

文章编号: 0253-9721(2008)10-0001-04

# 表面改性 UHMWPE 纤维黏结性的有限元分析

宋俊, 肖长发

(天津工业大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300160)

**摘要** 采用铬酸氧化法及吡咯气相沉积聚合法处理 UHMWPE 纤维。测定纤维与环氧树脂界面的剪切强度; 用有限元法模拟处理后 UHMWPE 纤维与环氧树脂界面的剪切强度, 将所得结果与实验值进行比较。研究表明: 铬酸处理后纤维与环氧树脂界面剪切强度模拟值与实验值较一致, 且模拟值略高于实验值; 随吡咯气相沉积聚合时间延长, 聚吡咯/UHMWPE 纤维与环氧树脂界面剪切强度的模拟值与实验值越接近, 沉积 1 h 时, 剪切强度模拟值与实验值最接近。

**关键词** UHMWPE 纤维; 铬酸氧化; 吡咯; 气相沉积; 有限元

中图分类号: TQ 342 文献标识码: A

## Finite element analysis of adhesion of surface modified UHMWPE fibers

SONG Jun, XIAO Changfa

(School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract** UHMWPE fibers were treated by chromic acid oxidation and pyrrole vapor deposition respectively. The interfacial shear strength of the fiber/epoxy resin system was tested, and then calculated by finite element method. The calculated interfacial shear strength was compared with the experimental value. The results show that the calculated interfacial shear strength of chromic acid treated UHMWPE fibers/epoxy resin system revealed a better agreement with the experimental value, and slightly higher than the experimental value. Increasing pyrrole vapor deposition polymerization time, the calculated interfacial shear strength approached the experimental value. When pyrrole process was 1 h, the calculated value was nearest to the experimental value.

**Key words** UHMWPE (ultrahigh molecular weight polyethylene) fiber; chromic acid oxidation; pyrrole; vapor deposition; finite element

由于 UHMWPE 纤维表面的惰性和非极性、浸润性差, 纤维与树脂, 特别是纤维与热固性基体树脂之间的黏结性差, 限制了其作为增强材料在复合材料中的应用, 因此对 UHMWPE 纤维表面改性的研究一直受到人们的重视。目前对 UHMWPE 纤维表面处理的方法主要包括: 化学试剂处理法、等离子体处理法、电晕放电处理法、辐射引发表面接枝处理法及溶胀结晶法等<sup>[1-3]</sup>。复合材料的力学性能由纤维和基体以及其界面的特性所决定。近年来, 有关复合材料界面力学性能的研究十分活跃, 在实验和理论方面都取得了较大的进展<sup>[4-6]</sup>。Piggott 等研究了纤维拉拔界面的力学特性, 并通过大量实验探索破坏规

律<sup>[7]</sup>。Fu 等研究了包括界面摩擦力的界面剪应力分布及其脱黏力学特性<sup>[8]</sup>。随着计算机的迅速发展, 逐渐出现了利用计算机和矩阵运算为工具, 对复杂的工程或结构进行计算和分析的数值分析方法, 即有限元法。采用有限元法模拟纤维拔出实验, 已得到了较好的结果<sup>[9-10]</sup>, 而利用有限元模拟纤维改性前后的界面剪切强度则未见报道。本文采用铬酸氧化法及吡咯化学气相沉积聚合法处理 UHMWPE 纤维, 并用微珠法测定处理后纤维与环氧树脂界面的剪切强度, 据此建立了微珠法纤维拔出的有限元模型, 求算用不同方法处理后纤维界面剪切应力及最大界面剪切强度, 并与实验值进行比较。

收稿日期: 2007-10-29 修回日期: 2008-01-25

基金项目: 中国石化集团公司资助项目(J204008)

作者简介: 宋俊(1978—), 男, 博士生。研究方向为纤维增强复合材料。肖长发, 通讯作者, E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn.

# 1 实验部分

## 1.1 材料

UHMWPE 纤维, 中石化南化研究院; 重铬酸钾, 天津市化学试剂三厂, 化学纯; 浓硫酸, 天津市化学试剂三厂; 三氯化铁, 天津市风船化学试剂有限公司, 分析纯; 吡咯, 浙江台州清泉医药化工有限公司, 分析纯; 环氧树脂 618, 天津市津东化工厂; 稀释剂 711, 天津市津东化工厂; 缩胺 105 固化剂, 长沙化工研究所。

## 1.2 UHMWPE 纤维的表面处理

将 UHMWPE 纤维置于  $n$ (重铬酸钾):  $n$ (水):  $n$ (浓硫酸) = 7: 12: 150 的铬酸溶液中, 常温处理 4 min, 取出后用蒸馏水洗净, 晾干备用。

将 UHMWPE 纤维在饱和三氯化铁溶液中处理 30 min 后置于真空容器中, 放入一定量的吡咯单体, 在一定真空状态下使吡咯在纤维表面沉积聚合。

## 1.3 单纤维界面剪切强度

用微珠法<sup>[1]</sup>测定纤维的表面剪切强度, 如图 1 所示。其中树脂微滴直径为 100 ~ 1 000  $\mu\text{m}$ , 卡钳运动速度为 10 cm/min, 试验次数为 20 次。剪切强度计算式为

$$\tau = \frac{P}{2\pi rl}$$

式中:  $\tau$  为剪切强度, Pa;  $P$  为纤维脱黏瞬间的力, N;  $l$  为埋入纤维的长度, m;  $r$  为纤维半径, m。

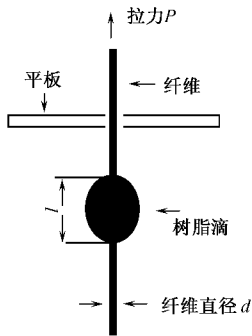


图 1 微珠法示意图

Fig.1 Sketch map of micro-debonding testing

# 2 模型的建立

为了准确描述微珠法, 选用树脂滴的三维模型, 通过光学显微镜获得树脂滴的表面形貌, 如图 2 所示。据此, 定义模型为一个较大的带端头的球滴包

裹住一个经过球心的圆柱体。相对于树脂滴, 纤维直径很小, 因此可将纤维定义为梁实体。其中纤维半径  $r$  为 0.01 mm, 树脂滴半径  $R$  为 0.5 mm。建立三维模型, 并划分网格, 如图 3 所示。

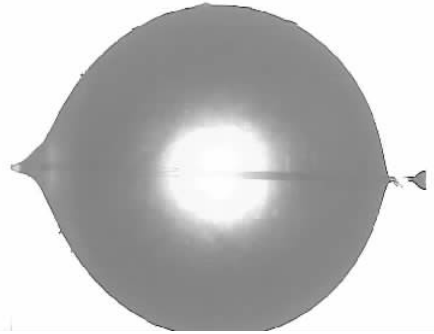


图 2 树脂滴的表面形貌

Fig.2 Morphology of epoxy resin drop

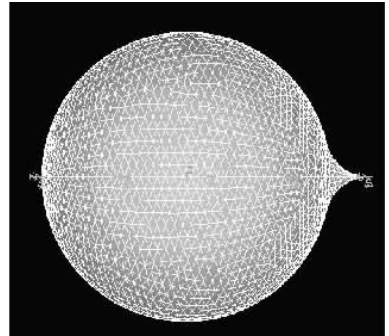


图 3 计算机模拟的网格图

Fig.3 Fiber microdebonding mesh graph

# 3 模型求解与实验结果比较

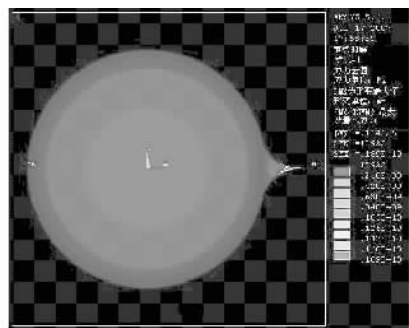
经表面改性后, 纤维结构及性能发生了变化, 不同的处理方法及处理条件均会改变纤维的结构。本文主要对铬酸处理和吡咯气相沉积处理 UHMWPE 纤维与环氧树脂的界面剪切强度进行求解。

## 3.1 铬酸处理 UHMWPE 纤维

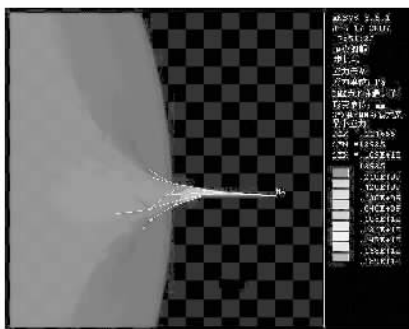
确定铬酸处理后 UHMWPE 纤维模量  $E_f$ 、泊松比  $\nu_f$  及密度  $\rho_f$ 。由于高聚物具有黏弹性, 存在储能模量  $E'$  和损耗模量  $E''$ 。通常  $E'' \ll E'$  常直接用作材料动态模量<sup>[12]</sup>, 所以可用 DMA 测试  $E'$  来近似纤维模量  $E$ , 泊松比和密度可通过实测得到。则铬酸处理后 UHMWPE 纤维相关参数为  $E_f = 1 \times 10^{11}$  Pa,  $\nu_f = 0.3$ ,  $\rho_f = 0.97$  g/cm<sup>3</sup>。环氧树脂模量  $E_r$ 、泊松比  $\nu_r$  及密度  $\rho_r$  等相关参数<sup>[13]</sup> 为  $E_r = 2 \times 10^9$  Pa,  $\nu_r = 0.27$ ,  $\rho_r = 1.26$  g/cm<sup>3</sup>。

本文铬酸处理效果最好时, 测得的纤维拔出力

为 0.1 N, 则施加的外力  $F$  为 0.1 N, 求解后, 应力分布如图 4 所示。



(a) 整体应力分布图



(b) 局部应力分布图

图 4 纤维复合材料应力分布图

Fig.4 Stress distributing graph of fiber composite

可见, 采用微脱黏法测试时, 纤维与树脂会在边界处首先发生破坏, 应力主要集中在 UHMWPE 纤维和被固定的树脂小球最接近外力方向的相黏合处。图 5 是沿路径的线性应力图, 同样可以看到, 应力向外力端方向逐渐增大, 尤其当  $X$  轴向的坐标大于施加约束点坐标后增加显著。

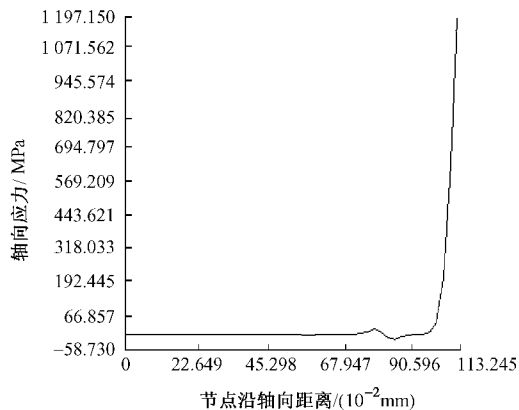


图 5 线性应力图

Fig.5 Linear stress graph

选取界面附近的节点 725, 其  $SX = 33\ 181\ 578.9$  (节点沿轴向应力),  $UX = 0.003\ 302$  (节点沿轴向应

变), 则  $E = 1 \times 10^{10} < E_r$  (树脂模量)。本文的模型将三维体划分为 121 307 个单元, 节点 725 沿  $X$  轴向的应力为该点所在单元的主应力, 该单元与纤维的接触面积为  $S = 0.010\ 37$ , 根据界面剪切强度的定义, 该点界面剪切强度  $\tau_{725} = 2.87$  MPa, 当铬酸处理 UHMWPE 纤维后, 实验所得纤维/树脂复合材料的界面剪切强度  $\bar{\tau} = 2.55$  MPa。很明显, 铬酸处理后, 纤维与环氧树脂实验值接近有限元分析的值, 能较好地反映处理后纤维与环氧树脂的界面剪切强度。需要指出的是, UHMWPE 纤维未处理时, 若参照铬酸处理后纤维的相关参数, 则仍得到  $\tau_{725} = 2.87$  MPa, 而未处理纤维与树脂界面剪切强度实验值  $\bar{\tau} = 0.9$  MPa, 两者相差过大, 这主要是由于未处理纤维与树脂间不完全黏结, 因此, 处理模型时不能适用于未处理纤维。

### 3.2 吡咯气相沉积 UHMWPE 纤维

同样, 先确定吡咯气相沉积 UHMWPE 纤维后聚吡咯/UHMWPE (PPy/UHMWPE) 纤维模量、泊松比及密度, 泊松比及密度可通过实测得到。由于吡咯气相沉积与时间和浓度等因素有关, 选取沉积不同时间后的纤维进行有限元模拟, 并与实验值进行比较。各参数如表 1 所示。

表 1 不同时间处理后 PPy/UHMWPE 纤维的参数

Tab.1 Parameters of PPy/UHMWPE fibers by different processing time

沉积时间/h	模量/( $10^{11}$ Pa)	泊松比	密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
0.5	1.6	0.29	0.98
1	1.8	0.29	0.99
2	2.1	0.28	1

由于不同时间处理的 PPy/UHMWPE 纤维受到的拔出力不同, 因此在有限元分析时, 对不同试样的施加外载荷也不同。  $F_{0.5\text{h}}$  为 0.15 N,  $F_{1\text{h}}$  为 0.2 N,  $F_{2\text{h}}$  为 0.15 N。计算机模拟得  $\tau_{\text{max}}^{0.5}$  为 3.05 MPa,  $\tau_{\text{max}}^1$  为 3.11 MPa,  $\tau_{\text{max}}^2$  为 3.27 MPa, 模拟值与实验值的比较如图 6 所示。

可见, 模拟值略高于实验值, 且随处理时间延长, 实验值与模拟值越接近, 当处理时间超过 1 h, 实验值与模拟值的差距又变大了。这主要是吡咯处理不到 1 h, 纤维表面生成的 PPy 逐渐包覆在纤维表面, 形成紧密层, 而当时间超过 2 h, PPy 形态结构变得疏松, 使得纤维与树脂实际界面剪切强度下降, 而模拟值中不能体现这种变化, 因此, 当处理时间超过 1 h, 实验值与模拟值的差距又变大了。

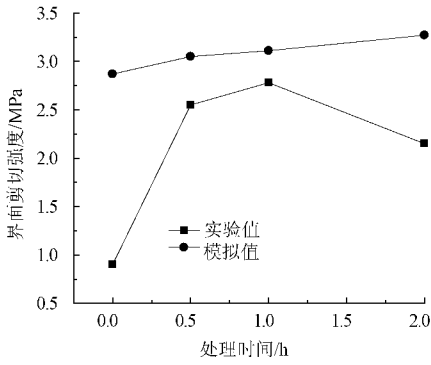


图 6 PPy/UHMWPE 纤维与树脂剪切强度实验值与模拟值的比较

Fig.6 Comparison of experimental IFSS and theoretical IFSS of PPy/UHMWPE fiber to epoxy resin

### 4 结 语

1) 有限元分析表明,经铬酸处理后,纤维与环氧树脂界面剪切强度模拟值与实验值较为一致,模拟值略高于实验值。

2) 随处理时间延长,实验值与模拟值越来越接近,但当处理时间超过 1 h,实验值与模拟值的差距又变大了。

FZXB

### 参考文献:

[ 1 ] Andreopoulos A G, Liolios K, Patrikis A. Treated polyethylene fibres as reinforcement for epoxy resins [J]. *J Mater Sci*, 1993(28):5002 - 5006.

[ 2 ] Moon S I, Jang J. The effect of the oxygen-plasma treatment of UHMWPE fiber on the transverse properties of UHMWPE-fiber/vinylester composites [J]. *Compos Sci Technol*,

1999, 59(4):487 - 493.

[ 3 ] 姜生.等离子体处理后 UHMWPE 纤维与 LDPE 复合材料的性能[J].*纺织学报*,2007,28(9):57 - 60.

[ 4 ] Dibenedetto A T, Gurvich M R. Statistical simulation of fiber fragmentation in a single-fiber composite [J]. *Compos Sci Technol*, 1997, 57(5): 543 - 555.

[ 5 ] Kumar R K, Reddy J N. Stress distributions during fiber pull-out [J]. *J Appl Mech*, 1996(63):301 - 306.

[ 6 ] Kharat M, Chateauinois A. On the interfacial behaviour of a glass/epoxy composite during a micro-indentation test: assessment of interfacial shear strength using reduced indentation curves [J]. *Composites: Part A*, 1997(28): 39 - 46.

[ 7 ] Piggott M R, Wang Z N. Relations between polymer and fibre-polymer interface properties [C]//*Proc 6th Tech Conf*. New York : ASC, 1991:725 - 731.

[ 8 ] Fu S Y, Zhou B L, Chen X. Some further considerations of the theory of fibre debonding and pull-out from an elastic matrix, part I: constant interfacial frictional shear stress [J]. *Composites*, 1993,24(1):5 - 11.

[ 9 ] Bao G, Song Y. Crack bridging models for fiber composites with slip-dependent interfaces [J]. *J Mech Phys Solids*, 1993,41(9):1425 - 1444.

[10] Li J X. A new model for the pull-out of single fibres from low density polyethylene [J]. *Composites*, 1994, 25(7): 558 - 562.

[11] Miller B, Muri P, Rebenfeld L. A micro-bond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface [J]. *Compos Sci Technol*, 1987(28):17 - 22.

[12] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].修订版.上海:复旦大学出版社,2003:350.

[13] 王恒武.玻璃纤维聚合物基复合材料界面粘接强度的实践与理论研究[D].武汉:武汉理工大学,2003.