第 16 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 3
1999 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1999

# 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料界面结合的研究
## 2 界面剪切强度的影响因素及最佳值的判断

王宏岗* 郑安呐 戴干策
(华东理工大学材料工程学院, 上海 200237)

**摘 要** 通过单丝临界断裂长度法, 研究了聚丙烯(PP)与玻璃纤维(GF)间界面剪切强度(ISS), 发现调节酸酐改性聚丙烯(M PP)的加入量, 可以相应调整 ISS; 基体熔体与 GF 接触时间在 8~ 10 m in 以后界面才能结合完全。当 ISS 小于 4M Pa 时界面结合过弱, 纤维在断口处与基体脱粘, 形成空管状; ISS 高于 7M Pa 时界面结合过强, 纤维断口处基体产生垂直于纤维的裂缝, 材料变脆; ISS 在 4~ 7M Pa 时界面结合最佳, 既不产生明显脱粘, 也不产生向基体内扩张的裂缝。复合材料的宏观力学性能旁证了该结果。

**关键词** 单丝临界断裂长度法, 玻璃纤维, 聚丙烯, 界面剪切强度
**中图分类号** TB-18, TQ 31, O 33, V 45

复合材料之所以具有极为优异的性能, 是因为它综合了增强材料和基体各自的优点, 但必须通过两者界面剪切的方式传递载荷才能实现, 因此界面剪切强度(ISS)越高, 复合材料的增强效果才越大。但传统认为, 界面结合太弱时, 纤维起不到有效增强作用; 而界面结合太强时, 复合材料呈脆性, 但为什么会出现脆性以及在强界面结合情况下可根据什么原则克服脆性, 却没有令人信服的解释。

在以往的研究中, 我们曾通过单丝临界断裂长度的方法研究了热固性复合材料的界面结合, 较为准确地得到了 ISS, 并且提出了一种根据纤维断口处基体的形态判断界面结合强度是否适当的方法, 指出所谓界面结合过强和过弱在通常情况下实际上决定于 ISS 与基体本身强度之比[1]。

在近期的研究中, 我们又排除了玻璃纤维(GF)增强聚丙烯(PP)复合材料制样及看不见纤维的难点, 将单丝临界断裂长度法成功地用于 PP 与 GF 的 ISS 分析, 并找到了一种极为有效的界面处理方法[2]。但是能否在同一种界面处理方法下自由地控制 ISS 的大小, 并在此基础上进一步证实在热塑性复合材料领域中利用纤维断口处基体的形态来确定界面结合强度是否适当的方法能否依然成立。此外, 在不降低 ISS 情况下能否克服掉脆性的缺点等必然是人们油然而生的问题, 也正是本文的目标。

## 1 实 验
### 1.1 材料
同文献[2](PP、偶联剂、GF、M PP)。此外, 酸酐改性聚丙烯(M PP): 酸酐接枝率为 1. 2%

收修改稿, 初稿日期: 1998-12-05, 1997-01-08。 * 现在中国石化咨询公司, 北京 100088

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(1#), 4% (2#); 玻纤毡: 南京玻璃纤维研究院 300g 合股毡。

**1.2 单丝纤维强度的测定**

以统计方法分别测定在 10、20 和 30 mm 时纤维的拉伸断裂强度, 利用最小二乘法给出长度与强度的对应关系, 参见文献[2]。

**1.3 单丝纤维复合材料试样的制作**

参见文献[2]。

**1.4 单丝试样的拉伸**

参见文献[2]。高温拉伸时, 须在该温度下恒温 20 min 后测定。

**1.5 纤维断裂长度的测定**

在经改装后带有热台和刻度的显微镜中, 熔融态下测定纤维的长度, 参见文献[2]。

**1.6 界面剪切强度的测定**

根据 1.2 与 1.5 得到的不同长度时的强度以及单丝试样的纤维平均断裂长度, 利用式(1)计算得到 ISS, 参见文献[2]。

$$\tau = K\sigma \cdot D/2L \tag{1}$$

其中 $K = 0.75$, $\tau$ 为纤维与基体界面的剪切强度, 即 ISS, $D$ 为纤维的直径, $L$ 为纤维平均断裂长度, $\sigma$ 为在该长度下纤维的断裂强度。由于纤维的拉伸强度 $\sigma$ 及长度 $L$ 均是 4 位有效数, 由文献[2]中的式(2)可知界面剪切强度 $\tau$ 至少应有 3 位有效数。

**1.7 纤维断口处基体的形态观察**

用普通照相机, 配置近射镜, 在背射光线下拍摄。

**1.8 复合材料的制作及力学性能的测定**

将混炼后的树脂在压机上压制成预定厚度的薄片, 用 3 层 PP, 2 层玻纤毡放入模具, 预热后压制成板材, 温度 210℃, 压力 0.6 MPa, 时间 2 min 以确保浸渍完全。板材的纤维含量控制在 29%～31%, 然后加工成测试样条。拉伸、弯曲、冲击等力学性能分别按 GB 1447-83, GB 1449-83, GB 1451-83 标准测定。

## 2 结果与讨论

**2.1 MPP 的加入量对界面剪切强度的影响**

图 1 是基体 PP 中 MPP (1#) 含量与 PP/GF 间 ISS 的对应关系曲线。由图可知, 随着 MPP 含量的增加, ISS 也逐渐增加, 当 MPP 含量达 10% 以后 ISS 趋于 9.2 MPa, 再提高 MPP 的含量 ISS 变化甚微。由先前的研究得知, MPP 的引入使界面发生化学反应, 并由此导致了界面上聚丙烯横晶的产生。这是 PP 上接枝的酸酐与 GF 表面偶联的 KH-550 的胺基反应的结果[3,4]。吴叙勤等[6]利用紫外光谱分析了玻纤表面不能被沸水煮去的硅烷偶联剂含量为 $0.37\times10^{-5}$ mol/1g 玻纤。他们认为这些偶联剂是以化学吸附方式结合在玻纤表面的。若玻纤的密度以及直径分别按 2.54 及 8 μm 计, 玻纤表面的偶联剂为 $1.13\times10^{7}$ 个分子/μm$^2$。另一方面, 可与胺基偶联剂反应的酸酐官能团的数量可按(2)式计算。

$$\frac{2\cdot(D+S)\cdot S\cdot d\cdot P\cdot G\cdot N}{M\cdot D} \tag{2}$$

式中 2 为酸酐的官能度, $D$ 为玻纤的直径(25.44 μm), $S$ 为能与玻纤表面胺基反应的含酸酐的树脂层的厚度(0.2 μm), $d$ 为 PP 的密度(0.903 g/cm$^3$), $P$ 为 MPP 的加入量(10%), $G$ 为接枝率(1.2%), $N$ 为阿佛加德罗数($6.023\times10^{23}$), $M$ 为酸酐的分子量(108)。计算可得, 可与胺基

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应的酸酐官能团数量为 0. 49×10$^{7}$ 个分子/μm$^{2}$。考虑到以化学吸附方式结合在玻纤表面的偶联剂并非全部形成化学键, 以及与胺基反应的树脂层的厚度未必准确这两点, 两者的结果还是相当接近的。

可见, 当M PP 含量较少时, 存在于界面上的酸酐官能团也比较少, 能够产生反应的点也就比较少, 此时胺基过剩, ISS 较小; 随着M PP 的增加, 酸酐官能团的浓度也逐渐增加, 产生的反应点相应增多, ISS 随之增大, 而未反应胺基却逐渐减少; 当M PP 含量达 10% 以后胺基全部反应, ISS 达到最大。继续增加M PP 时, 酸酐官能团过剩, 反应点不再增加, 因而 ISS 趋于恒定。也就是说, GF 表面偶联的 KH-550 的数量决定了M PP 的有效加入量, 若要进一步增加界面结合强度, 必须考虑偶联剂的偶联密度。相反, 根据M PP 的饱和加入量及 GF 的表面积, 即可推算出该种偶联剂的偶联密度。

由图 1 还可以得到这样的结果: 当需要设计某一特定 ISS 时, 只要加入所对M PP 的含量就可以得到。从而实现了在同一种界面处理情况下对 ISS 的自由控制。

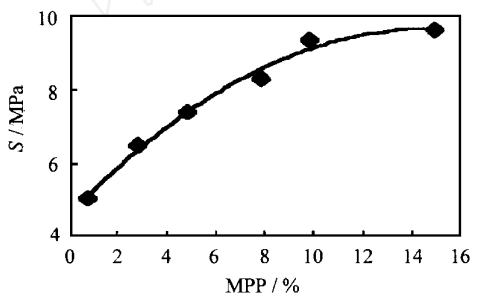



图 1　M PP 含量对 ISS 的影响

Fig. 1　Effect of M PP content on ISS

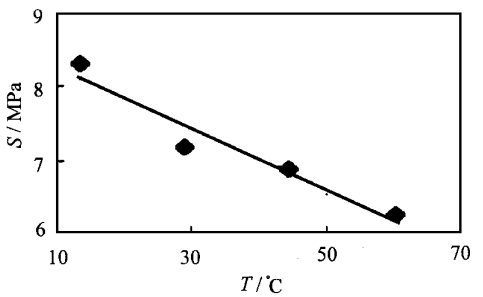



图 2　温度对 ISS 的影响

Fig. 2　Effect of temperature on ISS

## 2. 2　温度对界面剪切强度的影响

图 2 是温度对 ISS 的影响曲线。M PP (1$^{\#}$) 加入量均为 8%。由图可知, PP 与 GF 之间的 ISS 随温度的升高呈线性下降。这主要是由于界面上各表面能均是随着温度的升高而呈线性下降的缘故, 因而 ISS 也呈线性下降。

## 2. 3　熔融态下聚丙烯与玻璃纤维接触时间对 ISS 的影响

PP 在熔融状态下与 GF 的接触时间, 对 ISS 同样有重要的影响。图 3 为M PP (1$^{\#}$) 加入量分别为 5%、8%、10% 和 15% 时, 熔融态下接触时间对 ISS 的影响。

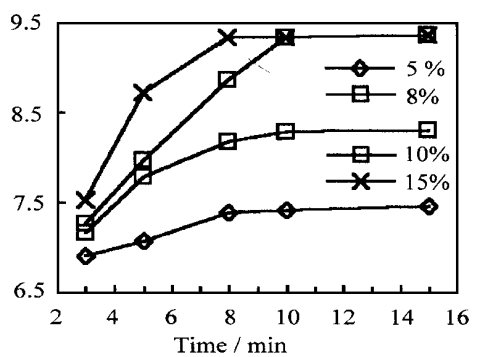



图 3　熔融状态下 PP 与 GF 接触时间对 ISS 的影响

Fig. 3　Effect of contacting time of melted PP with GF on ISS

图 3 表明, 随着接触时间的增加, PP 与 GF 的 ISS 也增加, 接触 8～10 m in 以后 ISS 才逐渐趋于稳定。接触时间较短时界面上只有靠近 GF 的M PP 的酸酐官能团与 KH-550 的胺基发生反应; 随着时间的推移, 由于分子链的运动, 周围的官能团也有可能移动到纤维旁边, 与胺基结合, ISS 随之增大。8～10 m in 后才能达到稳定。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

### 2.4 MPP 接枝率对界面剪切强度的影响

MPP 同样加入量的情况下,MPP 的接枝率不同也将对 ISS 产生影响,表 1 是分别使用1#和2#MPP 时的 ISS。可以看到,接枝率提高,ISS 也略有增加的迹象,但明显不成比例。也许官能团接枝的密度虽然提高了,但由于空间位阻的影响,接枝的官能团未必都能与胺基发生反应。但从各种角度出发减少MPP 的使用量是有利的,因此提高接枝率也是一种手段。

表 1 不同接枝率对 ISS 的影响

Table 1 Effect of grafting ratio on ISS

| | MPP 含量/% | 接枝率/% | 纤维处理 | 界面剪切强度/MPa |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1.2 | KH-550 | 5.11 |
| 2 | 1 | 4 | KH-550 | 5.48 |

### 2.5 单丝纤维断口周围基体形态

为了确定界面结合强度最佳值,参考[1,5],对在基体中加入MPP 及 KH-550 处理的单丝纤维试样,在拉伸后断口附近基体的形态进行讨论。可以看到,随着界面结合强弱的不同,断口形态呈现不同的变化,两者的对应关系如表 2 所示。

表 2 ISS 与纤维断口周围基体形态对应关系

Table 2 Relationship between ISS and the morphology of the matrix around broken fiber

| | ISS/MPa | 纤维断口形态 | 界面结合 | 对应模型 | 相应照片 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | < 4 | 平行于纤维,呈空管状 | 弱 | 图 4(a) | 图 5(a) |
| 2 | 4~7 | 应力发布区域化 | 适当 | 图 4(b) | 图 5(b) |
| 3 | > 7 | 细长裂缝垂直于纤维 | 太强 | 图 4(c) | 图 5(c) |

ISS 太低,表明界面结合过弱。在拉伸时纤维与基体脱粘、滑移,表现为断纤维处呈空管状,如图 5(a)所示,此时,纤维高强度和高模量的优势得不到充分发挥,复合材料得不到有效增强;ISS 较高,表明界面结合过强,此时形态如图 5(c)所示,细长的断口裂缝垂直于纤维,表明裂缝向基体纵深进一步产生了破坏。可以认为,当复合材料受外力作用时,纤维由于高模量、低延伸率而首先发生断裂,该断口一下子成为材料中的缺陷,突然形成应力集中点。由于此时 ISS 较强,不能迅速脱粘或产生滑移,以缓解应力集中,从而导致基体在应力集中点产生破坏,形成一条呈锐角的裂缝。而且在外力的作用下,裂缝沿垂直于纤维轴方向向基体纵深进一步发展。如果在复合材料中,那么这一裂缝还会引起附近纤维的连锁断裂,致使材料从这小裂缝开始发生破坏,这也就是为什么界面结合过强时复合材料呈脆性的原因。ISS 适中时,由图 5(b)可以看到应力分布的区域化,没有在某点处由于应力集中而造成破坏并产生裂缝。因为纤维断裂时,相邻界面处可以适当脱粘或滑移很小的一部分,分散了集中于断口处的应力点。保护了基体不在纤维断口处产生破坏和裂缝,而且能够通过很微小的脱粘和滑移吸收一定的能量,从而提高了材料整体的力学性能。为了进一步证实该论点,对不同界面处理的玻璃纤维毡增强聚丙烯的片材(GMT)的力学性能进行了分析,结果如表 3 所示。

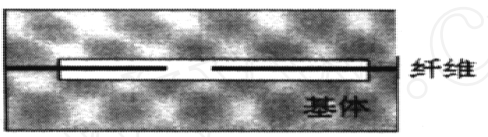
可以看出,随MPP 加入量的增加,GMT 各项力学性能均出现先增大再减小的趋势。除了拉伸模量在MPP 加入量为 7.5% 外,其余力学性能均在 5% 时达到最高值。非常有趣的是 5% MPP 加入量也正好落在图 1 中MPP 加入量与 ISS 对应关系以及表 2 中 ISS 被判断为最适当的区间内。从而进一步证实上述有关根据纤维断口形态来判断 ISS 合适与否的论点是合理的。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

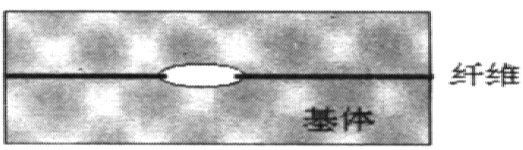
表 3　MPP 含量对玻璃纤维毡增强 PP 复合材料力学性能的影响

Table 3　Effect of MPP content on mechanical properties of PP composite reinforced with glass mat

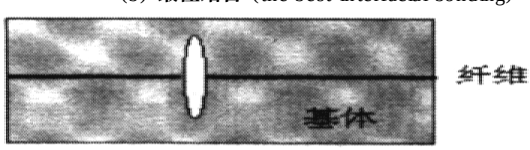
| MPP 含量/% | 0 | 2.5 | 5.0 | 7.5 | 10.0 |
|---|---|---|---|---|---|
| 拉伸强度/MPa | 53.80 | 53.04 | 92.01 | 84.77 | 76.67 |
| 拉伸模量/GPa | — | — | 1.278 | 1.310 | 1.027 |
| 弯曲强度/MPa | 116.4 | 129.3 | 164.1 | 159.1 | 121.6 |
| 弯曲模量/GPa | 1.369 | 2.154 | 2.373 | 2.215 | 2.103 |
| 冲击强度/kJ·m$^{-2}$ | 52.67 | 60.73 | 63.40 | 61.73 | 50.00 |




(a) 结合太弱 (too weakly interfacial bonding)



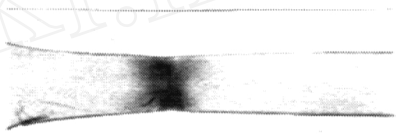

(b) 最佳结合 (the best interfacial bonding)



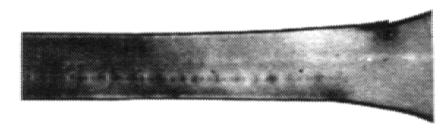

(c) 结合太强 (too strongly interfacial bonding)

图 4　纤维断口处基体形态模型

Fig. 4　Model of the morphology of matrix around broken fiber



(a) 结合太弱 (too weakly interfacial bonding)



(b) 最佳结合 (the best interfacial bonding)

(c) 结合太强 (too strongly interfacial bonding)

图 5 纤维断口处样品的照片

Fig. 5　Photographs of the morphology of the matrix around broken fiber

从上述讨论可以看出, 若要进一步提高增强纤维的有效利用率, 还必须从改善基体树脂本身的韧性和设置界面缓冲层入手。因为在 PP/GF 强界面结合时, ISS 也只有 9.2MPa, 远小于 PP 基体本身的拉伸强度(35MPa)。在正常情况下, 应该不是基体的开裂, 而应是界面上的滑移。然而在纤维断裂一瞬间, 尽管基体自身强度大于 ISS, 但由于断口处瞬间的应力集中, 导致基体在该点处产生破坏。因此, 如果能够在界面设置一个韧性的缓冲层或者进一步改善基体的韧性, 那么, 对于瞬间的应力集中就有较强的抵抗能力[1]。就可以使纤维断口在 ISS 较高的情况下, 并不导致基体锐口裂缝的产生。当然也就可以使 ISS 提得更高, 纤维的有效利用率也就更高。这种界面结合的复合材料也将越能承受疲劳和冷热循环。不过过分地提高基体的韧性很可能降低复合材料界面的模量。从这一角度出发, 也许设置界面缓冲层将更为有利。因此, 就一对基体/纤维体系来说, 界面结合过强或过弱的判断也是对应界面处理方法而定的。在一种处理方法下被认为是过强的界面结合, 在改变界面处理方法时, 就可能在不降低 ISS 的情况下, 又不出现基体的脆性裂缝, 使界面结合变成为适中[1]。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

## 3 结 论

改变MPP的加入量,由于界面上结合点的变化,可以相应调节ISS。MPP的加入量达10%以后ISS不再增加,这是由KH-550的偶联密度所决定的。此外,熔融态下PP与GF接触时间到8～10 min以后ISS方能达到平衡值。当界面结合太弱时,增强纤维在断口处与基体纤维脱粘,形成空管,达不到增强效果;结合太强,产生细长的垂直于纤维的裂缝,并可向基体纵深进一步发展,导至脆性破坏;最佳结合时,纤维断口处由于相邻界面的适当脱粘或滑移,分散了应力集中点,并不产垂直生于纤维并向基体纵深扩展的裂缝。此时ISS在4～7MPa之间。

## 参 考 文 献


1 郑安呐, 吴叙勤, 李世缙. 碳纤维单丝受力状态下的界面结合状态, 华东理工大学学报, 1994, 4: 492～500

2 王宏岗, 郑安呐, 戴干策. 1. 界面剪切强度. 复合材料学报, 1999, 16(3): 46～50

3 Wang H, Zheng A, Dai G. Crystallinic behavior of polypropylene on the interface of its composite reinforced with glass fiber. Proceedings of the international conference on advanced polymer composites, materials, processing and applications, Beijing, China, 1997. 61～66

4 王宏岗, 郑安呐, 戴干策. 聚丙烯与玻璃纤维界面结晶行为的研究, 高分子材料科学与工程, 1999, (4)

5 Pisanova E V, Zhandarov S F, Dovgyalo V A. Interfacial adhesion and failure modes in single filament thermoplastic composites. *Polymer Composite*, 1994, 2: 147～155

6 甘树榜, 吴叙勤, 张元民. 硅烷偶联剂在玻纤增强塑料界面上的增强机理, 华东化工学院学报, 1985, 11(1): 41～46


## STUDY ON THE INTERFACIAL BONDING OF GLASS FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITE 2 EFFECT ELEMENTS ON INTERFACIAL SHEAR STRENGTH AND DETERMINATION OF ITS OPTIMUM


Wang Honggang Zheng Anna Dai Gance

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)



**Abstract** On the basis of the analysis method of the critical fragment length of single fiber, the interfacial shear strength (ISS) of polypropylene (PP) / glass fiber (GF) composites is researched. It is found that adjusting the dosage of anhydride grafted polypropylene (MPP) can effectively change ISS. The interfacial bonding of the composite does not come up to a steady level until the contacting time of the melted PP with the fiber is longer than 8～10 min. When ISS is smaller than 4 MPa, the interfacial bonding is too weak and the fibers at both sides of the broken point are debonding with the matrix, forming a hollow tube. However, when ISS is higher than 7 MPa, the interfacial bonding is too strong and many cracks form, which lie in the matrix around the broken point of the fiber and in the vertical direction from the fiber axis. The composite becomes brittle. While ISS is among 4 and 7, the interfacial bonding lies in an optimum situation. Not only the debonding at the interface does not generate, but also these cracks extending into matrix do not form. The properties of macroscopic mechanics of the composites collaterally confirm this argument.



**Key words** critical fragment length of single fiber, glass fiber, polypropylene, interfacial shear strength


© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net