nova Nano430，荷兰）：生物活性测试样品经模拟体液（SBF）浸泡，洗净烘干后，喷金观察；刻蚀样品用氢氟酸刻蚀 1 min，洗净烘干后，喷金观察。DSC（Diamond DSC，PerkinElmer，美国）测试：在氮气的保护下，测试过程升温速率为 10 ℃/min，测试过程中先将样品从 50 ℃升温至 600 ℃。增重率测试：将材料裁成边长成 7 mm 的立方体，在四氢呋喃溶液中浸泡 3 天，达到溶胀平衡后，记质量变化值与浸泡前的质量的比值为溶胀平衡时的增重率。细胞毒性测试：浸提液的制备参照国标[16]。样品制备与参照样品，将已灭菌的杂化材料浸于无血清培养基中，37 ℃下浸提 24 h，得浸提液待用。在 96 孔板内加入 100 μL 含 6 000 个细胞的 ATDC5 小鼠软骨细胞悬液，在 37 ℃含 5% CO_2 的恒温培养箱内培养，6 h 后加 10 μL 浸提液，分别在培养 24 h 和 30 h 后于实验孔内加入 10 μL CCK-8（Cell Counting Kit-8），继续孵育 2 h 后用多功能酶标仪测定 450 nm 处吸光度。对照组采用组织培养用聚苯乙烯材料，培养条件不变。培养基为含 10%胎牛血清的 dulbecco's modified eagle medium（DMEM）培养基。测试结果为 6 组数据的平均值，并对实验结果进行 t 检验，$P<0.05$[16]。

2 结果与讨论

2.1 可降解亲-疏水高分子共聚物的合成及端基修饰

预聚物分子量的分析测试结果表明，随着 ε-己内酯投料的改变，产物 PCEC1、PCEC2、PCEC3 的分子量分别为 4 700、3 400、2 900。分子量越小，亲水性部分在产物中所占比例越大。

图 2 为 PCEC 与 IPTS 反应前后的红外谱图，并将这两组红外谱图中重要的峰位记录在表 2 中。如图 2 所示，PCEC 在 3 440 cm^{-1}、1 732 cm^{-1}、1 242 cm^{-1}、1 106 cm^{-1} 处均有明显的吸收峰，其中 1 732 cm^{-1}、1 242 cm^{-1} 分别为酯键上羰基峰和醚键特征峰，1 106 cm^{-1} 是 PEG 段醚键的特征峰。PCEC 与 IPTS 反应后，在 1 732 cm^{-1}、1 242 cm^{-1}、1 106 cm^{-1}、3 350 cm^{-1}、1 531 cm^{-1} 等处有明显的红外吸收峰，其中 3 350 cm^{-1} 和 1 531 cm^{-1} 分别为氨酯键 N—H 的伸缩振动峰和（N—H）+（C—N）的弯曲振动峰。表明 IPTS 与 PCEC 的端羟基已经反应。此外，图 2 中只出现了 3 350 cm^{-1} 的氨酯键 N—H 的伸缩振动峰，而没有出现羟基的吸收峰，说明 PCEC 的端羟基已经转化为三乙氧基硅基。

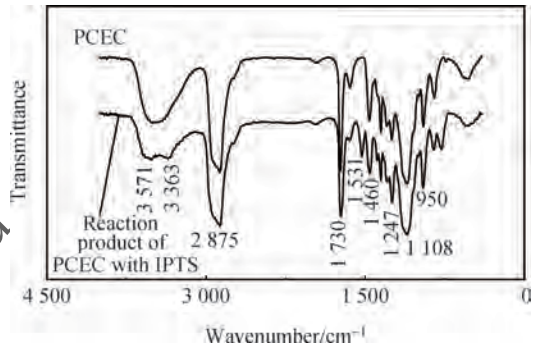


图 2 PCEC 与异氰酸基丙基三乙氧基硅烷（IPTS）反应前后的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PCEC and reaction product of PCEC with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (IPTS)

表 2 PCEC 与异氰酸基丙基三乙氧基硅烷（IPTS）反应前后的红外表征数据

Table 2 FTIR data of PCEC and reaction product of PCEC with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane（IPTS）

Group	Wavenumber/cm^{-1}	
	PCEC	Reaction product of PCEC with IPTS
ν O—H	3 502	3 571
ν N—H		3 363
ν C—H	2 864	2 875
ν C=O	1 733	1 730
ν C—N + δ N—H		1 531
δ C—H	1 460	1 460
δ O—H	1 351	1 351
ν —COO—	1 247	1 247
ν —C—O—C—	1 108	1 108

杂化材料中有机-无机材料的结合方式对杂化材料的力学性能、生物活性以及降解性能有着重要的影响。图 3 为 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的合成方案。可见，杂化材料的合成分为水解和缩合两步。TEOS 和 TEP 在酸的催化下水解，形成溶胶。然后溶胶中的羟基脱水缩合形成如图 3 所示的交联网状结构。从图中可以看到，杂化材料将形成无机部分的区域，有机部分将各无机部分区域通过化学键连接在一起，最终形成有机-无机杂化材料。

图 4 是 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料断面用氢氟酸刻蚀前后的 SEM 照片及其聚集态结构示意

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

图。可以看到，刻蚀前，材料表面平整，刻蚀后，表面出现了许多凹陷，这是由于无机组分被氢氟酸腐蚀从而使 PCEC 部分暴露出来的结果。从图中看到，腐蚀后的凹陷尺寸为 1 μm 左右，均匀地分布在材料表面上。表明在杂化材料内部，有机与无机部分形成了良好的结合，且分散均匀。结合其相应的反应机理，在杂化材料内部，无机部分形成了小的聚集区域，有机部分与无机聚集区域通过化学键合，将各个无机区域结合在一起。从力学的角度考虑，当基体受力时，由于无机部分和 PCEC 部分具有不同的模量，无机部分产生应力集中，激发 PCEC 部分产生银纹，吸收一定的形变功，同时 PCEC 部分产生屈服和塑性形变使裂纹发展受阻，从而提高材料的受力。

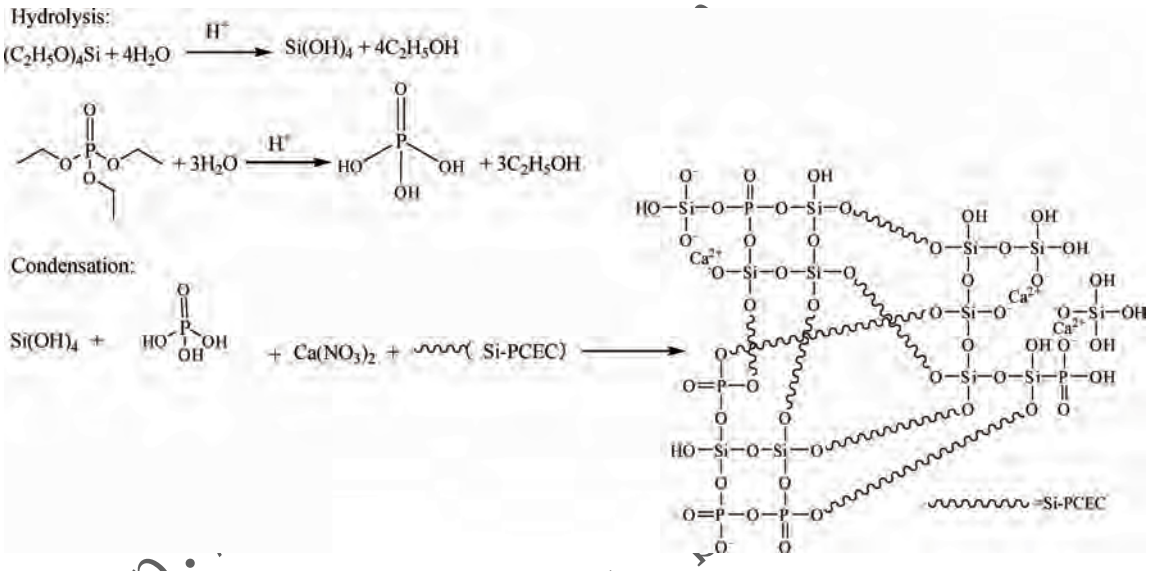
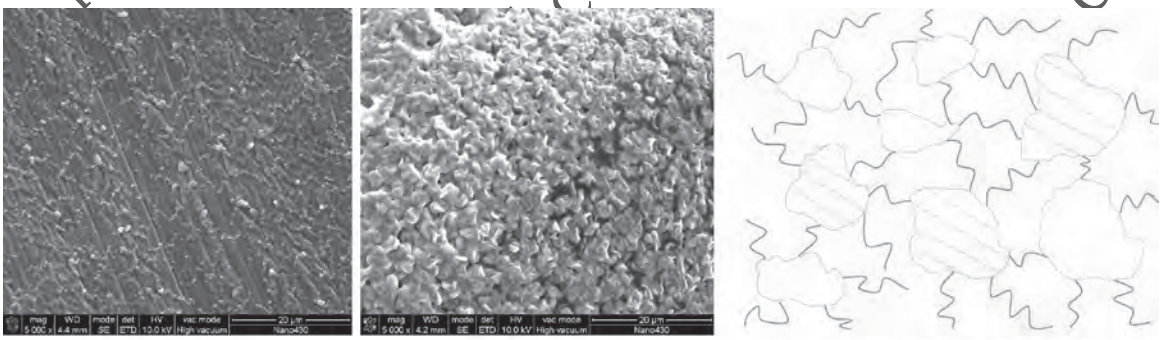


图 3　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的合成方案

Fig. 3　Synthesis scheme of PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid material



(a) Before etch　　(b) After etch　　(c) Aggregation structure schematic diagram

图 4　杂化材料刻蚀前后的 SEM 照片及其聚集态结构示意图

Fig. 4　SEM photographs of hybrid materials before and after etch and aggregation structure schematic diagram

2.2　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的组成比例

图 5 为合成的不同产物的 TG 谱图。可以看到，样品在到 600 ℃后，失重接近平衡。此部分的失重为高分子的分解所造成，不同组别的产物，失重率顺序为 Si-PCEC3＞Si-PCEC2＞Si-PCEC1，各组失重率约为 70%，与反应初期的投料比相符合。表明有机部分与无机部分进行了充分的反应，产物中有机组分和无机组分的质量比均为 7∶3。由于Si-PCEC3组分子结构中亲水性 PEG 组分含量更高，结合水不容易在干燥过程中脱除，其失重率更高。

产物反应后在室温下陈化 7 天，并在 40 ℃下继续陈化脱水 30 天，未与无机部分形成化学键结合的有机组分将在陈化过程中将随着脱水的过程从产物内部脱除，在产物内部中的有机部分绝大多数与无机组分形成了化学键合，从而难以从产物内部随着脱水过程而迁移出来。

http://clxb.edu.cn

复合材料学报 赠阅

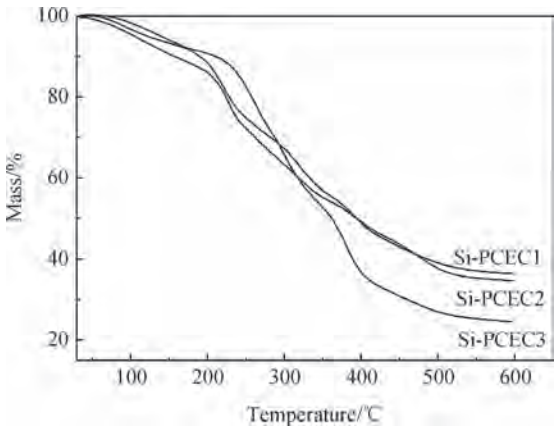


图 5　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的 TG 谱图

Fig. 5　TG spectra of PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials

2.3　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的力学性能

表 3 为杂化材料压缩模量、硬度和增重率。从表中可以看到材料的压缩模量和硬度随着杂化材料中有机组分的分子量的降低而升高，不同组分杂化材料的压缩模量分别为(6.97±2.72) MPa、(40.08±7.98) MPa、(65.10±4.97) MPa，硬度分别为(0.94±0.27) MPa、(5.85±0.20) MPa、(16.05±2.41) MPa。杂化材料与四氢呋喃达到溶胀平衡后的增重率也与杂化材料的分子量表现出一定的联系，随着有机组分的分子量的下降而降低，但各组分间并无显著差异。有机组分分子量降低，其亲水的 PEG 组分含量增加，但表 3 中并未见到其增重率的增加。这可能与不同组分比的杂化材料内部交联度的增加有关。因为分子量减小后，同样质量的有机组分其物质的量更多，在杂化材料内部有更多的端基参与无机组分的杂化，交联密度增加，限制了材料的溶胀，抵消了有机组分亲水性含量增加的影响。从表 3 中还可看到，各组材料的增重率均不高，杂化材料尺寸稳定性较好，植入体内后材料尺寸不会发生显著改变，利于将来临床应用。

表 3　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的压缩模量、硬度及增重率

Table 3　Compression modulus, hardness and mass change of PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials

Sample	Compression modulus/MPa	Hardness/MPa	Mass change/%
Si-PCEC1	6.97±2.72	0.94±0.27	0.111 95±0.00 97
Si-PCEC2	40.08±7.98	5.85±0.20	0.108 4±0.009 2
Si-PCEC3	65.10±4.97	16.05±2.41	0.098 29±0.010 40

杂化材料的聚集态结构对材料的力学性能有直接的影响。表 3 中可见杂化材料的力学性能随着有机部分的分子量减小而增加。分子量减小在本研究中对杂化材料结构的影响主要表现为两方面：① 影响无机聚集区域间的距离，无机聚集区域间的距离将随着有机组分分子量的增加而加大。当杂化材料在受力作用时，较大的距离使得杂化材料有更多的滑移空间，从而表现出较低的弹性模量及硬度。② 在有机组分同样质量比的条件下，分子量小的有机组分分子数更多，最终其交联密度更大；交联密度的提高，也进一步限制了无机区域的滑移，从而表现出更高的弹性模量与表面硬度。

2.4　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的生物活性

图 6 为不同组分的 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料浸泡在 SBF 溶液中 0、1、3、5 天的 SEM 照片。由图可知：Si-PCEC1～Si-PCEC3 未浸泡过模拟体液(SBF)的材料表面具有很多褶皱。浸泡 SBF 1 天后，Si-PCEC1 表面已经覆盖了一层无规则沉淀物并有很多球状沉淀物，Si-PCEC2 表面覆盖了一层无规则沉淀物，但是球形的沉淀物较少，Si-PCEC3 表面被一层致密的沉淀物覆盖。Si-PCEC1～Si-PCEC3 在 SBF 中浸泡 3 天后的材料表面与在 SBF 中浸泡 1 天的样品相比，其表面覆盖的无规则沉积物更多了，而且形状也更加规则，趋向于球形，与羟基磷灰石结晶形状相似。Si-PCEC1～Si-PCEC3 在 SBF 中浸泡 5 天后，对材料表面的沉淀物做了能谱分析，能谱结果表明 Si-PCEC1～Si-PCEC3表面沉淀物的钙磷比分别为 1.69、1.52、1.66，与天然骨中无机相的钙磷比(1.67)接近。

图 7 为 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料在 SBF 中浸泡后的 XRD 谱图。图 7(a)为 Si-PCEC1～Si-PCEC3 在 SBF 中浸泡 24 h 的 XRD 谱图，在角度为 31° 和 45° 处出现了分别归属于羟基磷灰石(211)、(203)晶面的尖锐衍射峰。由此可见，样品 Si-PCEC1～Si-PCEC3 在 SBF 中浸泡 24 h 后，就能表面生成羟基磷灰石层。图 7 中可以明显地观察到在角度为 31°和 45°处的衍射峰强度为 Si-PCEC1＞Si-PCEC2＞ Si-PCEC3。

从上述结果中可以看到，材料表面矿化产物的量随着杂化材料内部亲水性组分的增加而增加。这是由于疏水的高分子结构不利于水溶性离子的扩散与交换，从而影响了矿化产物的形成。这与已有的

http://fhclxb.buaa.edu.cn

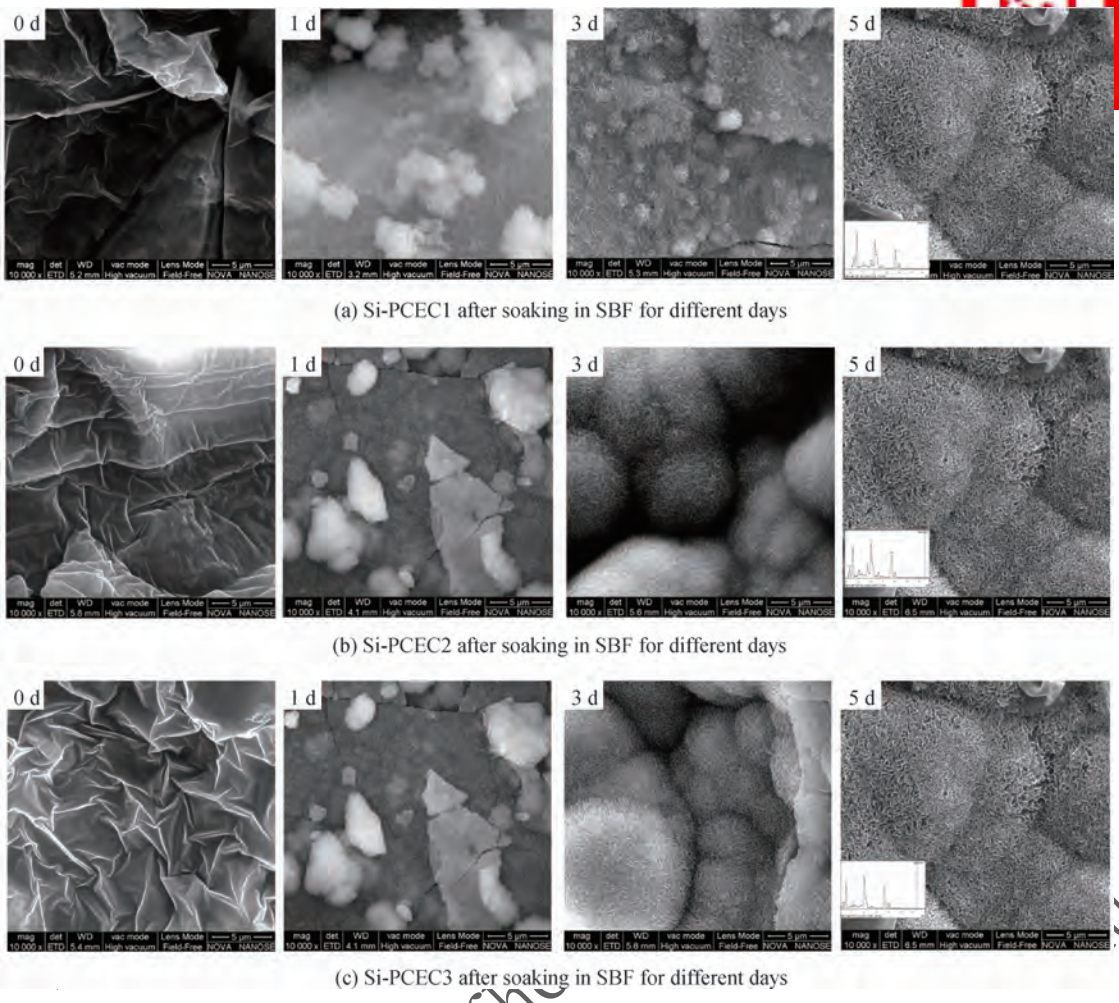


图 6　用模拟体液(SBF)浸泡不同时间后 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料表面 SEM 照片

Fig. 6　SEM photographs of PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials after soaking in SBF for different days

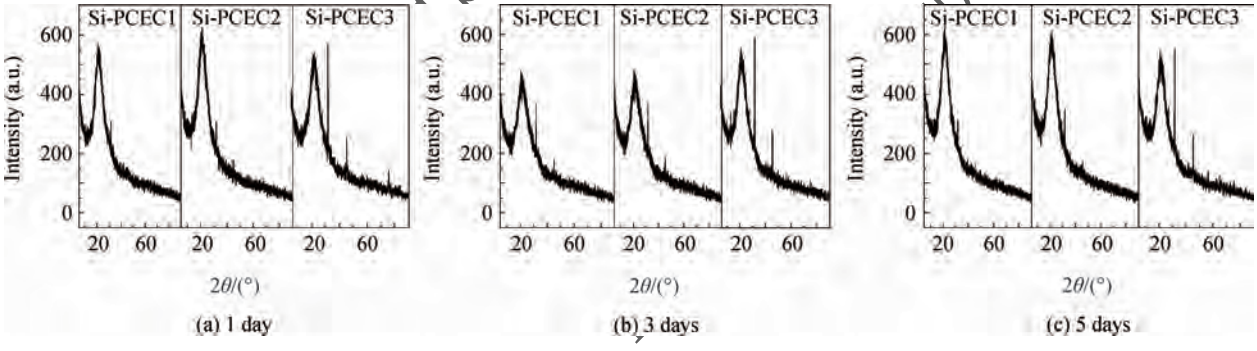


图 7　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料浸泡 SBF 不同时间后的 XRD 谱图

Fig. 7　XRD patterns on PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials after soaking in SBF for different days

相关研究结果一致。

2.5　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的细胞毒性

图 8 为 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材实验组与对照组的细胞在加入浸提液后 24 h 和 30 h 的吸光度(细胞毒性)。可以看到，实验组细胞的吸光度值与对照组的吸光度值接近，无显著差异($P<0.05$)，表明 PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料浸提液对细胞没有明显的毒性。

赠阅 复合材料学报

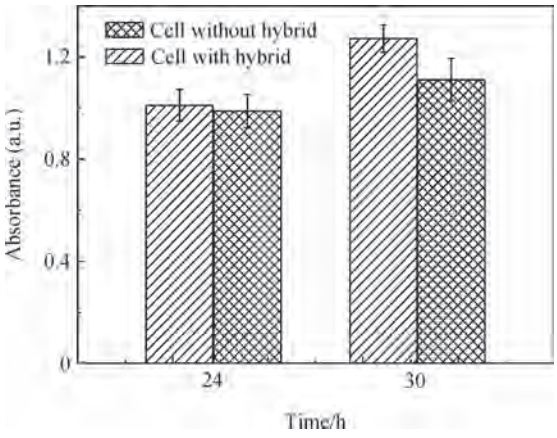


图 8　PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料细胞毒性

Fig. 8　Cell cytotoxic of PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid material

3　结　论

（1）成功利用溶胶凝胶法制备了一种聚己内酯-聚乙二醇-聚己内酯-CaO-SiO_2-P_2O_5（PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5）杂化材料。该材料具有良好的生物活性，在模拟体液中浸泡一天就开始发挥作用，而且羟基磷灰石层的生成速率随着 PCEC 组分中聚己内酯（PCL）段的增加而加快。

（2）PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料拥有很好的尺寸稳定性。PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料的力学性能随着 PCL 段的减少而提高。在 PEG 分子量相同的情况下，PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 杂化材料中含有更多的 PCL 段不仅有利于生物活性的提高而且有利于材料的降解，但是不利于材料力学性能的提高。

参考文献：

[1] Jones J R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids [J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(1): 4457-4486.

[2] Valliant E M, Jones J R. Softening bioactive glass for bone regeneration: sol-gel hybrid materials [J]. Soft Matter, 2011, 7(11): 5083-5095.

[3] Hao L H, Liu P G, Ding H Y. Preparation and properties of polycaprolactone/epoxy/silica dioxide hybrids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 71-76(in Chinese).
赫丽华，刘平桂，丁鹤雁. 聚己内酯/环氧树脂/SiO_2 杂化材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2006，23(3)：71-76.

[4] Gao J C, Yang R J. POSS/EPDM in organic or ganic hybrid materials of POSS/ EPDM composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 68-71(in Chinese).
高钧驰，杨荣杰. POSS/EPDM 无机-有机杂化材料[J]. 复合材料学报，2011，28(1)：68-71.

[5] Quan D P, Li S P. Poly(DL-Lactide)/hydroxyapatite (PDLLA/HA) composites Ⅱ: Effect of surface treatment of hydroxyapatite with silane agent[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 114-118 (in Chinese).
全大萍，李世普. 聚 DL-丙交酯/羟基磷灰石（PDLLA/HA）复合材料 II：硅烷偶联剂处理羟基[J]. 复合材料学报，2000，17(4)：114-118.

[6] Yan Y G, Li Y B, Zhang L, et al. In vitro bioactivity of PA6 and nano-HA/P6 composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 147-152 (in Chinese).
严永刚，李玉宝，张利，等. 纳米 HA/PA6 复合材料的体外生物活性[J]. 复合材料学报，2004，21(2)：147-152.

[7] Wang H, Li Y, Zuo Y, et al. Biocompatibility and osteogenesis of biomimetic nano-hydroxyapatite/polyamide composite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2007, 28(22): 3338-3348.

[8] Wang X, Li Y, Wei J, et al. Development of biomimetic nano-hydroxyapatite/poly (hexamethylene adipamide) composites[J]. Biomaterials, 2002, 23(24): 4787-4791.

[9] Jie W, Li Y B. Tissue engineering scaffold material of nano-apatite crystals and polyamide composite[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(3): 509-515.

[10] Mammeri F, Le Bourhis E, Rozes L, et al. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(35-36): 3787-3811.

[11] Yang J M, Lu C S, Hsu Y G, et al. Mechanical properties of acrylic bone cement containing PMMA-SiO_2 hybrid sol-gel material[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1997, 38(2): 143-154.

[12] Kamitakahara M, Kawashita M, Miyata N, et al. Apatite-forming ability and mechanical properties of CaO-free poly (tetramethylene oxide) (PTMO)-TiO_2 hybrids treated with hot water[J]. Biomaterials, 2003, 24(8): 1357-1363.

[13] Rhee S H. Bone-like apatite-forming ability and mechanical properties of poly (ε-caprolactone)/silica hybrid as a function of poly (ε-caprolactone) content[J]. Biomaterials, 2004, 25(7): 1167-1175.

[14] Arcos D, Vallet-Regí M. Sol-gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(8): 2874-2888.

[15] Sanchez C, Soler-Illia G D A, Ribot F, et al. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3061-3083.

[16] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 16886.12—2005 Biological evaluation of medical devices—Part 12: Sample preparation and reference materials[S]. Beijing: China Standard Press, 2005 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. GB/T 16886.12—2005 医疗器械生物学评价第 12 部分：样品制备与参照样品[S]. 北京：中国标准出版社，2005.

PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid materials

KE Xiaotian[1,2], HUANG Chao[1,2], ZHANG Jingling[1], KE Yu[3], WU Gang*[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, Guangzhou 510006, China;
3. Department of Biomedical Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The polycaprolactone-polyethylene glycol-polycaprolactone triblock polymer (PCEC) and the PCEC end caped with triethoxysilane were synthesized for the organic-inorganic hybrid materials fabrication. The characteristic absorption bands at 3 440, 1 732, 1 242 and 1 106 cm^{-1} assigned to PCEC, as well as absorption bands at 3 350 cm^{-1} and 1 531 cm^{-1} assigned to the urethane bond of the end caped PCEC were revealed by the FTIR spectra. The hybrid PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 material was synthesized by the end caped PCEC with tetraethyl orthosilicate, calcium nitrate tetrahydrate and triethyl phosphate via a sol-gel method. The bioactivity of the PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid material was assessed using simulated body fluid. SEM pictures display that precipitate with the calcium phosphate was presented on the surface after soaking for 24 h. XRD results show that the diffraction peaks of precipitate have the characteristic of hydroxyapatite. It is also revealed that the polymer hydrophobicity would influence the precipitate formation on the hybrid material surface. The mechanics performance test shows that with the increase of PEG content in the polymer, the compression modulus increases from 6.9 MPa to 65 MPa. The cell viability experiments show that PCEC-CaO-SiO_2-P_2O_5 hybrid material has no significant cytotoxic.

Keywords: polycaprolactone; polyethylene glycol; hybrid materials; bioactive glasses; bone repair

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140918.001

Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 光催化剂的合成及其可见光下的光催化性能

全下文载

刘旺平，王鑫，张帅，乐树坤，赵谦，姜廷顺*
（江苏大学 化学化工学院，镇江 212013）

摘 要： 采用水热法合成了花球状的 Bi_2WO_6 和介孔碳 CMK-3/Bi_2WO_6 的光催化剂，然后通过光还原得到了 Ag 负载的 Ag/Bi_2WO_6 和 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6，制备出可见光下具有高活性的光催化剂。利用紫外-可见漫反射光谱（UV-Vis DRS）、X 射线衍射（XRD）、透射电子显微镜（TEM）、高分辨透射电子显微镜（HR-TEM）和扫描电子显微镜（SEM）对制备的样品进行表征，评价样品在可见光照射下降解亚甲基蓝（MB）的光催化活性。并研究了 CMK-3 和 Ag 负载在 Bi_2WO_6 上都能提高其光催化活性的机制。结果表明：CMK-3 或 Ag 负载在 Bi_2WO_6 上都能大幅提高 Bi_2WO_6 的光催化活性，Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 光催化剂的光催化性能优于 Ag/Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6 光催化剂。

关键词： 介孔碳；Ag；Bi_2WO_6；负载；可见光催化
中图分类号： O643 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1187-07

Bi_2WO_6 作为最简单的 Aurivillius 氧化物之一，由于其能在可见光照射下分解水和降解有机污染物[1-3]，引起了广泛的关注。对于 Bi_2WO_6 的光催化效率来说，控制其大小和形态尤为重要。Shang 和 Alfaro 等[3-4]采用多种方法合成了不同尺寸和形状的 Bi_2WO_6 基光催化剂，并研究了其对光催化活性的影响。通过调整 pH 值和水热反应时间，可以得到片状、球形和花球体状的不同形状的 Bi_2WO_6[1-2]。半导体光催化活性主要依赖吸附行为、光响应区域和电子-空穴对分离率等因素。为提高 Bi_2WO_6 的光催化活性，Wang 等[5]对 Bi_2WO_6 基光催化剂进行了大量的研究。其研究表明，Ag 纳米粒子负载在球形 Bi_2WO_6 上显著增强了其光降解罗丹明 B(RhB)的光催化活性，Ren 等[6]通过醇热法制备了 Ag/Bi_2WO_6 纳米颗粒，在使细菌失活上显示了较高的光催化活性，但是催化剂颗粒太小难以回收利用。Z. J. Zhang 等[7]研究了负载在 Bi_2WO_6 上 Ag 纳米粒子的电子效应和等离子共振引起的热效应之间的协同作用能够提高 Ag/Bi_2WO_6 的光催化活性。另外，J. Zhang 等[8]对于碳质材料对 Bi_2WO_6 的修饰同样进行了大量的研究，例如，合成的 graphene-Bi_2WO_6 复合物能够提高其可见光的光催化活性。Li 等[9]用葡萄糖作为碳源，通过水热法两步制备了 C/Bi_2WO_6，使 Bi_2WO_6 的光催化性能得到了显著提高。Chen 等[10]先以介孔分子筛 SBA-15 为模板剂、蔗糖为碳源制备了介孔碳，然后通过水热法合成出了介孔碳与 Bi_2WO_6 复合物，显示出良好的光催化活性。上述研究都局限在二元体系中，对于 Bi_2WO_6 基三元体系光催化剂研究较少，Low 等[11]通过 Ag 和石墨烯共同修饰 Bi_2WO_6 纳米片以提高其在可见光下的光催化活性。最近也有用 TiO_2 基、ZnO 基的三元体系光催化剂来提高光催化性能的研究，如，Pt/Ag-TiO_2/Reduced Graphene Oxide [12]、Ag-ZnO/Reduced Graphene Oxide[13]等纳米复合物，然而这些三元体系光催化剂制备复杂且含有价格较贵的石墨烯。介孔碳（CMK-3）由于其特殊的结构、大的比表面积、均匀的孔径分布、化学惰性和导电性能引起了人们的关注，Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 三元体系复合物在光催化降解有机污染物方面也将具有优良的光催化活性。

收稿日期： 2014-07-04；**录用日期：** 2014-09-04；**网络出版时间：** 2014-09-18 11:07
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140918.001.html
基金项目： 江苏大学高级人才基金(10JDG114)
通讯作者： 姜廷顺，博士，教授，研究方向为材料化学。 E-mail：tshjiang@mail.ujs.edu.cn

引用格式： *刘旺平，王鑫，张帅，等. Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 光催化剂的合成及其可见光下的光催化性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1187-1193. Liu W P，Wang X，Zhang S，et al. Synthesis of Ag and mesoporous carbon modified Bi_2WO_6 photocatalyst and its photocatalytic property in visible light[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1187-1193.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

本文首先以水热法合成出花状球形结构的 Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6，再通过光照还原制得 Ag/Bi_2WO_6 和 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 复合物。评价了样品在可见光下对亚甲基蓝的光催化活性，并对它们的光催化机制进行了分析。

1　实验方法

1.1　样品的制备

1.1.1　介孔分子筛和介孔碳的合成

按照文献[14]的方法合成介孔分子筛(SBA-15)，以 P123、正硅酸四乙酯(TEOS)、浓盐酸、去离子水为原料制备，晶化温度为 100 ℃。按照文献[15]的方法制备介孔碳(CMK-3)，以 SBA-15 为模板、蔗糖为碳源，通过两步法制得。先在 100 ℃晶化 6 h、再升温至 160 ℃，6 h。然后将样品置于管式炉中，N_2 保护下 900 ℃，3 h，最后用 5 wt%的 HF 浸渍 24 h 除去模板，得到介孔碳(CMK-3)。

1.1.2　CMK-3/Bi_2WO_6 复合物及 Bi_2WO_6 的制备

先将 2.0 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和适量的 CMK-3 加入 10.0 mL，1.5 mol/L 的 HNO_3 溶液中，搅拌得到悬浮液 A。再将 1.0 mmol $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 加入到 60.0 mL 的去离子水中搅拌溶解形成溶液 B。再将两种溶液混合搅拌 60 min，得到黑色悬浮液。将悬浮液加入到 100 mL 带聚四氟乙烯为内衬的水热反应釜中，180℃水热反应 2.5 h，冷却至室温，过滤、洗涤，60 ℃干燥 12 h。得到不同 CMK-3 含量的 CMK-3/Bi_2WO_6，记作 CMK-3/Bi_2WO_6-y，y 为 CMK-3 与 Bi_2WO_6 的质量分数(y = 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、6.0)。另外，不加入 CMK-3，在上述相同的条件下制备纯的 Bi_2WO_6，制备的 1～10 号样品各组分含量如表 1 所示。

1.1.3　Ag/Bi_2WO_6 和 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 的制备

将 Bi_2WO_6(1.0 mmol)分散到蒸馏水中，然后加入适量的 $AgNO_3$ 得到悬浮液，该悬浮液在室温下搅拌并用 500 W 钨灯照射 1 h，过滤、洗涤，在 60 ℃下干燥 12 h，得到不同 Ag 含量的 Ag/Bi_2WO_6，记作 x-Ag/Bi_2WO_6，x 为 Ag 与 Bi_2WO_6 的质量分数(x = 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0)。用 CMK-3/Bi_2WO_6 替换 Bi_2WO_6，其他条件与上述相同，制备 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6，记作 z-Ag/CMK-3/Bi_2WO_6-y，y 为 CMK-3 与 Bi_2WO_6 的质量分数，z 为 Ag 与 CMK-3/Bi_2WO_6 复合物的质量分数，制备的 11～22 号样品组分含量如表 1 所示。

表 1　不同样品的各组分含量

Table 1　Component contents of various samples

wt%

No.	Sample	Ag	CMK-3	Bi_2WO_6
1	CMK-3	0	100	0
2	Bi_2WO_6	0	0	100
3	CMK-3/Bi_2WO_6-0.2	0	0.2	99.8
4	CMK-3/Bi_2WO_6-0.5	0	0.5	99.5
5	CMK-3/Bi_2WO_6-1.0	0	1.0	99.0
6	CMK-3/Bi_2WO_6-1.5	0	1.5	98.5
7	CMK-3/Bi_2WO_6-2.0	0	2.0	98.0
8	CMK-3/Bi_2WO_6-3.0	0	3.0	97.0
9	CMK-3/Bi_2WO_6-6.0	0	6.0	94.0
10	0.1-Ag/Bi_2WO_6	0.1	0	99.9
11	0.5-Ag/Bi_2WO_6	0.5	0	99.5
12	1.0-Ag/Bi_2WO_6	1.0	0	99.0
13	2.0-Ag/Bi_2WO_6	2.0	0	98.0
14	5.0-Ag/Bi_2WO_6	5.0	0	95.0
15	10.0-Ag/Bi_2WO_6	10.0	0	90.0
16	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-0.2	1.0	0.2	98.8
17	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-0.5	1.0	0.5	98.5
18	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.0	1.0	1.0	98.0
19	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5	1.0	1.5	97.5
20	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-2.0	1.0	2.0	97.0
21	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-3.0	1.0	3.0	96.0
22	1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-6.0	1.0	6.0	93.0

1.2　样品的表征

用 D/max 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶，K_α 辐射，波长 λ 为 0.154 nm，管电压为 40 kV，管电流为 100 mA，扫描范围 2θ 为 10°～80°，Rigaku 公司，日本)分析产物的物相结构；用 TENCNAI-12 型透射电子显微镜(Phillips 公司，日本)分析产物的孔结构与形貌；用 JSM-6480 型扫描电子显微镜(EOL 公司，日本)分析产物的形貌；用 UV-3100 型紫外-可见吸收光谱仪(Shimadzu 公司，日本)分析样品的紫外-可见漫反射吸收光谱，$BaSO_4$ 作参比。

1.3　光催化实验

通过在 GHX-2 型光催化反应器中降解亚甲基蓝(Methylene Blue，MB)溶液评价样品的光催化性能。用 500 W 钨灯作为可见光光源(用滤光片切断 420 nm 以下的光)，在 100 mL，10 mg · L^{-1} 的 MB 溶液中加入 100 mg 光催化剂并搅拌成悬浮液，然后在光催化反应器中继续搅拌暗反应 1 h 以达到 MB 溶液的吸附/脱附平衡，暗反应结束后取 5 mL 样(其吸光度和浓度分别用 A_0 和 C_0 表示)。打开光源进行光催化反应，每隔 30 min 取 5 mL (其吸光度和浓度分别用 A_t 和 C_t 表示)，高速离心去除光催化剂，取上层清液，用 TU-1810 紫外可见分光光度计在 664 nm 下测定样品的吸光度。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相结构

图 1 为 Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 样品的 XRD 谱图。由图 1 可见：CMK-3 在 2θ 约为 24.0°和 43.5°处出现了两个特征峰，分别对应于石墨碳的（002）和（101）晶面的衍射；1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 的衍射峰可以分为两组：在 2θ 为 28.3°、32.8°、32.9°、47.0°、47.1°、55.8°、58.5°、68.7°、75.9°和 78.5°处的衍射峰，分别对应于正交晶型 Bi_2WO_6 的（131）、（200）、（002）、（260）、（202）、（331）、（262）、（400）、（103）和（204）晶面，这与正交晶型 Bi_2WO_6 标准卡片（JCPDS files No. 39-0256）一致；在 2θ 为 38.1°、44.3°、64.4°和 77.5°处标有黑点的 4 个衍射峰，分别对应于面心立方银的（111）、（200）、（220）和（311）晶面，这面心立方银标准卡片（JCPDS files No. 04-0783）一致。样品 CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 和 1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 在 2θ 为 24.0°附近都有一个比较微弱的衍射峰，为 CMK-3 在（002）晶面的衍射峰，由于 CMK-3 的含量较低，其衍射峰不明显。

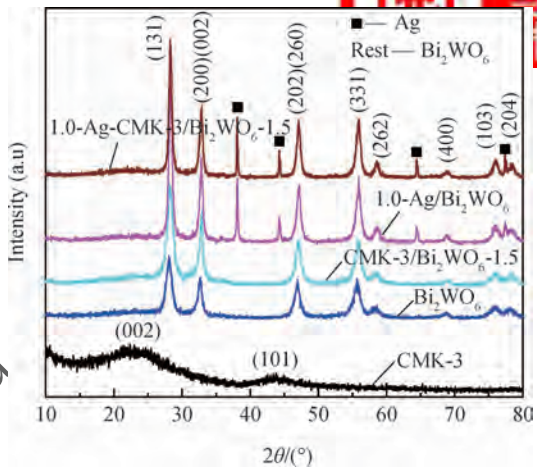
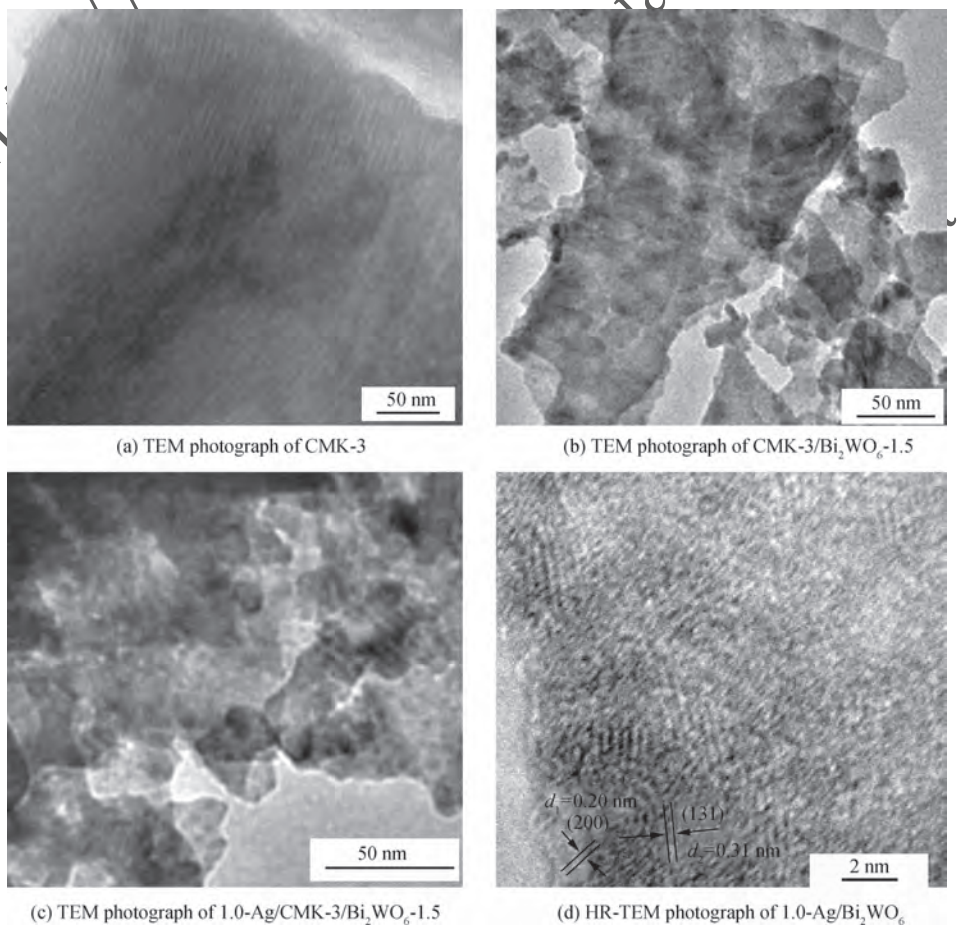


图 1 Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ag and mesoporous carbon modified Bi_2WO_6 samples

2.2 复合材料的孔结构与微观形貌

图 2 分别为 CMK-3、CMK-3/Bi_2WO_6-1.5、1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 和 1.0-Ag/Bi_2WO_6 样



(a) TEM photograph of CMK-3

(b) TEM photograph of CMK-3/Bi_2WO_6-1.5

(c) TEM photograph of 1.0-Ag/CMK-3/Bi_2WO_6-1.5

(d) HR-TEM photograph of 1.0-Ag/Bi_2WO_6

图 2 Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 样品的 TEM 照片和样品 1.0-Ag/Bi_2WO_6 的 HR-TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of Ag and mesoporous carbon modified Bi_2WO_6 samples and a HR-TEM photograph of 1.0-Ag/Bi_2WO_6 sample

http://fhclxb.buaa.edu.cn

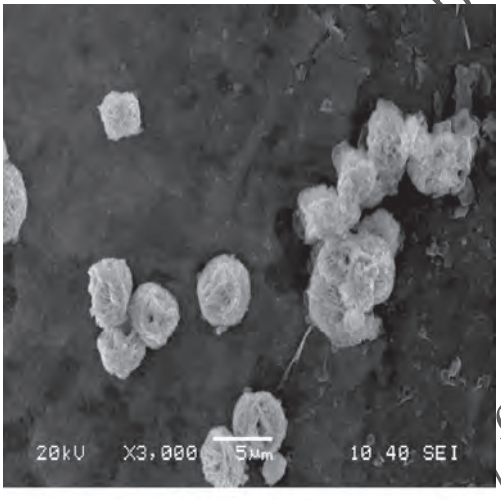
复合材料学报 赠阅

品的 TEM 和 HR-TEM 照片。由图 2(a)可看到 CMK-3 的孔道结构规整，有序性高，平均孔径在 3.4 nm 左右；由图 2(b)可以看到 CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 由纳米片组成(Bi_2WO_6 和 1.0-Ag/Bi_2WO_6 也是由片组成)，图 2(b)中的黑色部分有介孔结构出现，应该为负载的 CMK-3 的孔道结构；在图 2(c)中也可以观察到 CMK-3 的介孔结构。在图 2(d)中发现垂直方向上两个晶格条纹之间的晶面间距大约为 0.31 nm，这与正交型 Bi_2WO_6(131)晶面的 d 值很接近，该结果与 XRD 谱图一致。同时在倾斜方向上还观察到了晶面间距大约为 0.20 nm 的晶格条纹，其对应于 Ag 纳米颗粒的(200)晶面，该结果也与 XRD 谱图相吻合，表明 Bi_2WO_6 上负载了金属 Ag。

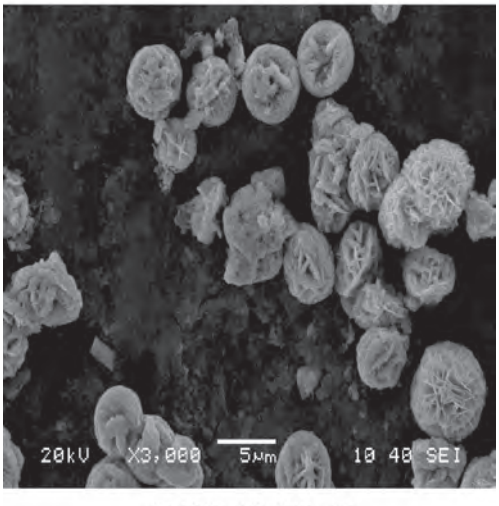
图 3 为样品 Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 的 SEM 照片。由图 3(a)和图 3(b)可以观察到，两种样品是由由片状结构相互穿插成直径约为 5 μm 的花状球形结构组成，并且产物形貌统一，介孔碳 CMK-3 的掺杂并没有影响 Bi_2WO_6 的形貌。

2.3　复合材料紫外-可见漫反射吸收光谱

图 4 为 Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 样品的 UV-Vis DRS (Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy)图和对应的禁带宽度图。由图 4(a)可知，纯 Bi_2WO_6 在大约 450 nm 处对可见光有吸收，是由于 Bi_2WO_6 固有的带隙跃迁所致；由于负载了 CMK-3，导致 CMK-3/Bi_2WO_6 样品在波长大于 450 nm 处有较宽可见光吸收带[10]；1.0-Ag/Bi_2WO_6 和 1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 与纯 Bi_2WO_6 的吸收光谱图有着明显不同，在 1.0-Ag/Bi_2WO_6 和



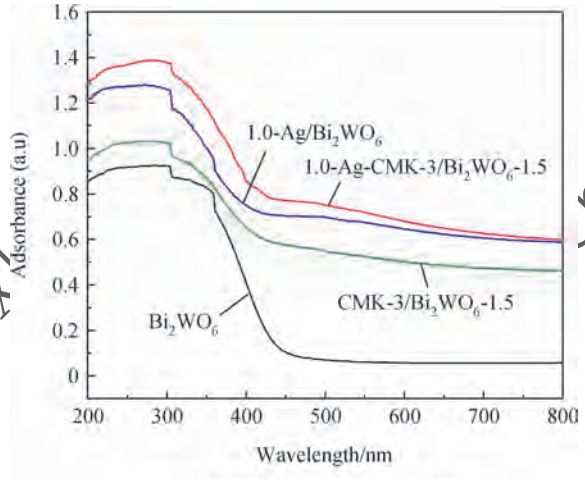
(a) Bi_2WO_6



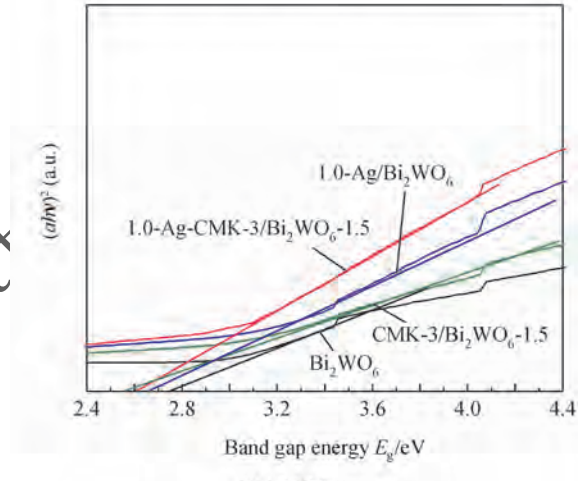
(b) CMK-3/Bi_2WO_6-1.5

图 3　Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 样品的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of Bi_2WO_6 and CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 samples



(a) UV-Vis diffuse reflectance spectre



(b) $(ah\nu)^2$-$h\nu$ curves

图 4　Ag 和介孔碳改性 Bi_2WO_6 样品的 UV-Vis 漫反射图谱

Fig. 4　UV-Vis diffuse reflectance spectra of Ag and mesoporous carbon modified Bi_2WO_6 samples

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 吸收光谱图上大约 500 nm 处可观察到一个强度较弱吸收峰，表明样品 1.0-Ag/Bi_2WO_6 和 1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 存在金属银而不是含银化合物，其在可见光区有吸收是因为 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应[6-7]，而 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应对 Bi_2WO_6 的光催化活性有一定的帮助。

根据半导体带隙与紫外-可见光吸收系数的关系式：$ah\nu=K(h\nu-E_g)^n$（其中：a、h、ν、E_g 和 K 分别为吸收系数、普朗克常量、光的频率、带隙能和一个常数，n 值由半导体的跃迁性质决定，Bi_2WO_6 属于间接跃迁，式中 n 值为 1/2[16]），样品的带隙能可以通过 $(ah\nu)^2$-$h\nu$ 作图求得，如图 4(b)所示，在图中作切线，切线与横坐标相交的值即为样品的禁带宽度，可得，Bi_2WO_6、CMK-3/Bi_2WO_6-1.5、1.0-Ag/Bi_2WO_6 和 1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 的禁带宽度分别为 2.77、2.58、2.67 和 2.62 eV。

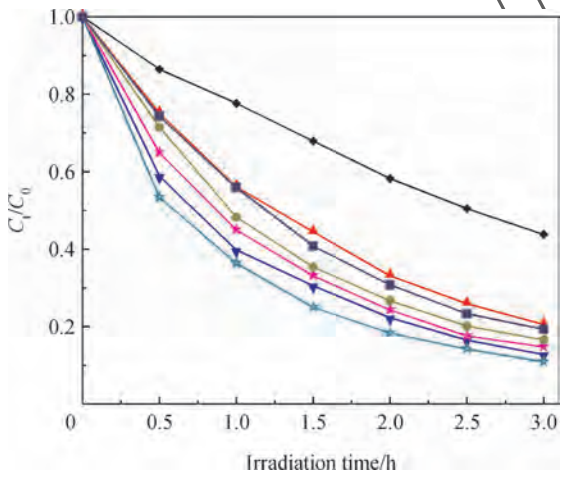
2.4 复合材料光催化性能

2.4.1 Ag 含量对 Bi_2WO_6 光催化活性影响

图 5 为不同 Ag 负载量 Bi_2WO_6 的光催化活性。由图 5 可见，当 Ag 的负载量低于 1.0%时，Bi_2WO_6 的光催化活性随着 Ag 含量的增加而提高，是由于 Ag 纳米颗粒可以作为电子受体，以促进光生电子-空穴对的分离和界面电子转移，另外，在可见光照射下 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振可以提高 Bi_2WO_6 的光催化活性[6]；当 Ag 的负载量为 1.0%时，Bi_2WO_6 的光催化活性最佳，光照 3 h 后，对 MB 的降解率达到 89.08%；当 Ag 的负载量高于 1.0%时，Bi_2WO_6 的光催化活性随着 Ag 含量的增加而逐渐降低，这归因与过量的 Ag 沉积反而促进载流子的复合，而光催化行为与光生电子-空穴的分离和由内区域到颗粒表面的扩散效率密切相关[5-6]，过量的 Ag 可能会覆盖 Bi_2WO_6 的部分活性中心，导致 Bi_2WO_6 的光催化活性降低。

2.4.2 Ag 和 CMK-3 含量对 Bi_2WO_6 光催化活性影响

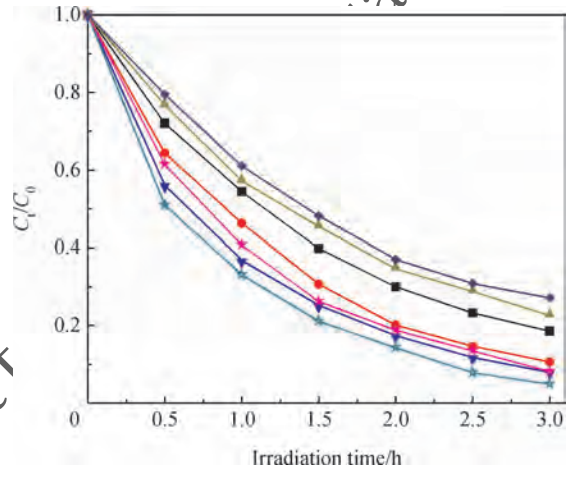
1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-y 系列样品的光催化活性如图 6 所示。与 Ag/Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6 样品相比较，Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 样品具有较高的光催化活性；在 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 系列样品中，1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5 样品的光催化活性最高，光照 3 h 后，对 MB 的降解率可达到 95.06%。光催化活性的提高是由于 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 样品中 Ag 作为电子受体可以加速电子空穴对的分离，这有利于光催化活性的提高。另外，介孔碳 CMK-3 有较大的比表面积可以提供较多的活性吸附点和光催化反应中心，CMK-3 的有序介孔孔道利于电子的转移，从而加速光生电子-空穴对的分离效率，使光催化活性得到提高。当介孔碳 CMK-3 的负载量过高时，Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 样



-◆-Bi_2WO_6；-▲-0.1-Ag/Bi_2WO_6；-■-10.0-Ag/Bi_2WO_6；-●-5.0-Ag/Bi_2WO_6；-★-2.0-Ag/Bi_2WO_6；-▼-0.5-Ag/Bi_2WO_6；-☆-1.0-Ag/Bi_2WO_6.

图 5 Bi_2WO_6 和不同的 Ag/Bi_2WO_6 光催化剂的光催化活性

Fig. 5 Photocatalytic activity of Bi_2WO_6 and various Ag/Bi_2WO_6 photocatalysts



-◆-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-6.0；-▲-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-3.0；-■-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-0.2；-●-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-0.5；-★-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-2.0；-▼-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.0；-☆-1.0-Ag-CMK-3/Bi_2WO_6-1.5.

图 6 Ag/Bi_2WO_6/CMK-3 不同光催化剂的光催化活性

Fig. 6 Photocatalytic degradation activity of various Ag/Bi_2WO_6/CMK-3 photocatalysts

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

品的光催化活性降低，由于引入过多的黑色介孔碳 CMK-3 时，其屏蔽效应会导致催化剂表面的部分活性部位被屏蔽[10]。

2.4.3　光催化机制

基于实验结果和文献[5，6，17]，Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 具有高光催化活性的机制为

$Bi_2WO_6 + h\nu \rightarrow Bi_2WO_6(h^+) + Bi_2WO_6(e^-)$

$e^- + Ag \rightarrow Ag(e^-)$

$e^- + CMK\text{-}3 \rightarrow CMK\text{-}3(e^-)$

$Ag(e^-) + CMK\text{-}3(e^-) + O_2 \rightarrow Ag + CMK\text{-}3 + O_2 \cdot^-$

在可见光照射下，激发到 Bi_2WO_6 导带上的光生电子(e^-)被 Ag 纳米粒子捕获，由于在金属-半导体界面的 Ag 纳米粒子有较高的 Schottky 势垒，减少了光生电子-空穴复合的可能性。光生电子与吸附在 Bi_2WO_6 表面氧分子作用产生活性氧自由基($O_2 \cdot^-$)。活性氧自由基和光生空穴(h^+)作用可以降解亚甲基蓝，并且适量的 Ag 沉积能够增加表面的羟基含量，从而提高光催化活性[18]。同时，CMK-3 是良好的导电材料且具有有序介孔结构，负载在 Bi_2WO_6 上的 CMK-3 能够加速光生电子从 Bi_2WO_6 到亚甲基蓝的转移，O_2 分子可以捕获储存在 CMK-3 上的电子形成活性氧自由基($O_2 \cdot^-$)，活性氧自由基($O_2 \cdot^-$)与亚甲基蓝发生氧化反应。因此，CMK-3 的负载可以加速电子的转移，提高电子-空穴对的分离效率，从而提高光催化活性[9]。

3　结　论

(1) 水热法成功合成了花球状的 Bi_2WO_6 和介孔碳(CMK-3)/Bi_2WO_6，并通过光还原过程制备了 Ag/Bi_2WO_6 和 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6。

(2) Bi_2WO_6 负载了 Ag 和 CMK-3 后，所得到样品 Ag/Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6 的光催化活性都要远远高于纯 Bi_2WO_6，同时负载 Ag 和 CMK-3 后，样品 Ag-CMK-3/Bi_2WO_6 的光催化活性高于 Ag/Bi_2WO_6 和 CMK-3/Bi_2WO_6。

(3)光催化活性的提高是由于 Ag 和 CMK-3 都可以作为电子受体，使电子-空穴对得到有效的分离，从而提高 Bi_2WO_6 的光催化活性。

参考文献：

[1] Zhang Z J, Wang W Z, Shang M, et al. Low-temperature combustion synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1): 1013-1018.

[2] Zhang L S, Wang W Z, Chen Z G, et al. Fabrication of flower-like Bi_2WO_6 superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(24): 2526-2532.

[3] Shang M, Wang W Z, Sun S M, et al. Bi_2WO_6 Nanocrystals with high photocatalytic activities under visible light [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112 (28): 10407-10411.

[4] Alfaro S O, de la Cruz A M L. Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi_2WO_6 and $Bi_2W_2O_9$ obtained by co-precipitation method [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 383(1-2): 128-133.

[5] Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, et al. Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi_2WO_6 nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(11): 4751-4758.

[6] Ren J, Wang W Z, Sun S M, et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi_2WO_6 loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2009, 92(1-2): 50-55.

[7] Zhang Z J, Wang W Z, Gao E, et al. Photocatalysis coupled with thermal effect induced by SPR on Ag-loaded Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 25898-25903.

[8] Zhang J, Huang Z H, Xu Y, et al. Hydrothermal synthesis of graphene/Bi_2WO_6 composite with high adsorptivity and photoactivity for azo dyes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(5): 1562-1569.

[9] Li Y Y, Liu J P, Huang X T, et al. Carbon-modified Bi_2WO_6 nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light[J]. Dalton Transactions, 2010, 39(14): 3420-3425.

[10] Chen S H, Yin Z, Luo S L, et al. Photoreactive mesoporous carbon/Bi_2WO_6 composites: Synthesis and reactivity [J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 7-12.

[11] Low J X, Yu J G, Li Q, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of plasmonic Ag and graphene co-modified Bi_2WO_6 nanosheets[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(3): 1111-1120.

[12] Ong W L, Gao M, Ho G W, Hybrid organic PVDF-inorganic M-rGO-TiO_2(M=Ag, Pt) nanocomposites for multifunctional volatile organic compound sensing and photocatalytic degradation-H_2 production [J]. Nanoscale, 2013, 5 (22): 11283-11290.

[13] Pant H R, Pant B, Kim H J, et al. A green and facile one-pot synthesis of Ag-ZnO/RGO nanocomposite with effective photocatalytic activity for removal of organic pollutants[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5083-5091.

[14] Zhao D Y, Huo Q S, Feng J L, et al. Nonionic triblock and

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(24): 6024-6036.

[15] Jun S, Joo S H, Ryoo R, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(43): 10712-10713.

[16] Yu J G, Xiong J G, Cheng B, et al. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(6): 1968-1972.

[17] Yu J G, Ma T T, Liu S W. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(8): 3491-3501.

[18] Lu W W, Gao S Y, Wang J J. One-pot synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(43): 16792-16800.

Synthesis of Ag and mesoporous carbon modified Bi_2WO_6 photocatalyst and its photocatalytic property in visible light

LIU Wangping, WANG Xin, ZHANG Shuai, LE Shukun, ZHAO Qian, JIANG Tingshun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Flower sphere-like Bi_2WO_6 and mesoporous carbon CMK-3/Bi_2WO_6 photocatalysts were synthesized by hydrothermal method, and then Ag/Bi_2WO_6 and Ag/CMK-3/Bi_2WO_6 were prepared via a photoreduction process in order to obtain the photocatalysts with high visible light activities. The as-prepared samples were characterized by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope(TEM), high resolution transmission electron microscope (HR-TEM) and scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic activities of the samples were evaluated by the photodegradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. The mechanism for the enhancement of the photocatalytic activity of CMK-3 and Ag-loaded Bi_2WO_6 was also investigated. The results show that CMK-3 or Ag loading greatly improves the photocatalytic activity of Bi_2WO_6, the photocatalytic activity of Ag/CMK-3/Bi_2WO_6 photocatalyst is superior to the activities of CMK-3/Bi_2WO_6 and Ag/Bi_2WO_6 photocatalysts.

Keywords: mesoporous carbon; Ag; Bi_2WO_6; loading; visible light photocatalysis

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150619.001

全文下载

“离位”增韧预成型体压缩特性

刘刚*[1]，李伟东[1]，李龙[2]，肇研[2]，益小苏[1]

（1. 中航工业复合材料技术中心 北京航空材料研究院，先进复合材料重点实验室，北京 100095；
2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 针对“离位”增韧预成型体的液态成型工艺性，研究了两种不同结构形式增韧层“离位”增韧预成型体的厚度压缩特性。分别采用多孔薄膜结构增韧层、高孔隙率无纺布结构增韧层与碳纤维织物交替铺层制备“离位”增韧预成型体，采用力学试验机测试其厚度压缩特性。实验结果表明，预成型体压缩过程中，在相同压力水平下，增韧层的引入会降低预成型体的纤维体积分数；不同压力水平下，预成型体的压缩行为与增韧层结构形式有关。此外，采用织物预成型体厚度压缩本构模型，对“离位”增韧预成型体的压缩厚度进行了预测，通过模型预测值与实验值的比较，确定了模型中的经验指数 $k=8$ 时，两者吻合较好。

关键词： “离位”增韧；预成型体；厚度压缩；本构模型；织物

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1194-07

复合材料液态成型工艺(LCM)技术是先进树脂基复合材料低成本制造技术的一个重要发展方向。目前已获得成功应用的 LCM 技术包括树脂传递模塑成型工艺(RTM)、真空辅助树脂浸渗工艺(VARI)和树脂膜浸渗工艺(RFI)[1]，其中 RTM 工艺的应用最为突出。RTM 工艺是将纤维或织物预成型体置于闭合模具中，在外压驱动下将低黏度液态树脂注入模具型腔内，经固化最终获得具有优良综合性能的复合材料制件。RTM 工艺的优点不仅可降低复合材料的制造成本，而且有利于接近无余量零件的制造[2]。对于 RTM 工艺而言，近净尺寸预成型技术是其关键技术环节，直接影响到成型工艺质量。在制备织物预成型体时，织物的厚度压缩特性是需要重点关注的性能之一，蓬松状态的织物在压力作用下，自身的厚度逐渐下降，预成型体的纤维体积分数逐渐上升，而这将导致预成型体渗透率的下降，使得 RTM 工艺过程中，树脂的流动难度增加，但高纤维体积分数意味着较高的复合材料力学性能。因此，必须在 RTM 工艺性和复合材料的力学性能之间寻找平衡点[3-4]。

从降低制造成本的角度出发，目前，RTM 工艺中用于制备织物预成型体的材料以二维或三维织物为主。国内外对此类织物的压缩行为已开展了广泛研究。最早由 Gutowski 等[5]根据纤维的凹凸结构及弯曲受力形式建立了压缩应力与纤维体积含量的数值关系。Robitaille 和 Gauvin[6-7]综合对比了 10 多种织物预成型体的压缩特性，发现织物预成型体的层数、压缩加载速率、加压温度、润滑条件及铺层顺序对预成型体的压缩行为都会产生影响。B. Chen 等[8]通过实验和理论分析研究了 RTM 工艺过程中织物预成型体的压缩行为，找到了影响预成型体压缩行为的主要因素，并建立了包含纤维体积分数、压缩载荷以及预成型体厚度减少量之间的数值解析模型。Z. R. Chen 等[9-10]从纤维束截面的微观变形机制以及纤维束的宏观波形压平机制出发，建立了单层机织物的压缩模型，并根据相邻层的嵌套机制及层间的压实效应，建立了多层机织物预成型体的压缩模型。Lomov 等[11]采用蒙特卡罗模拟方法模拟了不同织物预成型体压缩过程中的嵌套效应，发现纱线平直度、织物编织密度、织物类型、织物层数及织物剪切状态对预成型体厚度压缩行为中随机嵌套效应会产生明显影响。Potluri 和 Sagar[12]运用能量最小原理对纤维预成型体的压缩行为进行了建模。郭启微和吴晓青[13]针对 RTM

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-11-02；**网络出版时间：** 2015-06-19 13:34
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150619.1334.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(51203144)
通讯作者： 刘刚，博士，高级工程师，研究方向为树脂基复合材料。 E-mail：liugang@iccas.ac.cn

引用格式： *刘刚，李伟东，李龙，等. “离位”增韧预成型体压缩特性[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1194-1200. Liu G，Li W D，Li L，et al. Compaction properties of “ex-situ” toughened preforms[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1194-1200.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

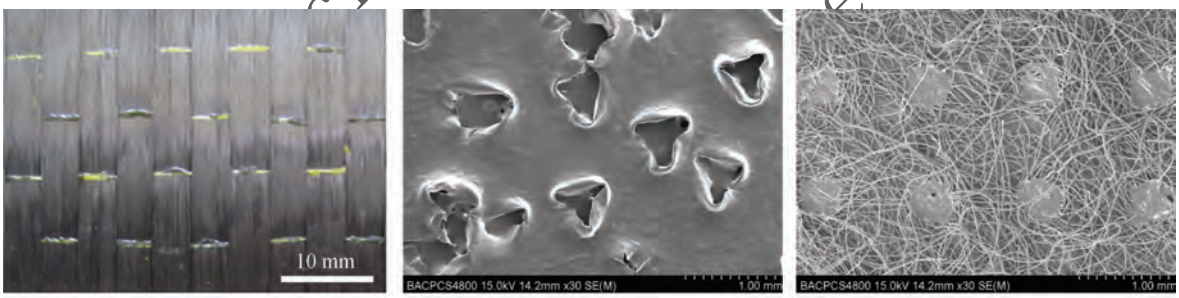
工艺中合模时对织物造成的压缩问题，采用 CCD 显微摄像仪获取了不同压缩程度下复合材料制件的横截面图像，研究了织物的厚度压缩行为。此外，对织物压缩行为的研究还包括定型剂对预成型体压缩行为的影响[14]，以及 VARI 中织物预成型体的压缩特性等[15-16]。

对于 RTM 工艺而言，由于基体材料使用低黏度的树脂，其初始分子量较小，固化后交联密度高而显现出本征脆性，加之使用二维纤维织物作为增强体，复合材料层间性能不足的问题尤为明显。因此在某些应用条件下，需要大幅度提高复合材料的韧性尤其是层间抗冲击性能。研究表明，在织物层间插入热塑性"离位"增韧层是提高复合材料韧性的有效手段之一[17-19]。根据文中所提及的预成型体压缩特性的影响因素，如织物结构形式、铺层方式和织物层数等，"离位"增韧层的引入可能会改变预成型体的厚度压缩行为，影响复合材料的纤维体积分数，从而影响最终复合材料制件的性能。目前国内外鲜有针对"离位"增韧层对预成型体压缩特性的影响所开展的研究工作报道。本文重点研究了两种不同形式"离位"增韧层对预成型体压缩特性的影响，根据 Chen 等[20]提出的织物预成型体厚度压缩本构模型，建立了"离位"增韧预成型体压缩过程中压力与预成型体厚度的关系，并进行了实验验证。

1 实 验

1.1 原材料

增强纤维：T700 碳纤维单向织物 U7192D，舟山市岱山飞舟新材料有限公司，织物的结构形式如图 1(a)所示。"离位"增韧层：多孔薄膜结构形式增韧层(见图 1(b))，面密度约为 20 g/m^2，厚度约为 20 μm，北京航空材料研究院；无纺布结构形式增韧层(见图 1(c))，面密度约为 20 g/m^2，厚度约为 20 μm，北京航空材料研究院。



(a) T700 uniaxial carbon fabric (b) Toughening layer of porous film (c) Non-woven fabric

图 1 T700 单向碳纤维织物及增韧层的结构

Fig. 1 Structure of T700 uniaxial carbon fabric and toughening layers

1.2 预成型体制备

非增韧及"离位"增韧预成型体的试样尺寸均为 70 mm×70 mm，铺层方式为准各向同性铺层$[45/0/-45/90]_{6s}$，共 48 层。其中，"离位"增韧层周期性地排布于每层织物层间。为便于描述，下文中 C-Preform 表示非增韧预成型体，F-Preform 表示采用多孔薄膜结构增韧层进行"离位"增韧的预成型体，N-Preform 表示采用无纺布结构增韧层进行"离位"增韧的预成型体，3 种预成型体的预定型工艺均为 80 ℃下真空预定型 30 min。真空定型之后 3 种预成型体的初始厚度分别为：C-Preform 约 10.6 mm、F-Preform 约 13.1 mm 和 N-Preform 约12.5 mm。

1.3 预成型体压缩实验

采用 Autograph 万能实验机测试预成型体的压缩性能，加载速度为 2 mm/min，实验过程中记录载荷-位移曲线。

2 结果与讨论

2.1 层间"离位"附载增韧层对预成型体压缩性能的影响

不同预成型体压缩性能测试的厚度-压力曲线如图 2 所示。在测试过程中，随着压缩载荷的增加，预成型体厚度的减小大致可分成 3 个阶段，首先是近乎于线性下降，而后是非线性下降，最后又表现为线性下降。3 个阶段分别对应着预成型体内部纤维及层间"离位"增韧层不同尺度的运动。

在第 1 个阶段主要是预成型体内部织物层间的挤压，原本相对松散的层间在压缩载荷的作用下，逐渐变得密实。这里需要指出的是，"离位"附载的

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

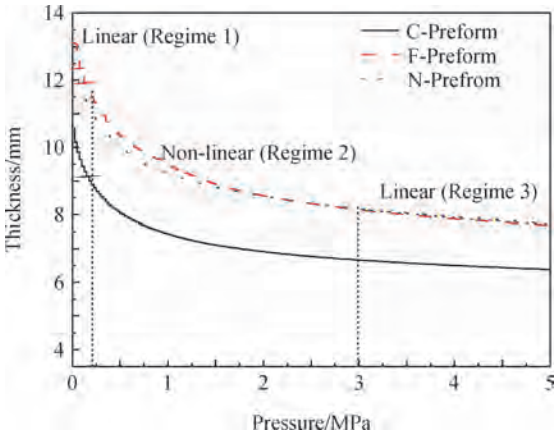


图 2　T700 单向碳纤维织物预成型体厚度-压力曲线

Fig. 2　Thickness-pressure curves of T700 uniaxial carbon fiber fabric preforms

增韧层对这一阶段的影响较大，层间未附载增韧层的预成型体在经历一个较小的压缩位移之后，层间松散的结构就会被压实，而层间附载增韧层的预成型体则需要经历一个相对较大的压缩位移以后，层间相对松散的结构才会被压实。

在第 2 个阶段主要是预成型体内部织物表面附载的增韧组分的压实以及织物层内纤维束被压实的混合压缩过程，因而表现为压缩载荷随压缩位移的非线性增加。相比非增韧预成型体，由多孔薄膜以及无纺布“离位”增韧的预成型体在压缩的非线性阶段经历相对较长的时间才能完成织物表面附载的功能组分的压实以及织物层内纤维束的压实。在这个过程中，伴随着多孔薄膜、高孔隙无纺布的压实以及织物层内纤维束的压实过程，压缩过程相对复杂。首先，分析两种增韧层的结构，理论上多孔薄膜是不可压缩的，但薄膜制作过程中经历的机械打孔工艺，会使原本平整的薄膜变得相对凸凹不平(见图 1(b))，增大了其压缩变形量。而高孔隙无纺布，内部纤维无序排布(见图 1(c))，可压缩性不仅取决于无纺布内部的高孔隙部位，也取决于无纺布制造过程中加固点所占的比例，理论上加固点的存在会弱化无纺布的可压缩性。因而，在较小的压缩载荷下无纺布的可压缩性表现为高孔隙部位的压缩(易压缩)，在较大的压缩载荷作用下无纺布的可压缩性表现为加固点的压缩(不易压缩)。

第 3 个阶段发生在高压缩载荷下，此时预成型体的层间层内压缩都已达到极限，只可能发生纤维束内，单根纤维之间的相对滑移、取向。由于 RTM 复合材料中纤维的体积分数不可能达到这种地步，所以此阶段的压缩机制暂不作分析。

结合预成型体的压缩性能，利用式(1)将预成体的厚度转化成纤维体积分数，得到增韧层附载形式对预成型体压缩过程中纤维体积分数 S_f 的影响规律：

$$S_f = \frac{nA}{\rho h} \times 10^{-1} \tag{1}$$

式中：n 为织物层数；A 为织物面密度，g/m^2；ρ 为纤维体密度，g/m^3；h 为预成形体厚度，mm。

图 3 为非增韧及层间附载不同形式增韧层预成型体的合模压力与纤维体积分数之间的对应关系。可以看出，相比增韧预成型体，非增韧预成型体所需合模压力随目标纤维体积分数的增大，上升较慢。对于高性能纤维增强复合材料常用的纤维体积分数范围 55%～60%而言，增韧预成型体所需的合模压力是非增韧预成型体的 6～8 倍。这说明，由多孔薄膜或无纺布“离位”增韧的 U7192D 复合材料，欲使其纤维体积分数达到合理使用范围，需要较大的合模压力。

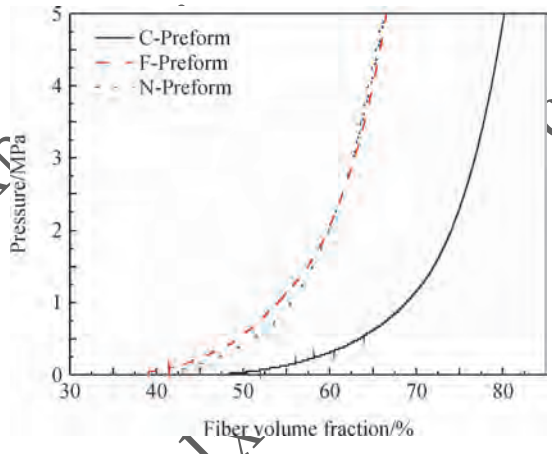


图 3　T700 单向碳纤维织物预成型体合模压力随纤维体积分数的变化

Fig. 3　Fiber volume fraction-pressure curves of T700 uniaxial carbon fiber fabric preforms

2.2　预成型体压缩过程本构关系

根据 Chen 等[20]提出的关于纤维织物预成型体压缩过程非线性变化的理论模型，本文拟采用实验验证该模型是否同样适用于织物层间附载了增韧层的“离位”增韧预成型体。该理论模型建立的压缩过程中厚度 T 与压力 P 的关系为

$$C_b(T) = \frac{1 - S_0 T_0 / T}{1 - S_0}\left(\frac{1 - T_f/T}{1 - T_f/T_0}\right)^k C_{b0} + \left[2 - \frac{S_0 T_0}{T} - \left(1 - \frac{S_0 T_0}{T}\right)\left(\frac{1 - T_f/T}{1 - T_f/T_0}\right)^k\right] C_s \tag{2}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$P=\frac{1}{C_b(T)}\left(1-\frac{T}{T_0}\right) \tag{3}$$

式中：$C_b(T)$为织物预成型体的体压缩率；T_0 为织物预成型体的初始厚度；S_0 为织物预成型体的初始纤维体积分数，可由式(1)计算得到；纤维的可压缩率 C_s 可由纤维的弹性模量及泊松比求得，即 $C_s=3(1-2\nu)/E$，A、ρ、ν 和 E 可由手册查得；k 为实验拟合指数；C_{b0}为压缩曲线第 1 阶段的斜率，根据式(4)计算得到；T_f 为完成压缩实验后预成型体的最终厚度，由实验参数决定。

$$C_{b0}=-\frac{1}{T_0}\cdot\frac{dT}{dP}\bigg|_{P\to 0} \tag{4}$$

2.3 预成型体压缩特性实验验证

根据 2.2 节建立的织物预成型体厚度-压力本构模型，结合式(2)和式(3)得到厚度-压力的模型计算结果，其中厚度-压力模型所用到的拟合参数如表 1 所示。

表 1 T700 单向碳纤维织物预成型体压缩过程厚度-压力关系模型拟合参数

Table 1 Fitted parameters for thickness-pressure relationship model used in T700 uniaxial carbon fiber fabric preforms compaction process

Preform	T_0/mm	S_0/%	A/(g·m^{-2})	ρ/(g·cm^{-3})	C_s/MPa^{-1}	ν	E/GPa	k	C_{b0}/MPa^{-1}	T_f/mm
C-Preform	10.61	48.5	92	1.8	6.52×10^{-6}	0.25	230	2	1.5	5.22
F-Preform	13.08	39.0	192	1.8	6.52×10^{-6}	0.25	230	2	1.0	6.16
N-Preform	12.51	40.9	192	1.8	6.52×10^{-6}	0.25	230	2	1.0	5.81

图 4 为非增韧预成型体压缩过程厚度-压力实验值与模型计算值对比。可以看出，模型计算值与实验值吻合良好，说明针对非增韧的 U7192D 体系而言，在模型经验指数 k 为 2 时，在合理的压力范围内，可以有效地反映预成型体压缩过程中厚度或纤维体积分数与压力的关系。

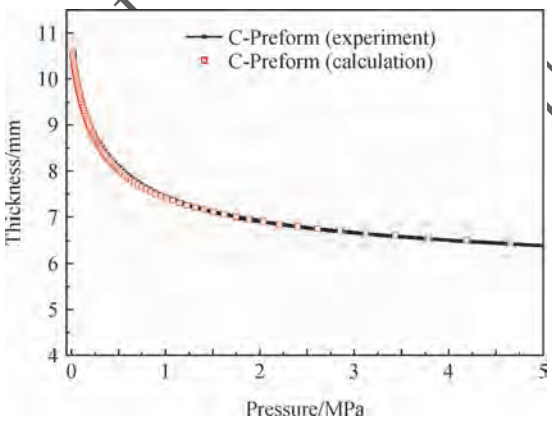


图 4 T700 单向碳纤维织物非增韧预成型体压缩过程厚度-压力实验值与模型计算值对比

Fig. 4 Comparison of thickness-pressure with experiment and model calculation under T700 uniaxial carbon fiber fabric preforms compaction process

图 5 为多孔薄膜"离位"增韧预成型体压缩过程厚度-压力实验值与模型计算值对比。可以看出，对于多孔薄膜"离位"增韧 U7192D 体系来说，在较高的压力水平下(2～5 MPa)，模型计算值与实验值吻合良好，但在较低的压力水平下(0～2 MPa)，模型计算值与实验值吻合度相对较差。

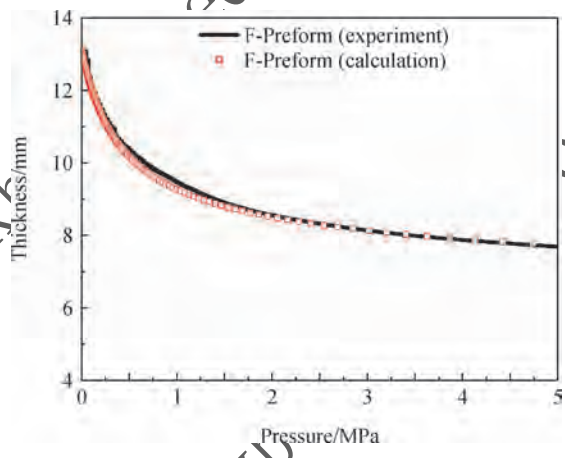
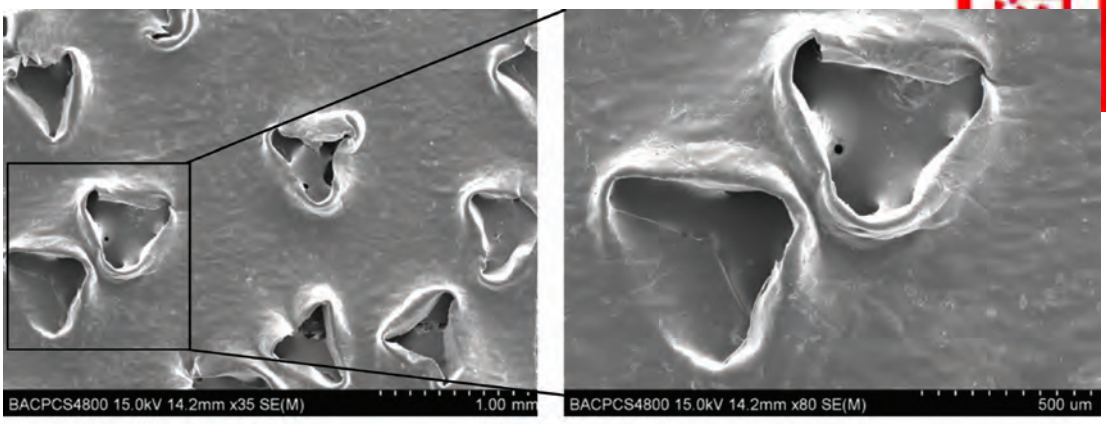


图 5 T700 单向碳纤维织物多孔薄膜"离位"增韧预成型体压缩过程厚度-压力实验值与模型计算值对比

Fig. 5 Comparison of thickness-pressure with experiment and model calculation under T700 uniaxial carbon fabric preforms compaction process toughened by porous film

多孔薄膜"离位"增韧预成型体在较低压力水平下，模型计算值与实验值吻合度不高的原因可能是未考虑多孔膜的结构形式对压缩过程的影响。在压缩的初期，多孔薄膜孔边凸起的部位(见图 6)可能会限制层间间隙的减小，从而导致在较低的压力水平下，压缩厚度的实验值略大于模型计算值。但随着压力的增大，层间间隙逐渐减小，多孔薄膜孔边凸起部位会逐渐被压实或倒入至多孔结构内，此时模型计算值与实验值重新趋于一致。

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Micro-structure (b) Protrusion at the edge

图 6 T700 单向碳纤维织物多孔薄膜微观 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of T700 uniaxial carbon fiber fabric porous film

图 7 为无纺布“离位”增韧预成型体压缩过程厚度-压力实验值与模型计算值对比。可以看出，对于无纺布“离位”增韧 U7192D 体系来说，在较低的压力水平下(0～0.75 MPa)，模型计算值较实验值略高，但在较高的压力水平下(0.75～5.00 MPa)，模型计算值较实验值略低。

分析其原因可能与无纺布自身的结构形式有关，如图 8 所示。在压缩的初期，无纺布自身高孔隙部位的纤维无序排布且呈相对蓬松状态，随着压力的增加，预成型体层间间隙下降较模型计算值大，因此，表现出模型计算值略高于实验值。而在无纺布制造过程中加固点处的纤维被融化且固结在一起，随着压力的持续升高，加固点会降低层间间隙减小的能力，因此，在较高的压力水平下实验值略高于模型计算值。

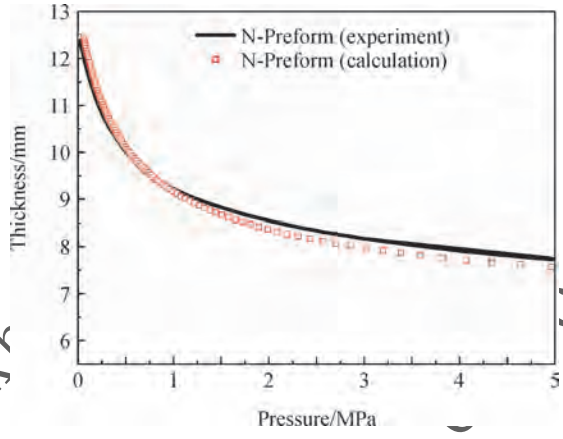
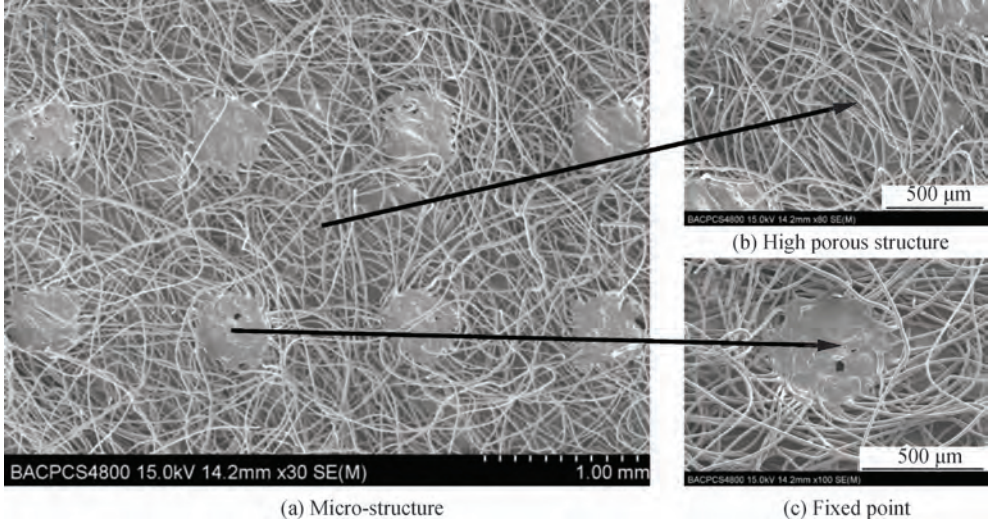


图 7 T700 单向碳纤维织物无纺布“离位”增韧预成型体压缩过程厚度-压力实验值与模型计算值对比

Fig. 7 Comparison of thickness-pressure with experiment and model calculation under T700 uniaxial carbon fiber fabric preforms compaction process toughened by non-woven fabric



(a) Micro-structure (b) High porous structure (c) Fixed point

图 8 T700 单向碳纤维织物无纺布微观 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrographs of T700 uniaxial carbon fiber fabric by non-woven fabric

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

3 结 论

（1）T700 单向碳纤维织物预成型体层间"离位"附载增韧层后，将增加预成型体的初始厚度，同时降低预成型体初始的体积分数。

（2）压缩过程中，随着压力的增加，T700 单向碳纤维织物预成型体增韧层的结构形式对预成型体厚度的减小（纤维体积分数增加）有一定影响。在较低的压力水平下，增韧层对预成型体压缩过程的影响主要体现在多孔薄膜孔边凸起及无纺布高孔隙部位的压缩；在较高压力水平下，无纺布加固点会在一定程度上限制预成型体的层间压缩。

（3）基于文献[20]所建立的关于 T700 单向碳纤维织物预成型体压缩过程的本构关系，预测了"离位"增韧预成型体的厚度-压力关系。通过模型预测值与实验值的比较，确定了模型中的经验指数 $k=2$，并且实验值与模型预测值吻合较好。

参考文献：

[1] Chen X B. Development of advanced polymer composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2000, 20(1): 46-54 (in Chinese).
陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 46-54.

[2] Li W D, Liu G, Bao J W, et al. Research of processing characteristics and mechanical properties of semi-prepreg RTM composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(3): 57-62(in Chinese).
李伟东，刘刚，包建文，等. 贫胶预浸料-RTM 成型工艺及其复合材料力学性能研究[J]. 航空材料学报, 2014, 34(3): 57-62.

[3] Chen B, Chou T W. Compaction of woven-fabric preforms in liquid composite molding processes: Single-layer deformation [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(10): 1519-1526.

[4] Chen B, Chou T W. Compaction of woven-fabric preforms: nesting and multi-layer deformation[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(12): 2223-2231.

[5] Gutowski T G, Cai Z, Bauer S, et al. Consolidation experiments for laminate composites[J]. Journal of Composite Materials, 1987, 21(7): 650-669.

[6] Robitaille F, Gauvin R. Compaction of textile reinforcements for composites manufacturing. I: Review of experimental results[J]. Polymer Composites, 1998, 19(2): 198-216.

[7] Robitaille F, Gauvin R. Compaction of textile reinforcements for composites manufacturing. II: Compaction and relaxation of dry and H_2O—saturated woven reinforcements[J]. Polymer Composites, 1998, 19(5): 543-557.

[8] Chen B, Lang E J, Chou T W. Experimental and theoretical studies of fabric compaction behavior in resin transfer molding [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 317(1): 188-196.

[9] Chen Z R, Ye L, Kruckenberg T. A micromechanical compaction model for woven fabric preforms. Part I: Single layer [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(16): 3254-3262.

[10] Chen Z R, Ye L. A micromechanical compaction model for woven fabric preforms. Part II: Multilayer[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(16): 3263-3272.

[11] Lomov S V, Verpoest I, Peeters T, et al. Nesting in textile laminates: Geometrical modelling of the laminate[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(7): 993-1007.

[12] Potluri P, Sagar T V. Compaction modelling of textile preforms for composite structures[J]. Composite Structures, 2008, 86(1): 177-185.

[13] Guo Q W, Wu X Q. Compressibility of plain-woven fabrics in composite[J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(5): 42-45(in Chinese).
郭启微，吴晓青. 复合材料中平纹机织物的压缩性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(5): 42-45.

[14] Liang Z Q, Tang B M, Li Y L, et al. Study on the compressibility of fabric preforms[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(6): 5-8(in Chinese).
梁子青，唐邦铭，李艳亮，等. 织物预成型体的可压缩性研究[J]. 材料工程, 2006(6): 5-8.

[15] Yang J S, Xiao J Y, Zeng J C, et al. Compressibility of fabric performs in vacuum infusion molding process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 1-7(in Chinese).
杨金水，肖加余，曾竞成，等. 真空导入模塑工艺中织物预成型体的可压缩性[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 1-7.

[16] Duan Y X, Tan Z Y, Zhao Y, et al. Compression responses of preform in vacuum infusion process[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2008, 21(4): 370-377.

[17] Zhang P, Liu G, Hu X L, et al. Properties of toughening RTM composites by structural toughening layer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 1-7(in Chinese).
张朋，刘刚，胡晓兰，等. 结构化增韧层增韧 RTM 复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 1-7.

[18] Yi X S, Zhang P, An X F, et al. Development and application of advanced aeronautical polymer matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10): 72-76 (in Chinese).
益小苏，张明，安学锋，等. 先进航空树脂基复合材料研究与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 72-76.

[19] Cheng Q F. Studies on toughening composites based on BMI resin by ex-situ concept[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007(in Chinese).
程群峰. 双马来酰亚胺树脂基复合材料的离位增韧研究[D].

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

杭州：浙江大学，2007.

[20] Chen B, Cheng A H D, Chou T W. A nonlinear compaction model for fibrous preforms[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(5): 701-707.

Compaction properties of "ex-situ" toughened preforms

LIU Gang*[1], LI Weidong[1], LI Long[2], ZHAO Yan[2], YI Xiaosu[1]

(1. National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, AVIC Composites Center, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: According to the requirments of liquid composite moulding, the compaction behaviors of two types of "ex-situ" toughened preforms were investigated. The preforms were fabricated by interleaving such "ex-situ" toughening layers as the porous film or the non-woven fabric between the carbon fabrics. The thickness of the preforms under different pressure was measured by the mechanical testing machine. The results show that the "ex-situ" toughening layers decreses the fiber volume fraction of the preforms under a certain pressure, and the compaction behaviors of the preforms, under different pressures, depend on the micro-structure of the toughening layers. Additionally, the thickness of the preforms was predicted by adopting a compaction constitutive model for the fabric. It is shown that the calculated results are in good agreement with the experimental results when the empirical coefficient $k=2$.

Keywords: "ex-situ" toughening; preforms; thickness compaction; constitutive model; fabric

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.004

分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料的合成及其对海水中 2，4，6-三氯苯酚的吸附性能

全下文载

张佳丽[1]，叶然[2]，徐潇潇[1]，俞林佳[1]，吕珊珊[1]，朱丽娜[1]，叶思[1]，沈昊宇*[1]，夏清华[3]

（1. 浙江大学 宁波理工学院，宁波 315100；2. 国家海洋局 宁波海洋环境监测中心站，宁波 315012；
3. 湖北大学 有机化工新材料湖北省协同创新中心，武汉 430062）

摘　要： 为了实现海水中 2，4，6-三氯苯酚（2，4，6-TCP）的选择性吸附和去除，采用超声协助悬浮聚合法以 2，4，6-三氯苯酚为模板制备了分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer）。通过元素分析（EA）、X 射线衍射（XRD）、傅里叶变换红外（FTIR）光谱分析、透射电子显微镜（TEM）、振动样品磁强计（VSM）等手段对 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的组成、结构、形貌、磁性等进行表征，并研究了其应用于吸附和去除海水中 2，4，6-三氯苯酚（2，4，6-TCP）污染物的性能。结果表明：合成的 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 平均粒径约为 800 nm，饱和磁化强度为 32.6 emu·g^{-1}；水溶液中 2，4，6-TCP 的饱和吸附量为 105.26 mg·g^{-1}，高于非分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@NH_2-polymer）的饱和吸附量（76.92 mg·g^{-1}），nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的等温吸附线大体符合 Langmuir 模型。吸附热力学研究表明，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附过程是自发的吸热熵增过程；吸附过程可在 5 min 内达到平衡，动力学数据和准二级动力学模型符合较好；其吸附过程去除 2，4，6-TCP 的活化能为 78.0 kJ·mol^{-1}。海水中的共存物质对吸附 2，4，6-TCP 几乎无干扰，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 经洗脱后可以循环使用 5 次以上。nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 能高选择性地有效去除海水中的 2，4，6-TCP。

关键词： 分子印迹；纳米 Fe_3O_4；高分子；磁性复合材料；2，4，6-三氯苯酚；吸附性能

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1201-10

核-壳结构纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@polymer）是一类新型功能化材料[1]，其制备方法多样、工艺相对容易控制，具有结构、功能的可预期性、可调控性和可剪裁性，因而日渐成为国内外科学家的研究热点[2-3]，并在材料[4]、化学[5]、医学[4]、生物[4]和环境工程[6-8]等领域有着广泛的应用前景。由于其具有磁性[9-10]，采用磁分离技术能方便地分离和回收[11-12]，将其用于废水处理吸附剂的探索引起了众多研究者的兴趣。

氯酚类化合物（Cps），如二氯苯酚（DCP）、三氯苯酚（TCP）、四氯酚（TeCP）和五氯酚（PCP）等具有较强的生物蓄积毒性和“三致”效应[13-14]。其研究越来越受到研究者的关注[15-16]。随着人们对海洋环境保护意识的加强，海洋环境中残留痕量酚类环境污染物的检测与防治也成为重点研究方向之一。研制能用于吸附和去除氯酚类污染物的新型功能材料并考察其相关吸附机制对于控制和监测海水中污染物状况具有积极意义[17]。

分子印迹聚合物（Molecular Imprinted Polymer，MIP）是一类新兴的富集材料[18-19]。通常采用

收稿日期： 2014-08-18；**录用日期：** 2014-09-30；**网络出版时间：** 2014-11-18　11:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141118.004.html
基金项目： 浙江省自然科学基金（LY14B04003）；宁波市自然科学基金（2014A610092）；国家级大学生创新创业训练计划（201313022007）；浙江省新苗计划（2013R401190）
通讯作者： 沈昊宇，博士，教授，研究方向为功能材料及其应用。　E-mail：hyshen@nit.zju.edu.cn

引用格式： *张佳丽，叶然，徐潇潇，等. 分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4 高分子磁性复合材料的合成及其对海水中 2，4，6-三氯苯酚的吸附性能[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1201-1210. Zhang J L，Ye R，Xu X X，et al. Synthesis of molecular printed amino-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic composite and its adsorption properties on 2，4，6-trichlorophenol in seawater[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1201-1210.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

模板分子（template molecular）和功能单体（functional monomer）先通过共价或非共价键作用，形成主客体配合物；然后通过聚合反应得到聚合物；最后用适当的溶剂将模板分子洗脱。所得的聚合物拥有特异性的结合位点，对模板分子的功能基团、分子尺寸、空间结构等具有记忆功能，可以根据预定的选择性和高识别性进行分子识别。在复杂基质的选择性吸附方面具有良好的应用前景。

本文中采用超声协助悬浮聚合法以 2，4，6-TCP 为模板分子制备并表征了具有磁性和吸附双功能性的纳米 Fe_3O_4@分子印迹氨基功能化高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@$MIPNH_2$- polymer）；考察了其吸附和去除海水中 2，4，6-TCP 的性能，得到相关吸附热力学和动力学参数，并结合其吸附性能及其与非分子印迹纳米 Fe_3O_4@氨基功能化高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@NH_2-polymer）对 2，4，6-TCP 吸附性能的比较，推测出相关吸附机制。

1　实验材料及方法

1.1　实验材料

采用的实验材料有：2，4，6-TCP，阿拉丁；二乙烯苯（DVB）、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA），Fluke；甲基丙烯酸甲酯（MMA）、聚乙烯醇（PVA 217，聚合度 1 700）、过甲氧基苯甲酰（BPO）、$FeCl_3 \cdot 7H_2O$、$FeSO_4$、氨水（$NH_3 \cdot H_2O$）、油酸（Oleic Acid，OA）、四乙烯五胺（TEPA），国产。模拟海水样品按照文献[20]配制，合成海水样品成分浓度如表 1 所示。

表 1　合成海水样品成分浓度

Table 1　Component concentration of synthesized seawater sample

Component	NaCl	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$CaCl_2$	KCl	$NaHCO_3$	KBr	H_3BO_3	$SrCl_2$	NaF
Concentration/($g \cdot L^{-1}$)	24.58	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201	0.101	0.027	0.025	0.039

准确称取 0.05 g 2，4，6-TCP 溶于 100 mL 甲醇中，配制 500 $mg \cdot L^{-1}$ 的储备液（工作液采用移取一定体积的储备液，用模拟海水稀释定容，当天配制）。

1.2　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的制备

nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的合成如图 1 所示。先采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒，并用油酸对其表面进行亲脂化处理，进一步以 PVA 为分散剂，BPO 为引发剂，MMA、GMA 为单体，DVB 为交联剂采用悬浮聚合法对纳米颗粒进行高分子的包覆，得到环氧功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子复合材料（epoxy-functionalized nano-Fe_3O_4 magnetic polymer（NMP），nFe_3O_4@eO-polymer）（见图 1(a)）。

将 10 mL 0.2 $mol \cdot L^{-1}$ 的 2，4，6-TCP 的乙醇溶液和 10 mL 0.2 mol/L 的 TEPA 的乙醇溶液混合，搅拌下 80 ℃回流 2 h，冷却至室温后得到 2，4，6-TCP-TEPA 模板分子（见图 1(b)）。

首先，以 25 mL 甲醇作为溶剂，加入 2.5 g nFe_3O_4@eO-polymer，超声分散 1 min；然后，在 80 ℃回流的条件下，将上述 2，4，6-TCP-TEPA 模板分子的乙醇溶液在搅拌下滴加到反应体系中，搅拌速度为 300 r/min，反应 8 h；随后，磁分离，用去离子水和乙醇洗涤各 3 次，至 pH 值为 7，60 ℃下真空干燥 12 h；最后，得到含有 2，4，6-TCP 模板的复合材料（见图 1(c)）。该材料进一步用 pH 值为 3 的醋酸/甲醇溶液洗涤 3 次（每次 15 mL，用于洗脱 2，4，6-TCP），再用去离子水洗涤至清液为中性，磁分离，置于 60 ℃烘箱中 3 h 烘干，即得 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer（见图 1(d)）。nFe_3O_4@NH_2-polymer 根据文献[21-22]中的方法制备。

1.3　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的表征

采用 NEXUS 470 红外光谱仪、Finnign EA 1112 有机元素分析仪、PE AA 800 原子吸收光谱仪、Bruker D8 Advance XRD 分析仪、JSM-6700F 扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy，SEM）、日立 H-7650 透射电子显微镜（Transmission Electron Microscopy，TEM）、NETZSCH，TG 209 F1 热差失重分析仪（Thermogravimetric，TG）和 Lake Shore 7410 振动样品磁强计（Vibrating Sample Magnetometer，VSM）对 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的组成、形貌和磁性能等进行表征。

1.4　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附性能

取一系列 25 mL 50 $mg \cdot L^{-1}$ 的 2，4，6-TCP 溶液，分别加入 0.02 g nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer，吸附温度 308 K，150 $r \cdot min^{-1}$ 下恒温振荡，吸附时间 3 h，pH 取值范围为 2.0～10.0，测定吸附最佳 pH 值；取 0～200 $mg \cdot L^{-1}$ 的 2，4，6-TCP

http://fhclzb.buaa.edu.cn

复合材料 赠阅

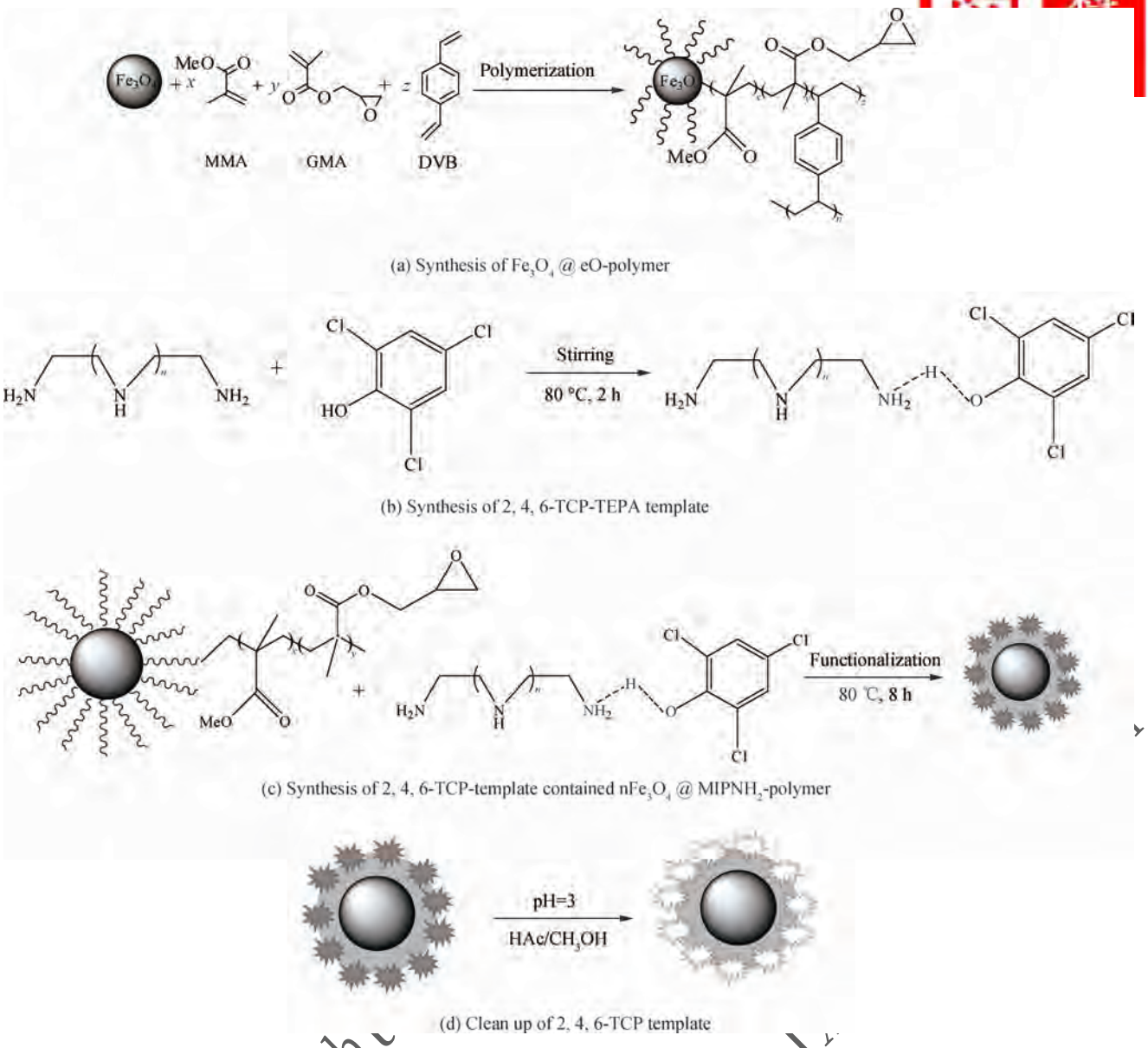


图 1　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的合成

Fig. 1　Synthesis of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer

溶液 25 mL，分别加入 0.02 g nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer，吸附温度 308 K，吸附时间 3 h，测定其饱和吸附量。取 50 mg·L^{-1}的 2，4，6-TCP 溶液 25 mL，分别加入 0.02 g nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer，吸附温度分别为 303、308 和 313 K，吸附时间 1～180 min，研究其动力学和热力学性质。

测定吸附后溶液在 292 nm 处的吸光度，求出吸附平衡时溶液中 2，4，6-TCP 的剩余浓度(C_e)，计算吸附容量：

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \tag{1}$$

并绘制等温吸附曲线。采用 Langmuir 吸附模型进行拟合[21-22]，求出其饱和吸附容量及平衡常数：

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

式中：q 为吸附容量，mg·g^{-1}；C_0 为 2，4，6-TCP 的初始浓度，mg·L^{-1}；V 为溶液体积，mL；m 为吸附剂用量，mg；q_m 为饱和吸附容量，mg·g^{-1}；K 为吸附平衡常数，L·mg^{-1}。

采用准二级吸附动力学模型对吸附动力学数据拟合，其拟合公式[21-22]为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,c}^2} + \frac{t}{q_{e,c}} \tag{3}$$

式中：t 为吸附时间，min；q_t 为任意时间的吸附量，mg·g^{-1}；k_2 为准二级吸附速率常数，g·mg^{-1}·min^{-1}；$q_{e,c}$ 为理论平衡吸附量，mg·g^{-1}；$k_2 q_{e,c}^2$ 为初始吸附速率，mg·g^{-1}·min^{-1}。

对吸附热力学数据进行拟合：

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{4}$$

R 为热力学常数，8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；T 为开尔文温度，K。

$$\Delta G = -RT \ln K_D \tag{5}$$

式中：ΔG 为吸附吉布斯自由能变，kJ·mol^{-1}；ΔH 为吸附焓变，kJ·mol^{-1}；ΔS 为吸附熵变，J·mol^{-1}·K^{-1}；K_D 为热力学扩散系数[22]：

$$K_D = \frac{m_a}{m_e}\frac{V}{m} \tag{6}$$

式中：m_a 为 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 吸附的 2，4，6-TCP 的质量，mg；m_e 为吸附平衡后溶液中的 2，4，6-TCP 的质量，mg。

根据不同温度下 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 某一浓度的吸附动力学数据，可以计算出其活化能：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

式中：E_a 为活化能，kJ·mol^{-1}；k 为吸附速率常数，g·mg^{-1}·min^{-1}；A 为阿伦尼乌斯常数。

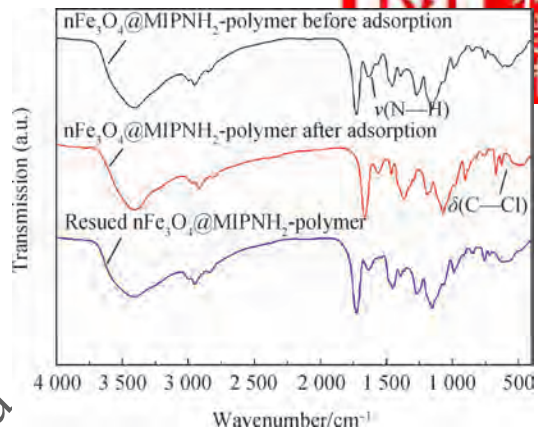
1.5　脱附与再生性能评价

将吸附了浓度为 50 mg·L^{-1} 2，4，6-TCP 的 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 材料浸于甲醇、质量浓度为 1% 的 NaOH 甲醇溶液或质量浓度为 1% 的乙酸(HAc)甲醇溶液脱附液中，脱附 2 次，每次体积为 1 mL，恒温振荡 20 min，测定脱附液中 2，4，6-TCP 的浓度，考察其脱附性能；脱附后材料用去离子水洗涤至中性，烘干后按照吸附步骤循环使用，考察其循环使用效果。

2　结果与讨论

2.1　nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的表征结果

图 2 为 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的傅里叶变换红外(Fourier Transform Infrared，FTIR)谱图。由吸附前 FTIR 谱图可知，589 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 Fe_3O_4 的 Fe—O 键特征吸收峰；3 400 cm^{-1} 的吸收峰可归属归属为—OH 的伸缩振动；2 925 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 的吸收峰可归属为—CH$_2$—，—CH$_3$ 的伸缩振动；



ν — 伸缩振动；δ — 变形振动。

图 2　nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spetra of nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer

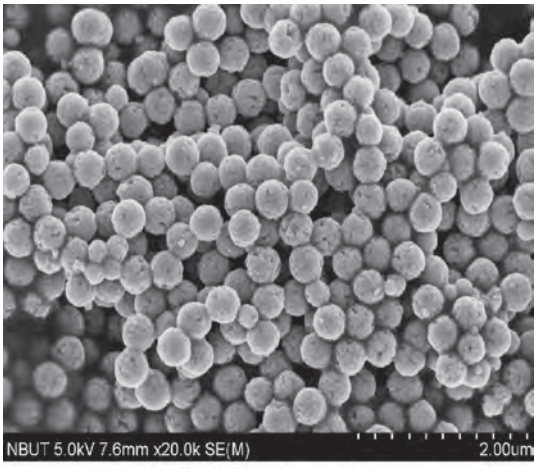
1 725 cm^{-1} 的吸收峰可归属为 C═O 的伸缩振动；1 633 cm^{-1} 和 1 566 cm^{-1} 的吸收峰可归属为—NH$_2$ 和—NH—的伸缩振动。吸附后的材料在 722 cm^{-1} 出现了新的吸收峰，可以归属为 2，4，6-TCP 的 C—Cl 的变形振动[23]，而脱附后该吸收峰消失，说明 2，4，6-TCP 被吸附到 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的表面；同时 N—H 在 1 566 cm^{-1} 的吸收峰在吸附后位移到1 533 cm^{-1}，表明 2，4，6-TCP 通过氢键(—N—H…O 和—N—H…Cl)结合到 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 表面[24]。

图 3(a)和图 3(b)分别为 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的 SEM 和 TEM 照片。由 SEM 照片可知，nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 具有均匀的球形结构；由 TEM 照片可知，nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 为典型的壳核结构，平均粒径约为 800 nm。深色部分为 Fe_3O_4 磁核，平均粒径约为 200 nm；浅灰色部分为高分子层，均匀分布在磁核外层，厚度约为 300 nm。

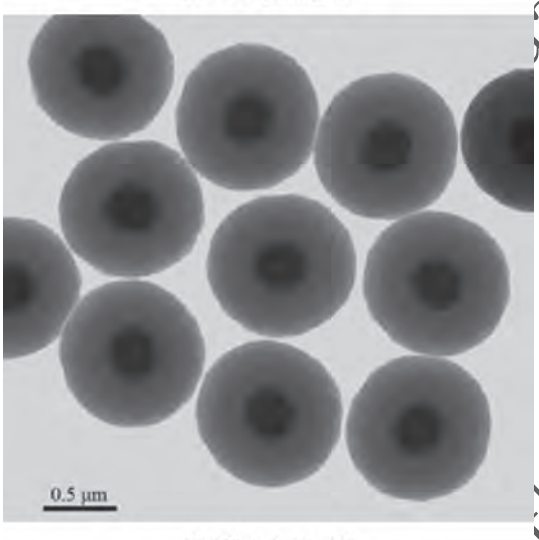
图 4 为 nFe_3O_4 和 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的 XRD 谱图。可以看出，出现了 Fe_3O_4 的 6 个典型的，2θ 角位于 30.1°(220)、35.5°(311)、43.1°(400)、53.4°(422)、57.0°(511)和 62.6°(440)的衍射峰。可见 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的晶相没有发生变化，保持了 Fe_3O_4 的尖晶石结构[2]。nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 的衍射峰较纯 Fe_3O_4 有较宽的峰宽，表明 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 具有较小的尺度[2]。采用 Scherrer 公式[2]计算可知，nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 中 Fe_3O_4 核的平均粒度约为 200 nm，与 TEM 结果一致。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅



(a) SEM photograph



(b) TEM photograph

图 3　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3　SEM and TEM photographs of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer

Elemenial Analysis(EA)和 Atomic Absorption Spectrometry(AAS)测定结果表明，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 中元素 N 和 Fe_3O_4 的质量分数分别为 9.8% 和 44.1%。图 5 为 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的 TG 曲线。可知，热解失重的微分(Digital Thermogravimetry，DTG)曲线在 388.4～415.4 ℃和 288.4 ℃附近呈现出两个峰；表明 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 在 250 ℃以内有很好的热稳定性。388.4～415.4 ℃处 43.4%的热失重可以归属为共聚高分子层的热解失重；约 288.4 ℃处的失重可归属为 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 表面功能团(—NH_2)的热解失重。图 6 为 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的 VSM 曲线；可知其磁化强度为 32.6 emu·g^{-1}。说明 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 磁响应良好，能够在磁场下实现良好的分离。

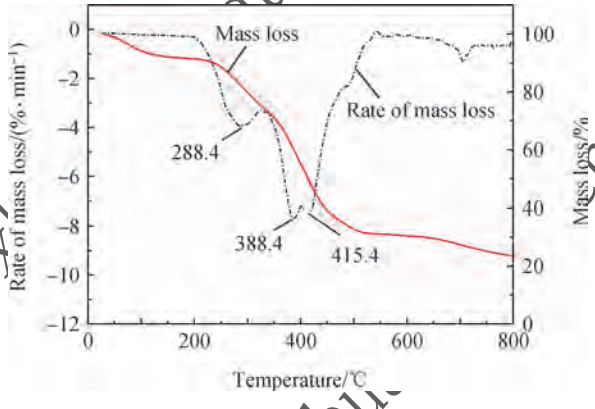


图 5　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的 TG 曲线

Fig. 5　TG curves of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer

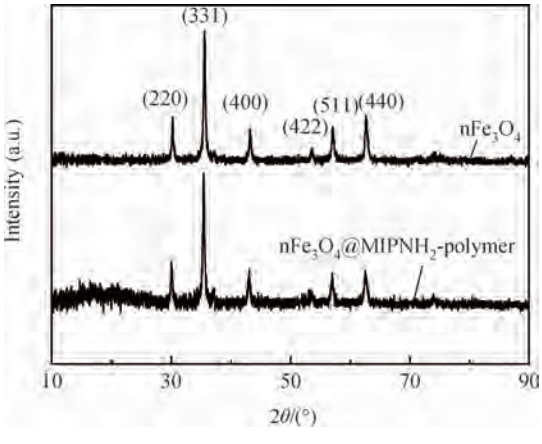


图 4　nFe_3O_4 和 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of nFe_3O_4 and nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer

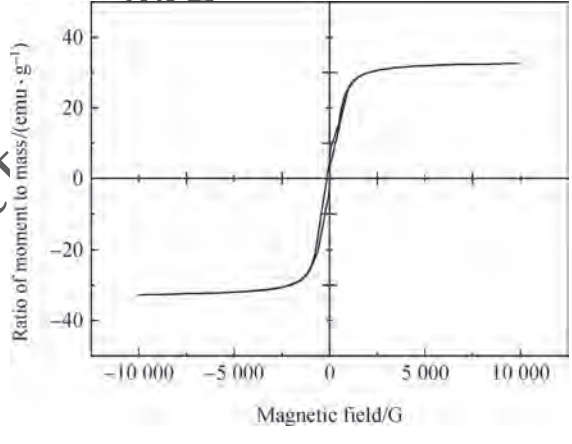


图 6　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的 VSM 曲线

Fig. 6　VSM curve of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer

复合材料学报 赠阅

2.2　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附性能

图 7 为溶液 pH 值对 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 吸附 2，4，6-TCP 的影响。可知，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附率受溶液 pH 值的影响较大，随着溶液 pH 值的增大而增大；当 4.0≤pH 值≤8.0 时，吸附剂对 2，4，6-TCP 的吸附量达到最大，且出现平台；当 pH 值>8.0 时，继续增大溶液 pH 值吸附量出现逐渐减小的现象。可能的原因是：当 pH 值<4.0 时，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 表面的氨基主要以 $-NH_3^+$ 的形式存在，与 2，4，6-TCP 分子之间难以形成氢键，主要以 π-π 作用力吸附，所以吸附量较低；当 pH 值=4.0～8.0 时，吸附剂表面氨基主要以 $-NH_2$ 存在，能与氯酚分子间形成氢键作用(—NH…O)，以及与 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 的高分子层间存在 π-π 作用力吸附，因此吸附量较大；当 pH 值>8.0 时，2，4，6-TCP 分子中羟基以 $-O^-$ 形式存在，不利于氢键的形成，因此吸附量逐渐降低。为了获得高的提取效率，选择溶液的 pH 值为 3.5～8.5。测定了实际海水样品的 pH 值为 7.6～8.2，为方便起见，后续的实验以实际海水样品进行测定。

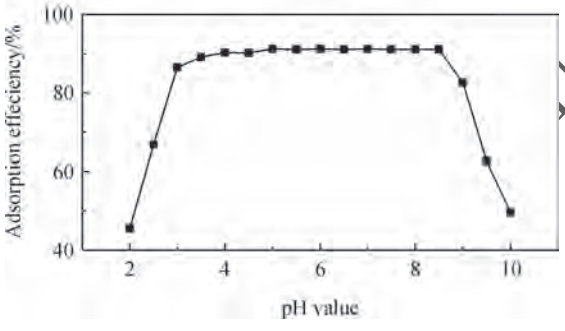


图 7　溶液 pH 值对 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 吸附 2，4，6-TCP 的影响

Fig. 7　Effects of pH values on adsorption properties of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer to 2，4，6-TCP

图 8 为采用 Langmuir 吸附模型对 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 吸附 2，4，6-TCP 的等温吸附数据进行拟合的曲线。可知，$R^2=0.999\,9$，饱和吸附量 q_m 为 105.26 mg·g^{-1}，与实测值 104.74 mg·g^{-1} 相吻合。同等实验条件下，采用 nFe_3O_4@NH_2-polymer 吸附 2，4，6-TCP，并对其等温吸附数据进行拟合，结果列于表 2。发现，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 为吸附剂时，无论饱和吸附量(q_m)还是吸附平衡常数(K)均高于 nFe_3O_4@NH_2-polymer 为吸附剂的情况。

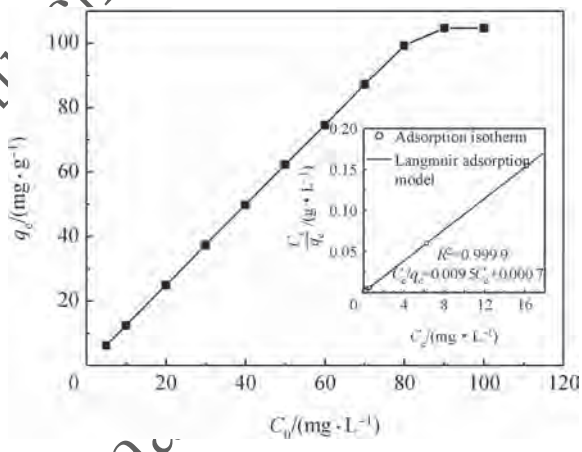


图 8　采用 Langmuir 吸附模型对 nFe_3O_4@ $MIPNH_2$-polymer 吸附 2，4，6-TCP 的等温吸附数据进行拟合的吸附等温线

Fig. 8　Adsorption isotherm of 2，4，6-TCP onto nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer and Langmuir adsorption model fitting

图 9 为 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 和 nFe_3O_4@ NH_2-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附动力学曲线。可知，在 2 min 内，nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附量已达到平衡吸附量的 90%以上；在 5 min 后达到吸附平衡，与 nFe_3O_4@NH_2-polymer 相比，吸附可更为迅速达到平衡。采用准二级动力学(pseudo-second-order model)方程分别对两种材料的吸附行为进行拟合，结果列于表 3。可知，其吸附行为均符合准二级吸附动力学模型。nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 吸附的准二级吸附速率常数 k_2 较 nFe_3O_4@NH_2-polymer 对 2，4，6-TCP 的 k_2 大。结合上述热力学研究

表 2　MIP 与非 MIP 材料吸附 2，4，6-TCP 的 Langmuir 等温吸附方程拟合及参数

Table 2　2，4，6-TCP Langmuir adsorption isotherm equations fitting and parameters of MIP and non-MIP materials

Absorbent	Langmuir isotherm	Parameter	R^2
nFe_3O_4@MIPN H_2-polymer	C_e/q_e= 0.009 5 C_e+ 0.000 7	K=0.074 L/mg，q_m=105.26 mg/g	0.999 9
nFe_3O_4@NH_2-p olymer	C_e/q_e= 0.013 0 C_e+ 0.000 9	K=0.0692 L/mg，q_m=76.92 mg/g	0.999 9

Notes：C_e—Equilibrium concentration of 2，4，6-TCP (mg·L^{-1})；q_e—Equilibrium adsorption capacity of 2，4，6-TCP (mg·g^{-1})；q_m—Maximum adsorption capacity(mg·g^{-1})；K—Langmuir constants related to the apparent heat change.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

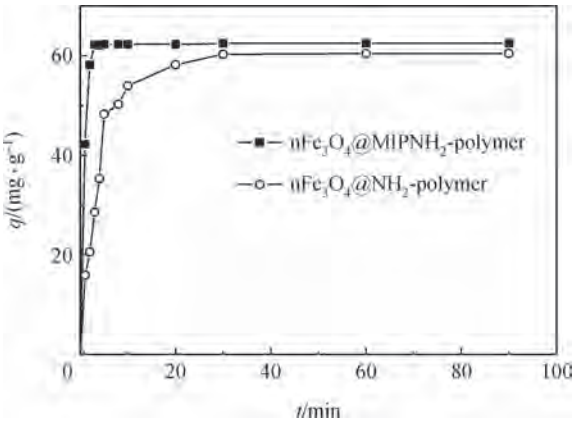


图 9　nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 和 nFe_3O_4@ NH$_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附动力学曲线

Fig. 9　Adsorption kinetic curves of 2，4，6-TCP onto nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer and nFe_3O_4@NH$_2$-polymer

表 3　不同吸附剂吸附 2，4，6-TCP 的准二级速率方程拟合及参数

Table 3　Fitting and parameters of pseudo-second-order rate equation for adsorption of 2，4，6-TCP adsorption on different absorbents

Absorbent	Pseudo-second-order rate equation	k_2/(g·mg·min^{-1})	R^2
nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer	$t/q=0.016t+0.000\ 8$	0.32	1.000 0
nFe_3O_4@NH$_2$-polymer	$t/q=0.015\ 9t+0.039\ 3$	0.006 4	0.998 8

说明：nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附除了与其氨基（—NH$_2$）官能团功能团有关外，还与分子印迹材料有关，定向的模板空穴有利于吸附快速进行并达到平衡。

采用准二级速率方程对不同温度下 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 吸附的动力学数据进行拟合，得到不同温度下的准二级速率常数 k_2，303 K 时为 0.0864 g·mg^{-1}·min^{-1}，308 K 时为 0.32 g·mg^{-1}·min^{-1}；313 K 时为 1.28 g·mg^{-1}·min^{-1}。随着温度升高，k_2 逐渐增大，说明温度越高，nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附速度越快。以 $\ln k_2$-$1/T$ 作图，得 $\ln k_2=-9381.8/T+29.84$；$R^2=0.9955$；按照式(7)计算吸附过程的活化能 E_a 为 78.0 kJ·mol^{-1}。以 $\ln(q_e/C_e)-1/T$ 作图即得热力学吸附曲线（$\ln(q_e/C_e)=-2\ 673.8/T+14.668$；$R^2=0.999\ 7$）；根据其截距和斜率按照式(4)和式(5)计算出对应的热力学参数，得 ΔH 为 22.16 kJ·mol^{1}，ΔS 为 121.48 J·mol^{-1}·K^{-1}，各温度下 ΔG 均为负值；表明 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附为自发进行的吸热熵增的过程。

将 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 同样用于吸附以去离子水配制的 2，4，6-TCP 研究，发现其饱和吸附量与海水的相当（q_m 为 104.58 mg·g^{-1}），说明海水中的共存物质对 2，4，6-TCP 的吸附几乎无干扰，nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 能有效、高选择性地吸附和去除海水中的 2，4，6-TCP。

2.3　脱附与再生性能评价

分别选择甲醇、1%的 NaOH 甲醇溶液或 1%的 HAc 甲醇溶液作为 2，4，6-TCP 的脱附溶液，考察脱附剂与脱附体积对脱附效率的影响，结果如图 10 所示，图中：V 为脱附剂体积。可知，当以 1wt%的 NaOH 或 1wt% 的 HAc 甲醇溶液为脱附溶液时，2，4，6-TCP 的回收率较高（>90%）。2，4，6-TCP 与 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 之间形成氢键作用力，仅仅以甲醇为脱附剂难以将其破坏，当采用 1wt% NaOH 或 1wt% HAc 甲醇作为脱附溶液时，2，4，6-TCP 的脱附率有了明显的提高，可能的原因是在酸性或碱性条件不利于氢键的形成。

结合图 10，考虑到 1wt%的 NaOH 甲醇溶液较 1wt%的 HAc 甲醇溶液有更高的脱附率，选择 1wt%的 NaOH 甲醇溶液为脱附剂，考察吸附了浓度为 50 mg·L^{-1}的 2，4，6-TCP 溶液后的材料循环利用效果。结果如图 11 所示。结果表明 nFe_3O_4@MIPNH$_2$-polymer 经 5 次循环使用后对 2，4，6-TCP 的吸附效率仍能保持 90%左右。这一结果与 2.2 节吸附机理探讨发现吸附过程以氢键占主导作

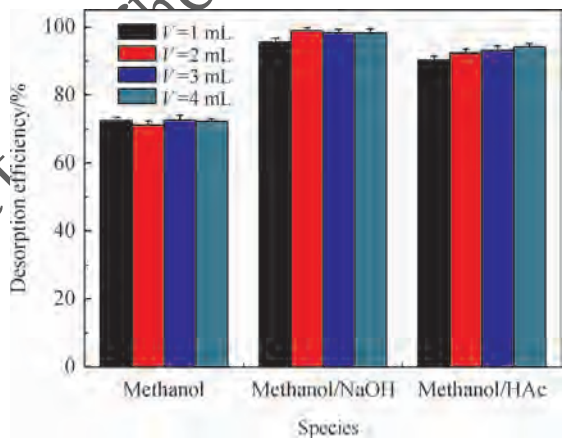


图 10　脱附剂种类与体积对材料脱附 2，4，6-TCP 效率的影响

Fig. 10　Effect of species of desorption solvents and their volume on desorption efficiency to 2，4，6-TCP

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

用相一致。在碱性条件下，吸附剂表面的 2，4，6-TCP 可以实现脱附，材料可以多次循环使用，推测其吸附与脱附机理如图 12 所示。

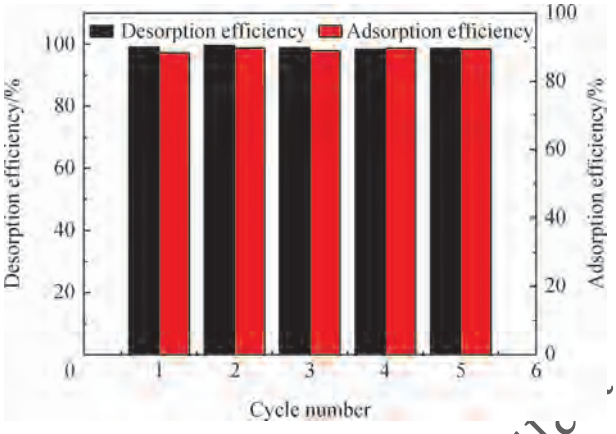


图 11　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的重用性

Fig. 11　Reusability of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer for 2，4，6-TCP

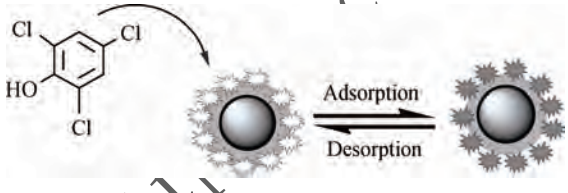


图 12　nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 吸附 2，4，6-TCP 可能的机制

Fig. 12　Presumed mechanism of absorption process of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer to 2，4，6-TCP

3　结　论

（1）采用超声协助悬浮聚合法以 2，4，6-三氯苯酚为模板分子制备了分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4-高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer）。研究结果表明：nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 平均粒径为 800 nm，饱和磁化强度为32.6 emu·g^{-1}。

（2）研究了 nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对海水中 2，4，6-三氯苯酚（2，4，6-TCP）的吸附性能和去除效果。nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的等温吸附线基本符合 Langmuir 模式，饱和吸附量为 105.26 mg·g^{-1}；吸附热力学研究表明，nFe_3O_4@ $MIPNH_2$-polymer 对 2，4，6-TCP 的吸附过程是自发的吸热熵增过程；吸附动力学研究表明，吸附过程可在 5 min 内达到平衡，符合准二级动力学模型；其吸附过程的活化能为 70.8 kJ·mol^{-1}。nFe_3O_4@ $MIPNH_2$-polymer 能有效去除海水中的 2，4，6-TCP，是潜在的氯酚类污染物吸附剂和去除剂。

（3）nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 与非分子印迹氨基功能化纳米 Fe_3O_4-高分子磁性复合材料（nFe_3O_4@NH_2-polymer）相比，具有高的吸附容量和快的吸附速率。

（4）nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 中的氨基和模板空穴在对 2，4，6-TCP 的吸附中起着协同作用。nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer 吸附 2，4，6-TCP 的机制以氢键吸附为主。

参考文献：

[1] Meng J R，Shi C Y，Wei B W，et al. Preparation of Fe_3O_4@C@PANI magnetic microspheres for the extraction and analysis of phenolic compounds in water samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2011，1218(20)：2841-2847.

[2] Lu W S，Shen Y H，Xie A J，et al. Novel bifunctional one-dimensional Fe_3O_4/Se nano-composites via facile green synthesis[J]. Journal of Physical Chemistry C，2010，114(11)：4846-4851.

[3] Caruso F，Spasova M，Maceira V S，et al. Nano engineering of particle surfaces[J]. Advanced Matererials，2001，13(1)：11-22.

[4] Yu W G，Zhang T L，Zhang J G，et al. The preparation methods of magnetite nanoparticles and their morphology[J]. Progress in Chemistry，2007，19(6)：884-892 (in Chinese).
于文广，张同来，张建国，等. 纳米四氧化三铁（Fe_3O_4）的制备和形貌[J]. 化学进展，2007，19(6)：884-892.

[5] Zhang J C，Li Q，Cao W L. Preparation and photocatalytic properties of TiO_2/Fe_2O_3 and TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2 nano-composite photocatalyst by supercritical fluid drying[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22 (1)：79-84 (in Chinese).
张敬畅，李青，曹维良. 超临界流体干燥法制备 TiO_2/Fe_2O_3 和 TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2 复合纳米粒子及光催化性能[J]. 复合材料学报，2005，22(1)：79-84.

[6] Shen H Y，Zhu Y，Wen X E，et al. Preparation of Fe_3O_4-C18 nano-magnetic composite materials and their cleanup properties for organophosphorous pesticides[J]. Analytical Bioanalytical Chemistry，2007，387(6)：2227-2237.

[7] Chen J L，Yao T P，Zhu H L，et al. Preparation of thiol-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic composite material and its adsorption properties on methylene blue in water [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(2)：323-330 (in Chinese).
陈君良，姚屠鹏，朱宏亮，等. 巯基功能化纳米 Fe_3O_4 磁性

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

高分子复合材料的合成及其对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：323-330.

[8] Shen H Y，Zhao Y G，Hu M Q，et al. Preparation and adsorption properties of polycarboxylate nano-Fe_3O_4 magnetic composite particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(4)：68-73 (in Chinese).
沈昊宇，赵永纲，胡美琴，等. 高分子聚羧酸-纳米 Fe_3O_4 磁性复合颗粒的制备及其对水中对羟基苯甲酸酯类化合物的吸附作用[J]. 复合材料学报，2009，26(4)：68-73.

[9] Pan S D，Shen H Y，Xu Q H，et al. Surface mercapto engineered magnetic Fe_3O_4 nano adsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid Interface Science，2012，365(1)：204-212.

[10] Zhao Y G，Shen H Y，Pan S D，et al. Synthesis，characterization and properties of ethylene-diamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials，2010，182(1-3)：295-302.

[11] Pan S D，Zhang Y，Shen H Y，et al. An intensive study on the magnetic effect of mercapto- functionalized nano magnetic Fe_3O_4 polymers and their adsorption mechanism for the removal of Hg(II) from aqueous solution[J]. Chemistry Engineering Journal，2012，210：564-574.

[12] Chen G C，Shan X Q，Wang Y S，et al. Adsorption of 2，4，6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II)[J]. Water Research，2009，43(9)：2409-2418.

[13] Machawe M M，Justice M T，Titus A M，et al. Adsorption of 2，4，6-trichlorophenol and ortho-nitrophenol from aqueous media using surfactant-modified clinoptilolite-polypropylene hollow fibre composites[J]. Water Air Soil Pollution，2012，223(4)：1555-1569.

[14] Fan J L，Zhang J，Zhang C L，et al. Adsorption of 2，4，6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife[J]. Desalination，2011，267(2-3)：139-146.

[15] Wang L，Zhang J，Zhao R，et al. Adsorption of 2，4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from polygonum orientale linn[J]. Desalination，2011，266(1-3)：175-181.

[16] Fei Z H，Liu Z T，Liu F Q，et al. Study on the adsorption of 2，4，6-trichlorophenol with chemically modified adsorption resins[J]. Acta Chimica Sinica，2007，65(15)：1515-1520 (in Chinese).
费正皓，刘总堂，刘福强，等. 化学修饰的吸附树脂对 2，4，6-三氯苯酚的吸附研究[J]. 化学学报，2007，65(15)：1515-1520.

[17] Jin S Y，Wang Y J，Li L Z，et al. Comparison of degradation kinetics of 2，4，6-trichlorophenol using nanometer-and micrometer-sized Fe(0)[J]. China Environmental Science，2010，30(1)：82-87 (in Chinese).
金盛杨，王玉军，李连祯，等. 纳米与微米级零价铁降解 2，4，6-三氯酚动力学比较[J]. 中国环境科学，2010，30(1)：82-87.

[18] Lin Y，Shi Y，Jiang M，et al. Removal of phenolic estrogen pollutants from different sources of water using molecularly imprinted polymeric microspheres[J]. Environmental Pollution，2008，153(2)：483-491.

[19] Oriol B，Montserrat L，Cristina P，et al. Molecularly imprinted polymer-liquid chromatography/fluorescence for the selective clean-up of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J]. Analytical Methods，2013(22)：6297-6305.

[20] Zhang Z B，Chen Z D，Liu L S，et al. Principles and applications of marine chemistry：Chemical Chinese offshore marine[M]. Beijing：Marine Press，1999：247-248 (in Chinese).
张正斌，陈振东，刘莲生，等. 海洋化学原理和应用：中国近海的海洋化学[M]. 北京：海洋出版社，1999：247-248.

[21] Zhang Y，Xi X Q，Xu S N，et al. Adsorption studies on phosphate by amino-functionalized nano-size composite materials[J]. Acta Chimica Sinica，2012，70(17)：1839-1846 (in Chinese).
张蕴，奚晓青，许姗妮，等. 氨基功能化纳米复合材料对水中磷酸盐的吸附研究[J]. 化学学报，2012，70(17)：1839-1846.

[22] Shen H Y，Chen J L，Dai H F，et al. New insights into the sorption and detoxification of chromium (VI) by tetraethylenepentamine functionalized nano-sized magnetic polymer adsorbents：Mechanism and pH effect[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2013，52(36)：12723-12732.

[23] Zhao Y G，Chen X H，Pan S D，et al. Self-assembly of a surface bisphenol A-imprinted core-shell nanoring amino- functionalized superparamagnetic polymer[J]. Journal of Materials Chemistry A，2013，1(38)：11648-11658.

[24] Zhou L，Ji L，Ma P C，et al. Development of carbon nanotubes/$CoFe_2O_4$ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II)[J]. Journal of Hazardous Materials，2014，265：104-114.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Synthesis of molecular printed amino-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic composite and its adsorption properties on 2, 4, 6-trichlorophenol in seawater

ZHANG Jiali[1], YE Ran[2], XU Xiaoxiao[1], YU Linjia[1], LYU Shanshan[1], ZHU Lina[1], YE Si[1], SHEN Haoyu*[1], XIA Qinghua[3]

(1. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 2. Marine Environmental Monitoring Center of Ningbo, State Oceanic Administration, Ningbo 315012, China; 3. Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organochemical Materials, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: In order to realize selective adsorption and removal of 2, 4, 6-trichlorophenol (2, 4, 6-TCP) in seawater, a 2, 4, 6-trichlorophenol-imprinted amino-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic composite (nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer) was synthesized via ultrasonic assisted suspension polymerization. The composition, structure, morphology and magnetism of nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer were characterized by means of Elemental Analysis (EA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The application for its adsorption and removal properties on 2, 4, 6-TCP pollutant from seawater was investigated. The results show that the nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer has an average size of around 800 nm, with the saturation magnetization intensity of 32.6 emu·g^{-1}. Adsorption isotherm of 2, 4, 6-TCP onto nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer accords with Langmuir model, which demonstrate an excellent adsorption capacity with the maximum adsorption capacity at 105.26 mg·g^{-1}, much higher than that of none-molecular imprinted amino-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic material (nFe_3O_4@NH_2-polymer, with the maximum adsorption capacity at 76.92 mg·g^{-1}). The isothermal adsorption curve mainly obeys the Langmuir mode. The adsorption thermodynamic studies suggest that the adsorption processes of the 2, 4, 6-TCP by the nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer are endothermic, entropy favored, and spontaneous in nature, and the adsorption processes reach the equilibrium within 5 min and the kinetic data are well fitted to the pseudo-second-order model. The activation energy for the 2, 4, 6-TCP removal is 78.0 kJ·mol^{-1}. There is almost no interference by the coexisting components in seawater for the adsorption of 2, 4, 6-TCP. The nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer can be reused at least 5 times after elusion. The 2, 4, 6-TCP in seawater can be selectively and effectively removed by the nFe_3O_4@$MIPNH_2$-polymer.

Keywords: molecular imprinted; nano-Fe_3O_4; polymer; magnetic composite; 2, 4, 6-trichlorophenol; adsorption property

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141028.003

基于 Morris 方法的纤维复合材料结构件固化均匀性的全局灵敏度分析

全下文载

王晓霞[1]，贾玉玺*[2]，董抒华[3]

（1. 潍坊学院 机电与车辆工程学院，潍坊 261061；2. 山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室，济南 250061；3. 山东理工大学 材料科学与工程学院，淄博 255049）

摘　要： 纤维增强树脂基复合材料结构件的残余应力问题是制约其在航空航天、汽车和建筑领域大规模应用的关键问题。复合材料固化过程中温度场和固化度场的非均匀性是引起残余热应力和固化收缩应力的重要因素。为了探讨纤维复合材料结构件在固化成型过程中固化工艺温度、热传导系数、对流换热系数及结构件厚度对固化均匀性的敏感程度，采用数值模拟分析了这 4 个关键参数对温度场和固化度场均匀性的影响规律。模拟结果表明：升高固化工艺温度，复合材料温度场的非均匀性增大，固化度场的非均匀性减小；增大对流换热系数和热传导系数，复合材料温度场和固化度场的非均匀性减小；增加复合材料结构件的厚度，复合材料温度场和固化度场的非均匀性增大。在此基础上，应用 Morris 全局灵敏度分析方法对 4 个关键参数对复合材料固化均匀性的影响程度进行定量分析，得到固化均匀性的影响因素按灵敏程度由大到小的顺序为：结构件厚度、热传导系数、固化工艺温度、对流换热系数。

关键词： 复合材料；固化均匀性；影响因素；全局灵敏度；Morris 方法

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1211-07

先进树脂基复合材料因具有高比强度、高比模量、耐腐蚀、耐疲劳、可设计性强和可大面积整体成型等一系列优点而成为航空航天、风电、舰船、汽车、建筑和轨道交通等领域不可或缺的关键材料[1]。树脂基复合材料结构件在固化过程中其材料内部不可避免地产生残余热应力和固化收缩应力。残余应力对复合材料结构件的尺寸精度和力学性能有着重要的影响，制约着复合材料在上述领域的大规模应用[2-3]。

复合材料固化过程中温度场和固化度场的非均匀性是引起残余应力的重要因素[2]。研究复合材料残余应力影响因素的文献较多[4-9]。Bogetti 和 Gillespie[4] 建立了一维线弹性模型，研究了薄板复合材料的固化度和温度之间的关系，预测了复合材料在固化过程中的残余应力。Msallem 等[5] 对一种航空用环氧树脂基复合材料进行了系统研究，建立了比热、玻璃化转变温度、热膨胀系数、化学收缩系数等材料参数及热力学性能参数与温度、固化度之间的关系式，采用有限元模拟方法预测了固化过程中的残余应力。Dong[6] 对一种 T 形复合材料结构件进行了参数化和灵敏度研究，运用有限元方法计算了结构件固化过程导致的固化变形，分析了回弹变形与结构件结构参数和纤维体积分数之间的关系。Johnston 等[7] 提出了一个平面应变有限元模型预测了 L 形复合材料构件加工导致的残余应力和固化变形。Wang 等[8-9] 运用有限元方法预测了纤维复合材料层合板的残余应力和固化变形，分析了树脂主导因素和纤维主导因素对固化变形的影响。从影响复合材料固化均匀性出发研究残余应力的文献却鲜有报道。而且之前的研究大多单纯地定性分析各个影响因素对固化过程的影响规律，却没有将各个因素在一定范围内发生变化时对固化过程的影响程度定量化。

灵敏度方法可以研究一个系统（或模型）的状态

收稿日期： 2014-09-03；**录用日期：** 2014-10-20；**网络出版时间：** 2014-10-28　14:23
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141028.003.html
基金项目： 国家“973”计划(2010CB631102)；国家自然科学基金(51173100，51373090)；山东省自然科学杰出青年基金(JQ201016)；潍坊学院博士科研基金(2013BS08)；山东省自然科学基金(ZR2014EL013)
通讯作者： 贾玉玺，教授，博生生导师，研究方向为高分子及其纤维复合材料的优化设计和制备成型。　E-mail：jia_yuxi@sdu.edu.cn

引用格式： *王晓霞，贾玉玺，董抒华. 基于 Morris 方法的纤维复合材料结构件固化均匀性的全局灵敏度分析[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1211-1217. Wang X X，Jia Y X，Dong S H. Global sensitivity analysis of curing uniformity of fiber composite structures based on Morris method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1211-1217.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

或输出变化对系统参数或周围条件变化的敏感程度[10-11]。Morris 灵敏度方法是 Morris[12] 在 1991 年提出的一种全局灵敏度方法，该方法简单、易于操作、计算量小，可以分析多个参数在较大范围内同时发生变化时对系统(或模型)输出的影响，克服了局部灵敏度分析方法只能研究某一种参数单独发生变化时对系统(或模型)输出影响的缺陷[13-14]。

固化过程中结构件内部温度和固化度分布的非均匀性是结构件内部产生热应力和固化收缩应力的重要原因[2]。

因此，本文从研究复合材料结构件的固化均匀性入手，并引入 Morris 全局灵敏度分析方法，量化几种关键影响因素对固化均匀性的影响程度，为固化工艺优化设计提供重要理论依据。

1　固化理论模型

复合材料的收缩应变增量、纵向和横向的热应变增量分别为[4]

$$\Delta\varepsilon^{c} = \frac{-1+\sqrt{1+4\Delta\alpha V_{sh}^{T}/3}}{2} \tag{1}$$

$$\Delta\varepsilon_{L}^{th} = \alpha_{L}\Delta T \tag{2}$$

$$\Delta\varepsilon_{T}^{th} = \alpha_{T}\Delta T \tag{3}$$

式中：$\Delta\alpha$ 为固化度增量；V_{sh}^{T} 为完成固化的复合材料体积收缩总量；α_{L} 和 α_{T} 为复合材料纵向和横向的热膨胀系数；ΔT 为温度增量。

由式(1)～式(3)可明显看出[4]，固化过程中结构件内部温度和固化度分布的非均匀性是结构件内部产生热应力和固化收缩应力的重要原因。

1.1　热化学模型

热化学模型为[2]

$$\rho(\alpha, T)c(\alpha, T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k\nabla T) + \rho(\alpha, T)V_{m}H_{u}\frac{d\alpha}{dt} \qquad i, j = 1, 2, 3 \tag{4}$$

式中：T 为温度；ρ、c 和 k 分别为复合材料的等效密度、比热和热传导系数，由混合公式算出[4]；V_{m} 为树脂体积分数；式(4)右边的最后 1 项是固化反应热项，H_{u} 为固化反应完成时树脂放出的总热量；$d\alpha/dt$ 为树脂的瞬时固化率，也就是固化反应速率，α 为树脂的固化度。

1.2　固化动力学模型

选用的复合材料体系符合唯象固化动力学模型中的 n 级动力学模型[15]：

$$d\alpha/dt = Ae^{\frac{-\Delta E_{a}}{RT}}(1-\alpha)^{n} \tag{5}$$

式中：A 为 n 级反应动力学模型的频率因子；ΔE_{a} 为 n 级反应动力学模型的活化能；R 为通用气体常数；n 为反应级数。

2　复合材料温度场和固化度场的计算及验证

文中数值模拟选用的复合材料体系为文献[15]中所研究的天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料，该复合材料体系的固化动力学模型符合 n 级动力学模型，如式(5)所示。采用的有限元模拟软件是 COMSOL Multiphysics 4.3a。为了验证本文模型设置的正确性，设计了与文献[15]中同样的算例进行温度场和固化度场的模拟。复合材料结构件的几何尺寸是 15 cm×15 cm×1.2 cm。在固化成型时，复合材料初始温度为 313 K，模具对复合材料上下表面进行加热，其他表面绝热，加热温度保持在447 K。模拟时用到的各参数同文献[15]中的数据。

选取模拟结果中复合材料结构件中心点的温度和固化度与文献[15]中给出的中心点的温度和固化度进行比较，以验证本文中模拟结果的可靠性，如图 1(a)和图 1(b)所示。可以看到，本文 COMSOL 软件模拟的温度场与固化度场与文献[15]中的有限元模拟结果几乎一致，从而验证了本文模拟程序的可靠性。

3　各参数对复合材料固化均匀性的影响规律

采用 Morris 全局灵敏度方法分析几个关键因素对复合材料固化均匀性的定量影响之前，有必要先分析各个影响因素对复合材料固化均匀性的影响规律。分析的关键参数有固化工艺温度 T_{c}、对流换热系数 h、热传导系数 k 和复合材料结构件的厚度 H，基准输入参数固化工艺温度 T_{c} 为 428 K，对流换热系数 h 为 500 W/(m^{2}·K)，热传导系数 k 为 0.2 W/(m·K)，结构件厚度 H 为 1.2 cm。采用固化结束时刻复合材料结构件内部温度和固化度的最大值和最小值的差值来表征温度场和固化度场的非均匀程度，差值越大，非均匀程度越大，反之，则非均匀程度越小。

图 2～图 5 分别为固化工艺温度、对流换热系数、热传导系数及结构件厚度对天然纤维增强丙烯

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

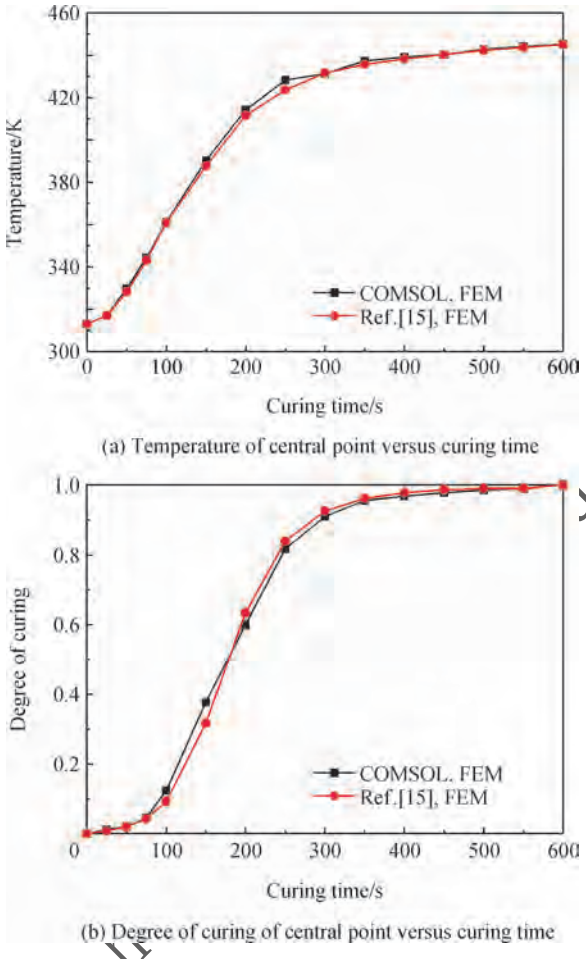


图 1　针对天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料模拟程序正确性的验证

Fig. 1　Verification of simulation program correctness of natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites

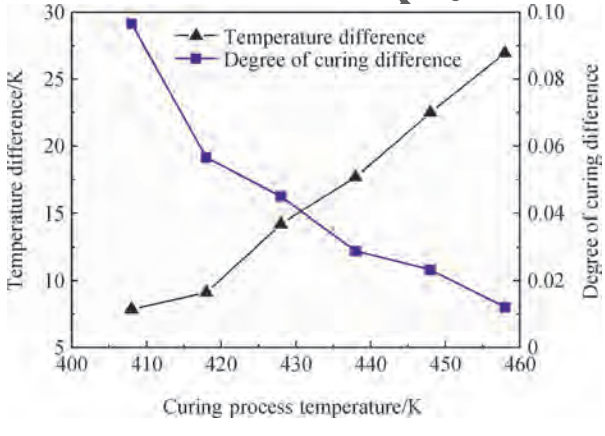


图 2　固化工艺温度对天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性的影响

Fig. 2　Influence of curing process temperature on curing uniformity in natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites

酸树脂基复合材料固化均匀性的影响。从图 2 中可以看出，随着固化工艺温度的升高，复合材料温度场的非均匀性增大，固化度场的非均匀性减小。固化工艺温度对温度场和固化度场均匀性的相反影响可以解释为：随着固化工艺温度的升高，表面点和中心点的温度、固化度都会升高，但是升高幅度不相同；中心点与表面点的温度差会越来越大，而中心点与表面点都在越来越高的温度下发生固化反应，两点在固化结束时刻的固化度都越来越逼近 100%，表现为两点固化度的差距越来越小。

如图 3 所示，在同一固化工艺温度下，随着对流换热系数的增大，复合材料温度场和固化度场的非均匀性减小。在不同的固化工艺温度下，随着固化工艺温度的升高，复合材料温度场的非均匀性增大，而固化度场的非均匀性减小，解释同图 2。虽

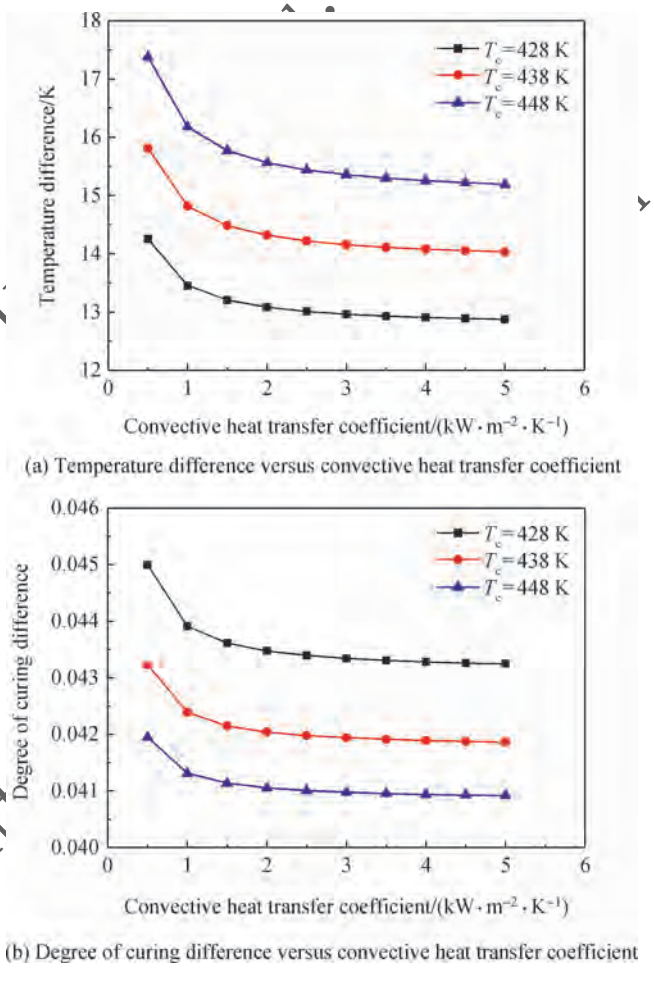


图 3　对流换热系数对天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性的影响

Fig. 3　Influence of convective heat transfer coefficient on curing uniformity in natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites

然增大对流换热系数有利于复合材料温度场和固化度场均匀性的提高，但是提高的程度会随着对流换热系数的增加而不断地减小，所以在实际生产中要综合考虑固化均匀性和生产成本 2 个因素。

从图 4 中可以看出，在同一固化工艺温度下，随着热传导系数的增大，复合材料温度场和固化度场的非均匀性减小。从图 5 中可见，随着结构件厚度的增加，温度场和固化度场的非均匀性增大。这可以根据式(4)得到解释。

分别结合图 2 和图 3、图 2 和图 4、图 2 和图 5，对数据进行深加工，分析各图中曲线的疏密程度，可以得到：固化工艺温度对温度场和固化度场均匀性的影响程度大于对流换热系数对温度场和固化度场均匀性的影响程度、小于热传导系数对温度场和固化度场均匀性的影响程度、小于结构件厚度

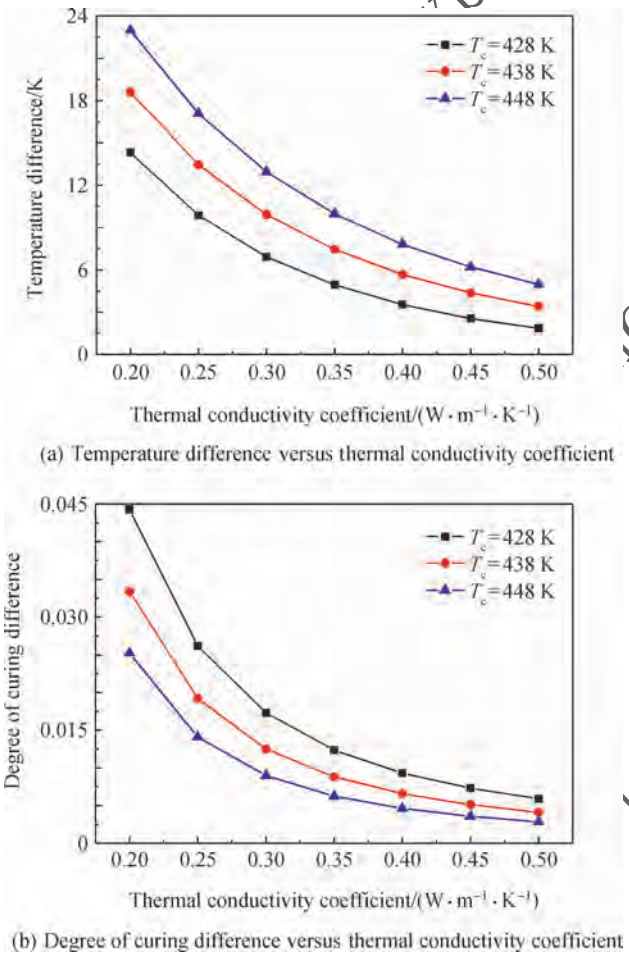


图 4　热传导系数对天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性的影响

Fig. 4　Influence of thermal conductivity coefficient on curing uniformity in natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites

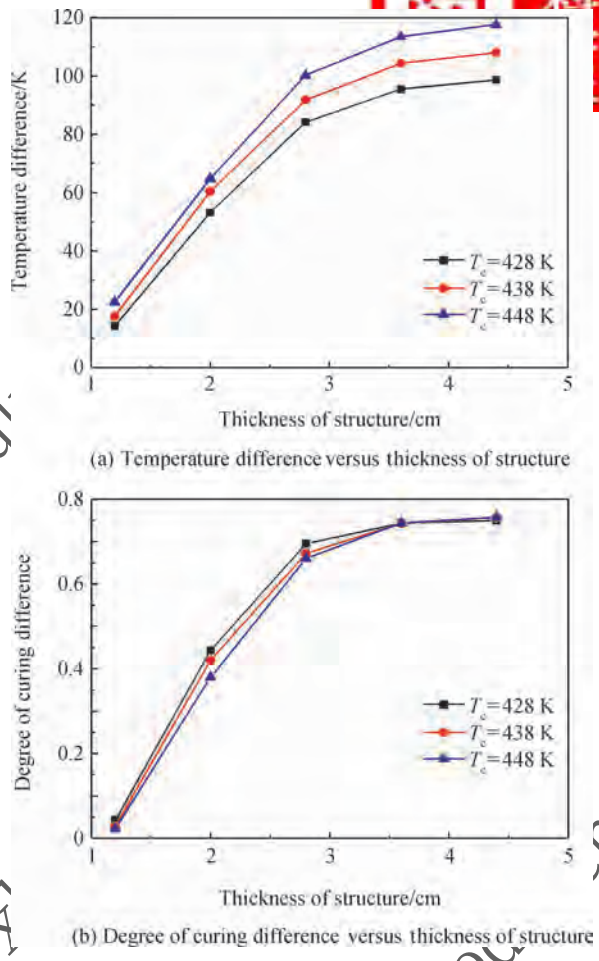


图 5　结构件厚度对天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性的影响

Fig. 5　Influence of thickness of structure on curing uniformity in natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites

对温度场和固化度场均匀性的影响程度。

以上结果仅能定性看出各影响因素对固化均匀性的影响规律以及各因素对固化均匀性影响程度的大体顺序，但是并不能比较在各个影响因素都发生变化时影响因素对固化均匀性的定量影响。运用 Morris 全局灵敏度分析方法可以解决这一问题。

4　基于 Morris 方法的全局灵敏度分析

Morris 方法是基于 OAT（One-Factor-at-A-Time）的计算方法，通过计算输入参数（各个影响因素）对输出结果（固化均匀性）的“基本影响（Elementary Effect，EE）”进行灵敏度分析[12]。

假设系统模型为 $y=y(x_1, x_2, \cdots, x_{k'})$，$k'$ 为影响因素参数的个数，将每个影响因素参数的变化

http://hcxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

范围映射到区间[0，1]，将其离散化，每个参数只能在{0，1/(p−1)，…，1}中取值。其中，p 为参数的取样点的个数，每一个参数都在 p 个取样点上随机取值，获得向量 $\boldsymbol{X}=[x_1 \quad x_2 \quad \cdots \quad x_{k'}]$。

采用 Morris 方法分析全局灵敏度的步骤如下：

(1) 构建如下 $m\times k'$ $(m=k'+1)$ 的矩阵 $\boldsymbol{B}$[12]：

$$\boldsymbol{B}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 1 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \tag{6}$$

在矩阵中，第 1 行代表各因素的基本状态，基本状态中每一个参数都随机从{0，1/(p−1)，…，1}中取值，其余行用来决定所有基本因素，1 表示变化的元素，0 表示不变的元素，矩阵 $\boldsymbol{B}$ 中相邻两行只有一个参数的取值不同。

(2) 把自上而下相邻两行作为模型的参数输入，假设相邻的两行只有第 j 列元素不同，即

$$\boldsymbol{B}(j)=\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_{j-1} & x_j & \cdots & x_l \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_{j-1} & x'_j & \cdots & x_l \end{bmatrix} \tag{7}$$

式中：$x_j-x'_j=\Delta$，这里 Δ 为预先设定的变化量，$\Delta=\dfrac{1}{p-1}$。选择 $\boldsymbol{B}(j)$ 作为模型的输入参数向量，则第 j 个参数的基本影响为

$$E_j=[y(x_1,x_2,\cdots,x_{j-1},x_j,\cdots,x_l)-y(x_1,x_2,\cdots,x_{j-1},x'_j,\cdots,x_l)]/\Delta \tag{8}$$

(3) 为了保证可靠性，对矩阵 $\boldsymbol{B}$ 中各参数的基本状态值在{0，1/(p−1)，…，1}中采用随机软件进行随机取值；由于 Morris 方法的随机性，很容易在一次随机取样及随机化过程中出现误差，所以进行多次重复采样 r 次；重复步骤(1)和步骤(2) r 次，每个参数都可得到 r 个基本影响值。

(4) 取 r 次基本影响值的平均值。

(5) 根据计算出来的基本影响平均值的大小，判断输入参数的全局灵敏性。平均值越大，则模型的输出量对于对应输入参数的敏感性越大，反之越小。

采用 Morris 灵敏度方法定量分析固化工艺温度、对流换热系数、热传导系数及结构件厚度对固化均匀性的影响。设置参数 p=6，则 Δ=1/5，r=6。用于计算天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性灵敏度的 4 个因素和对应的水平如表 1 所示。采用随机函数获得 6 组 4 个参数的基本值，得到 6 个样品矩阵 $\boldsymbol{B}$。采用 OAT 方法进行计算，基于 Morris 方法的天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性灵敏度计算结果如表 2 所示。可见，固化均匀性对于关键参数的灵敏度顺序是：$H>k>T_c>h$。固化均匀性对结构件厚度 H 是最为敏感的，对热传导系数 k 较为敏感，对对流换热系数 h 在一定的变化范围内相对不敏感。因此，在选择固化参数时重点考虑结构件厚度，在无法改变结构件厚度的情况下，可以考虑在复合材料中加入一些加快导热而不影响复合材料固化反应的物质，可以使温度场和固化度场更加均匀，从而有效地减小残余热应力和固化收缩应力。

表 1　用于计算天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性灵敏度的 4 个因素和对应的水平

Table 1　Four factors and corresponding levels used to calculate sensitivity degree of curing uniformity in natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites

Factor	Level					
	0	1/5	2/5	3/5	4/5	1
T_c/K	408	418	428	438	448	458
h/(W·m^{-2}·K^{-1})	1 000	1 800	2 600	3 400	4 200	5 000
k/(W·m^{-1}·K^{-1})	0.10	0.18	0.26	0.34	0.42	0.50
H/cm	1.2	2.0	2.8	3.6	4.4	5.2

表 2　基于 Morris 方法的天然纤维增强丙烯酸树脂基复合材料固化均匀性灵敏度计算结果

Table 2　Sensitivity degree calculation results of curing uniformity in natural fiber reinforced acrylic resin matrix composites based on Morris method

Factor	E_T							E_C						
	r=1	r=2	r=3	r=4	r=5	r=6	Mean	r=1	r=2	r=3	r=4	r=5	r=6	Mean
T_c/K	0.440	0.420	0.460	0.490	0.560	0.500	0.480	0.096	0.054	0.059	0.075	0.040	0.096	0.070
h/(W·m^{-2}·K^{-1})	0.052	0.014	0.031	0.027	0.017	0.036	0.030	0.019	0.015	0.025	0.032	0.033	0.061	0.031
k/(W·m^{-1}·K^{-1})	0.510	0.320	0.470	0.540	1.250	0.760	0.640	0.610	0.390	0.520	0.650	1.280	0.810	0.710
H/cm	0.590	0.690	0.860	0.770	1.150	0.790	0.810	0.690	0.980	0.850	0.590	1.220	0.870	0.870

Notes: E_T— Sensitivity results of curing uniformity of temperature field based on Morris method; E_c— Sensitivity results of curing uniformity of curing degree field based on Morris method.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

全局灵敏度分析是复合材料固化成型优化设计的重要研究手段，有助于加深对固化过程的理解，确定固化均匀性的关键影响参数。

5 结　论

（1）减小固化工艺温度和结构件厚度，增大对流换热系数和热传导系数，复合材料温度场的非均匀性减小；增大固化工艺温度、对流换热系数和热传导系数，减小结构件厚度，复合材料固化度场的非均匀性减小。

（2）引入 Morris 全局灵敏度分析技术，研究了复合材料固化均匀性关于固化工艺温度、对流换热系数、热传导系数及结构件厚度 4 个模型参数的全局灵敏性，确定了固化均匀性的影响因素大小顺序为结构件厚度、热传导系数、固化工艺温度、对流换热系数。

参考文献：

[1] Tavakol B, Roozbehjavan P, Ahmed A, et al. Prediction of residual stresses and distortion in carbon fiber-epoxy composite parts due to curing process using finite element analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(2): 941-950.

[2] Wang X X, Jia Y X, Cheng C, et al. Numerical analysis of curing reaction and demoulding deformation in resin transfer moulding processes[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(9): 151-154 (in Chinese).
王晓霞，贾玉玺，程程，等. 树脂传递模塑工艺的模内固化及复合材料脱模变形[J]. 高分子材料科学与工程，2010，26(9)：151-154.

[3] Li P, Jia Y X. Numerical analysis on the cure-induced deformation of fiber composite laminates[J]. Key Engineering Materials, 2014, 576: 183-187.

[4] Bogetti T A, Gillespie J W. Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates[J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(5): 626-660.

[5] Msallem Y A, Jacquemin F, Boyard N, et al. Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(1): 108-115.

[6] Dong C S. A parametric study on the process-induced deformation of composite T-stiffener structures[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(4): 515-520.

[7] Johnston A, Vaziri R, Poursartip A. A plane strain model for process-induced deformation of laminated composite structures[J]. Journal of Composite Materials, 2001, 35(16): 1435-1469.

[8] Wang X X, Jia Y X, Wang C G. Thermal curing induced deformation of fiber composite laminates[J]. Polymers & Polymer Composites, 2012, 20(1-2): 171-175.

[9] Wang X X, Jia Y X, Wang C G. Correlation analysis of heat transfer, cure and mechanical behavior of fiber composite laminates[J]. Polymers & Polymer Composites, 2012, 20(1-2): 89-93.

[10] Jia J F, Yue H, Liu T Y, et al. Global sensitivity analysis of cell signal transduction networks based on Morris method[J]. Computers and Applied Chemistry, 2008, 25(1): 7-10 (in Chinese).
贾建芳，岳红，刘太元，等. 基于 Morris 法的细胞信号转导网络全局灵敏性分析[J]. 计算机与应用化学，2008，25(1)：7-10.

[11] Ding Y Y, Dong S H, Jia Y X. Sensitivity analysis of liquid composite molding processes based on chemorheology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 49-58 (in Chinese).
丁妍羽，董抒华，贾玉玺. 基于化学流变学的复合材料液态模塑成型过程的灵敏度分析[J]. 复合材料学报，2014，31(1)：49-58.

[12] Morris M D. Factorial sampling plans for pre-liminary computational experiments[J]. Tech-nometrics, 1991, 33(2): 161-174.

[13] Smith E D, Szidarovszky F, Karnavas W J. Sensitivity analysis, a powerful system validation technique[J]. The Open Cybernetics and Systemics Journal, 2008, 2: 39-56.

[14] Paruggia M. Sensitivity analysis in practice: A guide to assessing scientific models[J]. Journal of the American Statistical Association, 2006, 101(473): 398-399.

[15] Behzad T, Sain M. Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(7-8): 1666-1673.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Global sensitivity analysis of curing uniformity of fiber composite structures based on Morris method

WANG Xiaoxia[1], JIA Yuxi*[2], DONG Shuhua[3]

(1. School of Mechanical-electronic and Vehicle Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China; 2. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Residual stress problem in fiber reinforced resin matrix composite structures is a key issue to restrict their large-scale applications in aerospace, automobile and architecture fields. Non-uniformity of temperature and curing degree fields during curing process of composites is an important factor in causing residual thermal stress and curing shrinkage stress. In view of investigating the sensitive degree of curing process temperature, thermal conductivity coefficient, convective heat transfer coefficient and thickness of structure to curing uniformity during curing process of fiber composite structures, the influence rule of the four key parameters on uniformity of temperature and curing degree fields was analyzed by numerical simulation. The simulation results show that the non-uniformity of the temperature field of composites increases and the non-uniformity of the curing degree field decreases when raising the curing process temperature; the non-uniformity of the temperature and curing degree fields both decrease when increasing convective heat transfer coefficient and thermal conductivity coefficient; the non-uniformity of the temperature and curing degree fields increase when increasing the thickness of composite structure. On these basis, the influence degree of the four key parameters on curing uniformity of composites was quantized by Morris global sensitivity analysis method. The sensitive degree order of curing uniformity corresponding to the four key parameters from high to low is as follows: thickness of structure, thermal conductivity coefficient, curing process temperature, convective heat transfer coefficient.

Keywords: composites; curing uniformity; influencing factor; global sensitivity; Morris method

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141204.002

碳纤维形貌结构对其电化学氧化行为及其复合材料界面性能的影响

全下文载

李昭锐*[1]，张东[1]，徐樑华[2]，孙玉山[1]，徐鸣凤[1]
（1. 中国纺织科学研究院 生物源纤维制造技术国家重点实验室，北京 100025；
2. 北京化工大学 国家碳纤维工程技术研究中心，北京 100029）

摘 要： 通过调控原丝工艺，制备得到形貌结构不同、力学性能相近的 PAN 基碳纤维(CF)，用以模拟碳纤维表面光滑与沟槽结构对其电化学氧化行为的影响。研究表明：原始形貌光滑碳纤维在电化学过程中保持形貌能力较强，相同的电化学氧化强度下，其表面氧碳比高于原始表面粗糙的碳纤维，表明其氧化程度高。X 射线光电子能谱(XPS)分峰结果表明，二者表面氧含量差别来自于表面羰基含量的差异。力学性能测试结果表明具有沟槽形貌的碳纤维拉伸强度及拉伸模量提高的幅度较大，其中拉伸强度提高最大值为 17.3%。将氧化前后的碳纤维制备成碳纤维增强树脂基复合材料，探讨碳纤维形貌结构对其复合材料界面性能的影响。结果表明：由具有沟槽形貌的碳纤维制备得到的复合材料层间剪切强度(ILSS)较高，表明碳纤维表面物理形貌也是影响复合材料界面的重要因素。

关键词： 碳纤维；形貌结构；电化学氧化；复合材料；界面
中图分类号： TQ050.4+3 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)04-1218-07

PAN 基碳纤维(CF)作为先进碳纤维复合材料的增强体，主要应用于碳纤维增强树脂基复合材料中[1-3]。碳纤维作为承担载荷的受力体，通过碳纤维与树脂基体之间的界面传递应力，因此，碳纤维与树脂基体之间的界面是影响碳纤维/树脂复合材料层间剪切强度(ILSS)最关键的因素[4]。获得良好的界面是制备高性能树脂基复合材料的重要保障，但是，碳纤维含碳量高达 90wt%以上，未处理之前的碳纤维表面呈现化学惰性，影响碳纤维与树脂基体之间的结合。

迄今为止，电化学氧化是改善碳纤维表面惰性状态最有效的手段之一[4-7]。电化学氧化就是在电解液中以碳纤维作为阳极板，以导电耐腐蚀的石墨板作为阴极板进行电解。电解过程中生成的活性氧氧化碳纤维惰性表面，在碳纤维表面生成含氧活性官能团，从而达到提高碳纤维表面活性的目的[8]。同时碳纤维表面形貌也会由于电流的氧化刻蚀而产生更多的条棱，并随着电流密度的增加加深、加宽，进而有利于提高碳纤维与树脂基体之间的机械啮合。

碳纤维表面物理化学结构影响碳纤维电化学氧化行为。碳纤维表面石墨结构越完善，微晶尺寸越大，电化学氧化过程中电解生成的活性氧越难以在碳纤维表面生成活性官能团[9-10]。碳纤维表面物理化学结构包括物理结构和化学结构，物理结构主要有形貌结构、表面润湿性、表面粗糙度及沟槽尺寸；化学结构主要是指含氧结构及石墨结构。湿法工艺纺织的 PAN 基碳纤维表面粗糙，存在大量的沟槽。电化学氧化中，电流在导电介质上传导时存在趋肤效应，即导电介质的表面电流密度比内部的电流密度要高[11]。因而表面具有沟槽的碳纤维在电化学氧化中可能存在表面氧化不均的现象，并最终影响碳纤维与树脂基体之间的界面结合。因此，研究碳纤维表面光滑结构与表面沟槽结构对其电化学氧化行为的影响是制备高性能复合材料的重要基础。

收稿日期： 2014-09-04；**录用日期：** 2014-10-22；**网络出版时间：** 2014-12-04 10:20
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141204.002.html
基金项目： 国家“973”计划(2011CB605602)
通讯作者： 李昭锐，博士，工程师，研究方向为碳纤维表面改性复合材料及再生纤维素纤维工程技术开发。
E-mail：lizhaorui_613@163.com

引用格式： 李昭锐，张东，徐樑华，等. 碳纤维形貌结构对其电化学氧化行为及其复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1218-1224. Li Z R，Zhang D，Xu L H，et al. Influence of carbon fiber morphology structure on electrochemical oxidation behaviors and interfacial properties of its composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1218-1224.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

本文通过调控原丝工艺制备得到性能相近、形貌结构不同的碳纤维，用以模拟碳纤维表面光滑结构与沟槽结构，并采用 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、碳纤维力学性能测试研究碳纤维形貌结构对电化学氧化行为的影响；同时将氧化前后的碳纤维制备成树脂基复合材料，采用复合材料层间剪切强度评价形貌结构对复合材料界面性能的作用。

1 实验材料及方法

1.1 形貌结构不同的 PAN 基原丝及碳纤维制备

通过湿法及干湿法纺丝工艺调控原丝表面结构，并对其进行预氧化、碳化后制得形貌结构不同的碳纤维样品(形貌结构不同的碳纤维原始样品均为无胶丝，每束 3K)，分别标记为“CF with smooth surface”或 A 和“CF with rough surface”或 B，其性能参数如表 1 所示，Raman 谱图如图 1 所示。

1.2 电化学氧化

将实验材料在质量分数为 3%的 NH_4HCO_3 溶液中电化学氧化 3 min，电化学氧化实验装置如图 2 所示。通过改变电解液中电流密度的强弱，得到氧化程度不同的 PAN 基碳纤维样品。电流密度分别为 0、0.98、1.96、2.94、3.92、4.90 A/m^2。

1.3 测试表征

拉曼光谱仪为英国 Renishaw 公司 RM2000 型，采用氩离子激光器，波长为 514.5 nm，扫描范围为 1 000～2 000 cm^{-1}，显微尺寸≥1 μm，光谱分

表 1 碳纤维性能参数

Table 1 • Property parameters of carbon fibers

Sample	Surface	Linear-density/ ($g \cdot m^{-1}$)	Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Diameter/μm	Strength/GPa	Modulus/GPa	Elongation/%
A	Smooth	0.063 6	1.817 2	7.34	3.49(0.16)	254(2.3)	1.48(0.11)
B	Rough	0.061 4	1.813 1	7.28	3.59(0.18)	244(3.2)	1.41(0.21)

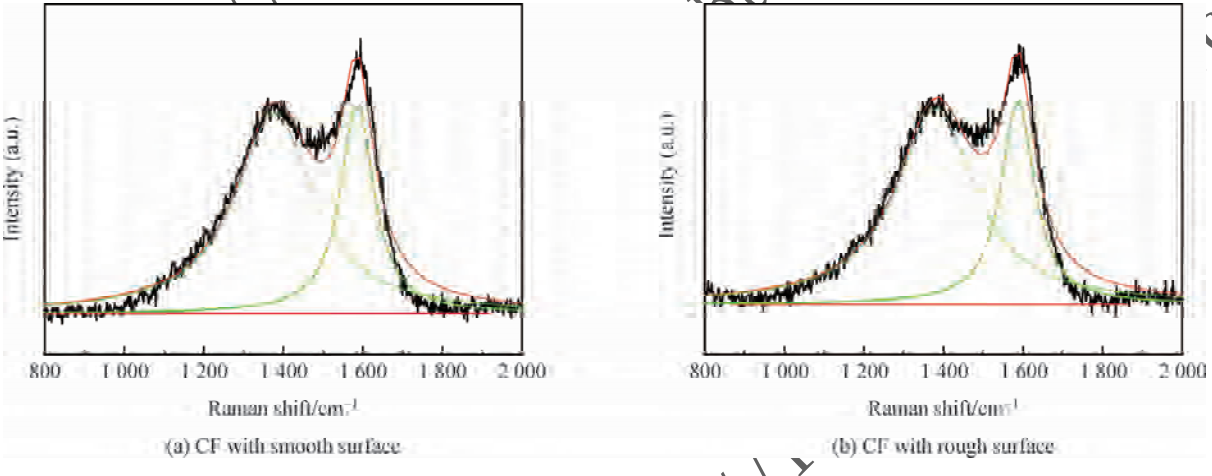


图 1 不同形貌碳纤维 Raman 谱图

Fig. 1 Raman spectra of carbon fiber with different morphologies

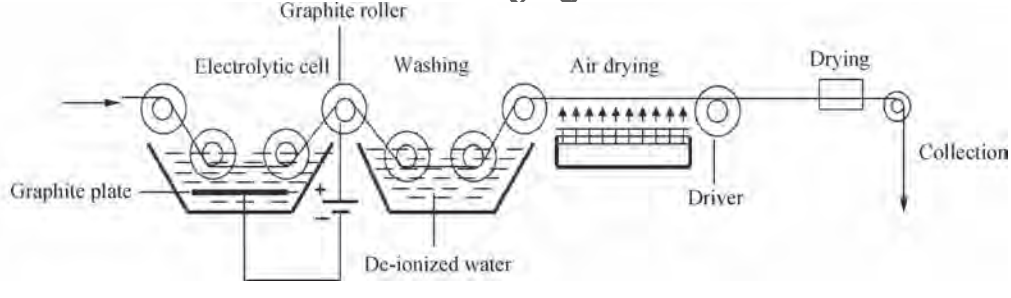


图 2 PAN 基碳纤维电化学氧化装置

Fig. 2 Electrochemical oxidation device of PAN based carbon fibers

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

辨率约为1 cm^{-1}，物镜放大倍数为 20 倍，光斑直径约为 5 μm。定义拉曼光谱中 D 峰与 G 峰面积的比值 R 表征碳纤维石墨化度，即 $R=A_D/A_G$。

热氧化前后 PAN 基碳纤维表面形貌的表征采用德国 Zeiss 公司的 SUPRA55/55VP 型扫描电子显微镜，其加速电压为 20 kV。

XPS(ESCALAB250，Thermo Electron)用于表征碳纤维表面成分变化，以 Al Kα 为激发源，功率为 300 W(20 mA，15 kV)；进样室压力至少为 2×10^{-9} Pa，扫描范围为 0～1 150 eV，并采用 XPS Peak 软件对 C1s 进行分峰处理，选用函数为高斯(20%)与洛伦茨(80%)复合公式。

选用环氧树脂 E44 与三乙烯四胺按照 10∶1 质量比配制成浸渍液，均匀涂布在碳纤维表面，模压后在 80 ℃下固化 2 h，得到碳纤维增强树脂样条，参照 JC/T 773—1982[12]，并采用英国 INSTRON-1121型测试复合材料的层间剪切强度，其跨厚比为 5∶1，十字头下降速度为 2 mm/min，每组样条测试 6～8 个点，取平均值，计算 ILSS：

$$\mathrm{ILSS}=\frac{3F_{max}}{4bd} \tag{1}$$

式中：F_{max} 为复合材料样条破坏时承受的最大载荷；b 和 d 分别为复合材料样条的宽度与厚度。

2　结果与讨论

2.1　不同形貌结构 PAN 基碳纤维表征

通过调控原丝结构，制备得到形貌结构不同的 PAN 基碳纤维样品，并对其进行表征。表 1 是表面具有沟槽结构的碳纤维与表面具有光滑结构的碳纤维力学性能的比较。可以看出，二者线密度、体密度及直径几乎相同，而表面具有光滑形貌的碳纤维拉伸强度略低，其拉伸模量较大。碳纤维的拉伸强度是由其表面缺陷决定的(格拉菲斯缺陷理论)，而拉伸模量与碳纤维的取向有关，此结果表明具有沟槽结构的碳纤维表面缺陷较少，碳纤维石墨片层的取向度略低。

图 1 是电化学氧化前后碳纤维 Raman 光谱及洛伦兹分峰拟合谱图。通过计算可知，二者石墨化度值 R 均为 2.29，表明表面粗糙与表面光滑的碳纤表面化学结构基本相同。综合来看，这两组碳纤维不论是力学性能还是表面化学结构都是相同的，可以认为，二者达到了研究的要求。

2.2　碳纤维表面成分

图 3 是碳纤维表面氧碳比变化与电流密度的关系。电解氧化生成的含氧活性官能团氧化碳纤维惰性表面，在碳纤维表面生成含氧活性官能团，从而增加碳纤维表面含氧量，碳纤维表面氧碳比随着氧化程度的加深而不断增加。可以看出，在电流密度小于 2.94 A/m^2 时，表面光滑与表面粗糙的碳纤维氧碳比最大增长幅度分别为 32% 和 27%，而电流密度大于 2.94 A/m^2 后，二者氧碳比增长幅度逐渐减缓。还可以看出，电化学氧化过程中，同一电流密度条件下氧化过的光滑碳纤维表面氧碳比较表面粗糙碳纤维氧碳比要高，表明相同氧化条件下形貌光滑的碳纤维表面氧化程度较高。

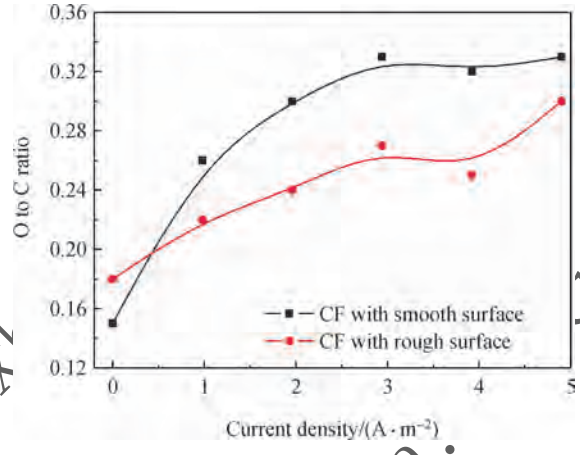


图 3　不同形貌碳纤维表面氧碳比变化与电流密度的关系

Fig. 3　O to C ratio changes in function of current density for carbon fibers with different morphologies

氧化前后碳纤维表面氧碳比的差异性与氧化前碳纤维的形貌结构有直接关系，因为电流在导电介质上传导时，会存在尖端效应，即导电介质的表面电流密度比碳纤维内部的电流密度要高。王成忠等[11]认为电化学氧化中电荷主要集中在碳纤维表面凸起的部分，使得该处首先受到氧化刻蚀，氧化程度较高。但由于碳化过程中碳纤维表面传质传热的差异性，碳纤维表面凸起部分类石墨结构更加完善，使得该凸起部分氧化受到抑制。这两方面的相互作用使得表面形貌不均一的碳纤维有效氧化面积少，氧化效果差，而表面形貌光滑的碳纤维则不存在表面氧化程度的差异性，因此，在同一氧化条件下具有沟槽结构的碳纤维比表面光滑的碳纤维的表面氧含量低。

表 2 为不同形貌碳纤维电化学氧化过程中表面

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 2　不同形貌碳纤维表面含氧官能团变化

Table 2　Changes of surface oxygen containing functional groups of carbon fiber with different surface morphologies

Current density/(A·m^{-2})	C—C(285 eV)/%		C—OH(286.5 eV)/%		C=O(288 eV)/%		COOH(289 eV)/%	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0	75.21	69.55	19.79	17.99	3.49	4.75	1.51	2.24
0.98	64.54	57.33	20.86	20.39	9.87	3.89	4.73	5.97
1.96	66.15	63.67	21.19	21.43	6.27	4.03	6.39	5.59
2.94	64.76	58.12	22.77	24.72	5.33	5.59	7.15	7.87
3.92	63.83	74.33	20.50	15.27	10.17	5.35	6.83	5.28
4.90	65.73	70.24	18.42	17.06	7.93	8.08	7.93	5.66

含氧官能团相对含量的变化。这两种碳纤维表面羟基相对含量随着电流密度的增大均表现出先增大后减小的趋势，在同一氧化条件下，含量几乎相等。类似规律同羧基的相对含量。可以看出，电化学氧化过程中表面光滑的碳纤维羰基相对含量较高，随着电流密度增大，其变化幅度也较大。碳纤维表面羰基含量的差别是影响二者氧含量差异的主要原因，这是因为表面光滑的碳纤维表面结构均匀，相对于表面具有沟槽结构的碳纤维表面凸起部分的电流密度低，因此其表面含氧官能团向碳氧双键转化的速度较慢，羰基含量变化幅度较大。

2.3　碳纤维表面形貌

图 4 为形貌结构不同的碳纤维在不同的电流密度下氧化后表面形貌的变化。图中：ρ 为电流密度。图 4(a)和图 4(d)分别为氧化前沟槽形貌和光滑形貌碳纤维的 SEM 照片，这种差异来自于纺丝工艺的差别。可以看出，二者在形貌上差别较大，前者表面粗糙，条棱较多，而后者表面光滑、结构均匀。在电流密度分别为 1.96 A/m^2 和 3.92 A/m^2 的 NH_4HCO_3 溶液中氧化后，表面粗糙的碳纤维表面条棱更多，沟槽更加明显，表面粗糙度更大，见图 4(b)和图 4(c)。而表面光滑的碳纤维在 1.96 A/m^2 电流作用下，表面出现白色的斑点，可见少许剥离的片层，见图 4(e)，在 3.92 A/m^2 电流作用下，碳纤维的氧化程度更深，如图 4(f)所示，碳纤维表面出现层次结构，表明电流逐渐刻蚀了碳纤维表面。与表面沟槽的碳纤维相比，表面光滑的碳纤维在氧化中保持形貌的能力较强。在电流密度小于 1.96 A/m^2 的 NH_4HCO_3 溶液中氧化后，其形貌几乎没有变化。而在 3.92 A/m^2 电流下氧化后，其表面粗糙度也较同一条件下表面沟槽的碳纤维的粗糙度低。

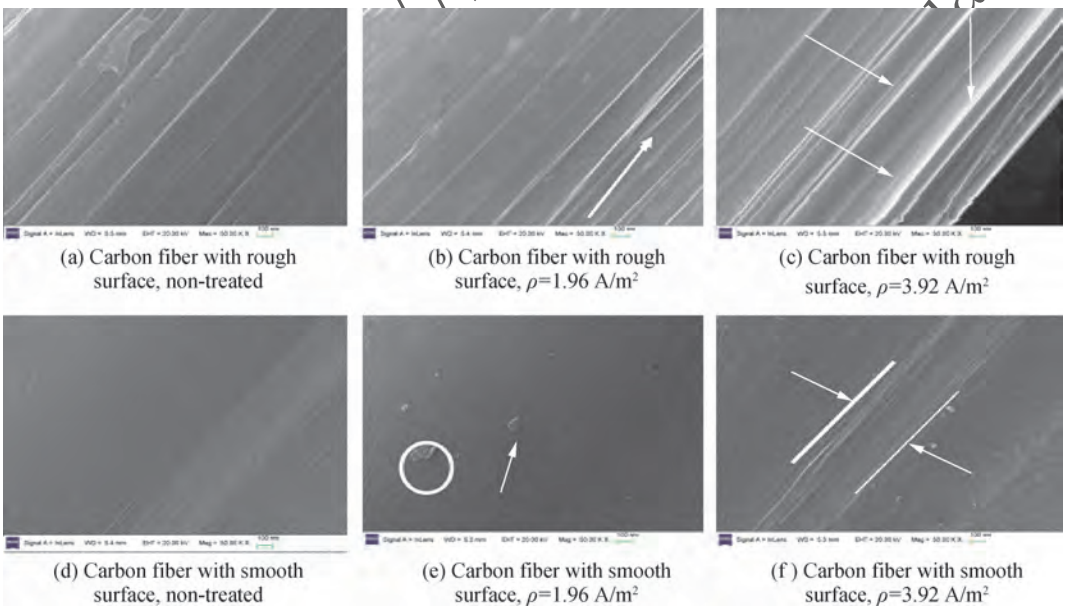


图 4　不同形貌碳纤维在电流密度为 0、1.96、3.92 A/m^2 下氧化前后 SEM 表面形貌对比

Fig. 4　Comparison of SEM morphology for carbon fiber with different surface morphology electrochemical oxidized under current density of 0, 1.96, 3.92 A/m^2

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

2.4　碳纤维力学性能

图 5 为不同形貌 PAN 基碳纤维力学性能随电流密度的变化曲线。与表面粗糙的碳纤维的拉伸强度(增长最高值为 17.3%)相比，如图 5(b)所示，表面光滑的碳纤维拉伸强度增长最高值只有 11.2%[13-14]，但在电化学氧化过程中拉伸强度几乎不会降低。在电流密度为 3.47 A/m² 下氧化后，其拉伸强度仍然提高了 3.8%，而表面粗糙的碳纤维在相同条件下氧化其拉伸强度反而下降了 7.8%，进一步论证了光滑形貌的碳纤维在电化学氧化中表现出良好的形貌保持能力。与表面粗糙的碳纤维相比，电化学氧化中表面光滑的碳纤维的拉伸模量增长幅度较小，表明电化学氧化对其微晶取向的影响较小。

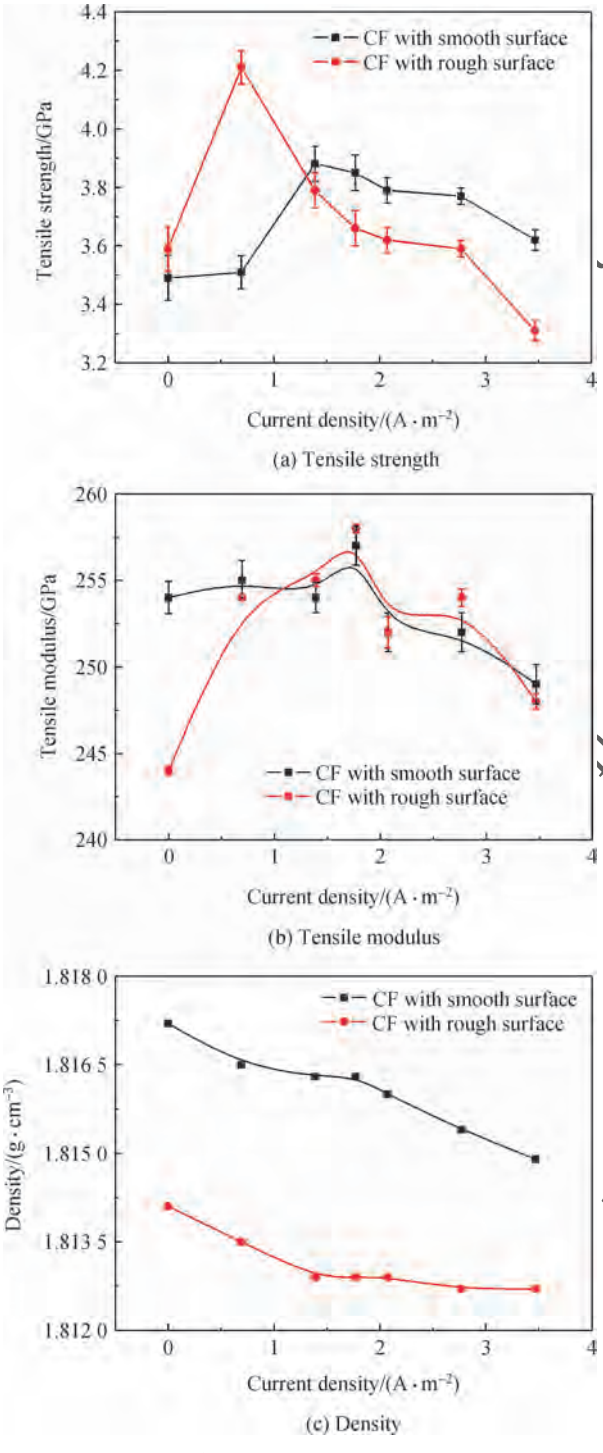


图 5　不同形貌碳纤维力学性能与电流密度的关系

Fig. 5　Relationship between mechanical properties of carbon fibers with different surface morphologies and current density

2.5　碳纤维/树脂基复合材料层间剪切强度

图 6 为电化学氧化前后不同形貌结构碳纤维增强树脂基复合材料层间剪切强度比较。氧化前，具有沟槽形貌的碳纤维制备得到的复合材料 ILSS 为 68.7 MPa，高于由光滑形貌的碳纤维制备的复合材料的 ILSS(65.6 MPa)。考虑到氧化前光滑形貌的碳纤维表面较高的氧碳比，可以推论，氧化前形貌结构对复合材料层间剪切强度影响较大。电化学

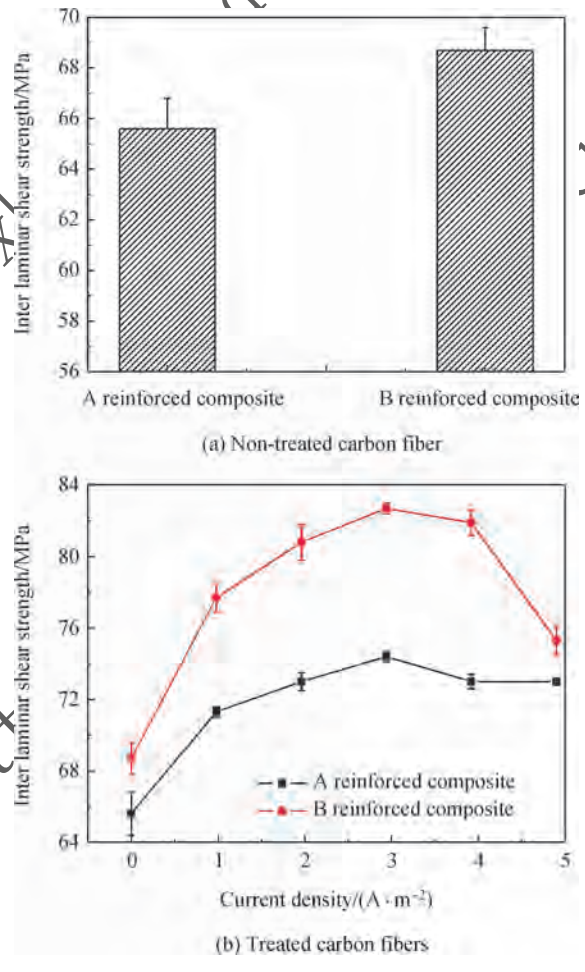


图 6　氧化前后不同形貌碳纤维增强树脂基复合材料层间剪切强度对比

Fig. 6　Comparison of inter laminar shear strength of carbon fiber reinforced epoxy composites before and after oxidation

赠阅 复合材料学报

氧化后，碳纤维复合材料层间剪切强度随着电流密度增加快速增长，当电流密度大于 3.92 A/m^2 后，表现出降低的趋势。可以看出，相同氧化条件下具有沟槽表面的碳纤维制备得到的复合材料的 ILSS 较高，并且其最大值为 82.7 MPa，远高于由光滑形貌的碳纤维制备得到的复合材料的 ILSS，表明形貌结构还影响电化学氧化过的碳纤维增强树脂基复合材料的界面性能。

影响复合材料界面增强机制的因素主要有化学键作用力、浸润作用、范德华力及机械啮合力等。本文中碳纤维形貌结构对其树脂基复合材料界面性能的影响主要体现在机械啮合力作用，可以看出，化学键合力并非唯一影响复合材料界面强度的因素。Song 等[15]研究了表面粗糙度对复合材料层间剪切强度的影响，在不影响碳纤维表面成分的前提下极大地提高了复合材料的界面性能，表明碳纤维与树脂之间的机械啮合力对复合材料界面同样具有很重要的作用。因此表面光滑的碳纤维更加应该进行表面处理，适当增加其表面粗糙度以及表面化学官能团数目，可以提高其复合材料界面性能。

3 结 论

（1）形貌结构影响电化学氧化中碳纤维表面形貌的变化。表面粗糙的碳纤维易受到电流刻蚀，在碳纤维表面产生较多的条棱，而表面光滑的碳纤维具有较强的形貌保持力。

（2）形貌结构影响电化学氧化中碳纤维表面氧含量的变化，同一电化学氧化条件下，表面光滑的碳纤维氧化程度更高，与表面粗糙的碳纤维表面氧含量相比，二者氧含量差异来自于表面羰基含量的差别。

（3）形貌结构影响电化学氧化中碳纤维的力学性能，电化学刻蚀掉碳纤维表面缺陷，更有利于提高表面粗糙的碳纤维的拉伸强度和模量，而表面光滑的碳纤维的拉伸强度和模量受电化学氧化的影响较小。本文中碳纤维拉伸强度可提高 17.3%，拉伸模量可提高 11.2%。

（4）形貌结构影响电化学氧化前后碳纤维增强树脂基复合材料的层间剪切强度。电化学氧化前后，较之光滑表面的碳纤维复合材料的界面性能，具有沟槽表面的碳纤维制备的复合材料层间剪切强度较大，表明化学键合力并非唯一影响复合材料界面强度的因素，碳纤维与树脂基体之间的机械啮合力同样影响复合材料的界面性能。

参考文献：

[1] Chand S. Review carbon fibers for composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(1): 1313-1317.

[2] Ho K K C, Beamson G, Shia G, et al. Surface and bulk properties of severely fluorinated carbon fibres[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(11): 1359-1368.

[3] Dai Z S, Zhang B Y, Shi F, et al. Effect of heat treatment on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(20): 8457-8461.

[4] Liu J, Tian Y L, Liang J Y, et al. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2-3): 548-555.

[5] Carol J. Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon fibre surfaces[J]. Surface and Interface Analysis, 1993, 20(5): 357-367.

[6] Pittman C U, Jr, Yue Z R, Gandner S, et al. Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1797-1807.

[7] Yue Z R, Jiang W, Wang L, et al. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1785-1796.

[8] Cao H L, Huang Y D, Zhang Z Q. Mechanism of surface modification of PAN-based carbon fibers by electrochemical treatment in aqueous ammonium bicarbonate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(3): 22-27 (in Chinese).
曹海琳，黄玉东，张志谦. NH_4HCO_3溶液中 PAN 基碳纤维电化学改性机理[J]. 复合材料学报，2004，21(3)：22-27.

[9] He F. Carbon fiber and graphite fiber[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2010: 290-300 (in Chinese).
贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京：化学工业出版社，2010：290-300.

[10] Wang J B, Li Z R, Wang X Q, et al. The character of electrochemically oxidized carbon fibers with different graphite structures[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2012, 39(5): 64-68 (in Chinese).
王建彬，李昭锐，王小谦，等. 不同石墨化程度碳纤维表面电化学氧化特征研究[J]. 北京化工大学学报：自然科学版，2012，39(5)：64-68.

[11] Wang C Z, Yang X P, Yu Y H, et al. Study on the mechanism of electrochemical oxidized pitch-based carbon fiber by XPS and AFM[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(5): 28-32 (in Chinese).
王成忠，杨小平，于运花，等. XPS，AFM 研究沥青基碳纤

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

维电化学表面处理过程的机理[J]. 复合材料学报，2002，19(5)：28-32.

[12] Wang L Y，Qin Z M，Yang N B，et al. JC/T 773—1982 Test method for interplay shear strength of unidirectional fiber reinforced plasticx[S]. Beijing：National Bureau of Standard，1983 (in Chinese).
王连玉，秦志敏，杨乃宾，等. JC/T 773—1982 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法[S]. 北京：国家标准局，1983.

[13] Guo Y X，Liu J，Liang J Y. Effect of electrochemical modification on the surface state of PAN-based carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(3)：49-54 (in Chinese).
郭云霞，刘杰，梁节英. 电化学改性对 PAN 基碳纤维表面状态的影响[J]. 复合材料学报，2005，22(3)：49-54.

[14] Liu J，Tian Y L，Chen Y J，et al. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers[J]. Materials Chemistry and Physics，2010，122(2-3)：548-555.

[15] Song W，Gu A J，Liang G Z，et al. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites[J]. Applied Surface Science，2011，257(9)：4069-4074.

Influence of carbon fiber morphology structure on electrochemical oxidation behaviors and interfacial properties of its composites

LI Zhaorui*[1]，ZHANG Dong[1]，XU Lianghua[2]，SUN Yushan[1]，XU Mingfeng[1]

(1. State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology，China Textile Academy，Beijing 100025，China；
2. Nation Carbon Fiber Engineering and Research Center，
Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029，China)

Abstract： By regulating spinning process of polyacrylonitrile (PAN) precursor，PAN based carbon fibers (CF) with rough surface and CF with smooth surface were produced，both of which share the same chemical structure as well as similar mechanical property to simulate the influence of surface morphology on the electrochemical oxidation behaviors. Under the same oxidized condition，CF with smooth surface shows a higher morphology resistance，and the O to C ratio is much more than that on CF with rough surface，indicating a higher oxidation degree of the former. XPS spectra reveals that the difference of O to C ratio is probably due to the changes of the relative amount of carbonyl groups on carbon fiber surface. The tensile strength and tensile modulus of CF with rough surface could be improved，however，the tensile strength could be obviously improved to a maximum of 17.3% at the initial stage of electrochemical oxidation. The interlaminar shear strength (ILSS) of carbon fiber reinforced epoxy composite was measured by a fragmentation test，and it is suggested that a better interfacial adhesion could be obtained from rough-surface carbon fiber reinforced epoxy composite，indicating the reinforced mechanism between carbon fiber and epoxy matrix is prone to be anchor force rather than chemical interaction.

Keywords： carbon fiber；morphology structure；electrochemical oxidation；composite；interface

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 4 期 8 月 2015 年
Vol. 32 No. 4 August 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141107.001

GF/PCBT 复合材料熔融连接接头失效分析的实验研究与数值模拟

全下文载

张璐[1]，章继峰*[1]，王振清[1]，周利民[2]
（1. 哈尔滨工程大学 智能结构与先进复合材料实验室，哈尔滨 150001；2. 香港理工大学 机械工程系，香港 999077）

摘　要： 为了解决高黏度热塑性树脂难以制备高强度、大尺寸纤维增强热塑性复合材料构件的问题，采用真空辅助树脂传递模塑（VARTM）工艺与热压工艺相结合的方法，以环状对苯二甲酸丁二醇酯（CBT）在催化剂作用下聚合成的聚环状对苯二甲酸丁二醇酯（PCBT）为基体，制备了纤维体积分数达 70%的连续玻璃纤维（GF）/PCBT 复合材料层合板及熔融连接件，并测得其力学参数。采用数值模拟方法对连接界面层数分别为 1、2、3 层的 A、B、C 型 3 种不同方案的 GF/PCBT 复合材料熔融连接接头的承载能力和失效模式进行了预测。结果表明：不同的结构设计方案对 GF/PCBT 复合材料接头性能的影响较大，当连接长度在一定范围内时，接头区域主要发生界面分层失效，接头处复合材料的翘曲为界面裂纹加速扩展的主要因素，C 型连接方式的接头结构承载能力相比于 A 型连接方式有明显提高；增加 C 型接头连接长度，试件承载能力提高，直至接头处界面分层失效和纤维、基体失效同时发生；继续增加连接长度，纤维与基体失效将成为接头区域的主要失效模式，此时承载能力无明显提升。

关键词： 聚环状对苯二甲酸丁二醇酯；复合材料；熔融连接接头；分层损伤；数值模拟；VARTM
中图分类号： TB332　**文献标志码：** A　**文章编号：** 1000-3851(2015)04-1225-08

热塑性复合材料与热固性复合材料相比，具有较好的韧性和抗冲击性能、成型周期短、制造成本低、废料可回收利用及产品可以二次加工等优点，目前已被应用于诸多工业领域。但是热塑性复合材料由于分子结构的特点，在室温下呈固态；加热熔融状态下，树脂熔体黏度大（>1 000 Pa·s），熔体流动困难，使树脂难以完全浸润纤维[1]。而环状对苯二甲酸丁二醇酯（CBT）的出现改变了这一大难题，CBT 是一种具有大环寡聚酯结构的新型树脂，常温下为固态，在加热后的熔体黏度极低（190 ℃下为 0.017 Pa·s）[2-3]。在适量催化剂和适当温度下，可开环聚合成高分子量的热塑性工程塑料聚环状对苯二甲酸丁二醇酯（PCBT），聚合过程中无反应热，无气体和挥发性有机化合物的释放，这些特性使得 CBT 树脂在不同的应用领域具有独特的作用[4-6]。PCBT 复合材料大型构件的制备要通过连接技术来实现，通过加热使复合材料待连接面内树脂基体发生局部熔融再冷却固结的新型熔融连接技术，与传统的焊接、铆接和螺纹连接相比，具有应力集中不显著、结构重量轻、密封性好、无磁性、表面平整光滑及能保证良好的流线型等优点，近年来在航空航天工业、汽车制造业和船舶制造业中得到了广泛的应用。

目前，关于纤维增强 PCBT 基复合材料的研究较少。Ishak 等使用混有催化剂（美国 Cyclics 公司生产的锡类催化剂）的 CBT160，采用热压成型的方法制备了玻纤增强 PCBT 复合材料，研究了成型工艺对复合材料性能的影响[7]。张翼鹏等通过真空辅助树脂灌注成型（VARI）工艺制备玻纤增强 PCBT 复合材料，研究了催化剂（德国 ABCR 公司生产的锡类催化剂）含量对 CBT 聚合情况的影响[8]。然而对国产新型催化剂制备 PCBT 复合材料及其熔融连接接头分层实验的研究鲜有文献报道。

笔者使用广州远塑化工公司生产的锡类催化剂 PC4101，采用真空辅助树脂传递模塑（VARTM）工艺与热压工艺相结合的方法制备了高纤维含量的玻

收稿日期： 2014-09-25；**录用日期：** 2014-10-26；**网络出版时间：** 2014-11-07 13:08
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141107.001.html
基金项目： 港澳台科技合作专项（2014DFH50060）；国家自然科学基金（51379045）
通讯作者： 章继峰，博士，副教授，研究方向为复合材料连接与修补，复合材料结构可靠性。　E-mail：jfzhang@hrbeu.edu.cn

引用格式： *张璐，章继峰，王振清，等. GF/PCBT 复合材料熔融连接接头失效分析的实验研究与数值模拟[J]. 复合材料学报，2015，32(4)：1225-1232. Zhang L，Zhang J F，Wang Z Q，et al. Experiment research and numerical simulation on failure analysis of GF/PCBT composite fusion joints[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(4)：1225-1232.*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

璃纤维(GF)/PCBT 复合材料层合板及熔融连接件，并测试了其力学性能。进一步采用有限元模拟方法对不同方案的 GF/PCBT 复合材料熔融连接接头的承载能力和失效模式进行了预报，从而对实验结果进行了数值验证。

1　试件制备与性能测试

1.1　实验材料

采用的实验材料为:CBT 树脂，CBT100，白色颗粒(美国 Cyclics 公司)，使用前在 110 ℃真空干燥箱中干燥 10 h 以上除去水分，防止水分对聚合反应产生的影响以及使聚合物水解[9]；催化剂，PC-4101，锡类催化剂，白色粉末(广州远塑化工公司)，催化剂用量为 CBT 树脂质量的 0.6%；异丙醇，催化剂溶剂(天津市德凯化工商贸有限公司)；玻璃纤维，单向布(宜兴复兴玻璃纤维有限公司)。

1.2　试件制备

由于 CBT 熔融体在加入催化剂后会立即发生聚合反应，黏度迅速增加，影响了树脂对纤维的浸渍。把催化剂和 CBT 树脂在空间上进行隔离，隔离方法为:将催化剂倒入异丙醇溶液中，利用磁力搅拌器在 75 ℃下搅拌 10 min，待催化剂完全溶解后，把玻纤布完全浸润在此溶液中，烘干，这样催化剂便附在了纤维布表面，当树脂对纤维布浸渍时，在纤维布表面与催化剂发生原位聚合反应[10]。

采用 VARTM 工艺与热压工艺相结合的方法，制备了纤维体积分数达 70%的 GF/PCBT 复合材料层合板及连接件[11]，其制备工艺示意图如图 1 所示。层合板的制备过程为:将附有催化剂的纤维布铺在模具中，上下模之间埋入略高于纤维布厚度的氟胶密封条，热压机、树脂注入管路和油浴加热温度均为 230 ℃，在模具抽真空后打开球阀，待树脂灌注到模具中，使用热压机对模具施加 5 MPa 压力，在 230 ℃下保持 20 min，再降温至 190 ℃，保持 10 min，自然冷却，脱模。连接件的制备过程为:将已制备的带凹凸槽的两块 GF/PCBT 复合材料层合板对接，放入真空模具中加热至 240 ℃，保持 30 min，再降温至 190 ℃保持 10 min，自然冷却后脱模。

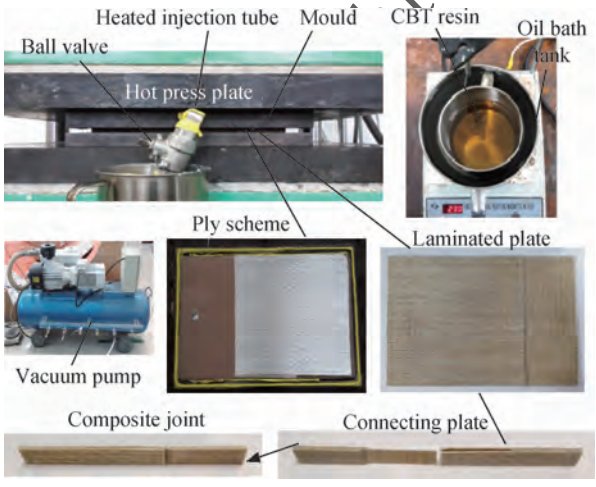


图 1　GF/PCBT 复合材料层合板和连接件的制备工艺示意图

Fig. 1　Schematic of preparation process of GF/PCBT composite laminate and joints

1.3　性能测试

复合材料层合板铺层方式为$[0]_{6s}$，单层厚度为 0.2 mm，试件宽均为 15 mm，连接形式和几何尺寸如图 2 所示。图中：L 为连接长度。对于 A、B、C 这 3 种连接方式，被连接的两部分均为 GF/PCBT 复合材料。采用 Instron 4505 电子万能材料实验机进行拉伸测试，实验加载速度为 2 mm/min。表 1 为 GF/PCBT 复合材料层合板力学性能。

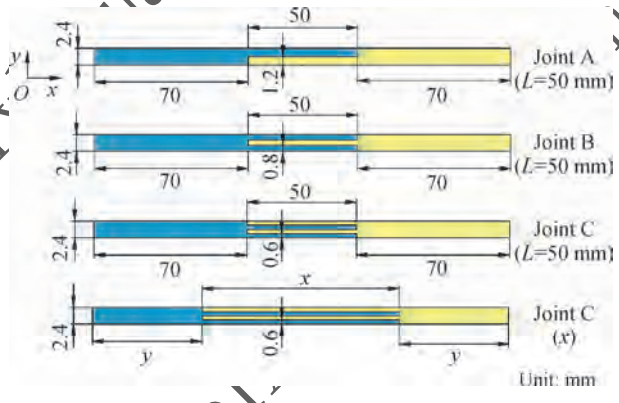


图 2　GF/PCBT 复合材料层合板连接形式和几何尺寸

Fig. 2　Connection form and geometry of GF/PCBT composite laminates

表 1　GF/PCBT 复合材料层合板力学性能

Table 1　Mechanical properties of GF/PCBT composite laminates

Parameter	E_1/GPa	$E_2=E_3$/GPa	$G_{12}=G_{13}$/GPa	G_{23}/GPa	$\nu_{12}=\nu_{13}$	ν_{23}
Value	32.8	8.2	5.4	2.7	0.29	0.3

Parameter	X_T/MPa	X_C/MPa	$Y_T=Z_T$/MPa	$Y_C=Z_C$/MPa	$S_{12}=S_{13}$/MPa	S_{23}/MPa
Value	767	550	19.53	119	15.1	7.5

Notes: E — Elastic modulus; G — Shear modulus; ν — Poisson's ratio; X_T, Y_T, Z_T — Tensile strength of X, Y, Z direction; X_C, Y_C, Z_C — Compressive strength of X, Y, Z direction; S_{12}, S_{13}, S_{23} — Shear strength of 12, 13, 23 plane.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

图 3 为 PCBT 树脂、GF/PCBT 复合材料层合板和连接件拉伸强度比较。连接长度为 50 mm 的 A 型连接方式的拉伸强度与 PCBT 树脂的相比较有明显提升，提升了 153.7%。对于具有相同连接长度的 A、B、C 型连接方式，拉伸强度依次增加，C 型接头比 A 型接头的拉伸强度提高了 85.9%。增加 C 型接头连接长度，当连接长度增加到 90 mm 时，比连接长度为 50 mm 的连接件的拉伸强度提升了 65.5%，此时，与复合材料层合板相比较，达到了层合板拉伸强度的 54.8%。

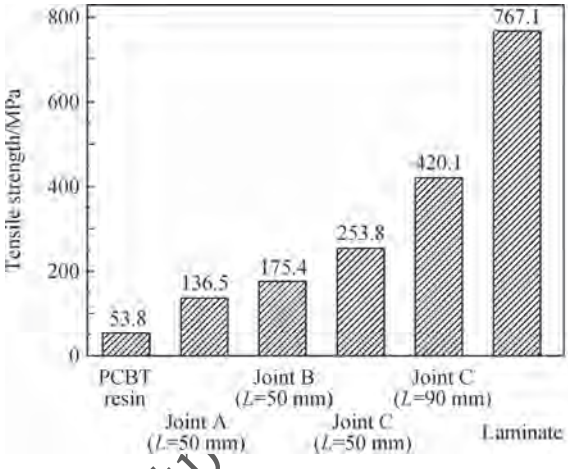


图 3　PCBT 树脂、GF/PCBT 复合材料层合板和连接件拉伸强度比较

Fig. 3　Tensile strength comparison of PCBT resin, GF/PCBT composite laminates and joints

2　GF/PCBT 复合材料熔融连接接头失效数值分析

对 A、B、C 这 3 种不同类型的 GF/PCBT 复合材料熔融连接接头的力学性能及失效模式进行研究，以考察不同的对接方式和连接长度对接头力学性能的影响。边界条件为连接件一端固支，另一端施加位移载荷。

2.1　有限元模型

图 4 为 GF/PCBT 复合材料 A 型接头有限元模型网格划分。模型中复合材料采用 8 节点一阶减缩积分单元(C3D8R)，接头界面层采用内聚力单元(COH3D8)来模拟接头连接部位的界面分层失效，内聚力单元与复合材料单元采用共节点的方式连接[12]，复合材料连接件厚度方向划分为 12 层，对连接部位网格进行加密。

对于本文中所研究的熔融连接接头，其可能的失效模式为：① 对接界面分层失效；② 纤维失效；

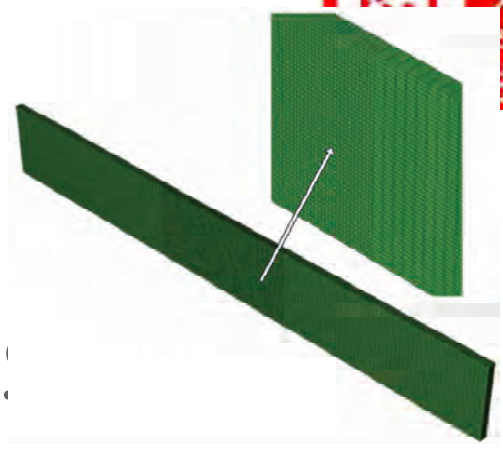


图 4　GF/PCBT 复合材料 A 型接头有限元模型网格划分

Fig. 4　Finite element model mesh of GF/PCBT composite joint A

③ 基体失效。Needleman 采用内聚力模型方法计算胶接接头中的应力[13]，得到了广泛应用。采用 ABAQUS 有限元软件内聚力单元模拟对接界面分层失效，其损伤过程为损伤起始和损伤演化两个阶段。因面内受载，界面分层失效只考虑Ⅰ型和Ⅱ型断裂复合情况。在损伤起始阶段，运用平方应力准则：

$$\left(\frac{\langle\sigma_n\rangle}{\sigma_{nc}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{tc}}\right)^2=1 \tag{1}$$

式中：σ_n 和 σ_t 分别为法向和切向的应力；σ_{nc} 和 σ_{tc} 分别为法向和切向的应力强度。且

$$\langle\sigma_n\rangle=\begin{cases}0 & \sigma_n\leqslant 0\\ \sigma_n & \sigma_n>0\end{cases} \tag{2}$$

在损伤演化阶段，失效过程采用失效参数 SDEG 来监控。

$$\mathrm{SDEG}=\frac{\delta_m^f(\delta_m^{max}-\delta_m^0)}{\delta_m^{max}(\delta_m^f-\delta_m^0)} \tag{3}$$

式中：δ_m^0 为破坏起始时单元节点的张开量；δ_m^f 为 SDEG＝1 时节点的张开量；δ_m^{max} 为在载荷历程中节点的最大张开量[14]。采用基于能量的 BK(Benzeggagh-Kenane)准则对 SDEG 进行计算。

在数值模拟建模的过程中，复合材料板的参数均由实验测得，按照表 1 选取。式(1)中界面处的法向强度和切向强度可认为是 PCBT 树脂的拉伸强度和剪切强度，分别为 53.8 MPa 和 27.6 MPa。式(3)中的参数依据文献[15]中的 Traction-Separation 响应曲线选取，界面相对位移和界面应力有一定的函数关系，即内聚本构关系。

复合材料纤维和基体损伤模型是通过相应的失

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

效准则及刚度降解实现的。对于三维 Hashin 失效准则，Tan 提出材料性能衰减规律，对发生损伤后的单元进行刚度退化[16]。文献[17]采用三维 Hashin 失效准则及 Tan 提出的刚度降解规律实现了复合材料层合板的三维累积损伤模拟，本文采用与文献[17]相同的失效准则及刚度降解规律编写了 USDFLD 子程序用以考察复合材料层合板受载过程中纤维和基体的损伤，复合材料刚度退化准则如表 2 所示。

表 2　复合材料刚度退化准则

Table 2　Stiffness degradation criteria for composites

Failure model	Stiffness degradation criteria
Delamination	$Q_d = 0.25Q$ ($Q = E_{33}, G_{31}, G_{23}, \nu_{31}, \nu_{23}$)
Fiber tensile failure	$Q_d = 0.11Q$ ($Q = E_{11}, G_{12}, G_{31}, \nu_{12}, \nu_{31}$)
Fiber compression failure	$Q_d = 0.11Q$ ($Q = E_{11}, G_{12}, G_{31}, \nu_{12}, \nu_{31}$)
Matrix tensile failure	$Q_d = 0.25Q$ ($Q = E_{22}, G_{12}, G_{23}, \nu_{12}, \nu_{23}$)
Matrix compression failure	$Q_d = 0.25Q$ ($Q = E_{22}, G_{12}, G_{23}, \nu_{12}, \nu_{23}$)

Notes: Q—Initial stiffness; Q_d—Damage stiffness.

2.2　有限元结果分析

经有限元分析，当连接长度为 50 mm 时，连接部位只发现了分层失效。图 5 为对 3 种不同熔融连接接头进行有限元分析得到的 GF/PCBT 复合材料连接件的数值预测载荷-位移曲线。当接头 A、B、C 分别承载 2.424 7、3.089 3 和 4.511 1 kN 时，即图 5 中的 i、ii 和 iii 点，内聚力界面单元达到了刚度降解的临界点，此时单元的刚度开始降解，随着位移增大，载荷仍然在增大直到达到分层的临界载荷，最大承载能力为 5.021 4、6.393 3 和 9.469 2 kN 时，连接接头处于临界失效状态，表现为内聚力界面单元的损伤。接头 A 的失效过程为：从连接处两端两个法向界面处开始失效，随着载荷的增加，切向界面处两端产生应力集中，从而开始失效，裂纹等速向中部扩张。接头 B 和 C 的失效过程为：在对其施加一定载荷后，靠近沿厚度方向上下表面的法向界面层首先失效，随后其他法向界面层也发生失效，切向界面层两端产生应力集中，从连接接头两端开始失效，随着载荷的递增，裂纹继续扩张，连接接头处外侧发生翘曲，裂纹扩张速率较快，内侧裂纹扩张速率相对缓慢。当 A、B 和 C 型接头的裂纹扩张到临界载荷时，虽然中间还有局部的连接状态，但整个结构已经破坏，结构无法继续承受载荷，此时熔融连接结构所承受的载荷为最大载荷。

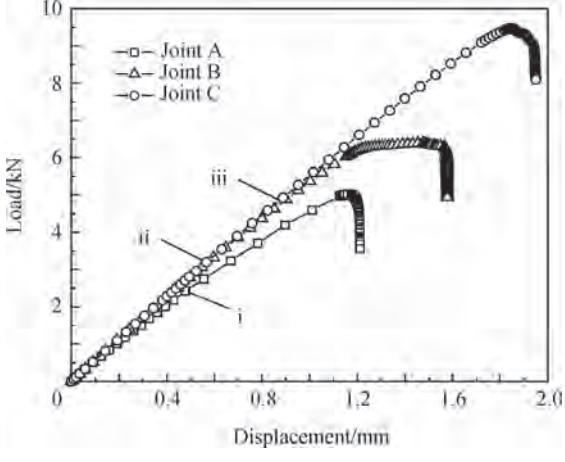


图 5　GF/PCBT 复合材料连接件的数值预测载荷-位移曲线

Fig. 5　Load-displacement curves of numerical predictions for GF/PCBT composite joints

数值研究结果表明：当连接长度为 50 mm 时，接头区域发生的分层破坏为结构的主要的破坏形式，随着对接面的增加，有效提高了结构承载能力，接头 C 与接头 A 相比较，承载力提高了 88.6%。

增加 C 型接头连接长度 x，对其进行有限元模拟。随着 C 型接头连接长度的增加，结构整体承载能力提升，结构的主要失效模式也有所不同，如表 3所示。

当连接长度从 50 mm 增加到 80 mm，结构极限载荷随连接长度的增加而提升，结构失效模式仍主要为对接界面的分层失效。当连接长度增加至 90 mm 时，连接界面分层失效和纤维、基体失效同

表 3　不同连接长度 GF/PCBT 复合材料接头极限载荷和主要失效模式

Table 3　Limit loads and main failure modes of GF/PCBT composite joints with different connection length

x/mm	Limit load/kN	Failure mode
50	9.469 23	I
60	12.484 79	I
70	14.022 42	I
80	15.134 15	I
90	15.857 33	I+II+III
100	15.878 27	II+III

Notes: I—Delamination failure of interface layers; II—Fiber failure of composites; III—Matrix failure of composites.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

时发生，图 6 为连接长度为 90 mm 的 GF/PCBT 复合材料 C 型接头损伤云图。当界面层裂纹扩展到云图位置时，连接接头两端处纤维和基体发生失效，此时整个结构被破坏，结构无法继续承受载荷；继续增加 C 型接头连接长度，接头区域两端发生的纤维及基体破坏成为结构的主要破坏模式，结构整体承载能力无明显提升。

图 6　连接长度为 90 mm 的 GF/PCBT 复合材料 C 型接头损伤云图

Fig. 6　Damage contours of GF/PCBT composite joint C with 90 mm connection length

3　结果与讨论

采用数值方法分析了 A、B 和 C 型接头的失效过程，预报了其失效模式及承载能力，并通过拉伸实验对有限元模拟结果进行验证。数值及实验研究表明所研究接头的失效均为危险破坏，表现为载荷的突降，A、B 和 C 型 GF/PCBT 复合材料接头破坏载荷实验与模拟结果比较如表 4 所示。对比可知，实验值与仿真值吻合较好，验证了数值方法的有效性。

当连接长度为 50 mm 时，A、B 和 C 型 3 种连接方式的试件的断裂形式均为连接区域界面的分层破坏，表现为复合材料的层间断裂。A、B 和 C 型 GF/PCBT 复合材料连接试件实验与模拟拉伸破坏照片对比如图 7 所示。图 8 为 A、B 和 C 型 GF/PCBT 复合材料连接件实验与数值预测的载荷-位移曲线。

当 C 型接头连接长度增加至 90 mm 时，试件破坏模式为连接界面分层失效、复合材料纤维拉伸失效与基体拉伸、压缩失效同时发生，表现为复合材料接头的层内和层间断裂同时发生的混合模式。图 9 为实验与有限元模拟的最终破坏照片对比。图 10 为连接长度为 90 mm 的 C 型 GF/PCBT 复合材料接头载荷-位移曲线。

表 4　A、B 和 C 型 GF/PCBT 复合材料接头破坏载荷实验与模拟结果比较

Table 4　Failure load comparison of experimental and simulated results for GF/PCBT composite joint A, B and C

Joint type	Failure loak/kN		Relative error/%
	Experiment	Simulation	
A(50 mm)	4.915 28	5.021 42	2.16
B(50 mm)	6.314 32	6.393 32	1.25
C(50 mm)	9.137 47	9.469 23	3.63
C(90 mm)	15.123 30	15.857 33	4.85

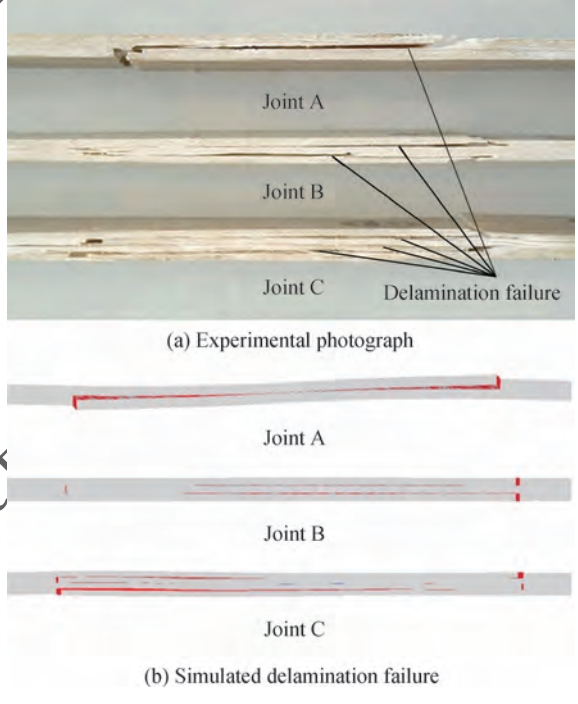


图 7　A、B 和 C 型 GF/PCBT 复合材料连接试件实验与模拟拉伸破坏照片对比

Fig. 7　Comparison of experimental and simulated tensile failure photographs of GF/PCBT composite joint A, B and C

http://hclxb.buaa.edu.cn

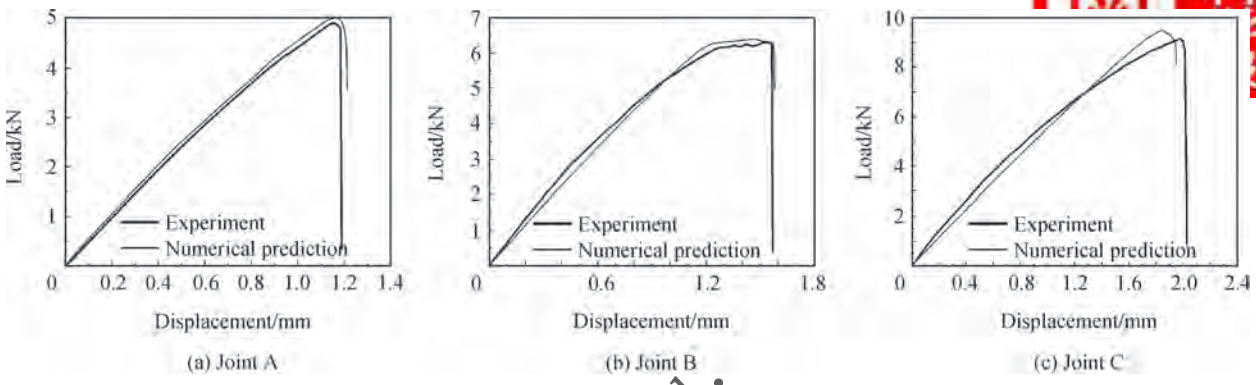


图 8　A、B 和 C 型 GF/PCBT 复合材料连接件实验与数值预测的载荷-位移曲线

Fig. 8　Load-displacement curves of experiments and numerical predictions for GF/PCBT composite joint A, B and C

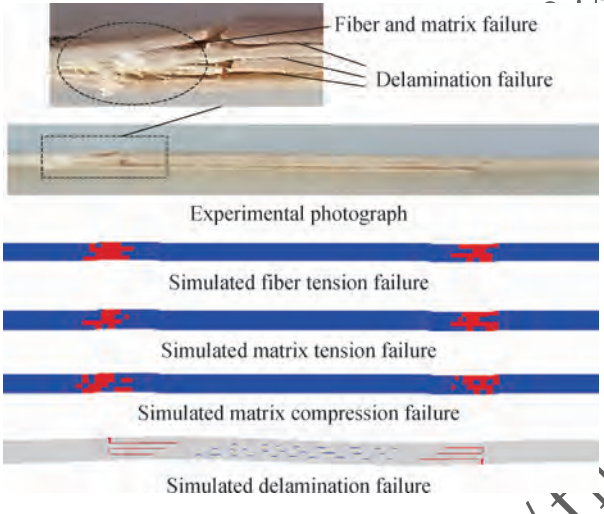


图 9　实验与有限元模拟的最终破坏照片对比

Fig. 9　Comparison of ultimate failure photographs of experiments and finite element simulation

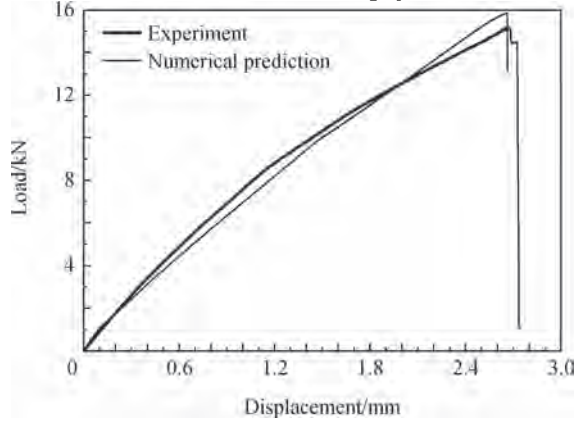


图 10　连接长度为 90 mm 的 C 型 GF/PCBT 复合材料接头载荷-位移曲线

Fig. 10　Load-displacement curves of GF/PCBT composite joint C with 90 mm connection length

4　结　论

（1）连续玻璃纤维增强聚环状对苯二甲酸丁二醇酯（GF/PCBT）复合材料层合板熔融接头的破坏方式和承载能力与其连接方式和连接长度有关。当连接件宽为 15 mm，厚为 2.4 mm，连接长度为 50 mm时，接头区域主要发生界面分层失效；与 A 型连接相比，C 型连接方式粘结面增加，虽然界面处缺陷明显增多，但整体结构承载能力仍提高了 85.9%；C 型接头连接长度从 50 mm 增加到 80 mm 时，试件承载能力提高，失效模式不发生变化；当连接长度增至 90 mm 时，连接界面分层失效和纤维、基体失效同时发生；此时再增加连接长度至 100 mm，纤维和基体失效将成为接头区域的主要失效模式，承载能力无明显提升。

（2）利用已建立的有限元模型分析受拉载荷下 GF/PCBT 复合材料熔融连接接头，通过使用内聚力单元，能很好地模拟拉伸过程中界面处分层损伤及裂纹扩展和翘曲的渐近损伤过程，并预测了接头的失效模式和承载能力。通过对连接件拉伸实验结果与有限元模拟结果的破坏模式和承载能力的对比分析，验证了本文中数值方法的有效性，为熔融连接接头的结构参数设计提供了一种模拟方法。

参考文献：

[1] Hou M, Ye L, Mai Y W. Manufacturing process and mechanical properties of thermoplastic composite components [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63 (1-3): 334-338.

[2] Jiang Z Y, Siengchin S, Zhou L M, et al. Poly (butylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared from cyclic bu-

http://tuclib.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

tylene terephthalate[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(3): 273-278.

[3] Chen H L. Study on chemorheology and crystallization behavior of cyclic butylene terephthalate oligomers and graphene nanocomposites[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013 (in Chinese).
陈宏亮. 环状对苯二甲酸丁二醇酯低聚物及其石墨烯纳米复合材料的化学流变学和结晶行为研究[D]. 上海：上海交通大学，2013.

[4] Pang K, Kotek R, Tonelli A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(11): 1009-1037.

[5] Mäder E, Gao S L, Plonka R, et al. Investigation on adhesion, interphases, and failure behavior of cyclic butylene terephthalate (CBT)/glass fiber composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15-16): 3140-3150.

[6] Abt T, Sánchez-Soto M, Ilarduya A M D. Toughening of in situ polymerized cyclic butylenes terephthalate by chain extension with a bifunctional epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(1): 163-171.

[7] Ishak Z A M, Leong Y W, Steeg M, et al. Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly (butylene terephthalate) composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 390-398.

[8] Zhang Y P, Yan C, Ruan C Y, et al. Preparation and properties of continuous fiber reinforced PCBT composites by in-situ polymerization[J]. Acta Materiea Compositae Sinica, 2012, 29(4): 29-35 (in Chinese).
张翼鹏，颜春，阮春寅，等. 原位聚合法制备连续玻璃纤维增强 PCBT 复合材料及其性能[J]. 复合材料学报，2012，29(4)：29-35.

[9] Baets J, Dutoit M, Devaux J, et al. Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(1): 13-18.

[10] Chen C Y. The preparation and performance study of CBT polymer matrix composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 (in Chinese).
陈才洋. CBT 树脂基复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2011.

[11] Zhang L, Zhou L M, Zhang J F, et al. Vacuum assisted resin diffusion molding of fiber reinforced PBT composite: Chinese Patent, 201310187953.9[P]. 2013-10-09 (in Chinese).
张璐，周利民，章继峰，等. 纤维增强 PBT 复合材料的真空辅助树脂扩散成型方法：中国，201310187953.9 [P]. 2013-10-09.

[12] Wang Z Q, Lei H S, Zhou B, et al. Simulation and analysis on short-cut shape memory alloy reinforced epoxy composite based on cohesive zone model[J]. Acta Materiea Compositae Sinica, 2012, 29(5): 236-243 (in Chinese).
王振清，雷红帅，周博，等. 基于内聚力模型的形状记忆合金短纤维增强树脂基复合材料的模拟分析[J]. 复合材料学报，2012，29(5)：236-243.

[13] Needleman A. A continuum model for void nucleation by inclusion debonding[J]. Applied Mechanics, 1987, 54(3): 525-531.

[14] Alfano G. On the influence of the shape of the interface law on the application of cohesive-zone models[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(6): 723-730.

[15] Zhao N, Ouyang H B, Dai J J, et al. The application of structure adhesive bonded strength using cohesive zone model [J]. Modern Manufacturing Engineering, 2009(11): 128-131 (in Chinese).
赵宁，欧阳海彬，戴建京，等. 内聚力模型在结构胶接强度分析中的应用[J]. 现在制造工程，2009(11)：128-131.

[16] Tan S C. A progressive failure model for composite laminates containing openings[J]. Composite Materials, 1991, 25(5): 556-577.

[17] Zhang J F, Xie Y G, Zhang L. Experimental and numerical simulation of composite laminates bolted joints with local reinforcement[J]. Acta Materiea Compositae Sinica, 2013, 30(6): 191-196 (in Chinese).
章继峰，谢永刚，张璐. 接头局部增强的复合材料层合板螺栓连接实验与数值模拟[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：191-196.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报

赠阅 复合材料学报

Experiment research and numerical simulation on failure analysis of GF/PCBT composite fusion joints

ZHANG Lu[1], ZHANG Jifeng*[1], WANG Zhenqing[1], ZHOU Limin[2]

(1. Smart Structures and Advanced Composite Materials Lab, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
2. Department of Mechanical Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Aiming to solve the difficult manufacture of high strength and large size fiber reinforced thermoplastic composite components using high viscosity thermoplastic resins, combined vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) technology with hot-pressing technology, continuous glass fiber (GF) reinforced poly (cyclic butylene terephthalate) (PCBT) composite laminates and fusion joints with 70% fiber volume fraction were prepared with PCBT as matrix via polymerization of cyclic butylene terephthalate (CBT) under the action of catalyst. And the mechanical parameters were measured. The carrying capacity and failure mode of three different schemes of GF/PCBT composite fusion joints with 1, 2, 3 layers of connection interfaces (A, B, C type) were predicted by numerical simulation method. The results show that different structure design schemes have a great impact on properties of GF/PCBT composite joints. When connection length is within a certain range, the interface delamination failure is the main failure mode of bonding region and the warping of composites in joint area is the main factor accelerating the expansion of interface crack. Compared with joint A, the structure carrying capacity of joint C is obviously improved and it has been increased with the increase of the connection length of joint C until the interface delamination at joint, fiber and matrix failure occur at the same time. Continue to increase the connection length, the fiber and matrix failure will become the main failure mode of bonding region and the carrying capacity has no obvious improvement.

Keywords: poly (cyclic butylene terephthalate); composites; fusion joints; delamination damage; numerical simulation; VARTM

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

《复合材料学报》征稿简则

1 征稿范围

本刊主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创新性、高水平和具有重要意义的原始性研究学术论文，以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章。

刊载范围：纤维、颗粒或晶须等增强体增强聚合物基、金属基、陶瓷基等复合材料及其复合薄膜或复合涂层材料（包括：结构、功能、生物骨结构、电子、建筑等复合材料）的制备、性能、设计等。

2 投稿要求和注意事项

（1）**网络远程投稿**，请登录：http://fhclxb.buaa.edu.cn。

（2）来稿应观点明确，论据充分，数据可靠，层次分明，文理通顺，文字精炼。对于缺乏创新的实验报告、计算报告以及一般综述性稿件（研究生开题报告），本刊不予刊登。

（3）文题、作者姓名（一般不超过6人）、作者单位及所在城市和邮编、摘要、关键词及正文中的图表题均需**中英文对照**（文章作者及单位一旦确定，不得随意增减或调整）。

（4）论文题目应简洁、准确，不宜使用缩略词。中英文摘要内容应包括研究目的、方法及研究结果和结论（不含或减少研究背景信息，英文摘要撰写具体要求请参见本刊网站“Ei文摘要求”）；**中英文摘要应一致**；字数：中文摘要一般200～300字左右，英文摘要300～400词。中、英文关键词个数为5～8个（英文关键词请参考本刊网站“Keywords for Composites”）。

（5）来稿请务必做到清稿定稿。公式应通篇分别编号；文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准，**非许用单位，务请换算成许用单位**。注意容易混淆的外文字母的文种、大小写、正斜体及上下角标的正确书写。文中外国人名、术语统一为英文，不宜采用中文译法。

（6）**文中只附必要的图或表，图表内容不能重复**，并应注意文、图/文一表的一致性（如：曲线变化趋势、数据、符号等）。**图题、表题应有中英文对照**。表格应采用三线表形式（可加横辅线），图、表内文字以英文表述。

（7）**原稿中的插图不得使用扫描图或下载的图文件**。曲线插图请提供计算机软件绘制的黑白（或灰度）插图文件，照片（仪器摄制后数据直接存盘）反差适中，层次分明，清晰度高。

（8）结论以（1）、（2）、（3）……形式列出重要研究结果结论（包括重要结果数据）。

（9）参考文献只择最主要的列入（一般应不少于10条），未公开发表的资料请勿引用。参考文献应按文中出现的先后顺序编排，其注录格式采用顺序编码制（[1]，[2]…）。**中文参考文献，请在该条下附英译项**。参考文献格式请见本刊网站“参考文献著录格式”或近期学报参考文献格式。

（10）文稿中引用他人研究成果时，务请按《著作权法》有关规定指明原作者姓名，文题及来源，在参考文献中写明，否则由此引发的责任由投稿人自负。

（11）论文如果获得有关研究基金或课题资助，需提供基金名称及编号；注明通讯作者的姓名，职称，研究方向，电话，传真及E-mail地址。上述信息注于第1页的脚注处。

（12）稿件具体格式、体例请参考近期出版的**《复合材料学报》**。

3 投稿约定

（1）原稿必须是在中外文正式刊物上未发表的论文。本刊严禁一稿多投、重复内容多次投稿及不同文种重复投稿。一旦发现上述情况，稿件将按退稿处理，作者本人的稿件今后将不被录用。

（2）稿件审稿结果在三个月内通知作者，在此其间，作者不得将稿件投往他处。个别稿件可能送审时间较长，如果作者决定改投他刊或撤回，请通知编辑部后，再进行处理。

（3）在稿件的修改过程中，若超过稿件修改时限30日，编辑部将以作者返回修改稿日期作为投稿日期。

（4）文责自负，编辑部有权对稿件做技术性、文字性修改，在征得作者同意后可以进行有关内容的修改。

（5）论文发表后，版权即属于编辑部所有（包括上网的版权）。

（6）作者需交纳审稿费和发表费；期刊出版后，赠寄当期**《复合材料学报》**1册，单行本10份。

http://fhclxb.buaa.edu.cn