第3卷 第2期 复 合 材 料 学 报 Vol. 3 No. 2
1986年6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June 1986

混杂纤维增强复合材料的力学性能和破坏形貌研究

李家驹 麦堪成 曾汉民

(中山大学材料科学研究所，广州)

摘 要

本文研究了玻璃纤维、碳纤维以及它們的混杂纤维分别增强混杂基体 PSF/ESF 复合材料的力学性能和断口的破坏形貌。文中提出一个估算混杂纤维复合材料力学性能的公式。实验結果表明，这一新混杂基体是可以被纤维增强的；用混杂纤维增强的复合材料具有較好的综合力学性能且成本較低。

一、前 言

聚砜(PSF)是一种优良的热塑性工程塑料，自 60 年代后期出现以来，一直得到广泛的应用。值得指出的是，当小量四苯醚砜双炔(ESF)加入到聚砜中后，可成功地得到一新的共混物(PSF/ESF)[1]。这种新共混物比纯聚砜有更低的加工溫度和熔体粘度；而其制品经过适当的热处理后，比聚砜有更高的使用溫度。具有这些热性能增益的共混物，将是一种制造高性能纤维增强复合材料的优良混杂基体。

为此，本文着重研究了用玻璃纤维、碳纤维和两者混杂增强这一混杂基体所得的三种复合材料的力学性能，并用 SEM 技术分析研究它们的断口破坏形貌。通过这两方面实验，得到了从单一复合材料性能估算和设计混杂增强复合材料的公式；对复合材料的质量和破坏机理进行了讨论；肯定了纤维增强混杂基体(PSF/ESF)的可能性和探讨了降低造价、提高复合材料性能的途径。

本文1986年2月收到（修改稿）

二、实　验

1. 复合材料的制备

本文使用的玻璃纤维没经表面处理，以便今后选用合适的偶联剂。而碳纤维则在400℃空气氧化加热1小时。所有纤维长度相同，$l=6\sim8mm$。

把按不同体积比称准的短纤维和预先按重量比$PSF:ESF=90:10$的粉料混合，加入二氯乙烷作溶剂，充分搅匀后，倒入托盘铺平，置室温自然挥发48小时，并在130℃再干燥10小时。这样便制成具有一定纤维体积比（或混杂比）的短纤维增强（PSF/ESF）的预浸块。把预浸块从托盘取出撕成小块，均匀放入模具，在热压机上加温170℃和加压 $140kg/cm^2$，预熔合半小时；然后送入恒温在320℃的马弗炉中加热。待摸具和其内装材料的温度也恒温在320℃时（由插入模具腔内的热电偶自动控制），迅速取出，在压力机上缓缓加压。以插入模具腔内的水银温度计监视，温度每下降20℃，大致加压$50kg/cm^2$。当压力达到$240kg/cm^2$后保持恒压；直到温度低于180℃后，可自然降压。待模具冷却到室温后可把复合材料取出。这就是本文通过热压法制得的短纤维增强混杂基体（PSF/ESF）的简单工艺过程。热压制得的复合材料板材尺寸是$140\times70\times5mm$。

为研究不同纤维体积比V_f和混杂比 C/G（按体积算）对材料力学性能的影响，三种复合材料组分含量设计如下：

(1) 玻璃纤维增强复合材料（简称G/P-E）：

$V_f(\%)=0$，10，20和30四组。

(2) 碳纤维增强复合材料（简称C/P-E）：

$V_f(\%)=0$，5，10，20和30五组。

(3) 混杂纤维增强复合材料（简称C-G/P-E）：

$C/G=0/30$，5/25，10/20，20/10和30/0五组，可以看出，混杂比之和保持为一常数30%，是本文设计的最大纤维体积比。

2. 试件设计

上述各组板材经过适当的机械加工，便得到本文用于研究力学性能的纯剪切、弯曲以及无缺口冲击等实验的试件。有关试件的形状、尺寸和数量均给于下表中。

試　件　名　称	試件設計的依据	数　量
*Iosipescu*純剪切試件	采用文献[2]的設計	3
三点弯曲試件	中华人民共和国塑料試驗法标准 $GB1042—79$[3]	3
无缺口冲击試件	同上，$GB1043-79$[3]	3

3. 实验方法

纯剪切和弯曲实验是在$DL—1000B$型电子拉力试验机上完成的，试验速度分别为3和

5 (mm/min)。通过自动测量，前者用应变片测量纯剪切区的 P—$\gamma/2$（载荷—剪切应变）曲线；后者用精度为$10^{-3}mm$ 的差动变压器测定梁中点的 P—W（载荷挠度）曲线。在纯剪切实验中，（1×1）的小标距箔式应变片必须小心地粘贴于梁两缺口间宽 $2mm$ 的纯剪应力区内，并与梁纵轴成45°。它是目前国外广泛应用的材料纯剪切实验的新方法 *Iosipescu* 法的一种—反对称四点弯曲剪切法，详细内容請参阅文献[2]。

冲击实验比较简单，它是用无缺口三点弯曲梁在 XCJ-500 型冲击试验机上完成的，整个过程只需测量一冲击功A_n。

力学测试完成后，挑选破坏于工作段，断口上无气孔及夹杂物等明显应力集中引起破坏的典型断口进行扫描电鏡观察，以研究试件的质量和破坏机理。

三、結果和討論

1. 力学参数实验结果的计算

根据实验测定的$P-\gamma/2$、$P-W$ 曲线和冲击功 A_n，应用下列公式，即可求出复合材料力学参数。

(1) 剪切模量和强度[2]：

$$G_c=\frac{a-b}{2(a+b)}\cdot\frac{\Delta P}{\Delta(\gamma/2)};\qquad \tau_c=\frac{a-b}{a+b}\cdot\frac{P_f}{F}\qquad (1)—(2)$$

(2) 弯曲模量和强度：

$$E_{bc}=\frac{L^3}{4th^3}\cdot\frac{\Delta P}{\Delta W};\qquad \sigma_{bc}=\frac{3P_fL}{2th}\qquad (3)—(4)$$

(3) 冲击强度：

$$a_c=\frac{A_n}{th}\qquad (5)$$

在上列公式中，ΔP、$\Delta(\gamma/2)$ 分别为所测曲线直线段的载荷和变形的增量。P_f 为破坏载荷；F是纯剪切试件两缺口间的横截面积；a 和b是 [2] 中设定的两对载荷距离，本文实验时取$a=40mm$和$b=10mm$。其它L、h和t是梁的跨距、高度和厚度。

2. 力学参数～组分含量曲线

图1～3绘制了由(1)～(5)式所得的力学参数与组分含量的关系曲线，是用三个试件的平均值和混杂基体对应参数比值而绘出的。

从这些图可以看到，混杂基体(PSF/ESF)是可被纤维增强的。从(1)静态力学性能方面看，单一纤维增强的复合材料 $G/P-E$ 和 $C/P-E$，可近似认为刚度及强度与V_f成线性关系（虽然σ_{bc}/σ_m和τ_c/τ_m在V_f较大时有点非线性，但不严重）。而对混杂纤维增强复合材料$C-G/P-E$，，静态力学参数基本上随混杂比C/G中碳纤维含量的增加而线性增加。并且还得到一很有意义的结果：它的实验点很好地落在单一材料$G/P-E$和$C/P-E$最大体积比$V_f(\%)=30$两实验点的连线上（仅图 1 的G_c/G_m曲线在$C/G=20/10$点有所偏离）。

根据图1～2的结果，不难抽象出与之相似的图 4；在图 4 中，B_mB_g 和 B_mB_c 直线分别代表$G/P-E$和$C/P-E$的性能；B_gB_c代表$C-G/P-E$的性能；B_m是混杂基体的性能；而 B_g 和 B_c两点分别代表单一复合材料在各自最大体积比V_G 和V_C 两点处的性能。混杂纤

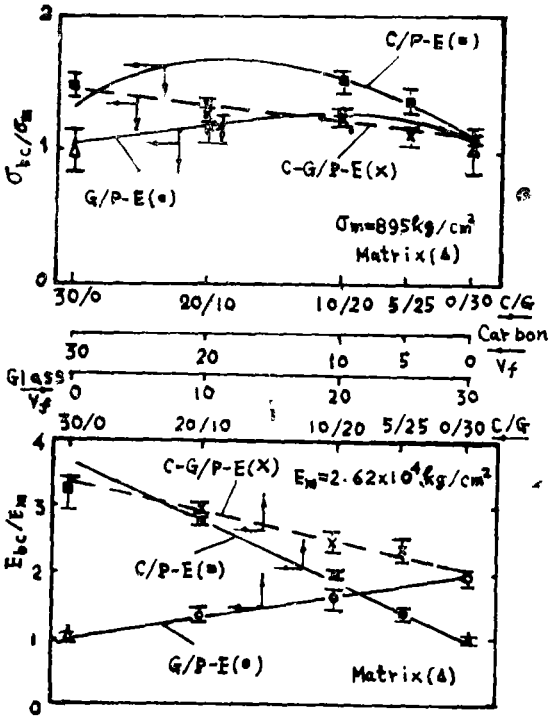

图 1　$\tau_c/\tau_m - V_f$，$-C/G$曲線（上）和$G_c/G_m - V_f - C/G$曲線（下）

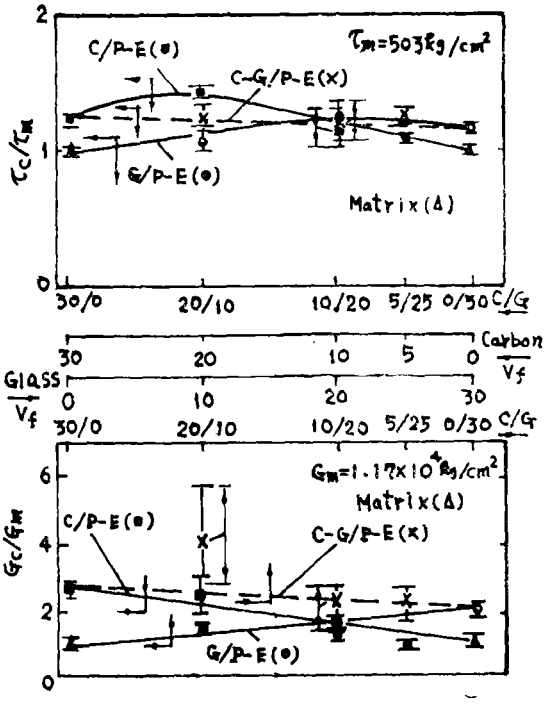

图 2　$\sigma_{bc}/\sigma_m - V_f$，$-C/G$曲線（上）和$E_{bc}/E_m - V_f - C/G$曲線（下）

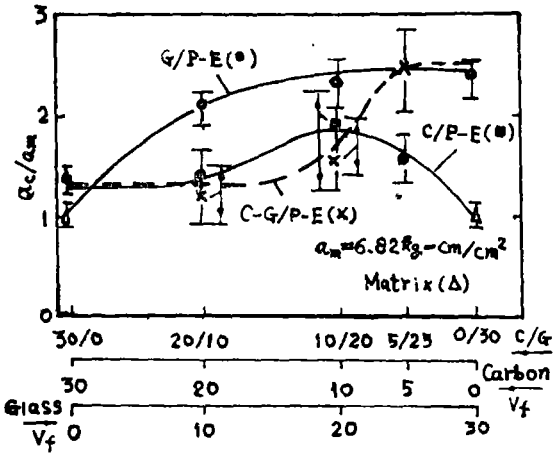

图 3　$a_c/a_m - V_f$，$-C/G$曲線

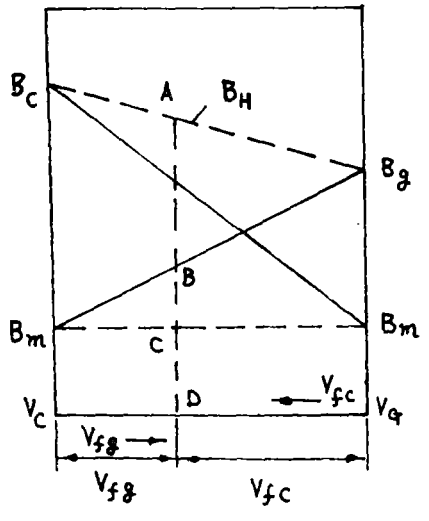

图 4　三种复合材料的力学性能～組分曲線关系

维增强的复合材料性能B_H可表达为：

$$B_H = AB + BC + CD$$

$$= \frac{V_{fc}}{V_c}(B_c - B_m) + \frac{V_{fg}}{V_G}(B_g - B_m) \qquad (6)$$

但根据本文实验条件(即一般短纤维复合材料成型条件)，$V_C = V_G = V_{fg} + V_{fc}$，故(6)式简化为：

$$B_H = \frac{V_{fc}}{V_{fc} + V_{fg}} B_c + \frac{V_{fg}}{V_{fc} + V_{fg}} B_g \qquad (7)$$

(7)式便是知道单一复合材料性能和设定混杂比后设计或估算它们的混杂复合材料性能的公式。如果实验测定的混杂复合材料性能比(7)式计算的B_H大，则混杂效果称为“正效应”；反之，混杂效果称为“负效应”。

在动态性能方面，和一般玻璃纤维增强的复合材料一样，$G/P-E$的冲击性能最好，随V_f增加而增加，但为非线性的，在$V_f(\%)=30$时有饱和的趋势，如图3所示。对$C/P-E$，当$V_f(\%)<10$时冲击性能随V_f增加而增加，但随后则有较大的突降。这两个结果的综合，使混杂纤维复合材料在小量的碳纤维混杂入玻璃纤维时，例如$C/G=5/25$，是所有冲击性能最好的，它稍微超过了$G/P-E$最好的冲击性能。但以后随C/G上升则不断下降，基本上属负效应。

3. 断口破坏形貌分析

断口破坏形貌示于图5～9。从图5、6和7看到，由于玻璃纤维表面没处理，$G/P-E$的纤维和基体界面粘结较差，破坏后玻璃纤维表面较光滑平直，空隙也大，而不象$C/P-E$那样纤维和基体仍有所交错，脱粘后的纤维留在基体上的印痕也比较深刻。除了碳纤维本身力

图5 $G/P-E$纤維和基体界面粘結情况和基体吸附小气泡(剪切断口，$V_f=10$，2300×)

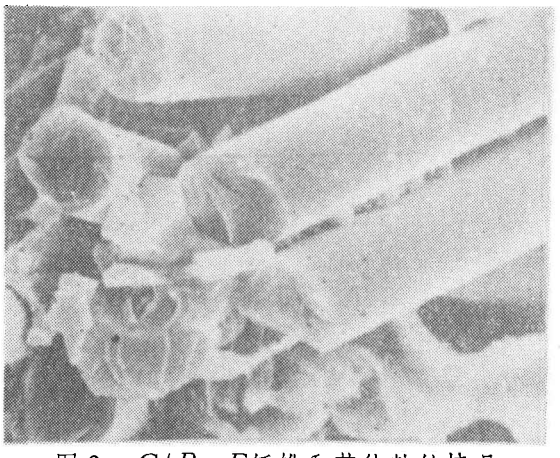

图6 $G/P-E$纤維和基体粘結情况，(冲击断口，$V_f=10$，1800×)

学性能较好外，具有较好界面粘结的$C/P-E$，静态刚度和强度也获得比$G/P-E$较好的数据。但弱界面粘结$G/P-E$的受到冲击时，较易形成新的表面，加之玻璃纤维韧性较好，变形较大，因而可以吸收较多的冲击能量，使$G/P-E$有较好的冲击强度。

另外，通过断口形貌还观察到：基体吸附了不少小气泡（见图5），纤维不是随机均匀

分布于基体内，两者都有相对富集的现象。这些因素都会导致材料受力时产生应力集中，使纤维增强效率降低。材料受载时，裂纹的产生和传播，多数选择这些截面。所以在断口形貌图上常看到垂直于主应力方向或与断口平行分布的纤维束存在。典型的纤维或基体相对富集区域的破坏形貌式样如图 8 和图 9 所示。产生上述这些缺陷，可能与本文所用的制造工艺有关。它们对材料性能测定的大小和分散度都有较大的影响。

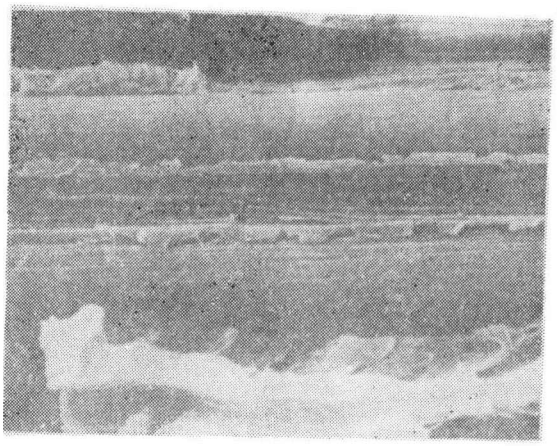

图 7　$C/P-E$纤维和基体粘結情况，(剪切断口，$V_f=20$，1500×)

根据上述对单一复合材料的讨论，不难解析混杂复合材料的性能：小量碳纤维

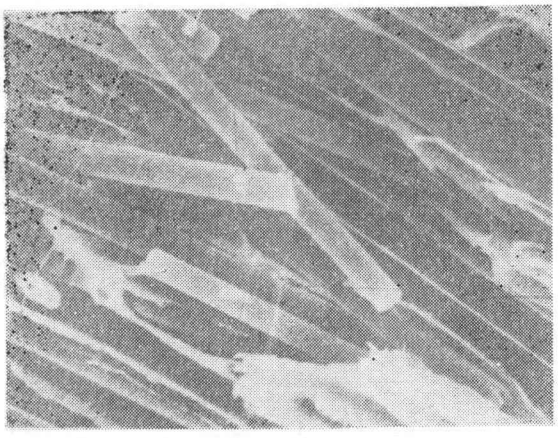

图 8　$C-G/P-E$纤維在断口上的相对富集情形，纤維所在平面与主应力方向垂直(弯曲断口，$\frac{C}{G}=\frac{10}{20}$，600×)

图 9　$C/P-E$基体在断口上的相对富集情形，富集正好在开裂点(剪切断口，$V_f=30$，600×)

(例如$C/G=5/25$) 均匀混入玻璃纤维制成混杂复合材料后，由于碳纤维性能较好和界面结合较好，因而使玻璃纤维复合材料力学性能进一步提高。受冲击时，性能较高、界面粘结好的碳纤维首先消耗掉一部分冲击能量而破坏，产生很多均匀分布于玻璃纤维包围中的裂纹。但裂纹很快就被可较大变形而韧性较好的玻璃纤维阻止或沿玻璃-基体的界面产生分支，从而形成更多的新表面，充分发挥玻璃纤维复合材料的抗冲击能力。因此，小量碳纤维加入到玻璃纤维可得到静、动态综合力学性能较好的混杂复合材料。

四、結　　論

(1) 混杂基体(PSF/ESF) 确实可被纤维增强。但为得到更好的力学性能，必须采用更合理的制造工艺，并对玻璃纤维选取合适的偶联剂进行表面处理。

(2) 混杂复合材料的力学性能，可通过单一复合材料性能利用(7)式估算和设计。

(3) 小量碳纤维与较多的玻璃纤维混杂增强的复合材料，可以具有较好的综合性能，而其成本又比纯碳纤维复合材料低。

参 考 文 献

[1] 曾汉民，麦堪成，“反应性增塑剂对聚砜动态力学行为的研究”《塑料工业》5，23—26 (1985)。

[2] Walrth, D.E.and Adams,D.F.,"The Iosipescu Shear Test as Applied to Composite Materials",Experimental Mechanics,23(1),105-110 (1983).

[3] 《塑料标准手册》，pp.579-583,浙江科学技术出版社(1982)。

* *

FRP 常 用 缩 写 词

(續本刊上期53頁)

R/I resin injection 树脂注入（射，塑）

RIM reaction injection molding 反应注射成型

R-RIM reinforced-reaction injection molding 增强-反应注射成型

S(-glass) high strength (glass) 高强度（玻璃）

S(-twist) 右捻，顺手捻

SI standard international unit 标准国际单位制

SM surface mat 表面（层）毡

SMC sheet molding compound 片状模塑复合物；片状模压料

SPI Society of Plastics Industry （美国）塑料工业协会

TBPB butyl peroxybenzoate 丁基过氧化苯甲酸酯

TBPO t-butyl peroxyoctoate t-丁基过氧化辛酸酯

TDI toluene diisocyanate 甲苯二异氰酸酯

Tex，tex 款（100米纤维的重量克数）

TMC thick molding compound 厚模压料

UD unidirectional 单（方）向（性）的

UL Underwriter's Laboratory （美）保险业研究所

UP unsaturated polyester 不饱和聚酯

Wt weight 重量

Z(-twist) 左捻，反手捻

本期“FRP常用缩写詞”摘自中国玻璃鋼工业协会編譯的《玻璃鋼（FRP）手冊》（譯自日文，日本增强塑料协会編）。該手冊近期出版，訂购事宜可直接与中国玻璃鋼工业协会联系。地址：北京西郊百万庄国家建材局FRP协会

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

ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND FRACTURE MORPHOLOGIES OF HYBRID COMPOSITES

Li Jiaju, Mai Kancheng and Zeng Hanmin

Materials Science Institute

Zhongshan Universsty, Guangzhou, China

(Received January 1986)

ABSTRACT

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

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

Ke Yucai, Xi Xiaomei and Su Binghui

Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, China

(Received January 1986)

ABSTRACT

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