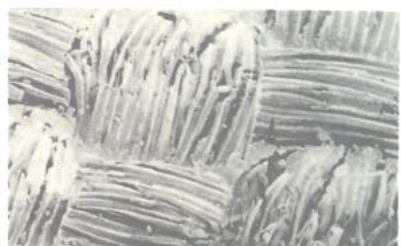


蔡忠龙 冼杏娟 著



超高模 聚乙烯纤维 增强复合材料

科学出版社



超高模聚乙烯纤维 增强复合材料

蔡忠龙 冼杏娟 著

科学出版社

1997

内 容 简 介

本书以作者多年来的研究成果为主,结合当前的新进展,向读者介绍一种新型的高性能复合材料——超高模聚乙烯纤维增强复合材料。本书重点阐述超高模聚乙烯纤维复合材料的性能与微观结构的关系,主要内容包括:超高模聚乙烯(UHMPE)纤维的形态、微观结构及性能;超高模聚乙烯纤维增强复合材料的力学行为(静动态力学性能)、热性能、SEM微观形貌和界面及其表征;超高模聚乙烯纤维编织复合材料的特性;超高模聚乙烯纤维与其它纤维混杂复合材料及其混杂效应。

本书可供从事材料科学、物理、化学、力学、电子、航空、航天、机械、生物等专业的研究、技术人员,管理人员及高等院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

超高模聚乙烯纤维增强复合材料/蔡忠龙,洗杏娟著.

北京:科学出版社,1996.8

ISBN 7-03-005451-2

I. 超… II. ①蔡… ②洗… III. 聚乙烯纤维-纤维增强复合材料
IV. TB33

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第10197号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年1月第一版 开本:850×1168 1/32

1997年1月第一次印刷 印张:6

印数:1-1000 字数:150 000

ISBN 7-03-005451-2/TB·139

定价:28.00元

前 言

超高模聚乙烯 (UHMPE) 纤维是 80 年代初研制成功的高性能有机纤维, 它是继芳纶 (Kevlar) 纤维问世后, 又一类具有高度取向伸直链结构的纤维。UHMPE 纤维具有很高的轴向比拉伸强度和刚度, 而且能量吸收性能和阻尼性能比 Kevlar 纤维优越, 正好弥补了高性能的碳纤维、碳化硅纤维等断裂应变小的弱点。UHMPE 纤维的不足之处是耐热性和界面粘结不理想, 但通过研究可以改善。UHMPE 纤维复合材料, 适用于抗冲击、防弹和防震材料。而且原材料聚乙烯的资源丰富, 造价较低, 是很有潜力的高性能纤维。

先进复合材料发展 30 多年至现在, 要持续发挥它与其它材料的竞争潜力, 必须在成本价格、性能、可靠性和再生性等方面显示优越性^[1]。超高模聚乙烯纤维及其复合材料具有这些方面的潜力。因此, 需要研究这类新型纤维和适用基体的特性, 合理的铺层和混杂形式, 以获得优化性能, 并研究它的微观结构与破坏机理。

作者多年来研究了新型的超高模聚乙烯纤维及其复合材料的物理性能; 研究了不同类型 UHMPE 纤维增强不同基体的单向和编织复合材料在不同载荷条件的力学行为; 研究了它的混杂复合材料及其效应, 以及微观破坏机理。鉴于目前尚未见有系统介绍超高模聚乙烯纤维增强复合材料的专著, 作者将上述有关研究成果系统整理, 结合当前发展现状, 写成本书。

本书共八章。第一章介绍高性能有机纤维的发展, 超高模聚乙烯纤维及其复合材料的研制、特点和应用。第二章阐述超高模聚乙烯纤维的结构性能、适用基体及其微观形貌。第三章介绍超高模聚乙烯纤维复合材料的弹性模量、热传导和热膨胀。第四章

论述了超高模聚乙烯纤维复合材料的力学行为和微观破坏形貌。第五章分析超高模聚乙烯纤维复合材料界面粘结及其表征。第六章介绍超高模聚乙烯纤维编织复合材料的力学性能、断裂韧性及实时破坏形貌。第七章探讨超高模聚乙烯纤维复合材料的动态力学性能及应变率的影响。第八章阐述超高模聚乙烯纤维混杂复合材料及其混杂效应。

复合材料是纤维、基体与界面构成的多相各向异性材料，本书注重在微观形貌方面的研究。测试中除了研究宏观破坏形式，还在电子显微镜（SEM）内进行加载试验，实时监测微结构的损伤破坏过程，选择适合的参数，拍摄了大量清晰的 SEM 微观形貌，分析不同条件下、不同组分微观结构与宏观力学性能的关系，这是本书的特点，也是有关超高模聚乙烯纤维复合材料文献中少见的。

在本书撰写过程中，感谢裘槎（CROUCHER FOUNDATION）基金会和香港理工大学给予的资助，同时感谢中国科学院力学研究所的支持，并对漆宗能教授审阅了书稿致以谢意。Allied Signal 公司提供了 Spectra 纤维及复合材料，李端义先生和李岩小姐参加了部分测试工作，在此一并致谢。

主要符号

A	截面积
a	裂缝长度
AE	声发射
AE_u	声发射能量
Al	铝
BF	硼纤维
C	比热
C_{ij}	刚度系数
CF	碳纤维
D	热扩散系数
DI	韧性指数
E	模量, 能量
E_b	弯曲模量
E_c	压缩模量
E^f	纤维模量
E_t	拉伸模量
E_i	引发能量
E_p	扩展能量
E_t	总能量吸收
E_{ult}	极限冲击能量
EP	环氧树脂
F	冲击载荷
F_{ult}	极限冲击载荷
f	挠度

f_0	固有频率
g	重力加速度
G	剪切模量
GF	玻璃纤维
H	熔化热
HDPE	高密度聚乙烯
HM	高模
HS	高强
HW	高分子量
I	二次惯量
K	热传导系数
K_{1c}	断裂韧性
KF	芳纶纤维
L, l	长度
l_c	临界长度
LCPM	注塑液晶高聚物
LDPE	低密度聚乙烯
LLDPE	线性低密度聚乙烯
P	载荷
P_{ult}	极限载荷
PA66	聚酰胺
PE	聚乙烯
PEF	聚乙烯纤维
PET	聚酯
S_i	跨距
S	冲击强度
S_{ij}	柔度系数
SiCF	碳化硅纤维
ST	钢
T	温度

t	时间
UHMPE	超高模聚乙烯
V	速度
V_f	纤维体积含量
W	宽度
α	热膨胀系数
ϵ	应变
$\dot{\epsilon}$	应变率
η	阻尼因子
λ	拉伸比
σ_b	弯曲强度
σ_c	压缩强度
σ_t	拉伸强度
σ_{ult}	极限强度
τ_i	界面剪切强度
τ_{13}, τ_{ILSS}	层间剪切强度

目 录

前言	i
主要符号	ix
第一章 绪论	1
§ 1.1 高性能有机纤维的发展	1
§ 1.2 超高模聚乙烯纤维的研制	2
§ 1.3 超高模聚乙烯纤维及其复合材料的优越性	3
§ 1.4 超高模聚乙烯纤维及其复合材料的不足之处	6
§ 1.5 超高模聚乙烯纤维及其复合材料的应用	7
第二章 超高模聚乙烯纤维及其适用基体	10
§ 2.1 超高模聚乙烯纤维的结构形态及微观形貌	10
§ 2.2 超高模聚乙烯纤维的力学性能及其影响因素	15
§ 2.3 超高模聚乙烯纤维的蠕变	19
§ 2.4 环氧树脂基体的特性、适用性及微观形貌	24
§ 2.5 聚乙烯基体的特性、适用性及微观形貌	29
第三章 超高模聚乙烯纤维增强复合材料的 弹性模量、热传导和热膨胀	33
§ 3.1 超高模聚乙烯纤维增强树脂材料的复合工艺	33
§ 3.2 超声法测定超高模聚乙烯纤维复合 材料的弹性模量	34
§ 3.3 超高模聚乙烯纤维及其复合材料 各向异性的热传导	41
§ 3.4 超高模聚乙烯纤维及其复合材料 各向异性的热膨胀	47

§ 3.5 结语	49
----------	----

第四章 超高模聚乙烯纤维复合材料的力学行为

及 SEM 微观形貌	50
§ 4.1 试件材料、加工及测试方法	50
§ 4.2 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的纵向拉伸和横向拉伸性能及微观形貌	52
§ 4.3 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的压缩性能及微观形貌	59
§ 4.4 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的弯曲性能及微观形貌	60
§ 4.5 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的断裂韧性及裂缝扩展	63
§ 4.6 结语	67

第五章 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的界面粘结及其表征

的界面粘结及其表征	68
§ 5.1 复合材料界面的重要性	68
§ 5.2 超高模聚乙烯纤维与树脂基体的界面特性	69
§ 5.3 超高模聚乙烯纤维的表面处理	70
§ 5.4 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料界面性能的改善及其微观形貌	75
§ 5.5 结语	84

第六章 超高模聚乙烯纤维编织复合材料

§ 6.1 高性能纤维编织复合材料的发展与特点	86
§ 6.2 超高模聚乙烯纤维编织复合材料	87
§ 6.3 超高模聚乙烯纤维编织复合材料的拉伸、弯曲和短梁剪切性能及微观形貌	88
§ 6.4 超高模聚乙烯纤维编织复合材料的压缩特性	

	与动态破坏形貌·····	97
§ 6.5	超高模聚乙烯纤维编织复合材料的断裂韧性和裂纹动态扩展·····	99
§ 6.6	加工方法对超高模聚乙烯纤维编织复合材料力学性能的影响·····	101
§ 6.7	结语·····	109

第七章 超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料

	动态力学性能·····	110
§ 7.1	研究超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料动态力学性能的意义·····	110
§ 7.2	动态方法测量超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的模量和阻尼特性·····	111
§ 7.3	超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的摆锤冲击性能及破坏形貌·····	114
§ 7.4	超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料的落锤冲击响应·····	120
§ 7.5	超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料在高应变下的弹击压缩性能及微观形貌·····	127
§ 7.6	结语·····	139

第八章 超高模聚乙烯纤维与其它高性能纤维混杂的

	复合材料·····	141
§ 8.1	超高模聚乙烯纤维与其它高性能纤维混杂的必要性及混杂复合材料的特点·····	141
§ 8.2	混杂形式和试件准备·····	142
§ 8.3	超高模聚乙烯纤维混杂复合材料的压缩特性及声发射监测·····	144
§ 8.4	超高模聚乙烯纤维混杂复合材料的弯曲性能及微观形貌·····	154

§ 8.5	超高模聚乙烯纤维混杂复合材料的冲击响应	162
§ 8.6	超高模聚乙烯纤维混杂复合材料的热膨胀	172
§ 8.7	超高模聚乙烯纤维混杂复合材料的混杂效应	173

参考文献	175
------	-----

文中表目录

表 1.1	Spectra 纤维和 Kevlar 纤维在各种化学介质中的 强度保留率	4
表 1.2	Spectra PE 复合材料浸水前后的力学性能	5
表 1.3	聚乙烯与其它材料电性能的比较	5
表 2.1	UHMPE 纤维的性能与其它高性能纤维的比较	16
表 2.2	Spectra 1000 纤维与 Kevlar 等纤维弹性性能的比较	18
表 2.3	SK60 纤维在 70%破坏应力水平不同温度下的蠕变 实验结果	20
表 2.4	几种常用树脂基体室温下的性能	25
表 3.1	单向 S1000/LDPE 复合材料的弹性性能	37
表 3.2	S1000 纤维、 $\lambda=25$ 的 PE 薄膜和 Kevlar49 纤维的 热传导系数 K	45
表 3.3	单向 S1000/LDPE 复合材料的热膨胀系数	47
表 3.4	S1000 纤维、 $\lambda=18$ 的 PE 薄膜和 Kevlar 49 纤维的 热膨胀系数	48
表 4.1	超高模聚乙烯纤维增强树脂单向复合材料力学 性能的实测值	62
表 5.1	超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料层间剪切 强度实测值	78
表 6.1	超高模聚乙烯纤维编织复合材料力学性能实测值	96
表 7.1	SK66/EP[0]复合材料的 Charpy 冲击性能	119

表 7.2	超高模聚乙烯纤维增强树脂复合材料落锤冲击试验结果	124
表 7.3	Spectra 纤维复合材料落锤冲击性能与其它纤维 复合材料比较	127
表 7.4	S1000/EP(W)复合材料动态压缩性能	133
表 8.1	超高模聚乙烯纤维混杂复合材料力学性能的实测值	145
表 8.2	UHMPEF-CF/EP[0]带边缺口试件 Charpy 冲击性能	162
表 8.3	UHMPEF-CF/EP[0]无缺口试件 Charpy 冲击性能	167
表 8.4	UHMPEF-CF/EP[0]复合材料平面冲击性能	168
表 8.5	UHMPE 纤维和碳纤维混杂复合材料三个方向的 热膨胀系数	173

(除表 1.1—1.3, 2.3, 2.4 和表 7.3 外, 其它 16 个表的数据均是作者的实测结果)

第一章 绪 论

§ 1.1 高性能有机纤维的发展

复合材料增强元件的纤维主要分为两大类:无机纤维和有机纤维。先进的无机纤维有碳纤维、碳化硅纤维、硼纤维和高性能的玻璃纤维等,具有高的比强度、比刚度、蠕变小、耐热性好等特点。然而它们的断裂变形小以及韧性较低,不能满足要求高韧性的应用。高性能的有机纤维如芳纶和超高模聚乙烯纤维(Ultra-High Modulus Polyethylene)纤维,它们的拉伸强度模量很高,重量很轻,韧性和耐磨性能良好,为满足不同使用要求(特别是抗冲击应用)提供了更广泛的选择。虽然它们的耐热性和界面粘结不够理想,但通过研究可以改善,而且它们的原材料资源丰富,造价较低,因此高性能的有机纤维是一类很有潜力和发展前景的纤维。

有机纤维的发展始于本世纪 30 年代, Du Pont 公司的 Carothers 研制聚酯(PET)和聚酰胺(PA66)纤维,应用于纺织。近 20 年,研究高聚物的科学和技术有了很大的发展,制造高聚物的先进工艺,以及对高聚物性能与微观结构的关系的了解,奠定了研制高性能有机纤维的基础。

50 年代 Du Pont 公司研制了早期的芳纶纤维[Poly(m-phenylene isophthalamide)],具有良好的耐热性,但拉伸强度不理想。70 年代, Kwolek 基于以前的工作,研制了高强高模的芳纶(Kevlar)纤维。它由刚性骨架 PPTA $[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]$ 或 PBA $[-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-]$ 组成。芳纶纤维属芳香族,芳纶分子具有伸长链结构,而且刚性很好,它的刚性主要来自芳香族环和 $-\text{NH}-$ 键以及 $-\text{CO}-$ 键,它们不易转动。Kevlar 纤维(KF)具有很

高的轴向强度和模量,防化学腐蚀和热稳定性良好。KF 的玻璃化转变温度为 250℃,熔点大于 500℃。

继芳纶纤维后,发展了多种刚性链的高强、高模有机纤维,例如高性能的聚酰亚胺(Polyimide)和聚酰胺-联氨(Polyamide-hydrazide)共聚纤维,以及聚苯并咪唑(Polybenzimidazole)纤维等。UBE 和 Toray/MITI 公司制造的 Polyimide 纤维的弹性模量分别为 140GPa 和 165GPa。

柔性链的超高模聚乙烯(UHMPE)纤维于 80 年代初脱颖而出,它具有方向性的伸长链结构,利用凝胶纺丝法或熔体挤出法制成,使传统的任意缠绕分子结构转变为伸长链结构。因此,UHMPE 纤维具有很高的轴向性能,比拉伸强度和比刚度高,韧性和能量吸收性能很好。

用作复合材料增强体的高性能有机纤维主要是芳纶纤维(KF)和超高模聚乙烯纤维(UHMPE)两种,应用较广。对芳纶纤维及其复合材料,已有较系统的论述^[2,3]。但对超高模聚乙烯纤维及其复合材料,系统阐述较少,而它们具有自身独特的结构、性质和力学行为等。将在以下各章论述之。下面先介绍 UHMPE 纤维的制造方法、特点和应用。

§ 1.2 超高模聚乙烯纤维的研制

超高模聚乙烯纤维(UHMPE)也称伸直链聚乙烯纤维(ECPE)。原材料是高分子量线性聚乙烯。制造高强高模聚乙烯纤维拉伸法的基础研究始于 70 年代 Leeds 大学的 Capaccio 和 Ward^[4]。他们研制了分子量约为 10^5 的高模聚乙烯。其后, Ward^[5] 采用熔体挤出多段拉伸法,以及 Massachusetts 大学的 Porter^[6] 采用固态挤出制成高模 PE(HMPE)纤维。这种熔体挤拉法(Extrusion-drawing)制成的 HMPE 纤维,拉伸模量为 40—70GPa,拉伸强度为 1—1.5GPa。这类 HMPE 纤维的商业化产品有英国的 Bridon 纤维和意大利的 SNIA 纤维,SNIA 纤维的拉伸模量为

60GPa, 断裂强度为 1.3GPa。

继 Ward 后, Pennings^[7]发明了溶液纺丝法 (Solution-spinning) 法, Smith 和 Lemstra^[8]又作了补充, 他们用超高分子量($1 \times 10^6 - 5 \times 10^6$)的聚乙烯, 溶化在适当的液剂中形成溶液, 使 PE 分子减少缠结, 然后通过多孔的喷丝头挤出, 冷却后形成凝胶纤维, 除去部分或全部溶剂。再在高温下(120—130℃)拉伸, 形成拉伸率大于 100 倍的高度取向和高度有序的纤维。已商品化的 Spectra 纤维和 Dyneema 纤维, 都是采用凝胶纺丝法制成的。Spectra 1000PE 纤维的拉伸强度达 3GPa, 拉伸模量达 172GPa, 比熔体挤拉法所制成的 HMPE 纤维性能高得多。Spectra PE 纤维由美国的 Allied Signal 公司生产, Dyneema 纤维由荷兰 DSM 研究所和日本东洋纺织公司联合生产。

§ 1.3 超高模聚乙烯纤维及其复合材料的优越性

1. 轴向拉伸比强度和比模量高

超高模聚乙烯纤维的密度为 0.97, 只有芳纶纤维的 2/3 和高模碳纤维的 1/2, 而轴向拉伸性能很高。Spectra 1000 (以下简称 S1000) 纤维的比拉伸强度是现有高性能纤维中最高的, 比拉伸模量除高模碳纤维外也是很高的, 较芳纶纤维高得多。由于复合材料的拉伸强度是由纤维控制的, 因此 UHMPE 纤维单向增强复合材料的纵向拉伸性能也很好。

2. 优越的能量吸收性能

UHMPE 纤维是玻璃化转变温度低的热塑性纤维, 韧性很好, 在塑性变形过程中吸收能量。因此, 它的复合材料在高应变率和低温下仍具有良好的力学性能, 抗冲击能力比碳纤维、芳纶纤维及一般玻璃纤维复合材料高。UHMPE 纤维复合材料的比冲击总吸收能量 E_i/ρ 分别是碳、芳纶和 E 玻璃纤维的 1.8, 2.6 和 3 倍, 其防

弹能力比芳纶纤维的装甲结构高 2.5 倍。

3. 良好的抗湿性和抗化学腐蚀性能

UHMPE 纤维具有高度的分子取向和结晶,使其具有良好的耐溶剂溶解的性能。Spectra 纤维在多种介质中,如水、油、酸和碱等溶液中浸泡半年,强度完全保留。S1000 纤维在水浸泡两年,仍保留原有强度,还可防生物腐蚀。表 1.1 列出 S1000 PE 纤维和 Kevlar 纤维在各种化学介质中强度保留率的比较。表 1.2 列出 Spectra 纤维复合材料浸水前后力学性能的变化,可见浸泡 28 天后,各项性能基本保留。

表 1.1 Spectra 纤维和 Kevlar 纤维在各种化学介质中的强度保留率^[9]

浸泡 6 个月后的强度保留率(%)		
介 质	UHMPE Spectra	Kevlar
10%洗涤剂	100	100
水压流体	100	100
海 水	100	100
蒸 馏 水	100	100
煤 油	100	100
汽 油	100	93
1M ¹⁾ 酸	100	40
冰 醋 酸	100	82
5M 氢氧化钠	100	42
氢氧化胺	100	70
全氯乙烯	100	75
次磷酸溶液	100	79
Clorox	91	0
甲 苯	100	72

1) 1M=1 mol/L.