第 14 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 2
1997 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1997

用 Raman 光谱研究纤维复合材料

李铁骑 章明秋 曾汉民
(中山大学材料科学研究所, 聚合物复合材料及功能材料国家教委开放研究实验室, 广州 510275)

摘 要 本文以 Raman 光谱方法的基本原理为依据, 结合纤维复合材料研究对结构表征和性能测试技术的要求, 评述了 Raman 光谱在本领域中应用所取得的成果。通过分析在测定界面应力分布、评价界面性质、表征界面和基体结构、测量残留应力等方面应用 Raman 光谱所遇到的问题, 探讨了在研究纤维复合材料本构关系和跟踪复合材料加工过程等领域采用现代 Raman 光谱技术的前景。

关键词 Raman 光谱, 复合材料, 界面
中图分类号 TB302.1, V258

Raman 散射是物质的一种非弹性光散射。由于 Raman 散射频率和强度取决于分子振动过程中极化率的变化且对应于分子或晶格特定的振动模式, 因而 Raman 光谱方法曾是研究物质结构的一种经典方法[1]。六十年代以来, 随着激光技术的迅速发展, Raman 散射信号较弱这一难点逐步得以克服, 而 Raman 光谱也日益成为材料、化学等领域中一项非常重要的实验手段[2]。

与此同时, 纤维复合材料技术的进展使材料科学进入了一个新的阶段[3]; 为合理控制组成和加工过程以优化复合材料性能并科学地设计新型材料, 要求对纤维、基体及其界面结构—性能关系进行更为系统和科学的研究。为了定量认识纤维性质与其结构的关系以及从实验角度进一步深入研究纤维间应力传递与材料微观结构之间的关系, 不仅必须采用具有更高空间分辨率的结构分析方法去表征材料中各组分及不同区域的组成和结构, 而且还需在细观尺度上实测应力—应变关系。

正因如此, Raman 光谱方法在复合材料研究中的地位越来越重要。自聚乙炔单晶晶体结构研究中发现在一定范围内 Raman 频移与应力具有线性关系[4]以来, 利用这一内在的 "应变计", 已取得大量模型复合材料中界面应力分布的实验数据; 随着 Raman 光谱实验技术水平的迅速提高, 这种方法在复合材料结构表征及本构关系研究中即将起到更为重要的作用。因此, 本文将首先回顾 Raman 光谱方法用于高性能纤维研究所取得的成果并总结其在模型复合材料力学实验中的应用, 以评述利用 Raman 频移考查复合材料中应力状态的意义; 然后结合 Raman 光谱实验技术的最新成就, 论述运用 Raman 特征谱带频移和强度表征纤维复合材料结构及研究其结构和性能关系的前景。

本文于 1996 年 7 月 2 日收到修改稿, 1995 年 11 月 6 日收到初稿
本工作得到国家科委 "八六三" 项目、国家自然科学基金项目和国家教委跨世纪优秀人才专项基金资助

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

1 高性能纤维的 Raman 频移

作为一种表征物质晶体结构的手段, Raman 光谱在高性能纤维复合材料中的应用始于对聚双乙炔(PDA)单晶的研究[4]。其后十余年的广泛研究, 不仅证明 PDA 单晶～2085 cm^{-1}附近 Raman 散射频移在一定范围内随应力增大而线性移向低值[4,5], 而且表明芳胺纤维[6]、高模量聚乙烯(HMPE)纤维[7]、聚对苯撑苯并噻唑(PBT)纤维[8]、聚对苯撑苯并噁唑(PBO)纤维[9]等高模量有机纤维的某些特征 Raman 谱带也有相似特征。不仅如此, 碳纤维[10]、碳化硅纤维[11]等高度结晶的无机纤维中对应于石墨微晶面内振动(E_{2g} 模)的 Raman 频移亦与纤维应变有线性关系。这些发现的意义在于两个方面, 其一是该特征频移可用作内在的应变计来研究复合材料细观力学, 其二是定量地证明了相应纤维的本构关系, 尤其是聚合物纤维中主链取向、侧基堆砌等对其刚性的影响。后者表明 Raman 光谱方法可用来定量关联微观结构与宏观性能, 前者则已在树脂基复合材料界面应力传递机理的研究中获得应用。

2 采用 Raman 光谱研究界面应力传递机理

纤维复合材料技术的核心在于如何充分利用纤维的模量和强度, 因此纤维与基体间界面应力传递机理始终是本领域中一个研究热点[3]。但是, 限于高性能纤维复合材料中纤维的特点[12], 界面应力传递过程中涉及的体积较小, 因而不仅结构表征困难, 而且要求确定应力或应变水平的实验技术具有相当高的空间分辨率。随着激光 Raman 光谱、共振 Raman 光谱、显微 Raman 光谱的应用, 利用 PDA 纤维～2085 cm^{-1}[13,14]、芳胺纤维～1610 cm^{-1}[15～17]、碳纤维～1585 cm^{-1}和～2700 cm^{-1}[18～20]等 Raman 特征频移与应变的线性关系, 不仅得以逐步用远高于传统光弹方法的精度确定了环氧树脂、聚碳酸酯等基体与这些纤维间界面应力的分布, 而且还揭示了从分子水平考查相应模型体系[21]中界面应力传递机理的可行性。

2.1 模型体系中界面应力分布

为直接考查沿纤维轴向的界面应力分布, Raman 光谱研究仍利用了以环氧等透明树脂为基体的碎片(fragmentation)和拉拔(pull-out)或微粘(microbonding)试验。最初采用激光 Raman 光谱(LRS)、激光共振 Raman 光谱(LRRS)测定 PDA 纤维/环氧单纤复合材料界面应力, 便已得出与光弹等传统方法相当的结果[13,14]。自显微 Raman 光谱(MRS)在1987年用于 PBT 纤维应变机理研究[8]后, 采用具有较高断裂伸长率的环氧基体和空间分辨率达微米水平的 MRS, 芳胺、碳纤维等的碎片实验过程中界面应力分布得以更为精确地测出。以碳纤维 SFC 为例, 由于 MRS 信号源于纤维表层50nm 左右, 而纤维直径通常为6～10 m, 所以根据 Raman 频移得出的纤维应变 e_f, 可通过简单的受力平衡, 按式(1)求出沿纤维轴向界面剪切应力 (z) 的分布

$$(z) = E_f(D_f/4)(de_f/dz) \tag{1}$$

式中 z 为纤维轴向坐标, E_f、D_f 分别为纤维杨氏模量和直径。与传统的光弹研究[21]不同, MRS 不仅证实了远场应变较低时界面应力分布 (z) 符合 Cox 经典剪切滞后理论, 而且直接表明随着远场应变水平的增大, (z) 仅在远离脱粘区域处才满足 Piggott 部分脱粘剪切滞后模型[22]预测的关系。

与此相似, 在芳胺的碎片实验[15]、HMPE[23]、芳胺[17]和碳纤维的拉拔及碳纤维/环氧微粘实验[20]中, 界面剪切应力的分布也具有相似的变化趋势, 即仅当远场应力水平不高或界面剪应力较低时, (z) 才满足剪切滞后理论。

2.2 界面应力传递机理及其与界面和界面层结构的关系

从 MRS 得出的界面剪切应力分布[15～20]首次直接定量地反映出界面应力传递过程中一个

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

基本事实, 即基体—纤维间应力传递是有限的; 换言之, 对特定的界面该极值才应是反映其性质的参数。此外, 无论是对碎片实验[15,19]还是拉拔过程[17,18,20], 只要远场应力水平足够高, $_{max}(z)$ 均可以不在纤维端部或进入基体处。目前, $_{max}(z)$ 随远场应力水平增大而达到其最大值 $_{max}(z)$, 以及较高远场应力水平下 $_{(z)}$ 从零变为 $_{max}(z)$ 所需要的纤维长度, 已成为进一步研究界面应力传递机理, 从细观尺度上探讨界面和界面层结构对其影响的出发点。

3　Raman 光谱应用的问题和前景

Raman 光谱之所以获得上述成功应用, 是因为针对特定问题使用了有效的采谱技术并运用了物理背景清楚的 Raman 散射信号。早期 PDA 单晶模型体系的 Raman 研究[13,14]依赖于 LRRS 能通过共振 Raman 效应给出较强的 Raman 信号, 同时纤维直径与激光焦斑尺寸相当又保证了空间分辨率的要求。MRS 在模型体系界面应力传递机理研究中的应用不仅归功于该方法较高的空间分辨率, 而且是以对纤维 Raman 频移应变敏感性的深入研究为基础的。因此, 进一步使用 Raman 光谱方法研究纤维复合材料中的问题, 不仅要选择适当的采谱技术以获得所需区域或组分的 Raman 谱, 而且应明确所得信号对应于何种结构的哪些振动模式。在此基础上, 综合分析散射强度和频移, 才能达到预期目的。

3.1　界面结构的表征

对界面结构的正确认识是优化复合材料组成和加工工艺的关键因素之一[3,12]。作为一种振动光谱技术, Raman 光谱方法对聚集态结构敏感, 因而适用于研究树脂基复合材料等界面元素组成相差不大的体系; 作为依赖于振动单元可极化度变化的振动光谱方法, Raman 光谱比红外光谱更能反映对称和结晶结构的信息, 因而更适合表征高性能树脂基复合材料和结晶聚合物基复合材料; 作为一种测量散射光的光谱方法, Raman 光谱比各种衍射方法信息丰富, 比红外光谱方法更少受红外吸收的困扰, 因而尤其适用于碳纤复合材料。其存在的难点, 主要在于聚合物基体有萤光干扰和散射信号通常较弱。利用银等金属表面的增强特性, 薛奇及同事[24]曾表征了 PAN 基碳纤维碳化过程中链取向的作用; 这一工作启发人们利用该增强原理研究纤维复合材料中二维界面上相互作用的种类以及界面层链的构象。当研究对象是散射信号更弱的物质或外形不利于光谱仪接收信号的体系时, 增加扫描次数不失为一个手段。一旦克服了采谱困难, Raman 光谱必然能给出其它方法所不及的信息。例如, 涂有5nm 厚 PEEK 的碳纤维的初步 Raman 光谱研究, 表明该体系只有在熔融后才出现明显的 PEEK 谱带(如 1167.0cm^{-1}、1225.9cm^{-1}谱带); 并且碳纤维 A_{1g}频移(～1360cm^{-1}) 附近的 Raman 谱及芳环伸缩振动信号(～1585cm^{-1}附近) 亦有明显变化。由此可见进一步用 Raman 光谱考查 CF/PEEK 复合材料, 例如增多扫描次数或改变激光波长等, 可以研究碳纤维/线型聚合物界面近程结构这一长期未能解决的问题。

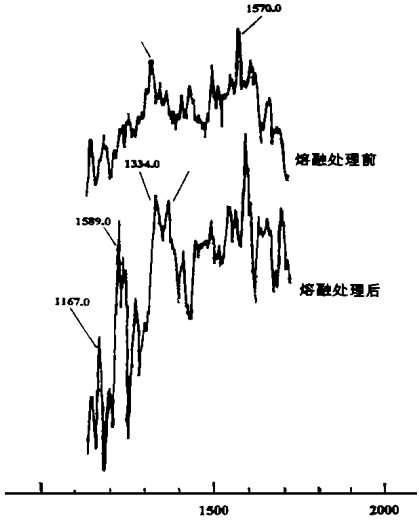

图1　AS4碳纤维经溶液法涂覆 PEEK(厚度～5nm) 后的 Raman 光谱(SPEX 1403, 514.5nm 氩离子激光, 功率300mW, 0.5cm^{-1}/步, 10次扫描)

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

3.2 预浸料和层板残余应力及基体结构

主要因为上述困难, Raman 光谱在预浸料、层板等实际体系中应用尚少。即使已有研究[25,26]中亦有矛盾之处[27]。作者的工作已表明 PEEK 基体对碳纤维 Raman 谱有相当大的影响, 尤其是对其用来标定应变的 E_{2g} 模 Raman 谱带影响显著。因此 Young 等[25]的外推法应比 Galiotis 等[26]的一点法更为可靠。更为简便的正确方法, 还应建立在对此类多相体系 Raman 散射过程的正确认识基础上。

4 结 论

从本质上来说, Raman 光谱是一种结构表征手段; 它在复合材料界面力学中已有的应用基于利用高性能纤维 Raman 特征频移随应变的线性变化。对于更为复杂的体系, 必须明确信号产生的区域和研究散射发生的物理过程, 才能进一步利用该方法分析复合材料的结构。充分利用近年来 Raman 光谱实验技术的成就, 如 LRRS、MRS、FT-Raman 等, 相信可以弄清纤维复合材料这一特定组成的材料在各种采谱条件下 Raman 散射的物理过程。由于 Raman 散射谱的强度取决于振动单元的多少, 并且某些谱带的频移对应力敏感, 所以无疑其应用将为复合材料领域提供其它方法无法比拟的工具, 从而使复合材料本构关系研究, 进入一个新的阶段; 此外, 光纤 Raman 技术的开发和应用[28]还将成为复合材料生产中一个有效的无损检测手段。

参 考 文 献

1 母国光, 战元龄. 光学. 北京: 高等教育出版社, 1978

2 朱贵云, 扬景和编著. 激光光谱分析法 (第二版). 北京: 科学出版社, 1989

3 章明秋. 复合材料界面研究在稳步发展. 国际学术动态, 1995, (4): 83～84

4 Mitra V K, Risen W M, Boughman R H. A laser Raman study of the stress dependence of vibrational frequencies of a-monocrystalline polydiacetylene. J Chem Phys, 1977, 66: 2731～2736

5 Galiotis C, Young R J, Batchelder D N. a) The solid state polymerization and physical properties of bis (ethyl urethane) of 2, 4-hexadiyne-1, 6-diol, II. Resonance Raman Spectroscopy. ibid, 1983, 21: 2483～2494; b) A resonance Raman spectroscopy study of the bonding between epoxy resin and a polydiacetylene fiber. J Mater Sci Lett, 1983, 2: 263～266

6 Galiotis C, Robinson I M, Young R J, *et al*. Strain dependence of Raman frequencies of a Kevelar 49 fiber. Polym Comm, 1985, 26: 354

7 Grubb D T, Li Z F. Molecular stress distribution and creep of high modulus polyethylene fibers. Polymer, 1991, 33: 2587～2597

8 Day R J, Robinson I M, Zakikhani M, Young R J. Raman spectroscopy of stressed high modulus poly(p-phenylene benzothiazoles) fibers. ibid, 1987, 28: 1833～1840

9 Young R J, Day R J, Zakikhani M. The structure and deformation behaviour of poly (p-phenylene benzobisoxazole). J Mater Sci, 1990, 25: 127～136

10 Robinson I M, Zakikhani M, Day R J, *et al*. Strain dependence of Raman frequencies for different type of carbon fibers. J Mater Sci Lett, 1987, 6: 1212～1214

11 Day R J, Piddock V, Taylor R, *et al*. The distribution of graphite microcrystals and the sensitivity of their Raman bands to strain in SiC fibers. J Mater Sci, 1989, 24: 2898～2902

12 曾汉民. 树脂基复合材料界面工程. 见: 李恒德, 肖纪美主编. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社, 1990. 271～301

13 Galiotis C, Young R J, Yeung P H J, Batchalder D N. The study of model polydiacetylene/epoxy composites: Part I. The axial strain in the fiber. J Mater Sci, 1984, 19: 3640～3648

14 Fan C F, Hsu S L. A spectroscopic analysis of the stress distribution along the reinforced fibers in model composites: end

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

effects. Macromol, 1989, 22: 1474～1479

15 Andrews M C, Young R J, Mahy J. Interfacial failure mechanisms in aramid/epoxy model composite. Composite Interfaces, 1994, 2: 433～456

16 Jahakhani H, Galiotis C. Interfacial shear stress distribution in model composites, Part 1. A Kevlar 49 fibre in an epoxy matrix. J Compos Mater, 1991, 25: 609～631

17 Pattrikis A K, Andrews M C, Young R J. Analysis of the single-fiber pull-out test by the use of Raman spectroscopy. Part 1. Pull-out of aramid fibers from an epoxy resin. Compos Sci and Techn, 1994, 52: 387～396

18 Young R J, Huang X-L, Gu X, Day R J. Analysis of composite test methods using Raman spectroscopy. Plast Rubb Compos Proc Appl, 1995, 23: 11～19

19 Melanitis N, Galiotis C, Tetlow P L, Davies C K L. Interfacial shear stress distribution in model composites, Part 2: Fragmentation studies on carbon fiber/epoxy systems. J Compos Mater, 1992, 26: 574～610

20 Gu X, Young R J, Day R J. Deformation mechanics in carbon fiber reinforced composites. Part 1. The single-fiber pull-out test. J Mater Sci, 1995, 3: 1409～1419

21 McGarry F J, Fujiwara M. Resin-fiber load transfer in reinforced plastics. Modern Plastics, 1968, (7): 143～167

22 Lacroixt H, Tilmans B, Keumings R, Desaeger M, Verpoest I. Modelling of critical fiber length and interfacial debonding in the fragmentation testing of polymer composites. Compos Sci and Techn, 1992, 43: 379～387

23 Li Z F, Grubb D T. Single-fiber polymer composites. Part l. Interfacial shear strength and stress distribution in the pull-out test. J Mater Sci, 1994, 29: 189～202

24 Xue Q, Zhang J. Macromol, 1991, 24 (14): 4195

25 Young R J, Day R J, Zakikhani M, Robinson I M. Fiber deformation and residual thermal stress in carbon fiber reinforced PEEK. Compos Sci Techn, 1989, 34: 243～258

26 Filious C, Galiotis C, Batchalder D N. Residual stress distribution in carbon fiber/thermoplastic matrix prepregnated composite tapes. Compos, 1992, 23: 28～38

27 李铁骑, 章明秋, 曾汉民, 陈建. Raman 光谱法表征纤维复合材料中的残留应力. 1995年全国高分子学术报告会预印集, 广州, 1995, 800～801

28 Maguire J F, Talley P L. Remote Raman Spectroscopy as a sensor technology in composite materials processing. J Advanced Mater (SAMPE Q), 1995, 26 (2): 27～40

APPLICATION OF RAMAN SPECTROSCOPY IN COMPOSITE SCIENCE

Li Tieqi　　Zhang Mingqiu　　Zeng Hanmin

(Materials Science Institute, Laboratory of Polymeric and Composite Materials,
the State Educational Commission, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract　The past decade has seen an increase in application of Raman spectroscopy in composite science. Messages used from this powerful method of structure characterization, however, are to a large extent limited to the linear variation of certain Raman frequency shifts with stress level in high performance fibers such as carbon and aramid. In this paper, results of Raman spectroscopic studies on these fibers and their model composites are reviewed emphasizing their importance to the understanding of interfacial stress transfer mechanisms. Experimental aspects of applying Raman spectroscopy in interfacial stress measurement, interfacial structure characterization and residual stress measurement are discussed systematically with examples. It is suggested that correct knowledge of Raman scattering processes from composites is the most important factor for further application of the technique in composite science.

Key words　Raman spectroscopy, composites, interface

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww