

# 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料界面结合的研究

## 1 界面剪切强度

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** 利用单丝临界断裂长度法研究了玻璃纤维(GF)与聚丙烯(PP)的界面结合, 发现在纤维与基体均未作任何处理以前, PP 与 GF 的界面剪切强度(ISS)只有  $2.75 \text{ MPa}$ 。在 GF 经偶联剂处理情况下, 若在 PP 中加入 0.3% 不饱和芳香酰亚胺, ISS 增至  $4.42 \text{ MPa}$  提高 60%。酸酐改性 PP 的使用, 可使 ISS 达  $9.20 \text{ MPa}$ , 提高 233.9%。这一方法不仅可以准确判断 PP 与 GF 界面结合的优劣, 而且可以为最终的复合材料设计提供可靠依据。

**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

以增强聚丙烯为代表的热塑性复合材料, 不仅有优越的力学性能、耐腐蚀、无毒性和低价格指救, 还由于具有热固性复合材料所不具备的可重复加工和使用的特点, 避免产生三废, 有利于环保, 因而倍受人们的重视, 发展很迅速。

复合材料都存在一个界面, 它作为增强纤维与基体连接的纽带, 对复合材料的物理、化学性能等有着至关重要的影响, 因而引起越来越多的重视。对于增强 PP 这类热塑性复合材料来说, 由于基体本身缺乏可反应的活性官能团, 很难与纤维产生良好化学键结合, 因而界面结合的问题就显得更为重要。

表征复合材料界面剪切强度(ISS)的方法有宏观实验法和微复合材料实验法等<sup>[1~3]</sup>。目前, 对聚丙烯(PP)与玻璃纤维(GF)界面的研究基本上以前者为主。然而影响复合材料宏观性能的因素是多方面的, 除界面以外, 纤维含量、取向、基体本身的强度以及工艺条件等对性能都有影响。可见, 单纯宏观力学性能还不足以说明界面问题, 而且宏观方法也不能给出具体的 ISS, 从而不能精确、定量地判断界面结合的好坏, 因此有必要寻求一种新的检测方法。本文采用了单丝模型法来解决这一问题。

单丝模型法种类虽很多, 但其中最为客观和最具统计意义的要数六十年代 Kelly<sup>[4]</sup>提出的临界断裂长度法, 并在纤维增强热固性复合材料的界面研究领域取得了很大的成功。该方法将一根纤维单丝埋于基体树脂中, 制成哑铃形试样。沿纤维轴向对基体进行拉伸, 由于纤维的模量大, 延伸率小, 所以纤维首先承担外界载荷, 又因为外界作用力远大于单纤维的强度, 使其先断裂。断裂的纤维由于界面剪应力传递载荷的作用, 继续对纤维进行拉伸, 并使其断裂, 直至纤维断裂长度小于临界纤维长度  $L_c$  后, 此时界面剪切应力小于纤维自身强度, 断裂就不再发生。

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

了。根据最终的平衡关系得<sup>[4, 7]</sup>:

$$\tau = \sigma \cdot D / 2L \quad (1)$$

如果单丝纤维的断裂长度分布是均匀的, 则式(1)为:

$$\tau = K \sigma \cdot D / 2L \quad (2)$$

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。

对于热固性树脂来说预聚物粘度很低, 易于制样<sup>[5, 6]</sup>。但热塑性树脂在制样上存在较大的困难, 而且由于 PP 基体不透明, 难以观测到基体中的纤维, 因此长期以来这种方法的应用受到限制。本研究克服了这些困难, 获得一些突破。

## 1 实验

### 1.1 材料

PP: 熔融指数(MI)为 6g/10 m in, 上海金山石油化工股份公司。

GF: 无碱, 直径 25~44 μm, 上海耀华玻璃厂。

酸酐改性聚丙烯(MPP): 华东理工大学聚合物加工室研制。

不饱和芳香酰亚胺(BMI): 华东理工大学复合材料研究室研制。

偶联剂(KH-550, KH-560, KH-570): 南京曙光化工厂。

### 1.2 单丝纤维强度的测定

未处理 GF、高温处理 GF 以及高温处理后再经 KH-550 处理的 GF, 分别测定在 10 mm、20 mm 和 30 mm 下的断裂强度。

制样方法: 在坐标纸上, 刻出宽 10 mm 及所需测定长度的窗口, 将纤维用环氧胶固定于纸的两端, 见图 1。使用纤维电子强力仪进行拉伸测定, 拉伸速度 0.01 mm/m in。拉伸时剪断两边的纸框, 纸框的作用在于保护单丝 GF 在拉伸以前不受损坏。每一种纤维测定 50 个样品, 取有效平均值。

### 1.3 单丝纤维复合材料试样的制作

首先将已经处理好的单丝 GF 置于两片很薄的 PP 片材之间, 然后移入小型压机上压制, 模板温度控制在 190℃ 左右。压力选择要适当, 太小会有气泡, 太大会使纤维弯曲。

压制完成, 冷却后取出单丝复合材料。如果单丝纤维在基体中为直线, 则为有效样品, 否则该样品无效。每一组做十个有效样品, 裁割成哑铃形, 总长 117 mm, 中间部分长 54 mm, 宽 6.5 mm、厚 0.9 mm, 如图 2 所示。

图 1 单丝纤维强度测定的模框

Fig. 1 Frame for the testing of the strength of single fiber

图 2 单丝微复合材料

Fig. 2 Microcomposite made with single fiber

图 3 纤维断裂后的形态

Fig. 3 Morphology of broken fiber in composite

## 1.4 单丝试样的拉伸

用岛津 DCS-1500 万能材料实验机, 以  $3 \text{ mm}/\text{m in}$  的速度进行拉伸, 直至试样产生缩颈为止。

## 1.5 纤维断裂长度的测定

PP 为结晶性高聚物, 常温下不透明, 即使样品很薄, 也很难清晰地观察到其中的单丝玻纤。为此, 在经改装后带有热台和刻度的显微镜中, 熔融态下, 可以清楚地看到基体中的纤维, 并测定纤维的长度。热台的加热温度为  $180^\circ\text{C}$ , 观察的结果如图 3 所示。热台可以横向左右移动, 通过目镜上的刻度读出断裂纤维的长度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单丝纤维长度与强度的对应关系

不同长度  $L (\text{mm})$  的纤维有不同的断裂强度  $\sigma (\text{GPa})$ , 二者的对应关系如图 4 所示。可以看

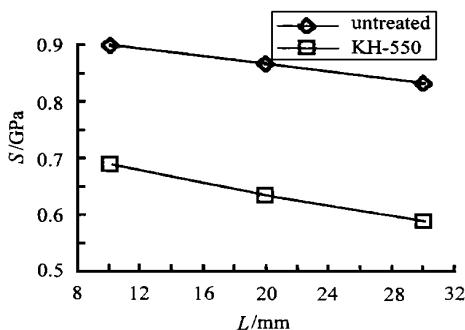


图 4 不同玻纤单丝长度与强度的拟合直线

Fig. 4 Simulation of the relationship between the length of the fiber and its strength

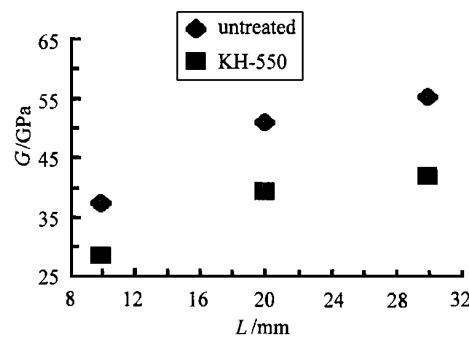


图 5 不同玻纤单丝长度与模量的关系

Fig. 5 Relationship between the modulus of the fiber and its length

到, 纤维经  $500^\circ\text{C}$  灼烧后以及再经 KH-550 处理的数据都具有较好的线性, 且随纤维长度的增加强度不断下降, 符合纤维上缺陷分布的规律。两条拟合直线的方程分别为:

$$\sigma = 0.9327 - 0.00335L \quad (3)$$

$$\sigma = 0.7363 - 0.00485L \quad (4)$$

由图 4 可见, 经 KH-550 处理直线下倾的斜率更陡一些, 表明处理使纤维上缺陷又有所增加, 但分布与通常纤维上缺陷分布规律相似。测定出不同的长度, 由公式(3)、(4)就可计算该长度下纤维的断裂强度。

纤维长度与模量的对应关系如图 5 所示。可以看到, 与强度的对应关系正好相反, 随着纤维长度的增加模量略有增加, 但线性程度都较差, 除  $10 \text{ mm}$  长时模量较低外,  $20 \text{ mm}$  与  $30 \text{ mm}$  时模量基本接近。

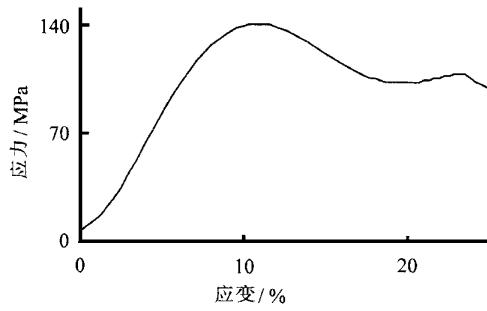


图 6 试样拉伸应力-应变曲线

Fig. 6 Curve of stretch stress vs strain of the sample

## 2.2 单丝纤维在基体中拉伸后的断裂长度分布

图6为单丝复合材料拉伸的应力-应变曲线。试样屈服点应力为140.2 MPa。应变为9.66%，平台部分表明试样产生了缩颈。实验表明，试样产生屈服以前随着应力的增加，纤维不停断裂，产生屈服以后纤维的平均断裂长度不再有变化。

不同界面处理单丝样品中纤维的断裂长度分布状态分别如图7所示。(A) GF表面无任何偶联剂，基体为纯PP；(B) GF经KH-550处理，基体为纯PP；(C) GF经KH-550处理，基体PP中加入BM I；(D) GF经KH-550处理，基体为MPP。每一组数据都为十个样品统计所得的平均结果。

比较(A)、(B)、(C)、(D)可以发现，(A)组无偶联剂GF的断裂长度分布最宽，在0.5~7 mm之间，平均长度3.19 mm；而(D)组MPP+KH-550的分布最窄，在0.1~1.6 mm之间，平均长度只有0.76 mm。统计数据如表1所示。

表1 纤维平均断裂长度

Table 1 Average fragment length of differently treated fibers

代号	A	B	C	D
测量数	161	217	204	505
分布宽度/mm	0.5~7	0.5~5	0.25~3	0.1~1.6
纤维平均断裂长度L/mm	3.19	2.44	1.57	0.76

## 2.3 PP与玻纤的界面剪切强度

将表1中纤维的平均断裂长度L和纤维的直径D( $D = 25.44 \mu\text{m}$ )代入式(2)，即可求出纤维与基体界面剪切强度 $\tau$ ，结果列于表2中。由于纤维的拉伸强度 $\sigma$ 及长度L均是4位有效数，由式(2)可知界面剪切强度 $\tau$ 至少应有3位有效数。

从表中可以看出，KH-550处理后ISS提高只有2.7%，改善甚微。其原因主要是由于此时界面没有产生任何化学反应，仍然属于物理型结合。PP表面能很低，只依靠物理结合是很难达到足够强度的。采用BM I和MPP处理后，ISS有了很大的提高，C组加入BM I，ISS提高60.4%，处理方法也比较简单。D组使用MPP，则ISS提高达233.9%，此时其界面结合已经过强，可以通过调节MMP的加入量来调节，此点参见文献[8]。

表2 不同处理单丝纤维复合材料的界面剪切强度

Table 2 ISS of the composite made with differently treated single fibers

样品	纤维处理方式	基体形式	纤维平均断裂长度L/mm	纤维强度/GPa	界面剪切强度/MPa	提高程度/%
A	空白	PP	3.19	0.922	2.75	
B	KH-550	PP	2.44	0.724	2.83	2.7
C	KH-550	PP+0.3%BM I	1.57	0.728	4.42	60.4
D	KH-550	MPP	0.76	0.732	9.20	233.9

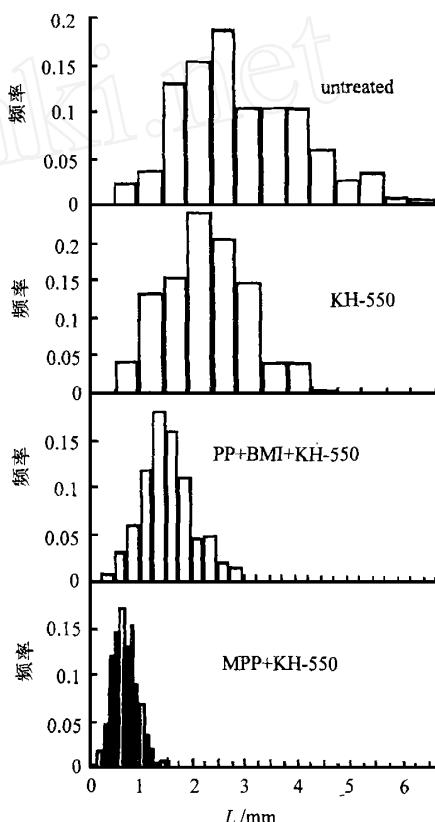


图7 不同处理纤维断裂长度分布图

Fig. 7 Distribution of length of differently treated fibers

BM I 为两端含不饱和双键结构的酰亚胺<sup>[9]</sup>, 双键一端与 PP 的叔氢反应, 另一端可与 KH-550 的氨基产生结合, 起化学键架桥的作用, 从而可以有效改善 PP 与 GF 的界面结合。

使用 M PP 可以使接枝于 PP 上的酸酐与 GF 上 KH-550 的氨基反应, 完成化学偶联。ISS 大大提高的结果, 进一步证实了这些反应的存在, 化学键结合使界面结合得到较明显的改善。

### 3 结 论

单丝临界长度法可以有效测定 PP 与 GF 的 ISS, 并能够给出确定的数值。纤维未处理、基体未做任何改性时, ISS 只有 2.75 MPa。加入 BM I 能明显改善 PP 与 GF 的界面结合, ISS 达 4.42 MPa, 提高 60.4%。M PP 的使用, 使 ISS 达 9.20 MPa, 提高 233.9%。

### 参 考 文 献

- 1 黄王东, 魏月贞 复合材料界面研究现况, 纤维复合材料, 1994, (1): 1~6
- 2 Piggot M R, Andision D. The carbon fiber-epoxy interface. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 1987, (6): 290~302
- 3 Tse M K. Effect of interfacial strength on composite properties. *SAMPE J*, 1985, (5): 11~20
- 4 Kelly A, Tyson W R. Tensiles of fiber-reinforced materials: copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of Mechanical Physics of Solid*, 1965, 13: 329~350
- 5 郑安呐, 吴叙勤, 李世缙 碳纤维表面处理及其复合材料界面优化的研究 华东理工大学学报, 1994, (4): 492~500
- 6 Miyawaki M, Ohnawa T, Tahara K. Effects of fiber length on the tensile strength of epoxy/glass fiber and polyester/glass fiber composites. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 795~807
- 7 杨光松, 王兴业, 蒋咏秋, 等 界面剪切强度的 AE 监测及统计模型评估 复合材料学报, 1991, (4): 75~80
- 8 王宏岗, 郑安呐, 戴干策 2 界面剪切强度的影响因素及最佳值的判断 复合材料学报, 1999, 16(3): 51~56
- 9 Khunova V, Sam M M. Optimization of mechanical strength of reinforced composites. *Diel Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1995, 225: 11~20

## STUDY ON THE INTERFACIAL BONDING OF GLASS FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES

### 1 INTERFACIAL SHEAR STRENGTH

Wang Honggang Zheng Anna Dai Gance  
(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** With the analysis method of the critical fragment length of a single fiber, the interfacial bonding of glass fiber (GF) with polypropylene (PP) is researched. It is found that the interfacial shear strength (ISS) of PP matrix with untreated GF only amounts to 2.75 MPa. However, on the basis of pretreatment of glass fibers with suitable coupling agent, if the fibers are further treated with bisimide (BM I), ISS of the composite can be enhanced to 4.42 MPa (increasing by 60%). By blending PP matrix with the anhydride grafted PP (M PP), ISS of the composite can be enhanced to 9.20 MPa (increasing by 233.9%). With the analysis method, not only can it be accurately determined whether the interfacial bonding of PP with GF is stronger or weaker, but also can the reliable basis be provided for the design of the final composite.

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