

复合材料原理



江苏大学材料学院

- 聚合物基复合材料
- 聚合物基体材料
(热固性树脂、热塑性树脂)

思考题

- 环氧树脂有什么样的性能特点，有哪些改进性能的措施？

(工艺性好、韧性好、良好的粘合性、收缩性小、化学稳定性好；
主要措施：树脂改性、添加填料、添加纤维增强体)

- 热塑性树脂有什么优缺点，它们一般由哪些组分组成？

(工艺性好、可反复加工、韧性好，耐热性、尺寸稳定性差；树脂及常用辅助材料如脱模剂、填料、触变剂等)

第四章 聚合物基复合材料

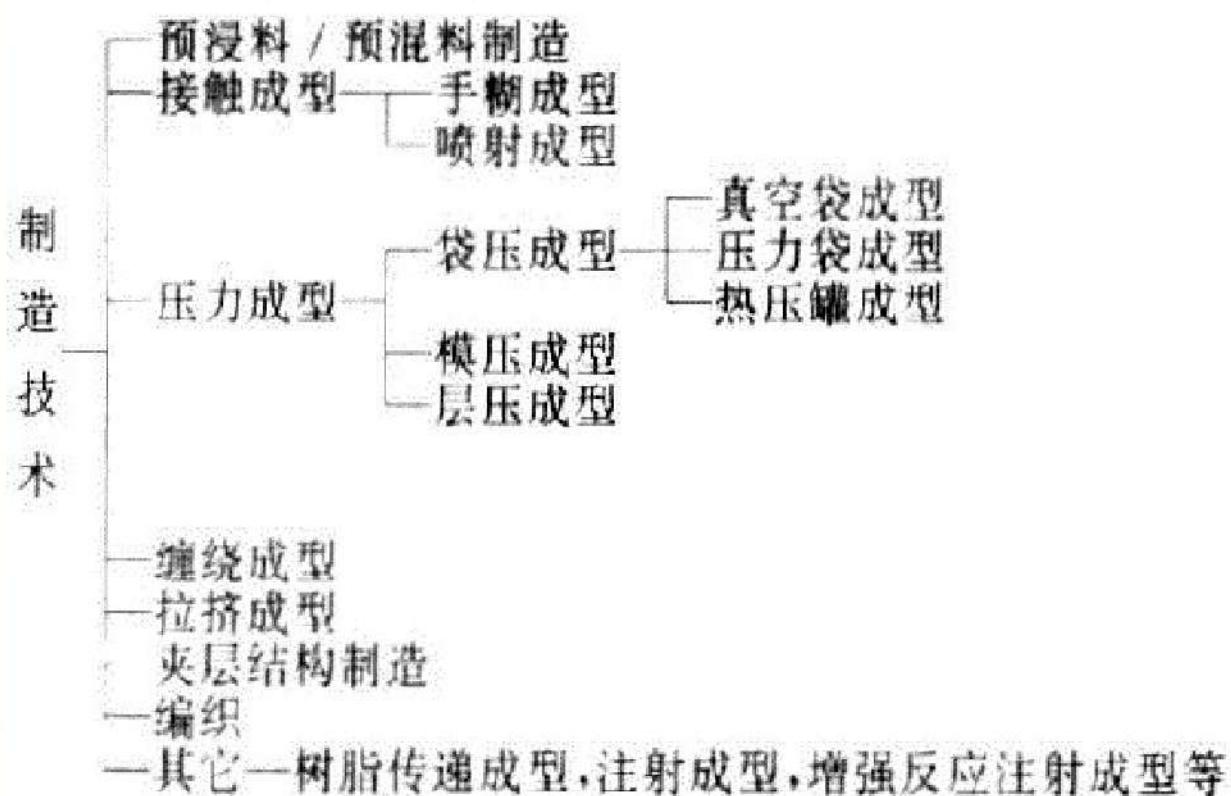
- 1、绪论
- 2、聚合物基体材料
- 3、聚合物基复合材料的制造工艺
- 4、聚合物基复合材料的界面
- 5、聚合物基复合材料的性能
- 6、聚合物基复合材料的应用

3、聚合物基复合材料的制造工艺

制造工艺特点:

- 材料的形成与制品的形成是同时完成的。复合材料的生产过程也就是复合材料制品的生产过程。
- 成型过程比较方便。

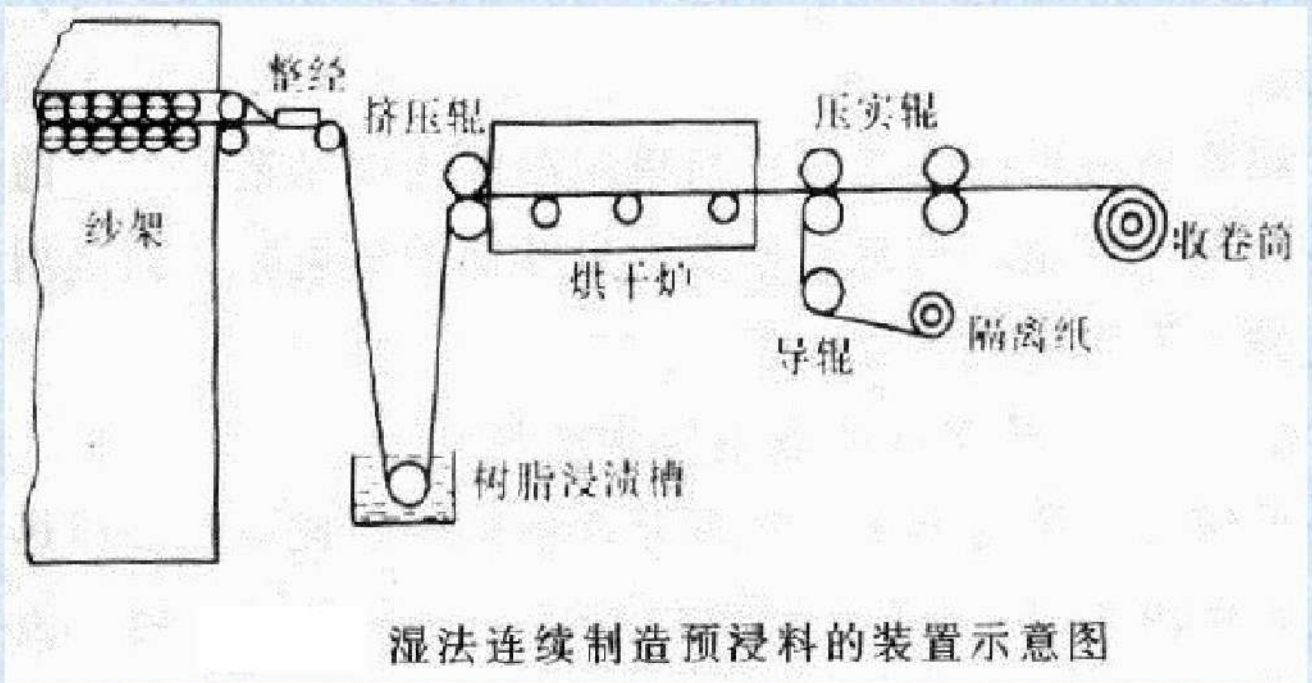
PMC 基本制备工艺分类：



预浸料的制造

一、溶液浸渍法（湿法）

连续铺放法的生产效率高，适于大规模生产预浸料。



连续铺放法中胶液浓度、粘度、浸渍时间、牵引速度、丝束张力挤压辊间隙等都是重要的影响因素。

胶液的粘度是重要的影响因素，通过胶液的**密度**和**温度**来控制。

烘干炉温度及预浸料在烘干炉中的停留时间对预浸料的质量也在重要的影响。

二、热熔浸渍法

溶液浸渍法很难制备挥发分含量很低的预浸料。而**热熔浸渍法**不使用溶剂，能制备挥发分含量很低的预浸料。该方法制备的预浸料的复合材料制品的孔隙率小、力学性能好，并且对环境污染和对人体的危害小。

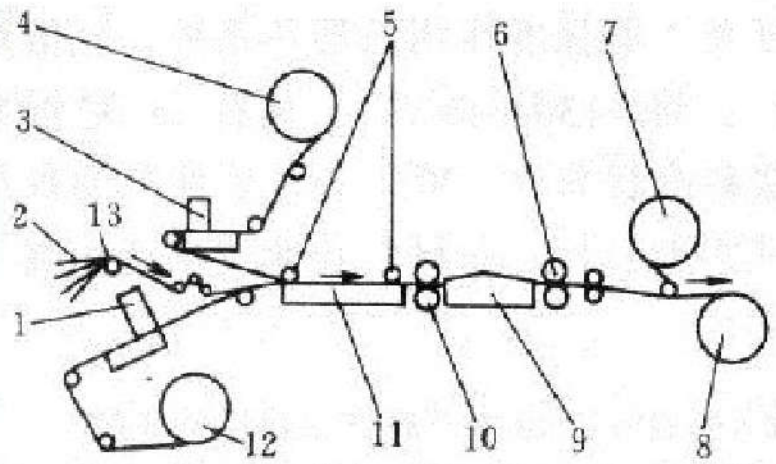
表干法与湿法5228/T800预浸料的比较

性 能	湿法 5228/T 800 预浸料	干法 5228/T 800 预浸料
单位面积纤维质量	131 – 141	137 - 139
含胶量, %	35 - 40	35 - 38
挥发分含量, %	< 1.7 %	0.05
粘性	合格	合格
室温贮存期, 周	3	3
尺寸	4.2 × 0.7 m	连续

热熔浸渍法分为**熔融直接浸渍法**和**胶膜法**二种。

基体操作单元：

- 均匀稳定的树脂膜制备
- 树脂熔融浸渍纤维
- 预浸料冷却
- 预浸料收卷



热熔胶膜法预浸工艺过程及原理

- 1—下刮刀；2—纤维；3—上刮刀；4—顶纸放卷；
5—压辊；6—牵引辊；7—顶纸收卷；
8—产品收卷；9—冷却板；10—夹辊；
11—加热板；12—底纸放卷；13—分丝器

手糊成型技术

- **手糊成型技术**。将玻璃纤维和不饱和聚酯或环氧树脂交互地铺层、粘贴在一起。
- 大部分的纤维增强塑料（FRP）制品采用这种方法成型。
- **喷射成型**，也称为半机械化手糊法。加引发剂的树脂和加促进剂的树脂分别由喷枪上的两个喷嘴喷出，同时切割器将连续玻璃纤维切割成短纤维，由喷枪的第三个喷嘴均匀地喷到模具表面上，用小辊压实，经固化而成制品。

手糊成型技术的基本工序

- 模具的修整
- 涂脱模剂
- 喷涂胶衣
- 增强材料裁剪
- 树脂的配制
- 成型操作
- 固化、脱模
- 修边、装配



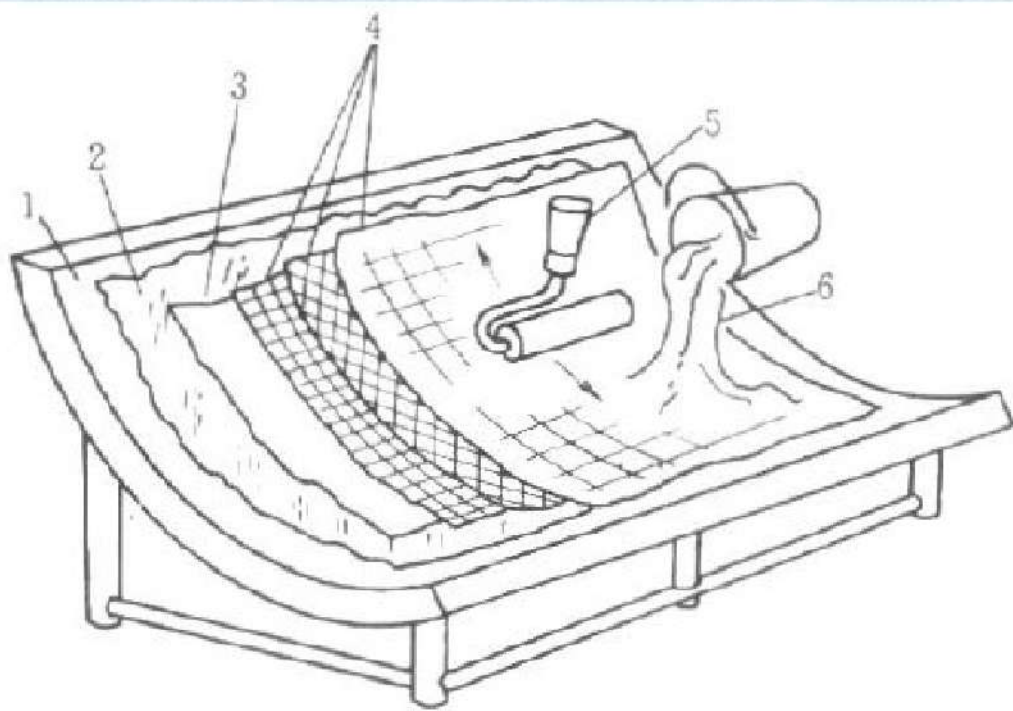


图 3-2 手糊成型技术示意图

1—模具；2—脱模剂；3—胶衣层；4—玻璃纤维增强材料；
5—手动压辊；6—树脂（引发剂）

表 1 手糊工艺中制件产生的缺陷原因及处理方法

缺陷	原因	改进措施
空洞 (气泡)	①拐角部分的处理不当 ②毡贴模性不强 ③模具放置方向不利于层铺 ④因固化过快而收缩大(形成长空洞)	①加强拐角处理或改进技术。 ②根据形状选择合适毡的强度。 ③重新研究模具的放置方向。 ④减慢固化。
变色	由于固化放热而造成树脂焦烧(局部或大面积)	①一次层铺的厚度在 5 mm 以下。 ②减少固化剂用量。 ③避免因局部树脂过多而造成积存。
固化不良	①固化剂添加量不足 ②固化剂搅拌不均匀 ③混入水分 ④滞留苯乙烯气体	①根据气温和作业速度增减固化剂用量。 ②充分搅拌 ③充分干燥增强玻璃纤维 ④补强材料不用湿的木材和芯材 ⑤避免滴落汗水 ⑥通风以不使苯乙烯气体存留

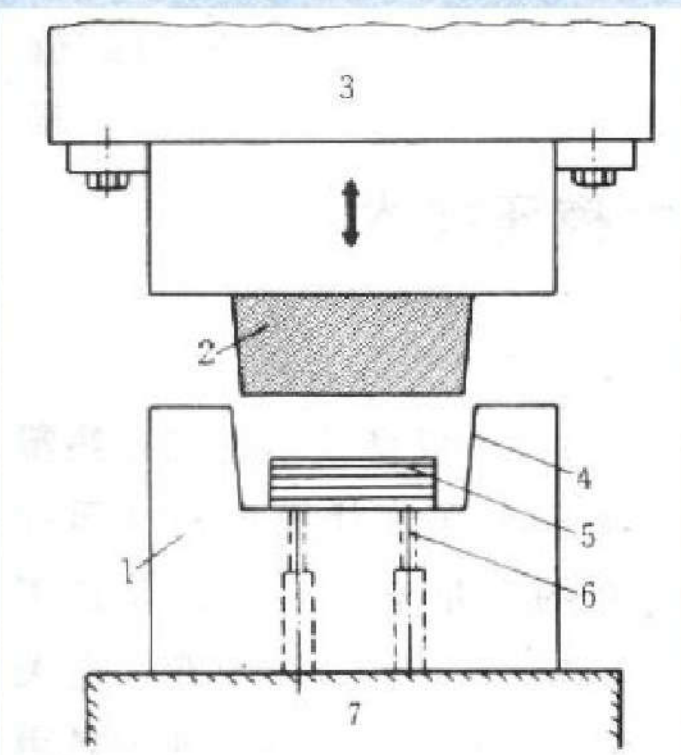
手糊成型技术的优点

- ☺ 操作简便，操作者容易培训；
- ☺ 设备投资少，生产费用低；
- ☺ 模具材料来源广，制作相对简单；
- ☺ 能生产大型和复杂结构的制品；
- ☺ 制品可设计性好，且容易改变设计。

缺点

- ☹ 制品质量依赖于操用者的技能水平，质量不易控制；
- ☹ 生产效率低、周期长；
- ☹ 产品的力学性能较低。

压力模压技术



压力模压压机示意图

- 1—模具固定部分；2—模具可移动部分；
- 3—移动台面；4—剪切边缘；5—坯料；
- 6—预出梢；7—固定台面

压力模压技术的优点

- 无需特殊的模具。
- 材料的利用率高，浪费少。
- 可使用高纤维体积含量和长纤维。
- 压力模压所需压力较注射模压小。
- 压力模压件有较好的物理和力学性能。

预浸料的性能

不论用何种方法制造的预浸料，为了保证其质量，必须对预浸料的外观、物理性能和化学性能进行检验。

(1) **外观要求**：纤维连续平行、无明显交叉、起皱或松散；树脂分布均匀，并完全浸渍纤维；无外来杂质和固化树脂颗粒、毛团等；空隙、叠接、纤维准直度等满足有关材料标准要求。

(2) **物理性能**：单位面积的纤维质量、树脂含量、挥发分含量、粘性、流动度、凝胶时间。

(3) **化学性能**：化学成分、反应热焓、未固化预浸料树脂的化学成分等。

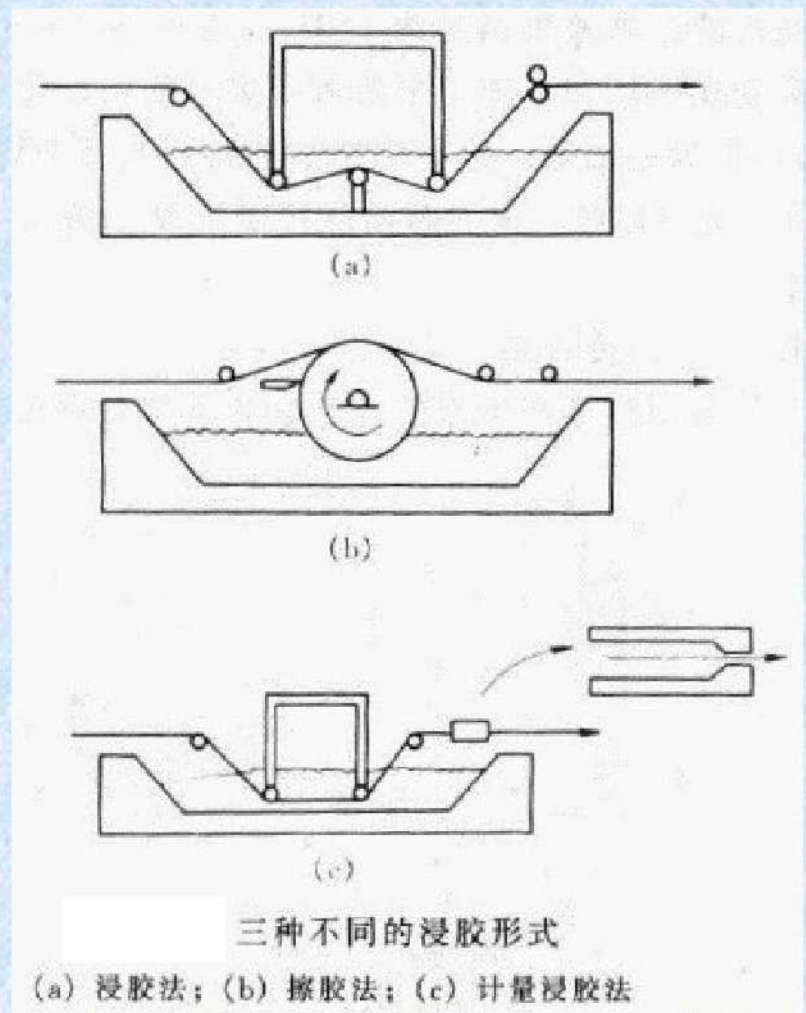
表 SMC 平行或垂直流动方向的拉伸性能

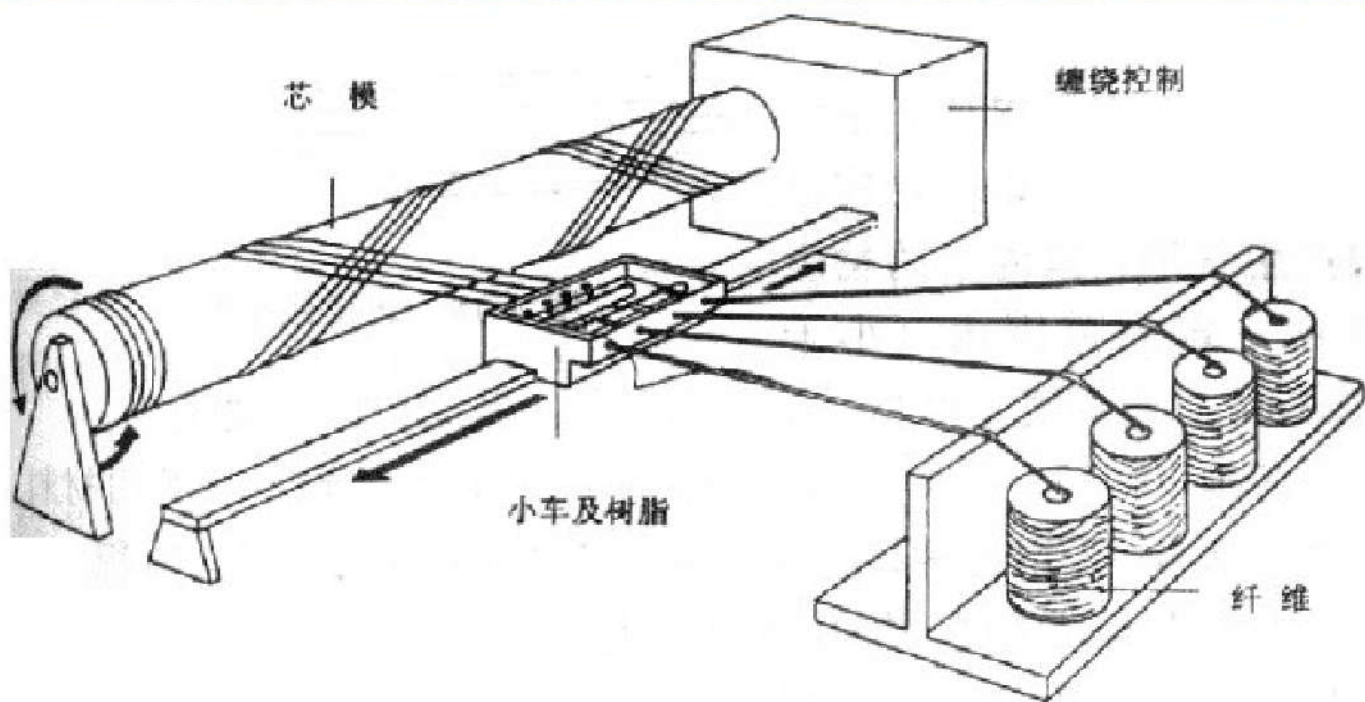
方向或位置	拉伸强度, MPa	拉伸模量, GPa
平行流动方向	215	17.4
垂直流动方向	75.5	10.9
坯料内部	155	14.1
坯料外部	135	14.3

Sheet molding compound, 片状模塑料

纤维缠绕成型

纤维缠绕成型是在专门的缠绕机上，将浸渍树脂的纤维均匀地、有规律地缠绕在一个转动的芯模上，最后固化、除出芯模获得制品。

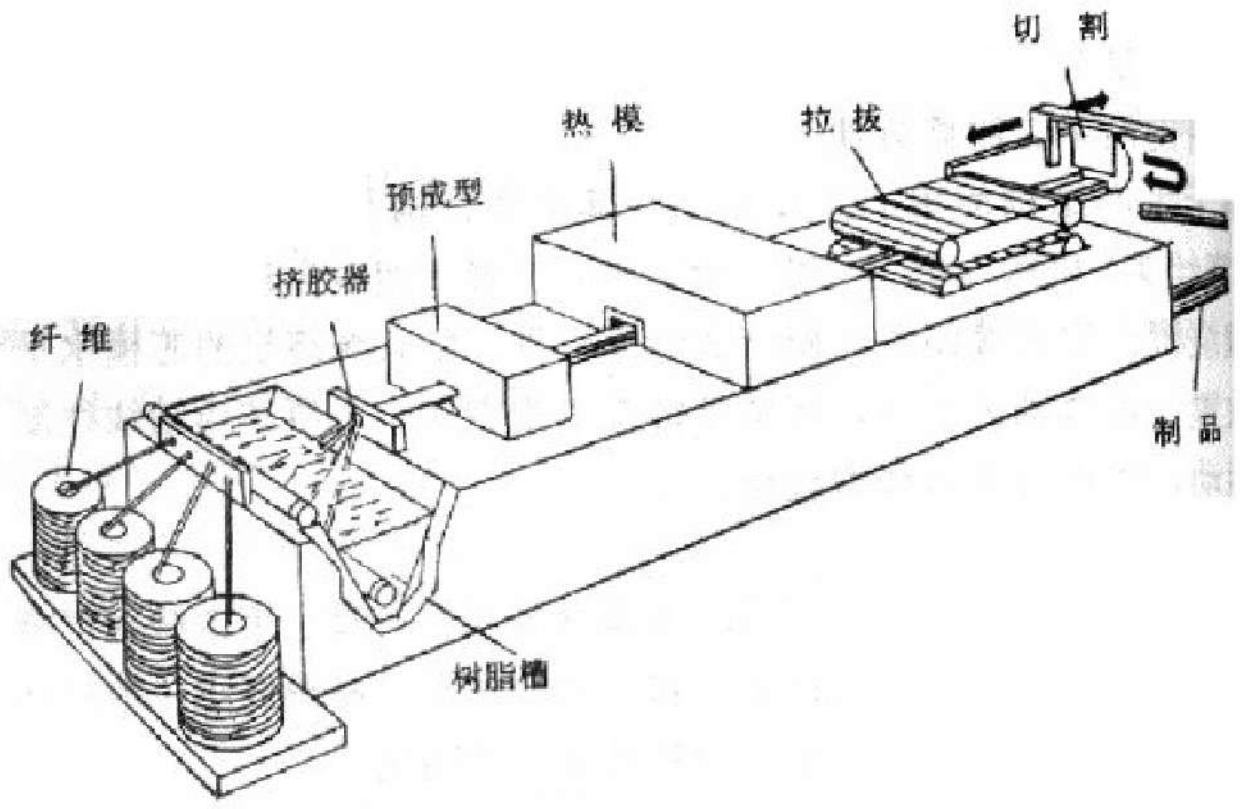




湿法缠绕的工艺原理

拉挤成型技术

拉挤成型技术是将增强材料（如纤维纱线、纤维毡或编织物等）经树脂浸渍，再经过具有一定截面形状的成型模具并使之在模具内固化成型后将制品拉出模具的成型工艺，是一种连续的自动化生产工艺。



拉挤成型工艺原理

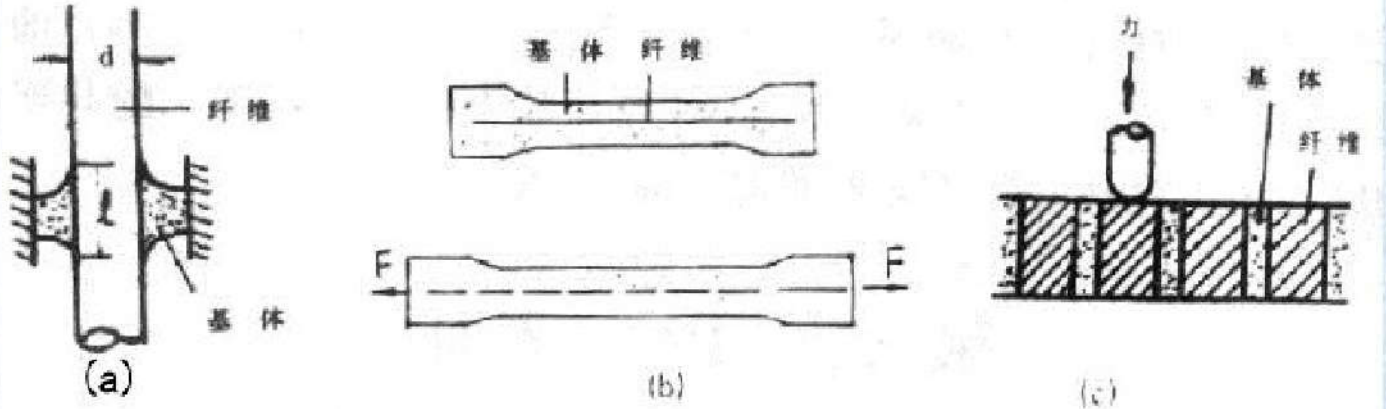
4、聚合物基复合材料的界面

聚合物基复合材料界面的特点

- 大多数界面为物理粘接，粘接强度较低。
- PMC一般在较
- PMC增强本体

界面强度的测量方法

- 单纤维测试方法
- 基于实际复合材料的测试技术



(a) 单纤维拔出法 (b) 单纤维临界长度法 (c) 微压入法

FRP 界面粘接强度的单纤维测试法试样

复合材料界面的设计与改善

界面设计的基本原则：改善浸润性，提高界面的粘接强度。
提高PMC界面粘接强度的措施：

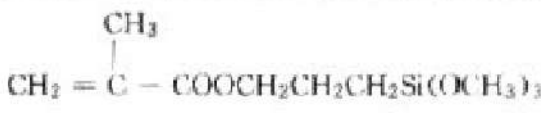
1) 使用偶联剂

偶联剂：也称活性浸润剂，它既与增强用玻璃纤维表面形成化学键，又与基体具有良好的相容性或与基体反应的化学试剂。

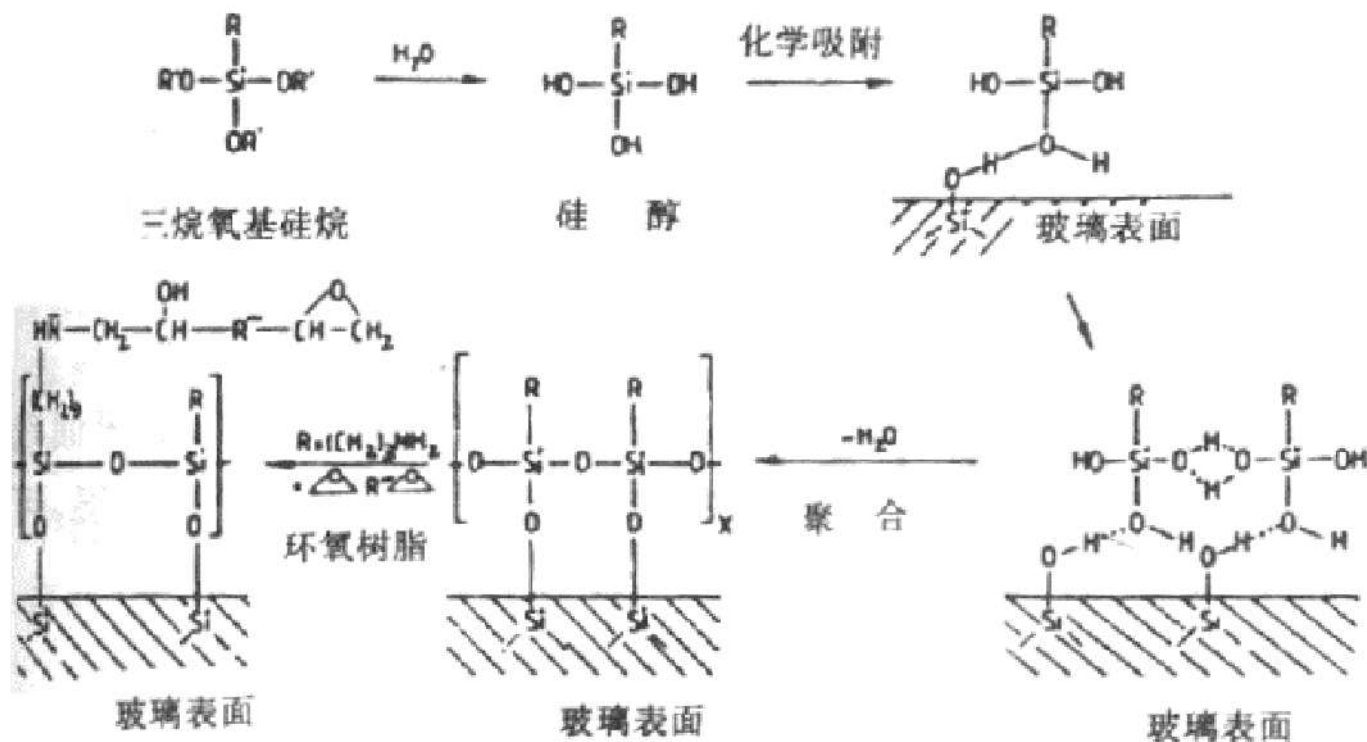
常用的偶联剂：有机硅、有机铬、钛酸酯等。

有机硅偶联剂的结构通式为： $R-Si-(OR)_3$

表 4-1 常见偶联剂及其适用范围

商品代号	化学名称	化学结构式	适用树脂基体
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	聚酯, PE, PP, PVC
KH-550	γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	环氧, 酚醛, PP, PVC
KH-560	γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷		环氧 尼龙
KH-570	γ -甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷		不饱和聚酯, PE, PP, PS, PMMA
KH-580	γ -巯丙基三乙氧基硅烷	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	环氧, 酚醛, 聚酯, PVC, PS
KH-843	双(2-二乙氨基丙基)三甲氧基硅烷	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	环氧, 酚醛, PP, PVC
沃 兰 (Volan)	甲基丙烯酸氯 化 格 盐		聚酯, 环氧, 酚醛 PE, PP, DMMA

有机硅偶联剂**作用机制**：偶联剂在玻璃纤维表面上的水解、吸附、

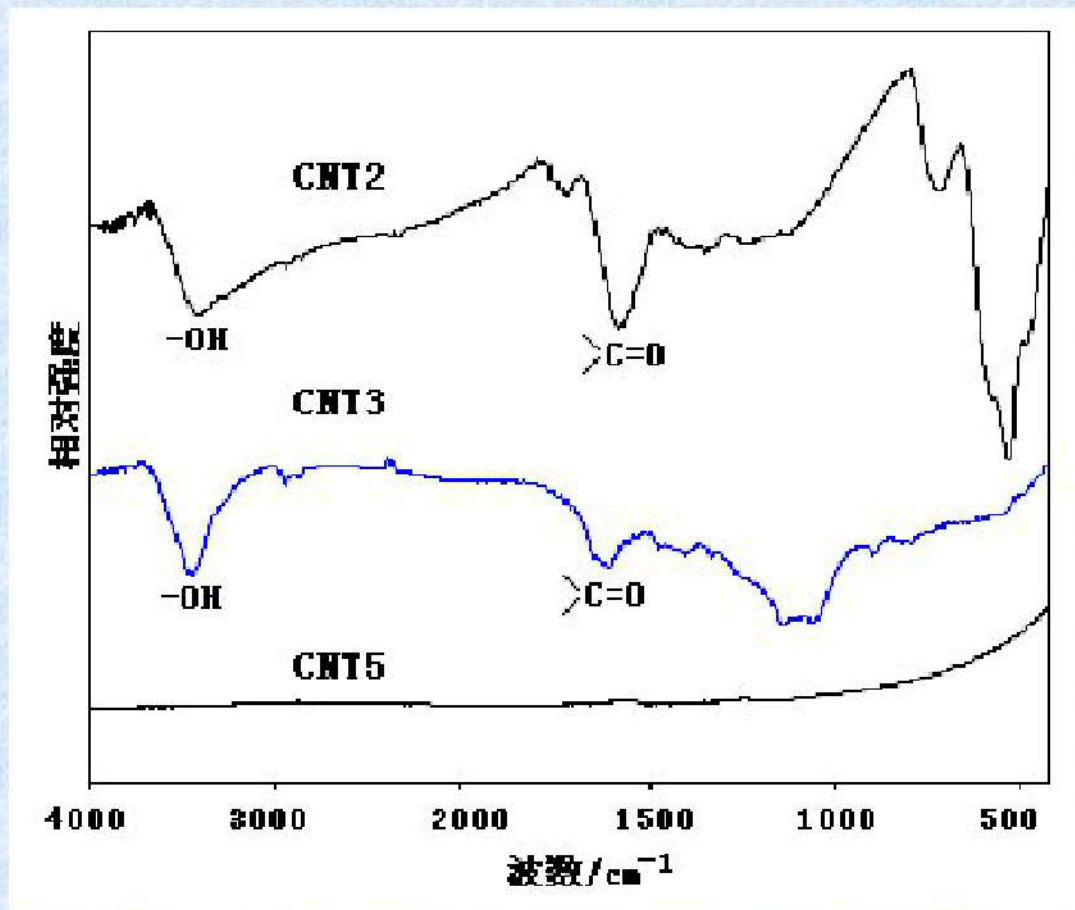


有机硅偶联剂对玻璃纤维的作用机制

2) 增强纤维表面活化

通过各种表面处理方法，如表面氧化、等离子处理，可在惰性的碳纤维或玻璃纤维表面上引入活性官能团，例如： >C=O 、 -COOH 、 -NH_2 、 -OH 等。

这些官能团一方面与基体中活性基团反应，另一方面也可提高纤维与基体相容性，从而提高强度。



碳纳米管经处理后表面官能团的红外测定结果

3) 使用聚合物涂层

聚合物涂层与增强纤维和基体都有**良好的浸润性**，所以能有效地改善PMC界面粘接状况。

聚合物涂层的另一个作用是_____，降低界面的残余应力改善聚合物基复合材料的冲击韧性和疲劳性能。

5、聚合物基复合材料的性能

5.1 PMC的热性能

- 热传导与热容量：决定了PMC与外界热交换和自身温度的变化。
- 热膨胀性能：决定PMC结构的稳定性，应力分布状态与抗热震性能。
- 耐热性能：决定PMC的使用温度范围。

表 典型热固性树脂 35°C 下的导热系数

材 料	密度(g/ cm ³)	λ (W/ m·K)
酚醛树脂	1.36	0.27
	1.25	0.29
环氧树脂	1.22	0.20
	1.18	0.29
聚酯树脂	1.22	0.26
	1.21	0.18

表 几种材料的导热系数 (W / m·K)

材 料	λ (300 K)	λ (900 K)
金刚石	600	-
银	425	325
铜	400	340
铝	~ 220	~ 180
铜-35% 锌	~ 130	~ 180
钛	~ 20	~ 14
低碳钢	~ 60	~ 35

表 几种复合材料常温下的比热

复 合 材 料	比热(kJ/kg·K)
环氧/酚醛树脂	1.92
玻璃小球/硅橡胶	1.96
GF/硅橡胶/酚醛	1.34
尼龙/酚醛	1.46
GF/酚醛	1.67
石墨纤维/环氧	1.50

复合材料的比热的复合效应与其复合状态无关，而只与组分材料因素有关，表现为最简单的平均效应。

热膨胀性能

负膨胀系数和零膨胀系数材料

表 两种常见纤维的热膨胀系数

	碳纤维 (10^{-6} K)	Kevlar 纤维(10^{-6} K)
轴向	-1	-2
径向	28	59

单向玻璃纤维/聚酯复合材料膨胀系数实测值($10^{-6}/K$)

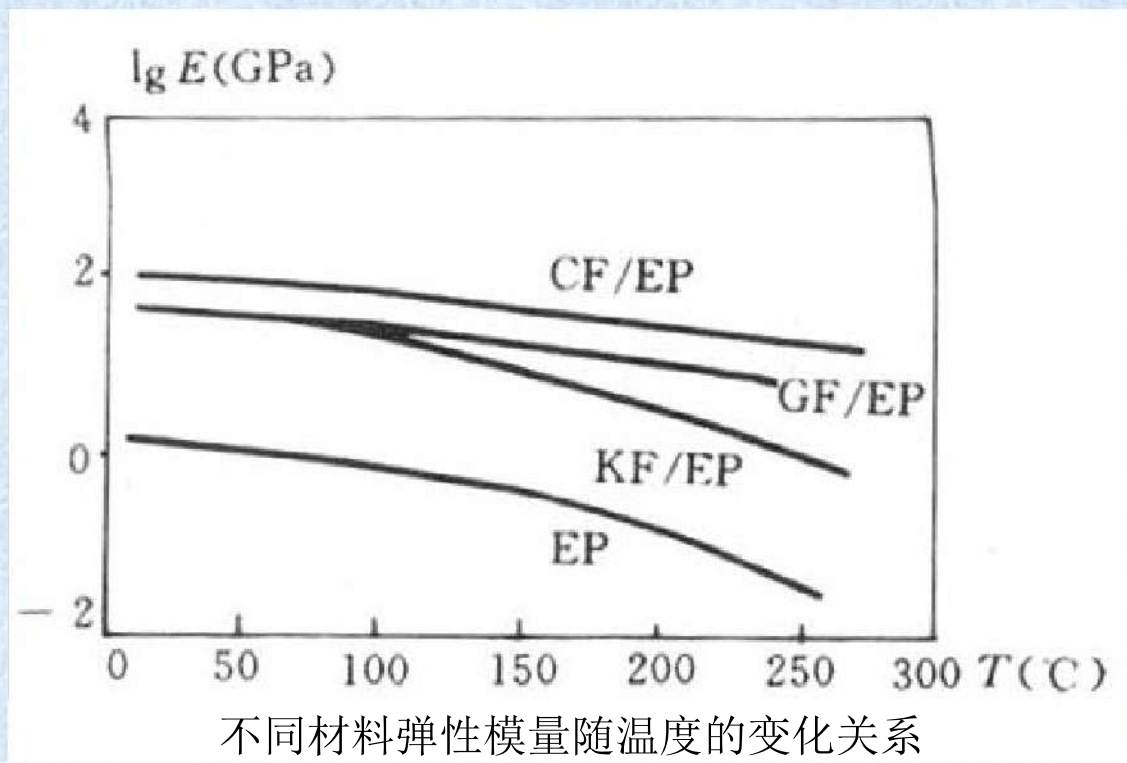
玻璃纤维体积分数 V_R	纵向膨胀系数 α_{CL}	横向膨胀系数 α_{CT}	体积膨胀系数 β_C
0	88	88	246
0.10	26	65	156
0.14	22	53	128
0.18	18	49	115
0.24	13	46	104
0.33	11	22	55
0.51	7	7	21

单向碳纤维/聚酯复合材料膨胀系数实测值($10^{-6}/K$)

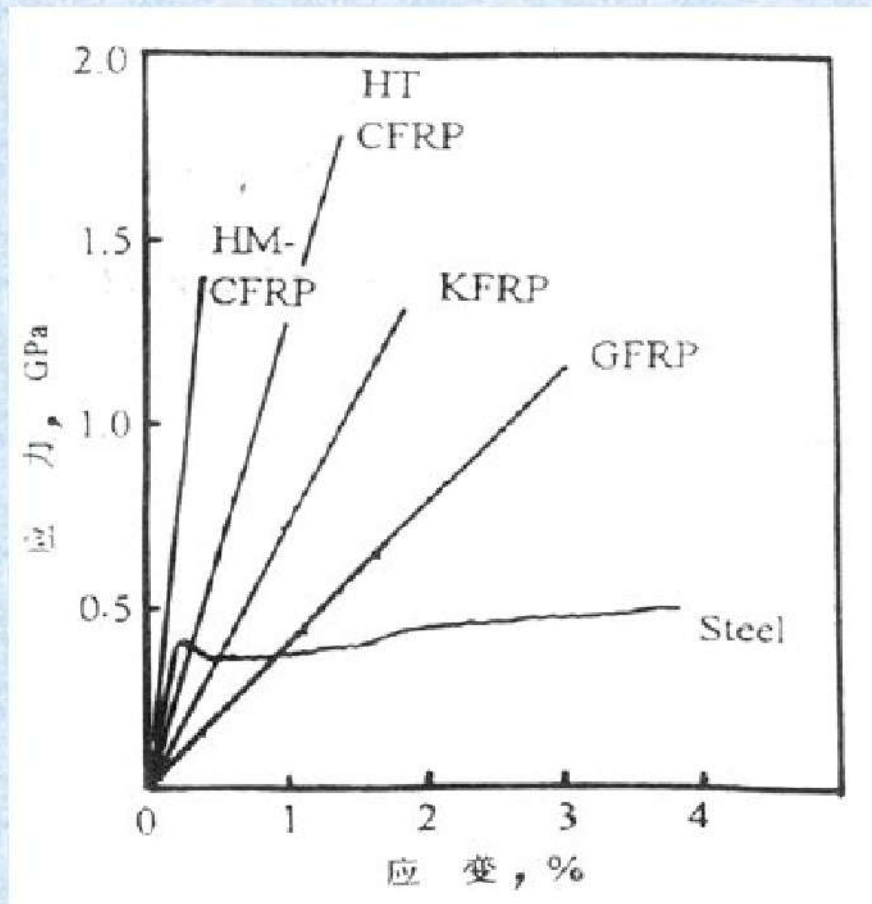
纤维体积分数 V_R	纵向膨胀系数 α_{CL}	横向膨胀系数 α_{CT}	体积膨胀系数 β_c
0	88	88	264
0.11	0.5	81	162
0.28	0	53	106
0.41	~0	48	95
0.58	~0	46	91
1.0	-0.17~0.07	29	58

耐热性能

PMC的耐热性能主要决定于其聚合物基体的耐热性能。



PMC的力学性能



典型单向 FRP 性能比较

性能	(单位)		K-49	E-GF	S-GF	T300	BF
纤维体积含量	v_f	%	60	60	60	60	50
密度	ρ	g/cm^3	1.38	1.99	1.97	1.55	2.0
0° 拉伸强度	σ_{L0}	MPa	1380	1200	1340	1800	1323
模量 E_L		GPa	76	42	50	134	207
伸长率	ϵ	%	1.7	2.7	2.7	1.1	0.65
泊松比	μ_{TL}		0.34	0.27	0.27	0.30	0.21
90° 拉伸强度	σ_{T90}	MPa	30~40	30~50	30~50	40~60	72
模量 E_T		GPa	5	15	16	10	19
0° 压缩强度	σ_{Lc}	MPa	~250	765	890	~1200	2100
90° 压缩强度	σ_{Tc}	MPa	50	~150	~150	~240	
面内剪切强度	τ_{LT}	MPa	-	42	55	75	105
面内剪切模量	G_{LT}	MPa	2.3	4.9	5.5	5~7	4.8
层间剪切强度	ILSS	MPa	30~60	40~80	40-80	50~110	90

平纹织物增强环氧复合材料性能

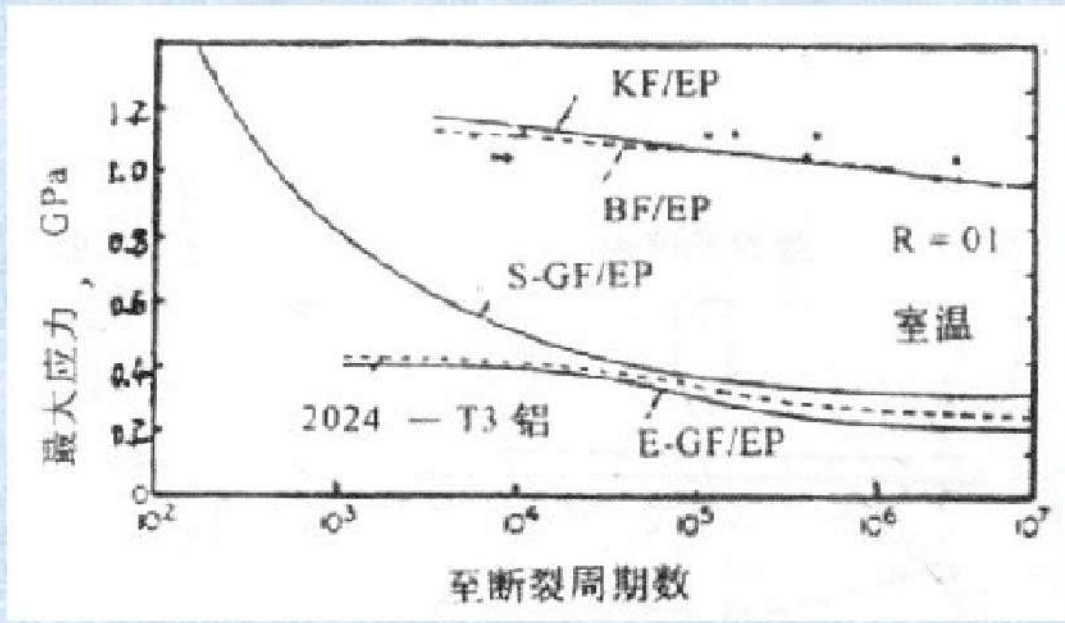
性 能		(单位)	K-49	E-GF	T300	铝合金 2024-T6
纤维体积含量	v_f	%	50	50	50	
密度	ρ	g/cm^3	1.33	1.90	1.53	2.70
0/90° 拉伸强度	σ_{11}	MPa	517	400	700	476
模量 E_1		(GPa)	31	25	70	73.1
伸长率	ϵ	(%)	1.7	1.9	1.0	10.0
泊松比	μ_{TL}	μ_{TL}				0.31
0/90° 压缩强度	σ_{L1}	MPa	170		500	
面内剪切模量	G_{LT}	GPa	2	3.5	5	27.6
层间剪切强度	ILSS	MPa	30~60	40~70	60-80	

疲劳性能

所有材料在低于静态强度极限的动载荷作用下，经过不同时间而发生破坏的现象称为疲劳。

通常用疲劳寿命（循环次数） N 或疲劳强度 S_N 来表示材料的疲劳性能，并以所加应力幅值或最大应力与应力循环次数的关系曲线（S-N曲线）形式给出。

影响S-N曲线的因素：纤维类型及体积分数、铺层方式、基体类型、界面性质、载荷形式、平均应力、交变应力频率、环境条件等。



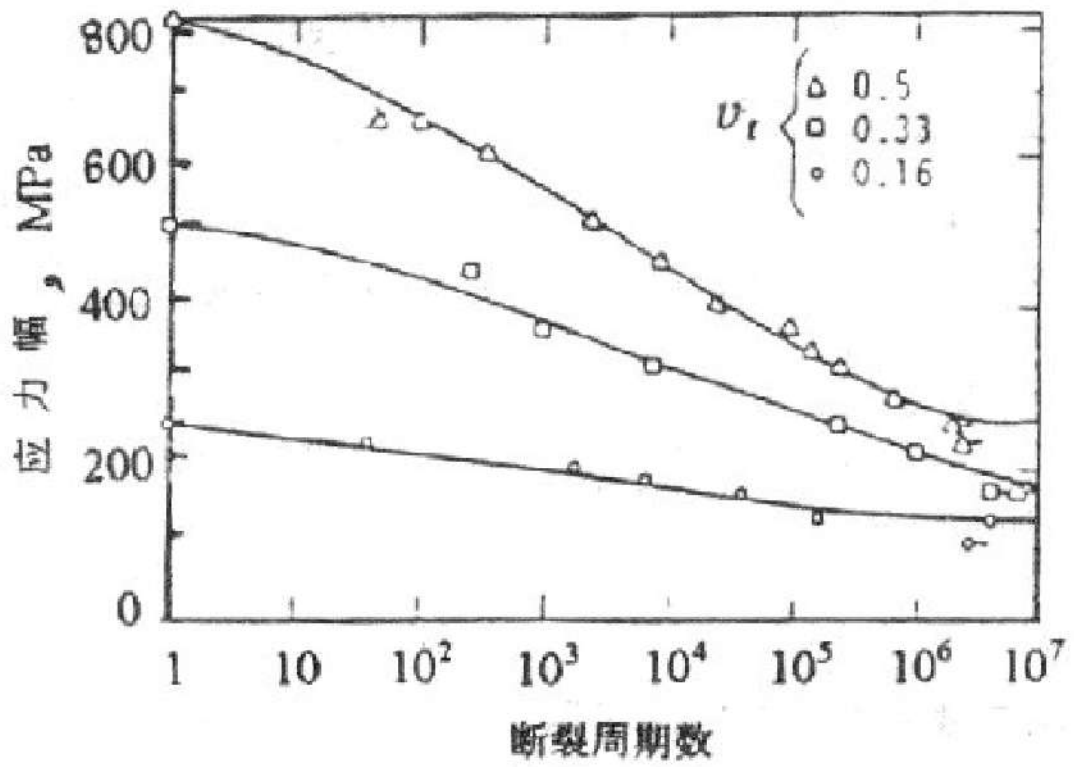


图 5-6 不同纤维含量 GF/EP 复合材料疲劳性能

表 5-12 各种材料的典型冲击强度*

材 料	(v_f) (%)	冲击强度 (KJ/m ²)
ModmorII 石墨/EP	55	114
Kevlar-49/EP	65	693
S-GF/EP	72	693
BF/EP	60	78
4130 合金钢		592
4340 合金钢		215
2024-T3 铝合金		84
6061-T6 铝合金		153
7075-T6 铝合金		67

* 标准带缺口 Charpy 冲击

- 电性能
- 光学性能
- 老化性能

1) 造成PMC老化的因素有：阳光、高能辐射、工业废气、盐雾、微生物等。

2) 老化性能测试：户外测试（户外曝晒）、棚内老化试

6、聚合物基复合材料的应用

1) 在宇航等工业中的应用

- 人造卫星的重量如果减少 1 公斤，则用于其发射的火箭重量可减少 200 公斤以上。
- 卫星天线、支撑结构与壳体等基本上都是 PMC 材料。另一个原因是由于聚合物基复合材料优异的结构稳定性。
- 美国航天飞机中使用 PMC 材料后的减重超过了 1200 公斤，主要有 KF/EP 复合材料制的压力容器等，其舱门就使用了 CF/EP 复合材料 1452 公斤。
- 此外，“三叉戟 I”、MX 型导弹壳体等都是采用了 K-49/EP 复合材料。

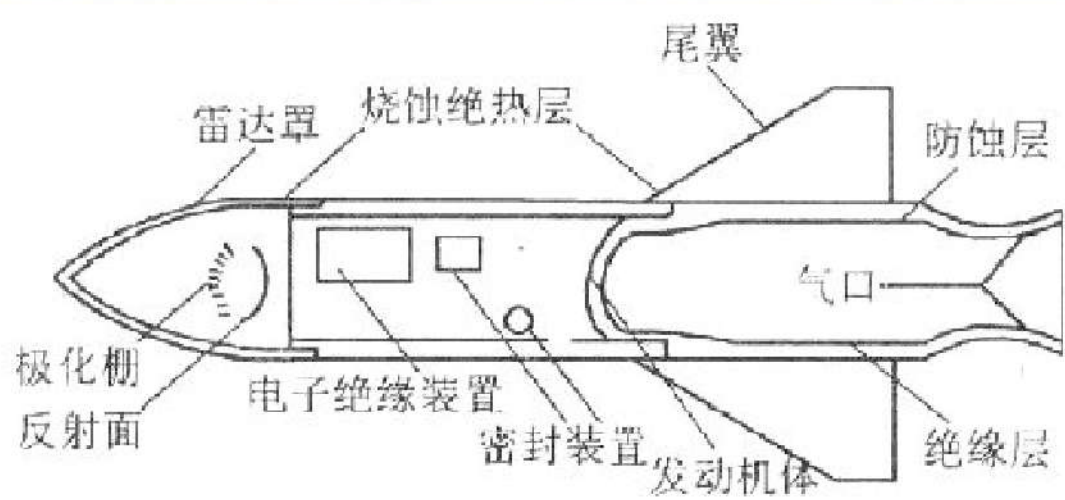


图7—1 玻璃钢在导弹火箭上的应用

2) 在航空工业中的应用

航空工业是聚合物基复合材料使用最早、用量最多的部分之一。



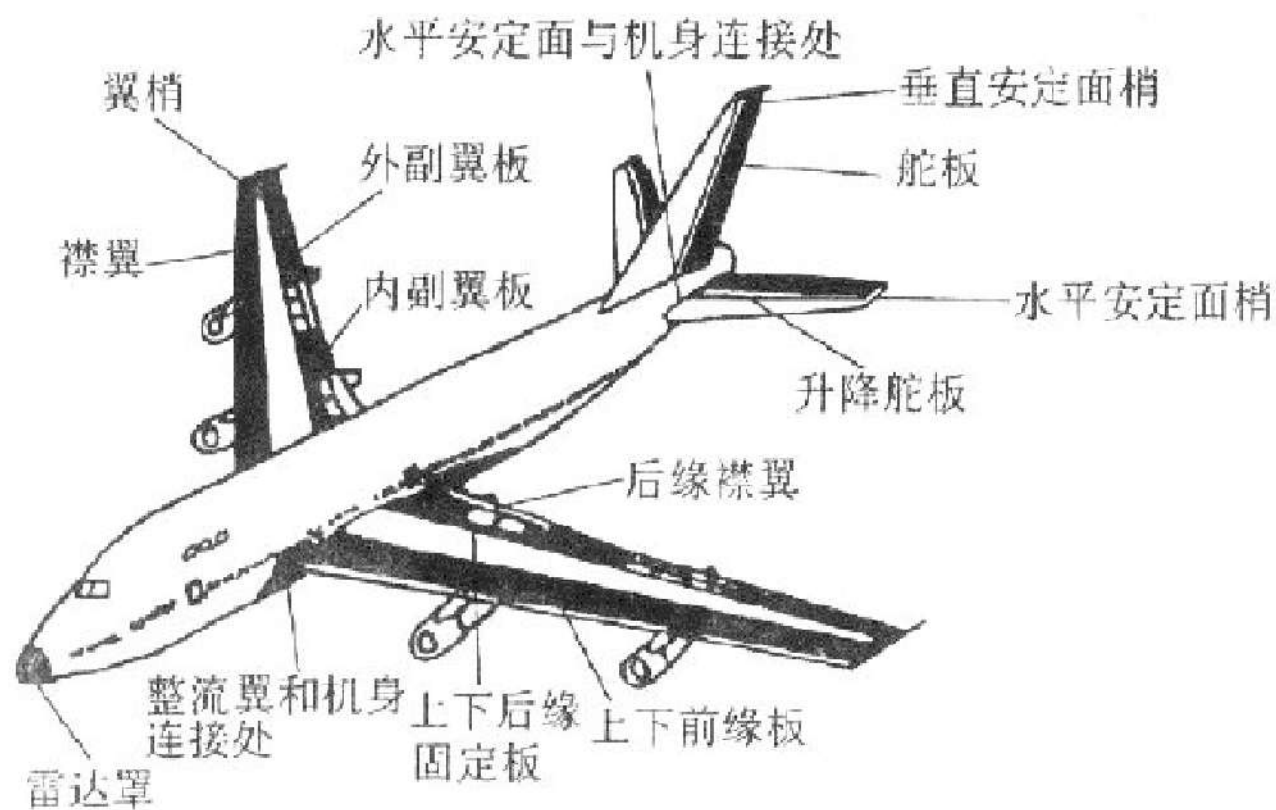


图7—3 波音-747 型客机上使用玻璃钢的部位

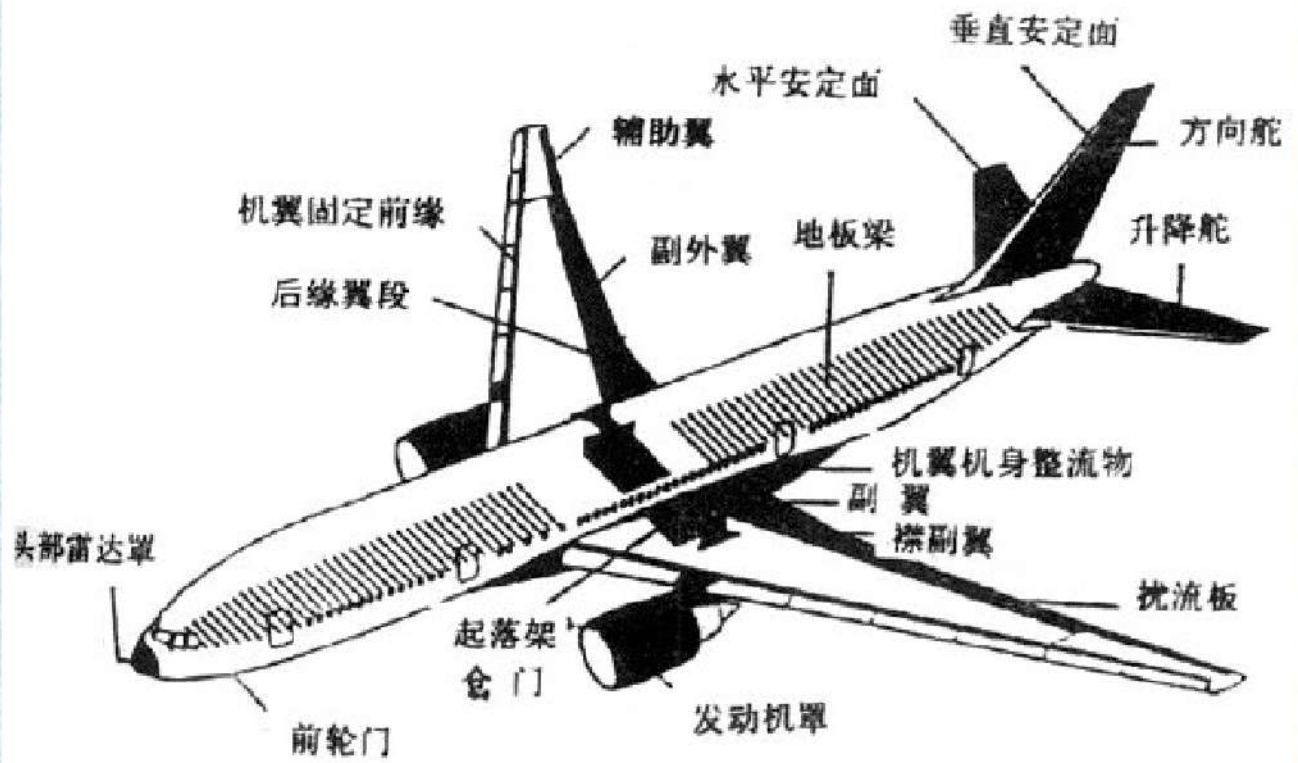


图 7-4 FRP 在波音 B-777 上的应用

表 6-1 飞机部件上使用 PMC 材料的例子

部件名称	材 料	质量减轻 (%)	研制/生产单位
“F4”方向舵	BF / 环氧树脂	35	麦克唐纳公司
“F5”起落架门	BF / 环氧树脂	29	诺斯罗普飞机公司
“F39A”机翼箱	BF / 环氧树脂	37	北美飞机公司
“F14”安定面	BF/EP	91 公斤	格罗曼飞机公司
“A-4”襟翼	GF+BF/EP	47	道格拉斯飞机公司
“Vc-10”副翼支柱	GF+BF/EP	43	英国皇家航空中心
“F-5”翼端	GF+BF/EP	21	诺斯罗普飞机公司
“737”扰流器	CF / 环氧树脂	20	波音公司

3) 在石油化工领域的应用

- 由于聚合物基复合材料具有突出的耐酸、耐碱和耐其他介质腐蚀等特点，已在石油化工设备和化学防腐工程上获得了广泛应用。
- 采用聚合物基复合材料代替不锈钢、铜、铅、钛、镍合金制造的各种贮罐、容器、冷却塔、酸洗槽、液体输送管道、烟囱等因质量轻、强度高、耐腐蚀、维修方便、使用寿命长等特点取得了明显的经济效益。
- 美国各大石油公司的公路加油站所用的汽油贮罐已采用玻璃钢制造，容量为 22.5 m³，美国最大的玻璃钢贮罐已达 3000 m³。
- 美国用玻璃钢管代替 2000 多米钢管输送苛性钾生产中的残液，质量减轻 60%，成本降低 1/3，寿命由原来的 6-9 个月提高到 2-5 年。

4) 在交通运输领域的应用

- 在**汽车制造**方面，现在已用聚合物基复合材料制造了各种轿

船采用玻璃钢制造，美国海军部在1960年代就规定，长度在 16 米以下的舰船全部采用玻璃钢制造。

5) 在体育医疗卫生领域的应用

- 体育器材往往在使用时变形较大，并反复承受无规则交变振动和冲击作用。
- 使用聚合物基复合材料制造体育用品，可充分发挥其高强度、耐疲劳和高弹性等特点，为提高运动成绩创造了条件。
- 典型的有：聚合物基复合材料夹层滑雪板、撑杆跳高用的撑杆、射箭用的弓等，当然还有高尔夫球棒、网球拍、跳板、钓鱼杆等。
- 在医学方面，用玻璃钢代替钢制假肢在英国已有应用，玻璃钢假肢比钢制品轻 $2/3$ ，制造费用减少了 $1/4$ 。
- 聚合物基复合材料作为颅骨缺损修补材料已在临床应用。

第四章 聚合物基复合材料

- 绪论
- 聚合物基体材料
- 聚合物基复合材料的制造工艺
- 聚合物复合材料的界面
- 聚合物基复合材料的性能
- 聚合物基复合材料的应用

思考题

- 1、聚合物基复合材料的制备方法有哪些，其应用如何？
- 2、聚合物基复合材料的主要优缺点有哪些，通过哪些手段可以避免或改进聚合物基复合材料的不足？

