

单向纤维增强环氧复合材料的热膨胀系数*

朱晓光 漆宗能 吴人洁

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

梁荣斌 蔡忠龙

(香港中文大学物理系, 沙田, 香港)

摘 要

本文在 123—413K 的温度范围内, 测量了单向玻璃纤维和碳纤维增强环氧树脂复合材料 α_F^C (纤维方向), α_{T1}^C (横截面板厚度方向), α_{T2}^C (横截面板宽度方向) 三个热膨胀系数。研究了纤维体积分数 V_f 和纤维表面处理对 α_F^C 和 α_T^C 的影响。结果表明, α_F^C 在整个温度范围内不受纤维表面处理影响, 随 V_f 的增加而减小, 变化规律符合 Schapery 方程。对于横向热膨胀系数, 在 $T < T_g^*$ 时, 有 $\alpha_{T1}^C \approx \alpha_{T2}^C = \alpha_T^C$, 在 $V_f \lesssim 0.3$ 时, 有 $\alpha_T^C > \alpha^*$ (基体的), 而后随 V_f 的增加而减小, 经分析也符合 Schapery 理论。在 $T > T_g^*$ 时, α_{T1}^C 和 α_{T2}^C 呈各向异性, 特别在纤维表面未处理时更为显著。形态研究表明, 其原因是在纤维铺层之间存在片状树脂层。

关键词 复合材料热膨胀系数、热机械分析、单向玻璃纤维增强环氧复合材料、单向碳纤维增强环氧复合材料

材料的热膨胀系数是其工程设计的重要参数之一。复合材料可通过改变填充材料的种类、含量以及纤维的排列方向来控制它们的热膨胀系数来满足工程的需要。

理论分析表明, 在一定的纤维体积分数 V_f 条件下, 单向复合材料的横向热膨胀系数要大于树脂基体的热膨胀系数, 这同一般的二元混合体系的加和规则是大相径庭的。有必要对此进行实验研究和物理解释。

本文旨在 123—415K 的宽广温度范围内研究单向玻璃纤维和单向碳纤维增强的环氧复合材料的线性热膨胀系数。试图弄清楚纤维体积分数 V_f 以及不同的纤维表面处理对复合材料热膨胀系数的影响。

实 验 部 分

复合材料树脂基体由 618 环氧树脂(天津化工厂) 100 份, 12 烷基琥珀酸酐 (DDSA) 固化剂 140 份, 苄基二甲氨基 (BDMA) 促进剂 1 份组成。在 373K 固化 2 小时后再在 423K 后固化 2 小时。固化后树脂基体的次级转变温度 $T_\beta = 163 \sim 183\text{K}$, 玻璃化转变温度 $T_g = 350\text{K}$ 。

* 1990 年 10 月 30 日收到

复合材料用单向纤维有二种：一种是高强 (HTS) 玻璃纤维, 牌号为 FE8-80/20 (南京化纤院生产), 分别采用硅烷偶联剂 (牌号为 KH-550) 和热清洁法进行玻璃纤维表面处理; 另一种单向纤维是空气氧化法制备的高强碳纤维 (上海碳素厂生产), 分别采用热清洁法和电沉积处理法^[1] 进行碳纤维表面处理。电沉积法处理碳纤维的表面粘接性显著提高, 层间剪切强度约提高 65%。

热形变测量用 Perkin-Elmer 公司的 TMS-2 型热机械分析仪 (TMA), 样品尺寸为 $3 \times 6 \times 9 \text{ mm}$ 。TMA 样品在测试前均在相同条件下进行热处理以消除制造过程中的热历史。测量温度范围为 123—415K, 升温速率为 10K/min。线性热膨胀系数采用图 1 所示坐标进行计算。

结果与讨论

1. 单向纤维复合材料的热膨胀系数和温度的关系

两种不同表面处理纤维的玻璃纤维增强塑料 (GPR) 在不同的 V_f 条件下, 横向线

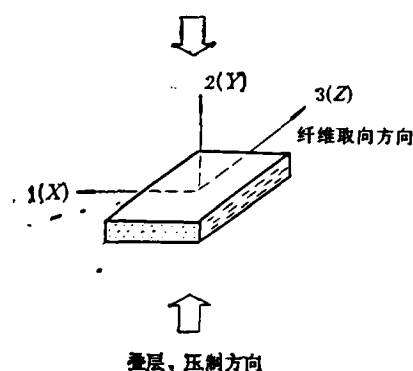


图1 单向复合材料坐标系的选取

膨胀系数 α_T^C 随温度变化的关系如图2、图3所示。由图可见, GRP 的 β 转变约在 140—210K, 此区间, 随温度上升 α_T^C 略有增加。在环氧树脂的玻璃化转变区域, α_T^C 急剧增加。在 $T > T_g$ 时, α_T^C 大致不变。在整个温度区间, α_T^C 变化趋势和树脂基体的 α^m 很相近。在 $V_f < 0.4$ 时, 出现了 $\alpha_T^C > \alpha^m$ 的情况, 讨论见2。

GRP 的轴向线性热膨胀系数 α_T^L 随温度变化关系如图4和图5所示。由图可见在 $T < T_g$ 时, 随温度上升, α_T^L 值略有增加。而在璃化转变区域 α_T^L 急剧减少, 这是由于树脂的模量急剧下降, 在

轴向上受到纤维的约束相对变大所致。 $T > T_g$ 时, 不同 V_f 的 α_T^L 几乎趋近于同一恒

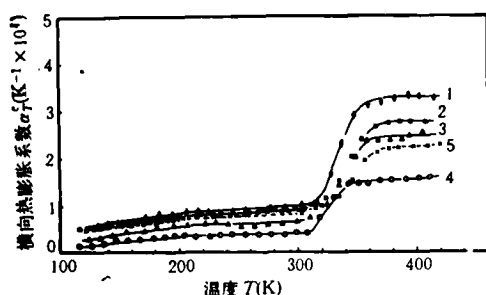


图2 单向 GRP 横向热膨胀系数 α_T^C 的温度特性, 热清洗处理的纤维表面 (GRP CL)
 V_f 0.172 0.245 0.380 0.555 EPOXY
 符号 $\diamond$ $\square$ $\triangle$ $\circ$ $\times$

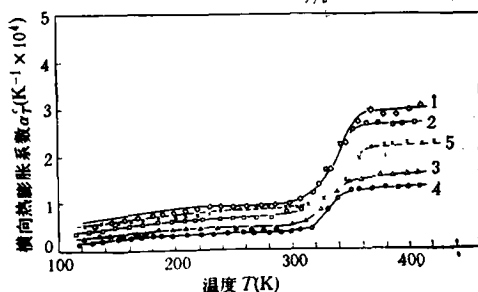


图3 单向 GRP 横向热膨胀系数 α_T^C 和温度的关系, 硅烷 KH550 处理的纤维表面 (GRP KH)
 V_f 0.176 0.310 0.489 0.570 EPOXY
 符号 $\diamond$ $\square$ $\triangle$ $\circ$ $\times$

定值, 此恒定值应是玻璃纤维的线性热膨胀系数 α^f 。

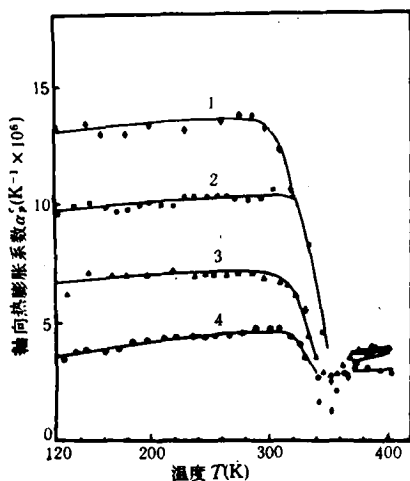


图4 单向 GRP 轴向热膨胀系数 α_T^c 和温度 T 的关系, 热清洁处理的纤维表面 (GRP CL)
 V_f : $\diamond$ - 0.172, $\square$ - 0.245,
 符号 $\circ$ - 0.380, $\times$ - 0.555

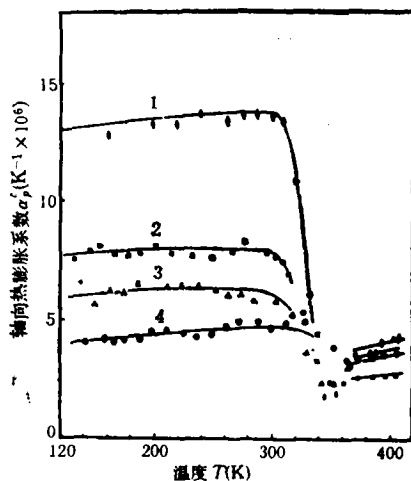


图5 单向 GRP 轴向热膨胀系数 α_T^c 和温度 T 的关系, 硅烷 KH550 处理的纤维表面 (GRP KH)
 V_f : $\diamond$ - 0.176, $\square$ - 0.310,
 符号 $\triangle$ - 0.489, $\circ$ - 0.570

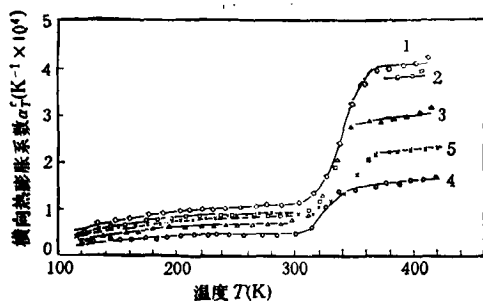


图6 单向 CFRP 横向热膨胀系数 α_T^c 和温度的关系, 纤维表面为热清洁处理 (CFRP CL)
 V_f 0.097 0.362 0.443 0.654 EPOXY
 符号 $\diamond$ $\square$ $\triangle$ $\circ$ $\times$

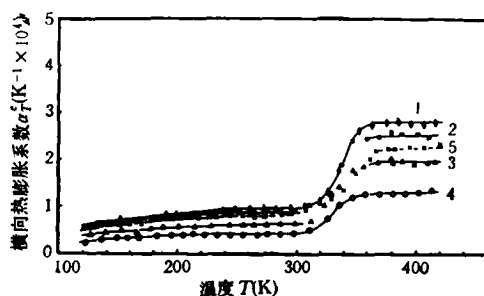


图7 单向 CFRP 横向热膨胀系数 α_T^c 和温度的关系, 纤维表面为电沉积处理 (CFRP EL)
 V_f 0.246 0.287 0.496 0.685 EPOXY
 符号 $\diamond$ $\square$ $\triangle$ $\circ$ $\times$

CFRP 的 $\alpha_T^c \sim T$ 关系如图 6 和图 7 所示, 其变化趋势和 GRP 的相同, 也可见到在 V_f 小时有 $\alpha_T^c > \alpha^m$ (基体的热膨胀系数)。CFRP 的 α_T^c 和 T 的关系如图 8 和图 9 所示, 它和 GRP 的有所不同。在 $T < T_g$ 时, 随温度的上升, CFRP 的 α_T^c 值逐渐减小这是由于碳纤维的 α_f^c 基本不随温度变化, 而基体模量 E^m 在温度升高时有所下降造成的。在 $T > T_g$ 时, 不同 V_f 时的 α_T^c 几乎趋向同一恒定值。由于碳纤维的 $\alpha_f^c < 0$, 所以此恒定值取负值。

2. 单向 GRP 的热膨胀系数和玻纤体积分数的关系

通常认为单向复合材料在横截面上是均匀的, 对于各向同性的玻璃纤维增强的单向复合材料 GRP, 已有很多作者给出 α_T^c 和 α_T^m 的理论公式。Shapery 给出了精确解, 并给出了简化公式^[3]:

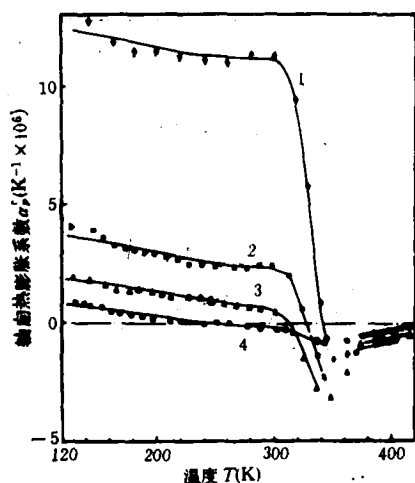


图 8 单向 CFRP 轴向热膨胀系数 α_T^c 和温度的关系, 纤维表面为热清洁处理 (CFRP CL)

V_f 0.097 0.250 0.433 0.655

符号 $\diamond$ $\square$ $\triangle$ $\circ$

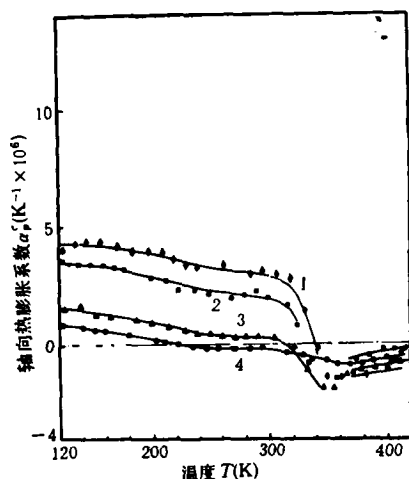


图 9 单向 CFRP 轴向热膨胀系数 α_T^c 和温度的关系, 纤维表面为电沉和处理 (CFRP EL)

V_f 0.206 0.287 0.496 0.685

符号 $\diamond$ $\square$ $\triangle$ $\circ$

$$\alpha_T^c = \frac{E^m \cdot \alpha^m \cdot V_m + E^f \cdot \alpha^f \cdot V_f}{E^m \cdot V_m + E^f \cdot V_f} \quad (1)$$

式中 E 为杨氏模量, α 为线性热膨胀系数, V 为体积分。上、下标中的 m 为基体, f 为纤维。当 $\nu_{is}^c = \nu^m \cdot V_m + \nu^f \cdot V_f$ 时, GRP 的横向热膨胀系数:

$$\alpha_T^c = (1 + \nu^m) \cdot \alpha^m \cdot V_m + (1 + \nu^f) \alpha^f \cdot V_f - \alpha_T^c (\nu^m \cdot V_m + \nu^f \cdot V_f) \quad (2)$$

式中的 ν_{is}^c, ν^m, ν^f 分别为复合材料、基体、纤维的泊松比。

将 (2) 式改写后, 可以清楚的看出除纤维和树脂的横向膨胀外, 其它因素对 α_T^c 的贡献。

$$\alpha_T^c = (\alpha^m \cdot V_m + \alpha^f \cdot V_f) + (\nu^m \alpha^m V_m + \nu^f \cdot \alpha^f \cdot V_f) - \alpha_T^c (\nu^m \cdot V_m + \nu^f \cdot V_f) \quad (3)$$

(3) 式中 $(\alpha^m V_m + \alpha^f \cdot V_f)$ 为基体和纤维串联形式的膨胀量, $-\alpha_T^c (\nu^m \cdot V_m + \nu^f \cdot V_f)$ 为由于复合材料在轴向的热变形而引起它在横向上趋势相反的变形量。 $(\nu^m \cdot \alpha^m \cdot V_m + \nu^f \cdot \alpha^f \cdot V_f)$ 可以大致理解为由于纤维在轴向对基体的热应力之约束而产生的横向变形增量。正是由于这最后一项的贡献, 使得在一定的 V_f 范围内出现 $\alpha_T^c > \alpha^m$ 。这种效应受 E_f/E_m 比值影响。 E_f/E_m 愈大, 这种效应愈强。温度升高时, E^m 减小较 E^f 要快得多, 造成 E_f/E_m 增加。这样可见到温度愈高, 出现 $\alpha_T^c > \alpha^m$ 的 V_f 范围增大。对于 CFRP (单向) 的情况, 其 α_T^c 的理论公式见后, 可进行同样的分析, 以上讨论结果也适用。

由 (1)、(2) 式可分别计算出 GRP 的 α_T^c 和 α_T^c , 其中各参数取值为:

表 1 不同温度下计算 GRP 的 α_T^c 和 α_T^c 时 (1) 式和 (2) 式中各参数的取值

T	E^m [GPa]	ν^m	$E(\text{HTSGF})$ [GPa]	$\nu(\text{HTSGF})^*$
153(K)	6	0.34 (假设)	85	0.251
298(K)	3	0.369	85	0.251
383(K)	0.09	0.45	85	0.251

* HTSGF 由南京化纤院提供。

表中 E^m 值为粘弹谱仪测得。几种环氧树脂的 ν^m 的低频测量值。在常温时通常取值为 0.33—0.40^[4-6]，作为初级近似本文采用了超声波法测量值^[10]。 E 、 ν 为制作本文所用玻纤的高强玻璃的超声测量值^[11]。并假设此值不随温度改变。

Schapery 认为式 (1) 也适用于基体呈高弹态情况 ($T > T_g$)^[3]。我们用 (1) 式拟合 153K、308K 和 383K 时的数据，如图 10 所示。拟合外推的 α' 值如表 2。

由表所见，和实测值相当符合。由此可计算 GRP 的 α_T^f 理论值如图 11 和图 12 所示。由图可见 153K 和 298K ($T < T_g$) 时的 α_T^f ， α_T^f 的实验点和理论值符合较好。在 $T = 383K > T_g$ 时， α_T^f 的实验值和理论公式也是一致的。但 α_T^f 却有较大的偏差。看来把单向 GRP 横截面假设为各向同性还是值得讨论的。这点在后面单向 CFRP 的研究中将进行详细讨论。

3. 单向 CFRP 的热膨胀系数和碳纤维体积分数的关系

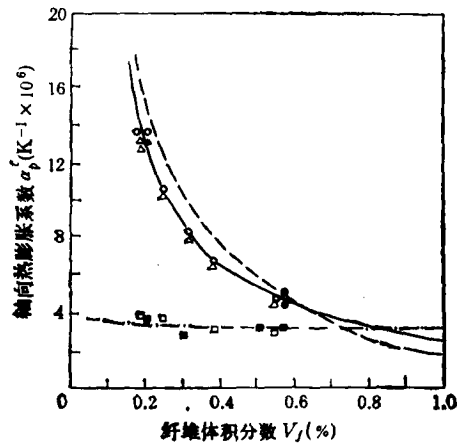


图 10 单向 GRP 轴向热膨胀系数 α_T^f 和纤维体积分数 V_f 的关系。玻璃纤维表面分别为热清洁处理 (GRPCL) 和硅烷 KH550 处理 (GRPKH)。

T	CL	KH	Schapery 公式
153K	△	▲	---
298K	○	●	—
383K	□	■	---

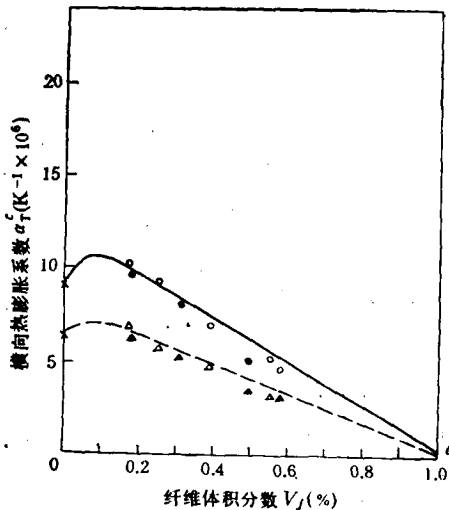


图 11 单向 GRP 横向热膨胀系数 α_T^f 和纤维体积分数 V_f 的关系。玻璃纤维表面为热清洁 (CL) 处理和硅烷 KH550 处理 (KH)

	153K	298K	Schapery
CL	△	○	公式
KH	▲	●	---

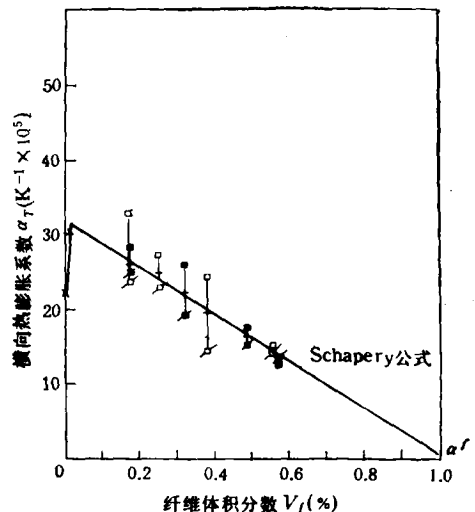


图 12 单向 GRP 横向热膨胀系数 α_T^f 的分散性。玻璃纤维表面分别为热清洁 (CL) 处理和硅烷 KH550 处理。

	CL	KH
$\alpha_{T_1}^f$	□	■
$\alpha_{T_2}^f$	□	■
T = 383K		

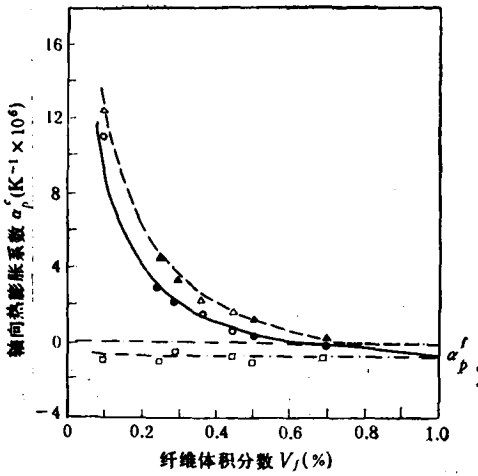


图 13 单向 CFRP 轴向 α_p^f 和纤维体积分数 V_f 的关系。纤维表面分别为热清洁处理 (CL) 和电沉积处理 (EL)

T	CL	EL	Schapery 公式
153K	△	▲	---
298K	○	●	---
383K	□	■	---

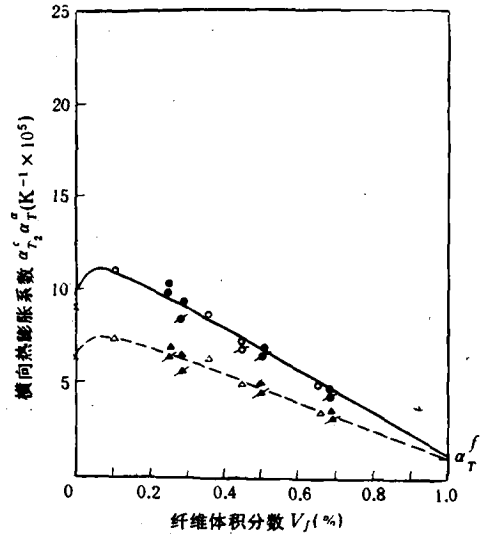


图 14 单向 CFRP 横向 $\alpha_{T_2}^f, \alpha_{T_1}^f$ 和纤维体积分数 V_f 的关系。下标 1, 2 分别表示坐标 1, 2, 纤维表面分别为热清洁处理 (CL) 和电沉积处理。

T	$\alpha_{T_1}^f$		$\alpha_{T_2}^f$		Schapery 公式
	CL	EL	CL	EL	
153K	△	▲	△	▲	---
298K	○	●	○	●	---

单向 CFRP 中,碳纤维是各向异性的在初级近似条件下, Yates 将 Schapery 公式推广应用于计算 CFRP 的 α_p^f 和 $\alpha_{T_1}^{(4)}$:

$$\alpha_p^f = \frac{E^m \cdot \alpha^m \cdot V_m + E_p^f \cdot \alpha_p^f \cdot V_f}{E^m \cdot V_m + E_p^f \cdot V_f} \quad (3)$$

$$\alpha_{T_1}^f = (1 + \nu^m) \cdot \alpha^m \cdot V_m + (1 + \nu_{13}^f) \cdot \alpha_{T_1}^f \cdot V_f - \alpha_p^f (\nu^m \cdot V_m + \nu_{13}^f \cdot V_f) \quad (4)$$

式中 E_p^f 为纤维的轴向杨氏模量。 $\alpha_{T_1}^f, \alpha_{T_2}^f$ 分别为碳纤维的横向和轴向的线性热膨胀系数。由浸液超声波法测量外推室温时 $E_p^f = 193\text{GPa}$, $\nu_{13}^f = 0.324^{[10]}$, 假设此值不随温度变化。

用式 (3) 拟合单向 CFRP 的 α_p^f 的实验值, 如图 13 所示。拟合外推的 α_p^f 在 153、298、383K 三个温度下都为 $-0.9 \times 10^{-6}/K$ 。由图 13 可见, 不同温度下理论公式和实验值比较符合。

由于碳纤维的各向异性, $\alpha_{T_1}^f \approx \alpha_{T_2}^f$, 所以用式 (4) 拟合单向 CFRP 的 $\alpha_{T_1}^f$ 的实验值。拟合外推的 $\alpha_{T_1}^f$ 值在上述三个温度下都为 $8.5 \times 10^{-6}/K$, 结果如图 14 和图 15 所示。由

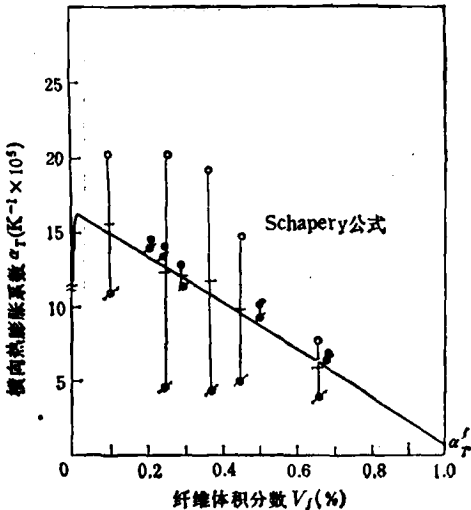


图 15 单向 CFRP 横向 $\alpha_{T_2}^f, \alpha_{T_1}^f$ 在坐标 1, 2 方向的分散性, 纤维表面分别为热清洁处理 (CL) 和电沉积处理 (EL)。

T = 383K	$\alpha_{T_1}^f$	$\alpha_{T_2}^f$	Schapery 公式
EL	●	●	—
CL	○	○	—

表 2 不同温度下纤维的热膨胀系数

T	153(K)	298(K)	383(K)
α^f (拟合外推值) (1/K)	2.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.5×10^{-6}
α^f (文献 9) (1/K)		3.3×10^{-6}	
α (HTS 玻璃实测值)(1/K)	3.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	4.7×10^{-6}

图 14 可见在 153、298K 时理论曲线和实验值比值符合。由图 15 可见在 $T=383\text{K} > T_g$ 情况下，理论公式的预示值处在实验值 α_{f2}^e 和 α_{f1}^e (α_{f2}^e 和 α_{f1}^e 分别为 X 方向和

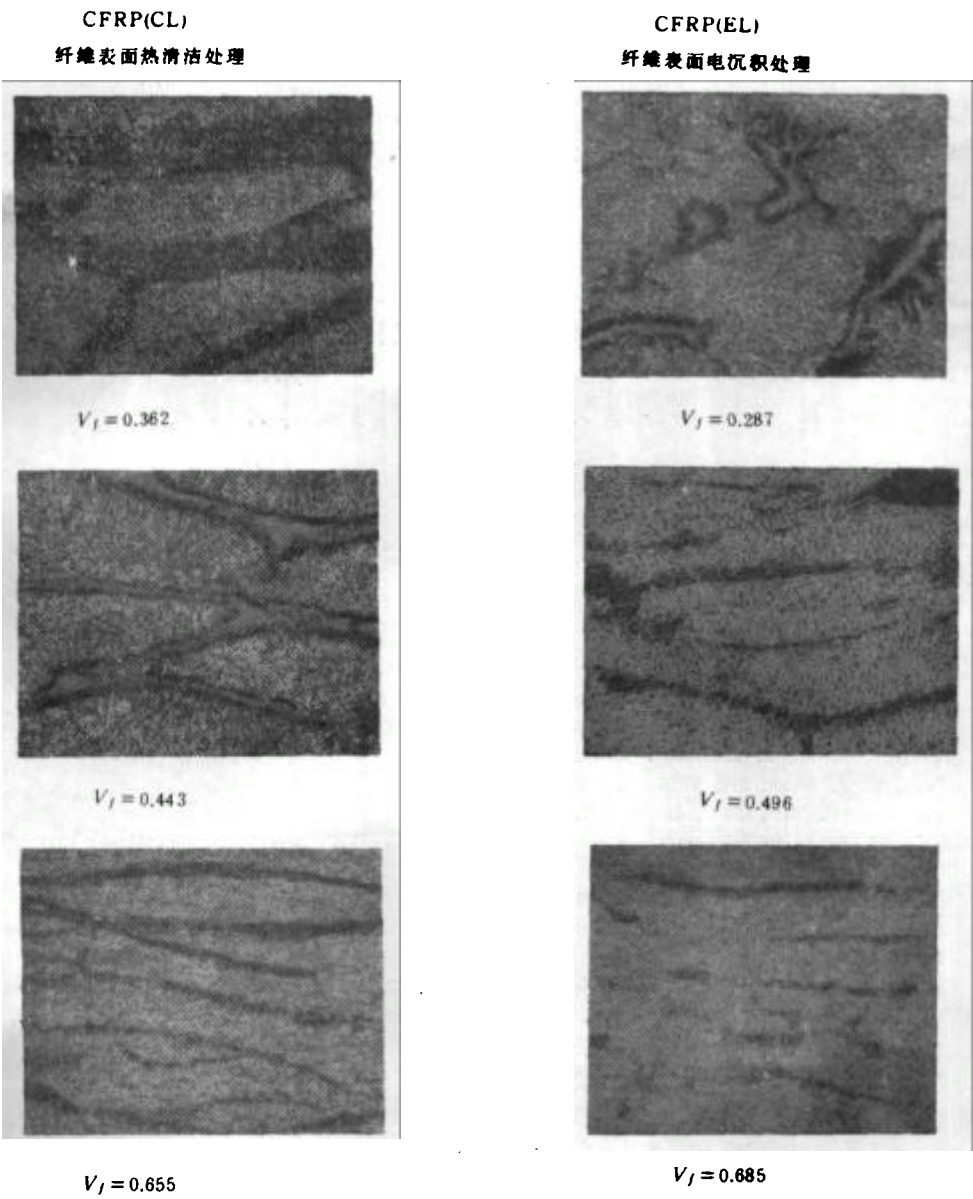


图 16 单向 CFRP 横截面的显微镜照片，照片上暗色处为环氧树脂，横截面平行于 1-2(X-Y) 平面

Y方向的横向线性热膨胀系数)之间。产生这种偏离的原因如下。从单向 CFRP 横截面的金相显微照片图 16 可看出,压制的 CFRP 的样品内部的纤维片层之间的界限未能消除,纤维片层之间有富集的树脂层存在。这种结构在横截面上引起各向异性,造成 $\alpha_{T1}^f > \alpha_{T2}^f$ (见图 15),对 GRP 也是如此(见图 12)。这种各向异性在温度高于基体的 T_g 时才有明显的表现。这种纤维片层之间树脂层的厚度明显的受两个因素的影响:(1)界面的性能影响,用电沉积法处理时,碳纤维表面的吸附性增加,浸润性变好,在浸渍时,树脂能均匀的渗入纤维束内部,从而使树脂层厚度变小,对 GRP 也是如此;(2)随纤维体积分数的增加,这种树脂层厚度减小,由图 12 和图 15 可见随 V_f 增加, α_{T1}^f 与 α_{T2}^f 之间的差别减小。

4. 纤维的热膨胀系数 α^f

直接测定纤维的 α^f 是比较困难的我们可以从单向复合材料的数据用两种方法得到:(1)按照 $\alpha^f \sim V_f$ 的实验值,用理论公式拟合外推,可得到玻璃纤维的 α^f 值,碳纤维的 α_p^f 及 α_T^f 值。(2)在 $T > T_g^f$, $V_f > 0.2$ 时,有 $\alpha^f \approx \alpha_f^f$,所以此时可用 α_f^f 的实验平均值 $\overline{\alpha_f^f}$ 给出 α^f 或 α_p^f 值。

本文 HTS 玻璃纤维的结果和文献 [9] 结果相当符合,分别为 3.3 和 $3.0 \times 10^{-6}/K$ 。

本文 HTS 碳纤维的结果和 Yates 的结果^[7]相当符合,比较如下:

	$\alpha_p^f \times 10^6$	$\alpha_T^f \times 10^6$
Yates B. 值	$-1 < \alpha_p^f \times 10^6 < -0.9$	$5 < \alpha_T^f \times 10^6 < 19$
本文	-0.9	8.5

致谢 谨向本所孟香荣提供粘弹实验数据,周建平协助制作复合材料样品,南京化纤院提供纤维及玻璃样品表示感谢。

参 考 文 献

- [1] He, J. S., Wu, R. J., *Polymer Communications*, 1983, 25, 138
- [2] Choy, C. L., Chen, F. C., Ong, E. L., *Polymer*, 1979, 20, 1191
- [3] Schapery, R. A., *J. Composites Mater.*, 1968, 3, 380
- [4] Yates, B., *J. Mater. Sci.*, 1978, 13, 433
- [5] Rogers, K. F., Yates, B., *J. Mater. Sci.*, 1977, 12, 718
- [6] Hull, D., *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981
- [7] Hole, D. K., *J. Mater. Sci.*, 1976, 11, 2105
- [8] Chamis, C. G., *J. Composite Mater.*, 1968, 3, 322
- [9] John Delmonte, *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981
- [10] Zhu, X. G., Qi, Z. N., Wu, R. J., Leung, W. P., Choy, C. L., *Proceedings of International Symposium on Composite Materials and Structures*, Ed. by T. T. Loo, C. T. Sun, Technom Publishing Co. Inc, Lancaster, PA, U.S.A. 1986, p. 135
- [11] 朱晓光、漆宗能、吴人洁、梁荣斌、蔡志龙, *复合材料学报*, 1987, 4, 70

THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS OF UNIAXIAL FIBER REINFORCED EPOXY COMPOSITES

ZHU Xiaoguang, QI Zongneng, WU Renjie

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica Beijing, Post Code: 100080*)

LEUNG W. B., CHOY C. L.

(*Department of Physics, The Chinese University of Hong Kong*)

ABSTRACT

In the present paper the effects of the fiber content and the interface on the linear thermal expansion coefficient of the uniaxial glass fiber and the carbon fiber reinforced epoxy composites have been studied in the temperature range from 123 to 415K. The results show that the transverse thermal expansion coefficient of the composites are greater than that of the matrix itself when the fiber content $V_f=0.2$ to 0.4 and the surface treatment seems to have no effect on the axial thermal expansion coefficient of the composites. The relationships between the fiber content and the axial thermal expansion coefficient can be described by Shapery's equation. When the temperature is higher than the glass transition temperature of the epoxy matrix, the two transverse direction (X-and Y-axis) thermal expansion coefficients are quite different from those expected by Shapery's equation. The morphology shows that an epoxy resin layer existed between the laminas. The thickness of the resin layer depends on the surface treatment of the fibers, hence it make the difference between the two thermal expansion coefficients in the two transverse direction.

Key words Thermal expansion coefficient of composites, TMA, Uniaxial glass fiber reinforced epoxy composites, Uniaxial carbon fiber reinforced epoxy composites