

复合材料 指导书

Gurit



www.gurit.com

内容简介

1. 简介	4
1.1 复合材料基本理论	4
1.2 高分子基复合材料	4
2. 复合材料的设计	5
2.1 载荷	5
2.1.1 拉伸	6
2.1.2 压缩	6
2.1.3 剪切	5
2.1.4 弯曲	7
2.2 应力或应变	7
2.3 纤维方向	9
2.4 抗疲劳性能	9
3. 复合材料的整体性	9
3.1 混合定律	9
3.2 层合理论	11
3.3 层合方法	12
4. 夹芯复合材料	12

5. 材料选择	13
5.1 树脂基体	13
5.1.1 聚酯树脂	14
5.1.2 乙烯基酯树脂	16
5.1.3 环氧树脂	17
5.1.4 树脂性能比较	18
5.1.5 其它树脂系统	20
5.2 纤维	21
5.2.1 常见纤维及其它工程材料的性能	22
5.2.2 纤维种类	25
5.3 织物种类	28
5.3.1 单向织物	29
5.3.2 0/90度织物	29
5.3.3 机织编织物	29
5.3.4 多向织物	32
5.3.5 其它织物	34
5.4 夹芯材料芯材	34
5.4.1 泡沫材料	34
5.4.2 蜂窝材料	36
5.4.3 设计考量	38
6. 工艺方法	38
6.1 喷涂成型	39
6.2 手糊成型	40
6.3 真空袋工艺	41
6.4 缠绕成型	42
6.5 挤拉成型	43
6.6 树脂传递模塑工艺 (RTM)	44
6.7 其他灌注工艺 - SCRIMP, RIFT, VARTM等	45
6.8 预浸料 - 高压釜工艺	46
6.9 预浸料 - 非高压釜工艺	47
6.10 半预浸料SPRINT/梁用预浸料SparPreg - 非高压釜工艺	48

7. 二次粘接绑定	49
7.1 粘接理论	49
7.1.1 机械层间联锁	49
7.1.2 界面渗透理论	49
7.1.3 静电理论	49
7.1.4 吸收理论	49
7.1.5 弱界面层	50
7.2 表面预处理	50
7.3 粘接剂的选择	51
7.3.1 环氧类或增韧环氧类(Epoxy)	51
7.3.2 聚氨酯类(PU)	51
7.3.3 丙烯酸、甲基丙烯酸类结构粘接剂(Acrylics, methacrylates)	51
7.3.4 聚酯类(Polyester)	52
7.3.5 氨酯-丙烯酸 (Urethane-acrylates)	52
7.3.6 热稳定型粘接剂: 双马来酰亚胺 (Bismaleimides) 聚酰亚胺 (Polyimides) 氰酸盐酯(Cyanate esters)	52
7.3.7 厌氧型 (Anaerobics) 和氰基丙烯酸酯 (cyanoacrylates)	52
7.4 接头的设计	52
8. 凝胶、固化与后固化	53
9. 粘接测试和检测	53
9.1 目视检测	54
9.1.1 目视检测	54
9.1.2 敲击检测	54
9.1.3 超声检测	54
9.1.4 CT扫描	55
9.1.5 激光剪切测量技术 (Shearography)	55
9.1.6 热成像技术 (Thermography)	55
9.1.7 拉姆波检测 (Lamb Wave)	55
9.1.8 放射成像 (Radiography)	56
9.2 破坏性测试	
9.2.1 力学性能测试	56

1. 简介

为了更充分地展现复合材料在承载结构中的作用并拓展其应用空间，对结构复合材料本身及工艺方法的深刻理解是非常有必要的。这份指导书重点介绍了复合材料基本理论、原材料性能和在成品结构中广泛应用的各种工艺技术。

1.1 复合材料基本理论

复合材料广义的定义是将两种或两种以上具有不同物性的材料结合在一起，形成一种新材料，以满足某种特性的要求。实际应用中，复合材料包括基体材料和增强材料，增强材料通常以纤维形式出现，以提高基体的强度和刚度。常见的人造复合材料可以被分为三大类：

高分子基复合材料 - 最广泛使用的复合材料，也被称为纤维增强高分子（FRP）材料，是此指导中重点讨论的对象。其中，高分子树脂为基体，各种纤维（如玻璃纤维、碳纤维和芳纶纤维）为增强材料。

金属基复合材料 - 在汽车工业的应用日益广泛。该复合材料以金属如铝为基体，采用纤维或颗粒的方式增强，如碳化硅颗粒。

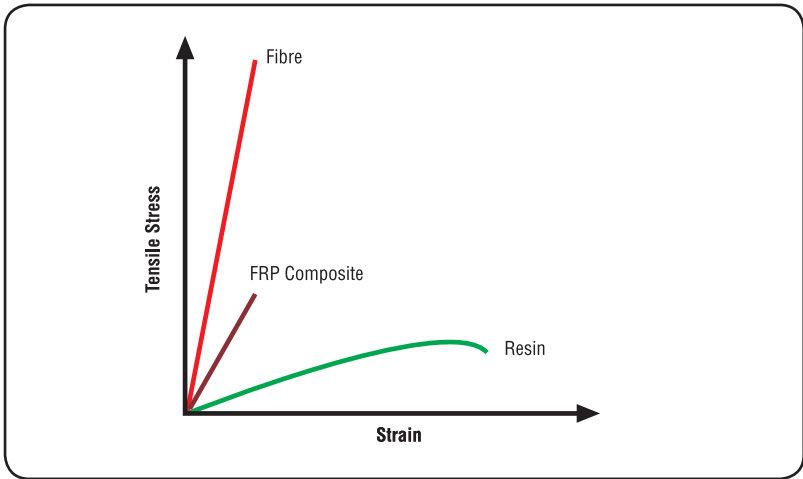
陶瓷基复合材料 - 在极端高温的条件下使用。此复合材料采用陶瓷作为基体，短切纤维或晶须（碳化硅和氮化硼）为增强体制备而成。

1.2 高分子基复合材料

由于高分子树脂基体本身机械性能的限制，类似于环氧和聚酯的高分子材料无法和金属一样单独用于结构件的制造。然而，这类材料有着自身的性能优点，其中最突出的是它们很容易成型为复杂的形状。

玻璃纤维、芳纶纤维和碳纤维等材料拥有较高的拉伸和压缩强度，但在块状形态下，其高性能的特点表现得并不明显，造成这种现象的原因是：被施加载荷后，表面随机分布的缺陷裂纹将导致材料在远低于“理论断裂点”时发生失效。为了克服这个问题，材料以纤维形式制备出来，尽管同样数量的缺陷仍会在纤维表面出现，但未发生失效的少数纤维可以体现材料的理论强度。因此，一束纤维可以更准确地反映材料的性能。只是纤维仅体现了沿长度方向的拉伸性能，无法体现其它性能。

当树脂与纤维结合后，树脂基体传递载荷同时保护纤维免受冲击和磨损，高分子基复合材料结合了树脂基体和增强纤维的特性，同时被赋予了新的性能特点。高强度和刚度、易于成型为复杂形状、高耐候性，加上高分子基复合材料的低密度，使其在多个领域成为替代金属材料的最佳选择。



综上所述，复合材料的性能取决于：

- i.) 纤维性能
- ii.) 树脂性能
- iii.) 纤维在复合材料中所占比例（纤维体积分数）
- iv.) 纤维在复合材料中的形状和排布方向

前两个性能在下文会做详细讨论。纤维在复合材料中的比例很大程度上取决于制造工艺，制造工艺部分也会在下文讨论；该参数也受到树脂类型和纤维增强方式的影响。通常，纤维的力学性能远高于树脂，纤维体积分数越高，复合材料的力学性能也越好。但实际应用中并非完全如此，因为纤维需要被完全浸润并且纤维排布合理才能起到增强作用。而且，制造过程中各种缺陷或空气会被引入材料中，也会影响复合材料力学性能。就造船工业常用的手糊成型工艺而言，纤维体积分数大约可以达到30-40%；广泛应用于航空航天工艺的高性能、高精度工艺，通常可以成功获得高达70%的纤维体积分数。

纤维增强方式对复合材料性能也很重要，原因在于纤维仅在其长度方向拥有最高的力学强度，这导致复合材料有很明显的各向异性，与金属材料不同，复合材料在各个方向的力学性能差别很大，所以使用复合材料时，在设计阶段就要对其性能有深刻理解，包括用量和载荷方向。如果很好地解决了这些问题，各向异性将成为复合材料的巨大优势，只需把材料铺在需要承受载荷的位置，避免了多余材料造成的浪费和重量增加。

另外需要注意的是，金属材料的性能很大程度上取决于材料供应商，使用者无法改变材料的固有本质。然而，复合材料是在结构构建的同时成型，这是复合材料的基本特性，无论是在设计阶段还是在制造阶段，都应该时刻考虑到该特性。

2 复合材料的设计

2.1 拉伸

结构中的材料主要承受以下四种载荷：拉伸，压缩，剪切和弯曲。

2.1.1 拉伸

图1给出了施加在复合材料上的拉伸载荷，复合材料在拉伸作用下的变形基本取决于增强纤维的拉伸强度和模量，这些性能远高于树脂体系本身的性能。

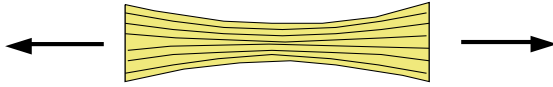


图1- 拉伸载荷

2.1.2 压缩

图2显示了复合材料承受压缩载荷时的状况。树脂在复合材料中的作用是保证纤维垂直排列并且防止纤维弯曲，纤维和树脂粘结以及树脂的模量对压缩强度有至关重要的影响。

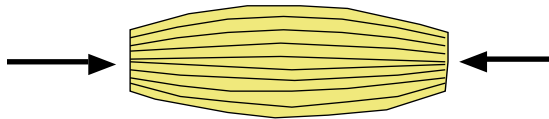


图2- 压缩载荷

2.1.3 剪切

图3显示了复合材料承受剪切载荷时的状况，剪切载荷会让纤维层间发生滑动，此时，树脂在复合材料内传递载荷，为主要影响因素。树脂具有良好的机械性能并且与增强纤维有良好的结合，才能保证复合材料具有较高的剪切性能。多层复合材料的这一性能常用层间剪切强度进行表征。



图3- 剪切载荷

2.1.4 弯曲

弯曲载荷结合了拉伸、压缩和剪切等作用力。如图4所示，上表面受到的是压缩，下表面受到的拉伸，中间部分则承受剪切作用。

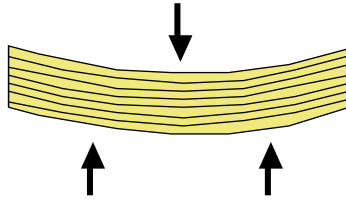


图4- 弯曲载荷

2.2 应力或应变

多层复合材料的强度定义为：材料完全失效时所能承受的载荷。这里的完全失效指的是树脂和增强纤维均完全断裂。

然而，在达到失效强度前的某一应力水平下，树脂将开始从那些不沿载荷方向分布的纤维上剥离断裂，裂纹进而扩展至全部树脂基体，即所谓的“横向裂纹”。虽然在此应力水平材料不会完全失效，但断裂已经发生；设计时需要注意：如果希望延长结构寿命，在正常服役载荷下多层复合材料的应力不能超过此应力水平。

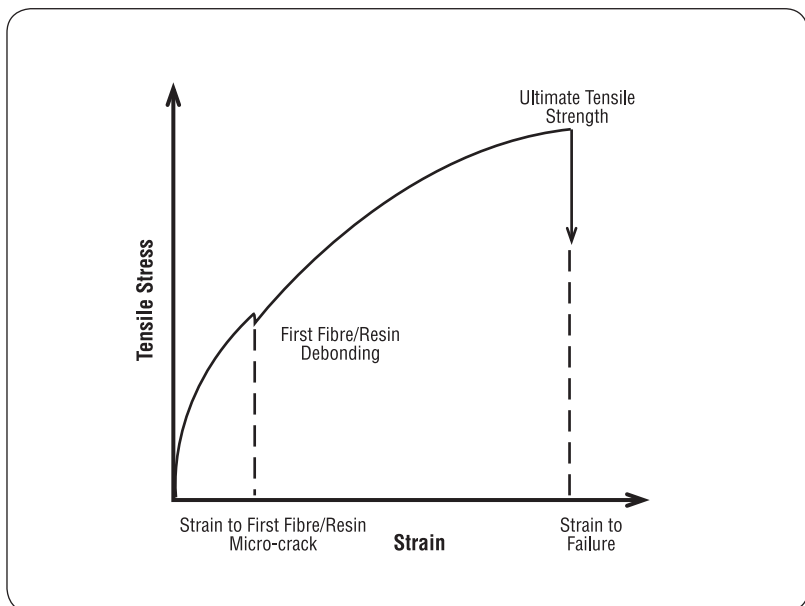


图5- 典型层合板的应力/应变曲线

多层复合材料在出现微裂纹前的应变，很大程度上依赖于树脂体系的韧性以及与纤维的结合性能。对于很脆的树脂体系，如聚酯，微裂纹远在复合材料未失效前就开始出现，严重制约了材料的应变。例如，测试显示，玻璃纤维方格布增强聚酯复合材料的微裂纹在应变为0.2%时出现，最终失效应变却高于2.0%，亦即该材料的有效强度仅为极限强度的10%。

尽管多层复合材料的极限拉伸强度取决于纤维强度，树脂中的微裂纹也不会使材料性能立即下降，但是在恶劣的现实环境中，如果遇到水或潮湿的空气，存在微裂纹的复合材料容易吸收更多的水，这样不仅增加结构重量，而且湿气会破坏树脂和纤维胶粘剂的结构，使其刚度下降，最终随着时间的推移，结构完全失效。

通常树脂的化学性能和它与纤维表面胶粘剂的相容性决定了纤维/树脂的结合强度。环氧树脂具有优异的粘结性能，这已得到大家的认可，这种性能有助于多层复合材料获得更高的微裂纹应变。树脂的韧性比较难以测定，但可以用最终失效应变进行表征。图6比较了不同树脂的应力应变曲线。

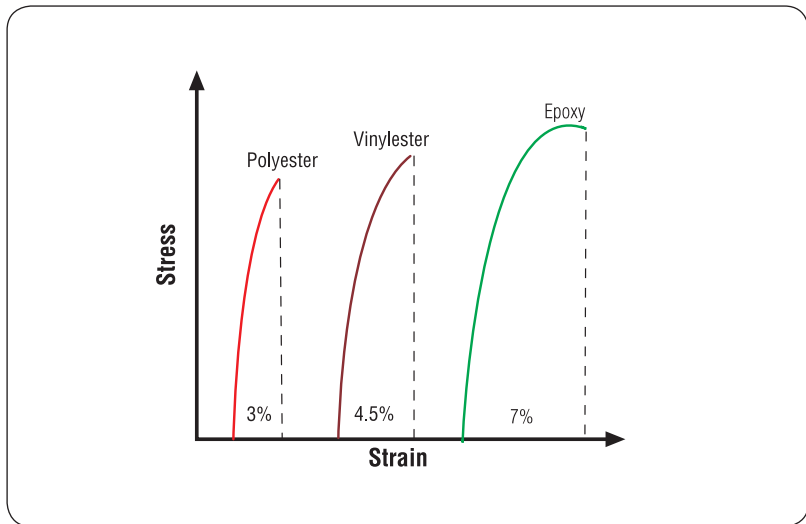


图6- 典型树脂的应力/应变曲线

需要注意的是，当复合材料承受拉伸载荷时，为了提高结构件的整体力学性能，树脂的变形量至少与纤维相当。图7给出了各种纤维自身的失效应变（非处于复合材料中），从中可以看出，S-玻纤的断裂伸长率为5.3%，因此需要与断裂伸长率接近的树脂搭配才能获得最高的拉伸性能。

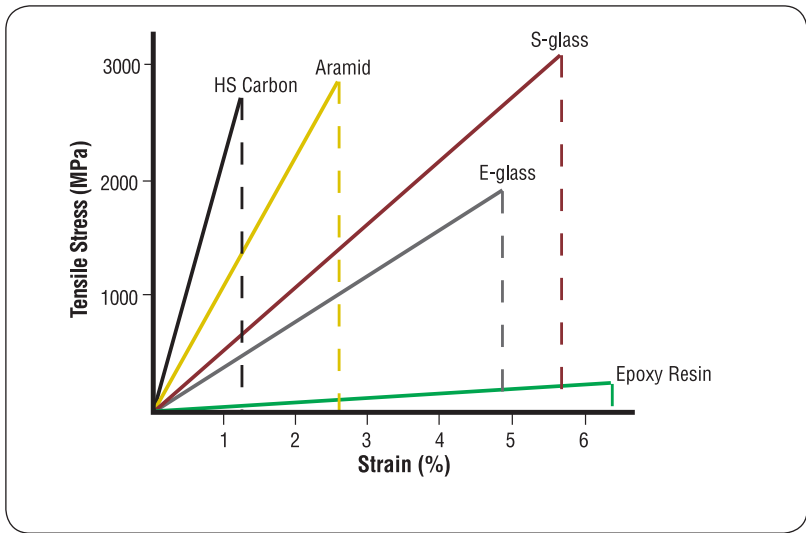


图7- 典型纤维的失效应变

2.3 纤维方向

纤维在复合材料中的分布很难实现完美排列，纺织纤维布容易导致纤维弯曲，使纤维束与载荷方向不一致。即使是非机织的缝合布，纤维束在缝合线附近也会出现弯曲。纤维束排列方向偏移将导致力学性能严重下降，特别是压缩性能，因为纤维束弯曲增加了材料屈曲的几率。

2.4 抗疲劳性能

与大多数金属材料相比，复合材料表现出了更优异的抗疲劳性能。考虑到疲劳失效是微量损伤的不断累积，任何复合材料的疲劳行为都受到以下因素的影响：树脂韧性，抗微裂纹能力，空隙率和制造过程中引入的其他缺陷。所以，环氧树脂基多层复合材料往往比聚酯和乙烯基酯的抗疲劳性能更卓越，这也是环氧树脂被应用于航天飞机结构的重要原因之一。

3. 复合材料的整体性

大部分复合材料结构都是由纤维或纤维布层铺而成的。因为纤维铺层方向可以变化，材料在厚度方向的性能并非一致，在三个方向均为高度各向异性。

3.1 混合定律

对于材质均一、各向同性的材料，其整体性能可以用杨氏模量和剪切模量进行描述，当这些材料结合形成复合材料后，可以根据各组分的贡献简单地对复合材料性能进行评价，即混合定律。

对于两组分的复合材料：

$$V_f + V_m = 1$$

其中, V_f = 纤维体积分数

V_m = 树脂体积分数

基于混合定律, 复合材料性能 P_c 可以用以下公式评价:

$$P_c = P_f V_f + P_m V_m = P_f V_f + P_m (1 - V_f)$$

其中, P_f 和 P_m 为纤维性能及树脂性能

以弹性模量 E_f 为例, 平行于纤维方向时计算公式如下:

$$E_f = E_f V_f + E_m V_m$$

把复合材料组分看作两根并联的弹簧, 如下图示, 该公式就较容易理解了

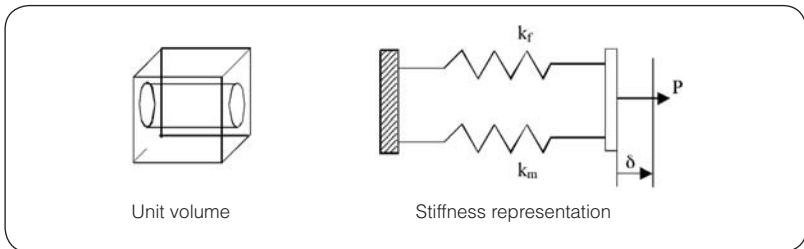


图8- 纵向方向性能的混合定律模型

垂直于纤维方向的弹性模量会更复杂一些, 它与纤维的形状和含量有关, 为了便于理解, 可以用两根串联的弹簧模型进行简化。

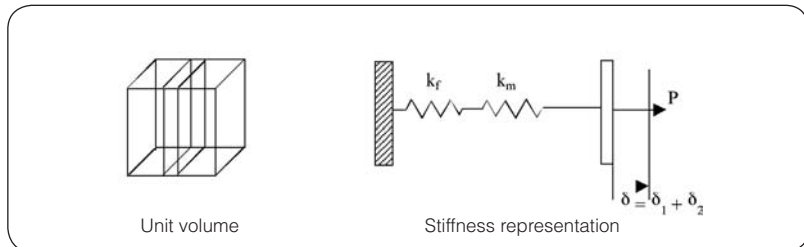


图9 - 横向方向性能的混合定律模型

在模型中，某一载荷下垂直于纤维方向的变形量是纤维和基体变形量之和，横向模量的表达式为：

$$\frac{1}{E_2} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m}$$

3.2 层合理论

混合定律在计算单层复合材料性能时行之有效，但是多层复合材料的机理要复杂得多，这里就要用层合板理论进行解释表征。层合板理论很复杂但是很完善并得到广泛认可。简单来讲，层合板理论描述了多层复合材料在外力作用下的变形量，以及纤维性能、基体性能、各方向载荷比例等对变形量的影响。该理论逻辑性很强且非常容易应用于各种设计模型中。

很显然每一层复合材料的性能受到层内纤维分布和方向的影响，又因纤维种类不同有所差异，譬如，碳纤维比Kevlar纤维对载荷方向更敏感。

图10显示了某些基本性能如杨氏模量、剪切模量和泊松比随铺层方向的变化。

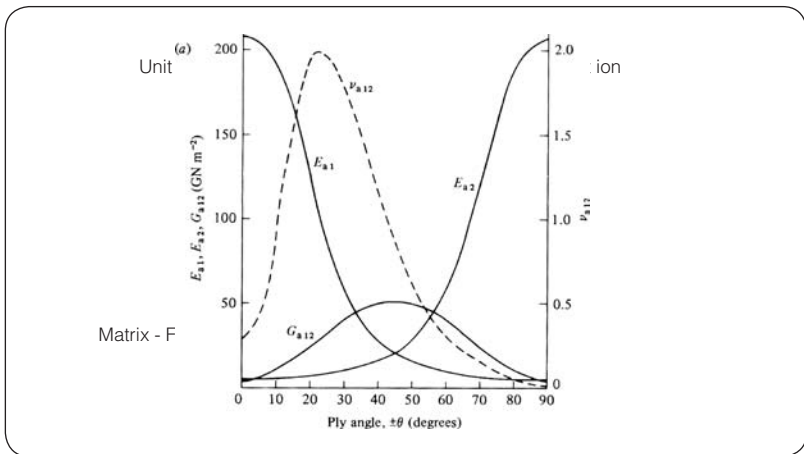


图10 - 铺层角度对碳纤维层合板性能的影响

更多关于层合板理论的信息可以查阅任何复合材料相关的书籍，推荐如下：

An introduction to composite materials

Derek Hull

Cambridge solid state series

ISBN 0 521 28392 2

3.3 层合方法

假设多层复合材料每层均为单向纤维，其铺层方法如下图所示：

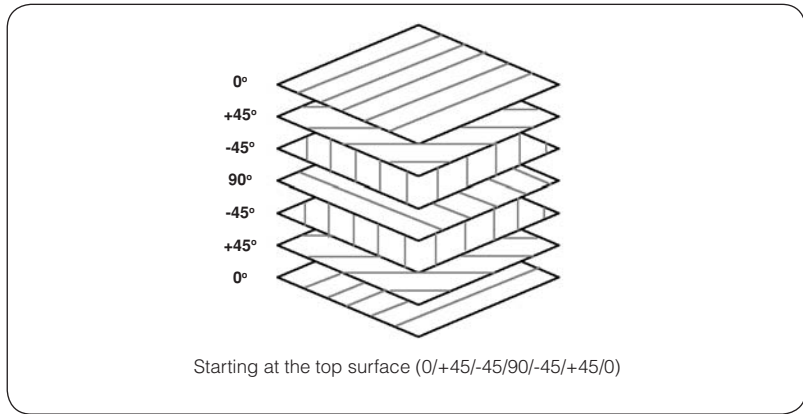


图11 - 铺层顺序示例

铺层设计时，不同方向层的顺序以及层间的对称平衡非常重要。图11的铺层既是对称的也是平衡的，对称是指中间层上下铺层相同，这样可以消除层合板弯曲和板翘的趋势；平衡是指+45°和-45°方向的层数相等，以减少内在剪切应力。

4. 夹芯复合材料

用玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维和其他纤维制备成的单层复合材料板强度也许很高，但由于厚度较薄会导致刚性不足，传统的增强单层复合材料板刚性的方法主要为增加额外的支撑结构或筋板，使整体结构复杂化并且重量增加。夹芯结构包含两个高强度蒙皮和中间的芯材。芯材的作用在于增加复合材料结构厚度又不额外引入铺层损失重量优势。芯材的增强效果等同于工字梁的腹板，复合材料蒙皮则可视作工字梁的上下翼缘。工字梁中上下翼缘承担了主要的拉伸和压缩载荷，因此腹板可以相对轻质，夹芯材料中的芯材正是满足了此特点。

工程学原理显示板状结构的弯曲刚度与厚度的立方成正比。低密度芯材的使用正是通过增加厚度而显著提升了结构刚度。

图12显示了夹芯复合材料在弯曲载荷下如何发生变形。与工字梁相似，该受力模型可视作上表面受到压缩载荷，下表面受到拉伸载荷，中间的夹芯材料受到剪切载荷。因此，对于芯材剪切强度和剪切模量尤为重要。

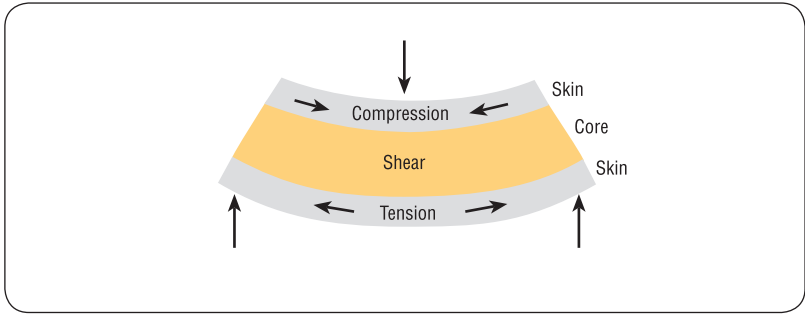


图12 - 载荷下的夹芯材料

此外，对于特别轻薄的复合材料蒙皮，芯材必须可以承受压缩载荷而不会过早失效，这样可以防止蒙皮发生弯曲脆断，故对芯材的压缩性能也有很高要求。

5. 材料选择

5.1 树脂基体

玻璃钢复合材料中常用的基体被称为聚合物，所有的聚合物都是由包含连续重复单元的长分子链构成，人工合成的聚合物通常称为合成树脂或简称为树脂。聚合物按照热行为不同分为两类，热塑性和热固性。

热塑性聚合物，与金属类似在受热时会发生软化并最终融化，在冷却时会重新硬化。这个过程可以反复进行而不会对材料性能产生任何影响。典型的热塑性聚合物有尼龙，聚丙烯和ABS，通常采用短切玻璃纤维增强。

热固性聚合物，是通过化学反应进行结合，在树脂和固化剂或催化剂混合后经过一个不可逆的化学反应过程形成坚硬的，不会软化的固态产物。有些热固性树脂例如酚醛树脂在反应中会产生挥发性副产物。其他的热固性树脂如聚酯树脂或环氧树脂则不会产生挥发性副产物，工艺较为简单。

热固性聚合物在固化以后再加热时不会再成为液态，尽管在加热到一定温度以上时其性能会发生明显变化。这个温度就是玻璃化转变温度（ T_g ），玻璃化转变温度取决于树脂系统，体系固化程度和混合比例。在 T_g 以上热固性聚合物的分子结构从硬质晶态聚合物转变成柔软的非晶态聚合物，这种形态的转变是可逆的，即在冷却到 T_g 以下时，分子结构会从非晶态聚合物转变成晶态聚合物。在 T_g 以上树脂体的模量会显著降低，复合材料的整体剪切和压缩性能也相应降低，其它性能例如吸水性和颜色稳定性也会相应降低。

在复合材料行业中，有多种不同类型的树脂在使用，而结构件生产中最为常用的树脂是以下三种：聚酯树脂，乙烯基酯树脂和环氧树脂。

5.1.1 聚酯树脂

聚酯树脂是使用最为广泛的树脂，尤其是在造船行业中被大量使用。目前大部分采用复合材料生产的小型船只，游艇和作业船只都会用到聚酯树脂。

这里提到的聚酯树脂属于不饱和聚酯树脂，属于热固性树脂的一种，在适当的条件下可以发生固化，这与饱和聚酯树脂不同（如涤纶）。通常不饱和聚酯树脂都被简称为聚酯树脂。

在化学理论中酸发生反应生成盐，在有机化学中乙醇和有机酸反应的产物为酯和水。当乙二醇和二元酸发生缩聚反应时，其产物就是聚酯和水。在这个反应基础上加上饱和二元酸和交联单体就构成了聚酯树脂的基本生产过程。因此聚酯树脂按照合成酸，乙二醇和单体的不同可以分成很多种，不同的聚酯树脂性能也不尽相同。

在复合材料工业中使用到的聚酯树脂主要有两种：邻苯聚酯因为成本低廉被广泛使用，间苯聚酯因为具有优异的防水性能而在造船行业中得到大量应用。

图13表明了聚酯树脂的典型分子结构，表明了酯基和活泼双键在分子链中的位置。

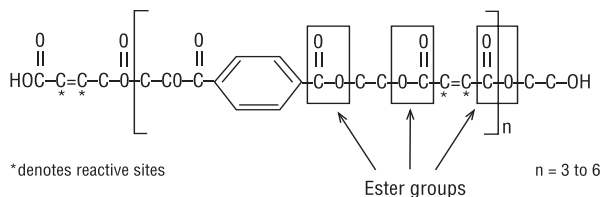


图13 典型聚酯树脂分子结构

大多数聚酯树脂都是含有苯乙烯单体的白色粘性液态物质。苯乙烯含量最多可达50%，目的是降低聚酯树脂的黏度，易于操作。此外苯乙烯的重要作用就是促使聚酯树脂发生交联固化，同时不产生副产物。如此聚酯树脂就不需要加压固化。聚酯树脂在超出储存期限后会发生凝胶现象。通常在聚酯树脂生产时会加入少量的抑制剂减慢凝胶速度，延长储存期限。

聚酯树脂在使用中需要加入一些辅助添加剂，主要包括：

- 催化剂
- 加速剂
- 添加剂 触变剂，颜料，填充颗粒，化学稳定剂，阻燃剂

通常情况下生产商在供货时可以提供聚酯树脂本体，或是加入以上某些添加剂的混合物，并可以根据客户的需要选择添加剂。上面提到过经过一段时间后不饱和聚酯树脂会发生凝胶，在实际使用中这一过程往往要持续很长时间，因此不能满足实际需要，可以在聚酯树脂中加入加速剂或催化剂来提高反应速度。催化剂本身并不参加化学反应，只是起到加速反应进行的作用。在缺少催化剂的情况下，加速剂对于树脂产生的影响很小，因此一般情况下在生产时可以加入到树脂中作为预加速，而在后续使用中当加入催化剂后，加速剂才开始发挥作用。

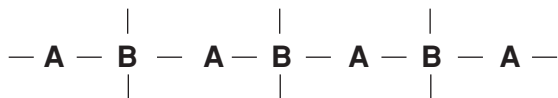


图 14 未固化聚酯树脂分子结构示意图

通过添加苯乙烯单体和催化剂，通过交联反应在聚酯树脂分子中的活性基团上形成复杂的三维网络结构。

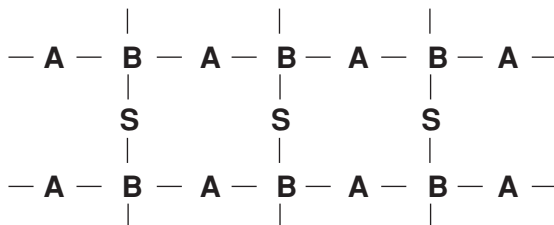


图 15 固化后聚酯树脂分子结构示意图

此时的聚酯树脂已经完成固化，形成了稳定的固态物质。交联固化的过程也被称为聚合。聚合过程是一个不可逆的化学反应。这种并排的分子链结构决定了聚酯树脂的韧性较差，在受到冲击载荷时易发生破坏。

所有组分在使用前必须充分混合，混合中尽量不要引入气泡。气泡的引入会对性能产生很大影响。催化剂和加速剂的用量也需要精确控制，催化剂过多会导致凝胶时间过短，过少导致固化不完全。

通过添加颜料可以调整树脂的颜色，颜料的用量同样需要精确控制，尽管其只占有3%的重量比。因为颜料会对固化反应产生影响。

填料的加入起到以下作用：

- 降低成本
- 促进反应进行
- 改善特定的性能

填料的最大用量约为总量的50%，用量的多少会对弯曲和拉伸强度产生影响。在固化铺层较厚的部件时，容易产生较大的放热，填料的加入也起到抑制放热的作用。另外对阻燃性能也有一定的改善。

5.1.2 乙烯基酯树脂

乙烯基酯树脂的分子结构与聚酯树脂类似。区别在于活性基团的位置不同，所有的活性基团都分布在分子链段的两端。长分子链可以有效地吸收冲击能量，使得乙烯基酯树脂的韧性优于聚酯树脂。乙烯基酯树脂的酯基少于聚酯树脂，因为酯基容易发生水解反应而发生降解，因此乙烯基酯树脂具有更好的防水性能和防化学试剂性能，广泛地用于制备存放化学试剂的管道或容器。

下图显示了乙烯基酯树脂的典型分子结构，表明了酯基和活性基团的位置。

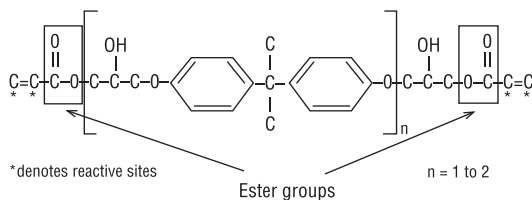


图 16 典型乙烯基酯树脂分子结构

从下图的分子结构示意图中可以清楚地发现乙烯基酯树脂和聚酯树脂的活性基团位置的不同。

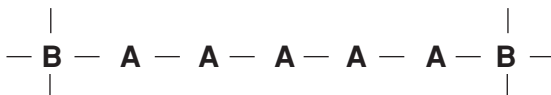


图 17 典型乙烯基酯树脂分子结构示意图

因为含有的酯基较少使得乙烯基酯树脂比聚酯树脂具有更高的防水性，所以可以用为聚酯树脂结构的表面层，以增强整体的防水性能。固化后的分子结构也表明乙烯基酯树脂具有更高的韧性，一般情况下需要经过升温后固化来获得更高的韧性。

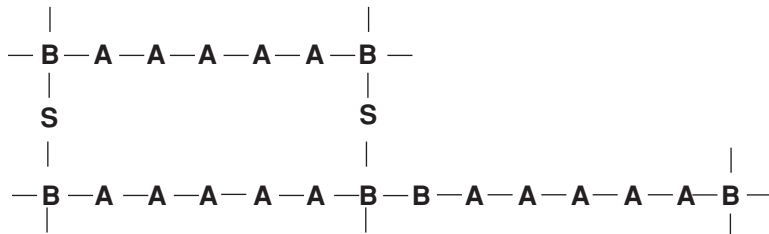


图 18 固化后乙烯基酯树脂分子结构示意图

5.1.3 环氧树脂

环氧树脂家族产品众多，是目前广为应用的高性能树脂的代表。与其它树脂相比环氧树脂具有更高的机械性能，更好的环境稳定性和防降解性，这些优异的性能决定了环氧树脂成为飞机部件制造的首选材料。优异的粘结性能和防水性使其在造船行业同样得到广泛应用。

环氧基团是由一个氧原子和两个碳原子构成，最简单的环氧是三原子环形结构，被称为 α -环氧或1, 2-环氧，典型的分子结构如下图所示。

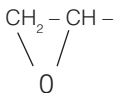


图 19 典型环氧基分子结构

环氧树脂呈棕褐色，根据固化剂的不同其固化温度可以从5度到150度。环氧树脂的优点之一就是其低收缩率，有效地减少了表面收缩织纹和内应力。环氧树脂同时还具备高粘结性，高机械性能，高电绝缘性和化学稳定性。大量用于食品罐涂装，涂料和胶粘剂等。

环氧树脂的分子结构与乙烯基酯类似，活性基团同样分布在分子链段的两端。不同的是环氧树脂中的活性基团是环氧基而不是酯基，不含有酯基使环氧树脂具有优异的防水性能。分子结构中包含的两个苯环比线性结构可以吸收更多的外部能量，使环氧树脂具有更好的刚性，韧性和热稳定性。

下图显示了环氧树脂的典型分子结构，表明了酯基和活性基团的位置。

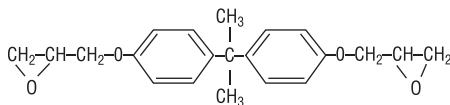


图 20 典型环氧树脂分子结构（双酚A型环氧）

环氧树脂的固化原理与聚酯树脂不同，通过与固化剂而不是催化剂反应进行。固化剂（常见是胺类）与树脂发生反应完成固化过程。通常分子结构中含有两个环氧基团分别与氨基发生反应并形成三维分子结构，如下图所示。

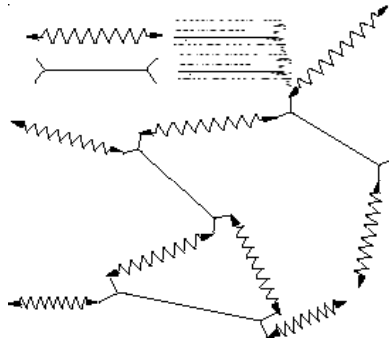


图 21 固化后环氧树脂三维网状分子结构

使用中需要注意树脂和固化剂混合比例的控制，如果配比不当就会导致多余的树脂或固化剂残留在基体中影响最终的性能。为了便于使用树脂供应商通常会提供两组分的重量比或体积比供参照。

5.1.4 树脂性能比较

实际应用中对于树脂的选择有以下几个因素：

1. 粘结性能
2. 机械性能
3. 耐水解性能

5.1.4.1 粘结性能

树脂粘结性能的好坏决定了机械性能是否能被充分发挥出来，在夹芯结构中树脂和纤维及芯材的粘结性能非常重要，在上述的三种主要树脂中，聚酯树脂的粘结性能最低，乙烯基酯树脂的粘结性能高于聚酯树脂，环氧树脂的粘结性能最佳，被广泛地用于制造高强度粘合剂。环氧树脂的高粘性来自于极性羟基的存在，由于环氧树脂的低收缩率使得固化过程中树脂和粘接面不会发生分离。环氧树脂优异的粘结性能非常适合于蜂窝结构的制造，因为蜂窝结构中粘接面积较小，所以对粘合剂的强度要求更高。

树脂和纤维之间的结合性能不完全取决于树脂的粘结性，还与纤维表面处理方法有关，这部分将在5.2.2.5中介绍。

5.1.4.2 机械性能

对于树脂基体而言最为重要的两个机械性能指标就是拉伸强度和模量，图22所列是常见的商业化聚酯树脂，乙烯基酯树脂和环氧树脂的性能比较，分别在20度和80度温度下固化。

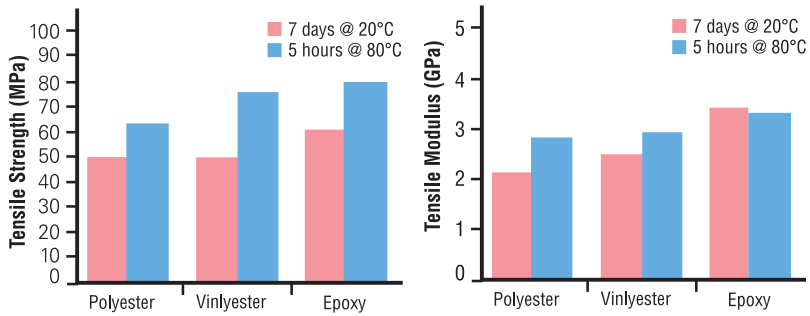


图 22 不同树脂拉伸强度和模量比较

从图中可以看出，经过7天固化后环氧树脂得到了最高的拉伸强度和模量。同时也可以看到80度下的后固化对性能产生了显著影响。

对于设计人员而言树脂的收缩率也是必须考量的因素，收缩的原因是由于处于液态或半凝胶态时树脂分子结构的重新排列和重新取向。聚酯和乙烯基酯固化时需要较大的分子结构变化来达到完全固化，因此固化后收缩率较大，最高可达8%。而环氧树脂的固化分子结构变化较少，且没有挥发性副产物产生，因此收缩率只有2%左右。低收缩率也帮助了机械性能的提高，因为由高收缩率产生的内应力会严重削弱材料的承载能力。另外高收缩率还会在固化后的部件表面形成皱纹，从而增加了去除皱纹的工作，导致了生产成本的增加。

5.1.4.3 耐水解性能

对于所有树脂材料，抵抗吸水后降解的性能好坏至关重要，尤其是对于造船行业而言。在实际使用中所有的树脂材料都会吸附一定的水汽，关键之处就在于吸附的水汽对纤维和树脂的结合性能以及机械性能产生了怎样的影响。乙烯基酯和聚酯因为有酯基的存在而显著降低了耐水性能。例如薄层聚酯玻璃钢在水中浸泡一年后其层间剪切强度只能保持65%，而环氧树脂可以保持90%。

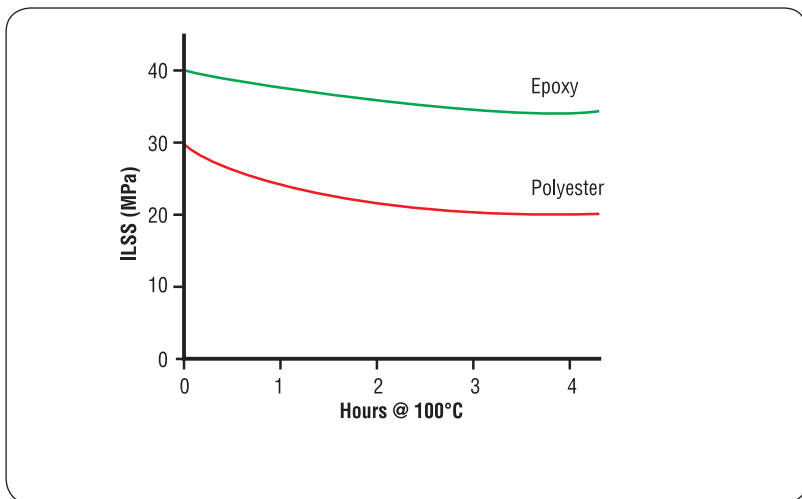


图 23 不同树脂体系水中浸泡后层间剪切强度比较

图23显示了水中浸泡对编织玻纤增强不同树脂玻璃钢材料性能的影响。所有试样在100度热水中浸泡，高温浸泡加快了降解速度。

5.1.4.4 渗透性

在潮湿环境下都会有少量的水以水汽形式透过玻璃钢层压板，水汽穿过时与可水解组分发生反应形成微小的浓缩溶液，在反复的渗透循环中，更多的气透过半透膜进入层压板稀释浓缩溶液。水汽的进入使得孔隙内压力增加到700 psi，最后这些压力释放出来导致层压板开裂或胶衣层气泡缺陷，导致表面产生疹状缺陷。可水解组分包括织物中的异物和聚酯树脂与乙烯基酯树脂中的酯键。

为了阻止水汽向内部渗透，必须选择水传递速率低，耐水解性高的树脂。同时对增强织物表面进行充分的防水处理后，便可以消除这一问题。含有环氧链段的聚合物通常会具有较高的防水性，同时具有较高的机械性能。

5.1.5 其它树脂系统

除了常用的三种树脂系统外，还有一些树脂因为具有独特的性能而得到了应用。

5.1.5.1 酚醛树脂

主要用在对阻燃性要求较高的场合，酚醛树脂的耐高温性能较好。固化过程中的浓缩特性使得表面会出现一些孔洞类缺陷。酚醛树脂脆性较大，机械性能不高，参考价格：£ 2-4/kg

5.1.5.2 氰酸酯

主要用于航天航空工业，这种材料优异的介电性能非常适合与低介电性石英纤维配合使用制造雷达天线屏蔽罩。耐高温可达200度，参考价格：£ 40/kg

5.1.5.3 硅树脂

分子结构中采用硅取代碳作为主链基本元素，具有优异的阻燃性和耐高温性，需要高温固化。应用于导弹制造中，参考价格：>£ 15/kg

5.1.5.4 聚亚胺酯

高韧性材料，因其压缩性能较差而常与其它树脂混合使用，使用异氰酸酯作为固化剂。参考价格：£ 2-8/kg

5.1.5.5 双马来酰亚胺

主要用于航天工业中需要耐高温的场合（230度潮湿条件，250度干燥条件）。如发动机进气口，高速飞机表层，参考价格：>£ 50/kg

5.1.5.6 聚酰亚胺

主要用于超高温下（250度潮湿条件，300度干燥条件）。例如导弹和航空发动机部件价格昂贵（>£ 80/kg），制造时使用毒性原料。聚酰亚胺固化过程中释放小分子水，脆性较大，PMR15和LaRC160是复合材料工业中常用的两种聚酰亚胺树脂。

5.2 纤维

大部分增强纤维的机械性能都远远高于树脂基体，因此最终复合材料的机械性能主要取决于增强纤维在复合材料中的作用。

增强纤维的作用主要体现在以下四个方面：

1. 纤维自身的机械性能
2. 纤维和树脂结合的界面性能
3. 纤维体积含量
4. 纤维分布取向

常见增强纤维的主要性能可参见下表，纤维和树脂的界面性能取决于两者之间的粘接性能，纤维的表面处理会显著影响两者的粘接性能。

纤维体积含量主要由生产工艺决定，同时纤维的编织结构也会影响到体积含量，有规则的紧密排列织物与杂乱无序的散乱织物相比可以得到更高的体积含量。纤维直径也是一个重要的因素，直径小的纤维可以获得更大的表面积从而分散界面应力。通常情况下复合材料的强度和刚性会随着纤维体积比的提高而增大，但当达到60~70%的体积含量时（取决于纤维织物的排列方式），除了拉伸模量会继续增大外，其余强度和模量则会达到峰值，随着纤维体积含量的继续增加，性能会开始下降。这是因为树脂含量过低不能将纤维有效地粘接。

最后，因为纤维主要的承载是沿着纤维的轴向，而不是纤维径向。因此由于纤维不同取向就导致复合材料的性能具有明显的方向性。这种各向异性的特性为设计提供了更大的灵活性，例如在主要的承载方向铺设增强纤维，而在非主要承载或不承载的方向则可以减少纤维的用量。

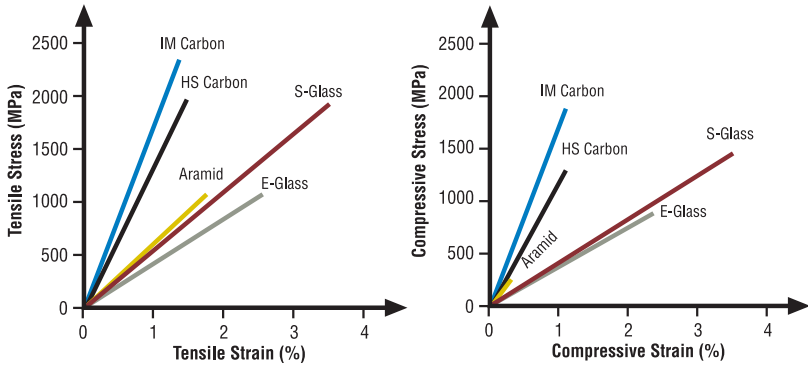
5.2.1 常见纤维及其它工程材料的性能

材料类型 (MPa)	拉伸强度 (GPa)	拉伸模量 (g/cc)	特征密度下模量
Carbon HS	3500	160 - 270	1.8
Carbon IM	5300	270 - 325	1.8
Carbon HM	3500	325 - 440	1.8
Carbon UHM	2000	440+	2.0
Aramid LM	3600	60	1.45
Aramid HM	3100	120	1.45
Aramid UHM	3400	180	1.47
Glass - E glass	2400	69	2.5
Glass - S2 glass	3450	86	2.5
Glass - quartz	3700	69	2.2
Aluminium Alloy (7020)	400	1069	2.7
Titanium	950	110	4.5
Mild Steel (55 Grade)	450	205	7.8
Stainless Steel (A5-80)	800	196	7.8
HS Steel (17/4 H900)	1241	197	7.8

表 1 常见纤维及其它工程材料的性能

5.2.1.1 层压板机械性能

如上所述，纤维的性能并不是决定最终材料性能的唯一因素，复合层压板的机械性能还要受界面结合性能，树脂基体性能，纤维体积含量以及纤维取向的影响。下图显示了由几种主要纤维制成的单向环氧预浸料的力性对比。纤维体积含量为航空材料的常用标准。



Tensile Properties of U/D Prepreg Laminate

Compressive Properties of U/D Prepreg Laminates

图 24 常见单向纤维增强环氧预浸料性能

上图表明了不同材料的强度和失效时的最大应变，同时也可以得到材料刚性（模量）的结果，曲线的斜率越大，材料刚性越大。从图中也可以看出，有些纤维在拉力和压力载荷下所表现出的性能的明显不同。

5.2.1.2 层压板冲击性能

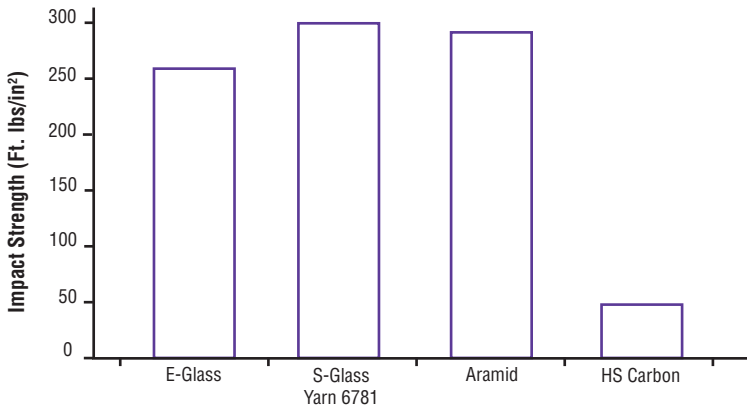


图 25 层压板冲击性能比较

刚性较大且厚度较小的层压板，其耐冲击性能差，在实际应用中有些夹芯结构的表层层压板只有0.3mm厚。尽管纤维的铺层和取向也会对材料最终的冲击性能产生影响，但针对要求冲击性能较高的情况下，通常采用混杂纤维来解决这一问题。关于这部分在下文会有详细的论述。

5.2.1.3 纤维成本

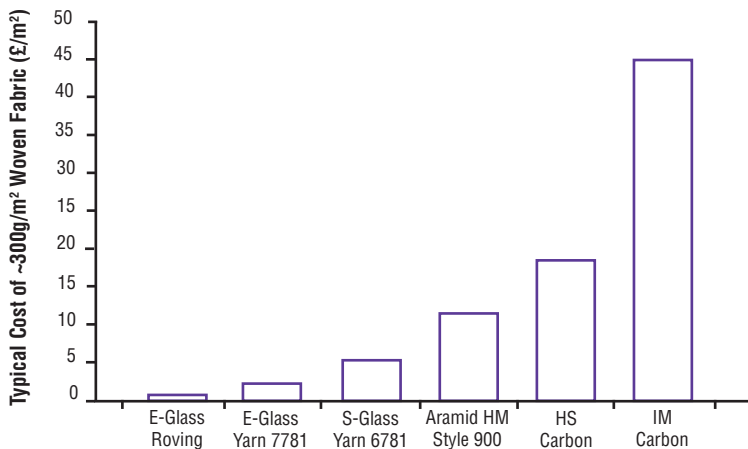


图 26 编织纤维成本比较

上图所示是克重为300g/m²的编织纤维成本比较。由于生产编织物需要使用细小尺度的纤维，因此其价格明显高于只使用大尺度纤维的单向织物。

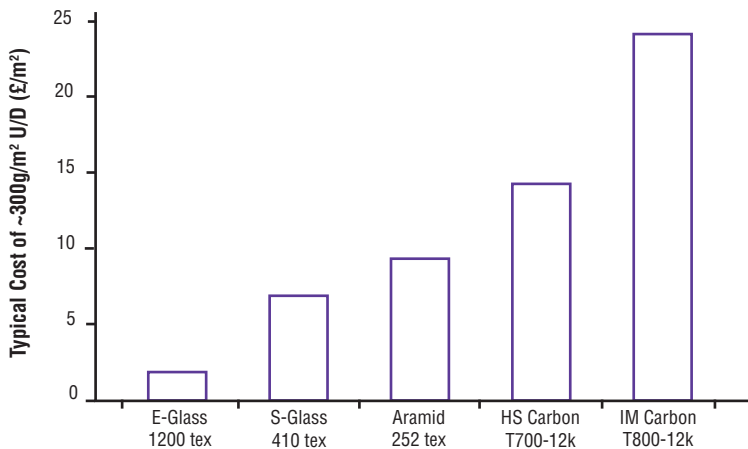


图 27 单向织物成本比较

5.2.2 纤维种类

5.2.2.1 玻璃纤维

将SiO₂，高岭土，石灰石等原料混合后通过1600℃的高温形成液态原料，熔融后的原料从带有微孔的铂金坩埚通过并冷却形成直径5~24μm的单丝。单丝通过集束装置后成为细密的原丝或相对松散的粗纱，再经过浸润剂进行表面处理以增加和树脂的结合力，同时保护纤维减少磨损。

玻璃纤维可分为如下种类:

- A. E玻纤与A玻纤相比含碱量低，拉伸和压缩强度及模量高，具有优异的电绝缘性能且成本低，但耐冲击性能相对较差。其价格大体在£1-2/kg。在玻璃钢复合材料中是最为常见的增强材料。
- B. C玻纤耐化学腐蚀，主要用来制作盛放化学品或水的管道及容器的外层表面毡。
- C. R, S, T玻纤具有比E玻纤更高的拉伸强度和模量，具有更高的吸湿后强度保持率。这几种玻纤均由细纤维制成，分别由美国OCF公司，欧洲Vetrotex公司和日本Nittobo公司制造。主要应用于航天和国防领域。产量较小且价格昂贵，不同型号的R和S价格大体在£12-20/kg。

E玻纤有如下几种供应方式:

- A. 细密的原丝很少直接出售，通常会加捻形成纱线出售。
- B. 紧密的加捻纱线，由单丝或原丝加捻形成，纱线内的单丝直径在4~13μm之间，纱线的密度由tex表征（1000米长度下纱线重量）。
- C. 松散的粗纱是由无捻的原丝或单丝构成，单丝直径在13~24μm之间，密度在300到4800不等。单丝直接集束形成的粗纱是直接粗纱，由原丝集束形成的粗纱是组合粗纱。组合的粗纱比直接粗纱的单丝直径更小，具有更加优异的浸润性和机械性能，但是也会产生悬线的问题（各原丝束张力不同导致），而且因为增加了工艺流程使得成本也相应增加。



通过纺纱工艺可以将短纤维加工成长纤维，经过加工的长纤维具有各大的表面积可以吸收更多的树脂，但与同等密度的连续长纤维相比机械性能有所下降。

5.2.2.2 芳纶纤维

芳纶纤维是一种人造有机纤维，具有比强度高，密度小的优点，耐冲击性能优异。其中低模量的芳纶纤维广泛应用于防弹装备，其压缩性能与E玻纤相当。

芳纶纤维最初由美国杜邦公司开发，商标为“Kevlar”。现在已经有多家厂商的产品加入，最著名的是Akzo Nobel公司的“Twaron”。根据机械性能和处理方式的不同，每家厂商都可提供多种型号的芳纶纤维以满足不同场合的使用要



芳纶除强度高、机械性能优异外，还具有优异的耐摩性。高模量芳纶纤维的降解性能大，但是在紫外光照射下会发生缓慢降解。

5.2.2.3 碳纤维

碳纤维是由富含碳的有机先驱体经过稳定氧化、碳化和石墨化生成。最为常用的先驱体是聚丙烯腈纤维（PAN），由其制得的碳纤维具有优异的性能。此外也可采用沥青纤维或纤维素生产碳纤维。通过调整石墨化流程的生产参数可以获得一系列具有高强度或高模量的碳纤维。碳纤维生成后需要经过表面处理工艺以增强与树脂基体的结合力，同时起到保护纤维减少磨损的作用。



在上世纪60年代末期碳纤维问世时，普通的高强度型号价格在 £ 200/kg。到1996年全世界碳纤维年产量已经达到7000吨，同等型号的碳纤维价格也降为 £ 15-40/kg。碳纤维按照强度和模量不同划分为几个等级：高强度碳纤维（HS），中模量碳纤维（IM），高模量碳纤维（HM）和超高模量碳纤维（UHM），碳纤维的单丝直径在5~7 μ m，在目前商业化的纤维中碳纤维具有最高的比刚度，极高的拉伸和压缩强度，且具有耐腐蚀，耐疲劳和蠕变的特性。碳纤维的耐冲击性能低于玻璃纤维和芳纶纤维，其中高模量和超高模量碳纤维的韧性较差，易断裂。

Strength and Modulus Figures for Commercial PAN-based Carbon Fibres:

Grade	Tensile Modulus (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Country of Manufacture
Standard Modulus (<265GPa) (also known as 'High Strength')			
T300	230	3.53	France/Japan
T700	235	5.3	Japan
HTA	238	3.95	Germany
UTS	240	4.8	Japan
34-700	234	4.5	Japan/USA
AS4	241	4.0	USA
T650-35	241	4.55	USA
Panex 33	228	3.6	USA/Hungary
F3C	228	3.8	USA
TR50S	235	4.83	Japan
TR30S	234	4.41	Japan
Intermediate Modulus (265-320GPa)			
T800	294	5.94	France/Japan
M30S	294	5.49	France
IMS	295	4.12/5.5	Japan
MR40/MR50	289	4.4/5.1	Japan
IM6/IM7	303	5.1/5.3	USA
IM9	310	5.3	USA
T650-42	290	4.82	USA
T40	290	5.65	USA

High Modulus (320-440GPa)			
M40	392	2.74	Japan
M40J	377	4.41	France/Japan
HMA	358	3.0	Japan
UMS2526	395	4.56	Japan
MS40	340	4.8	Japan
HR40	381	4.8	Japan
Ultra High Modulus (~440GPa)			
M46J	436	4.21	Japan
UMS3536	435	4.5	Japan
HS40	441	4.4	Japan
UHMS	441	3.45	USA

表 2 聚丙烯腈基碳纤维机械性能

5.2.2.4 其它纤维

除了上述的纤维外还有许多可以在先进复合材料中使用的纤维，但用量较小，主要包括：

聚酯纤维

聚酯纤维是一种低密度高韧性纤维，其耐冲击性强但模量较低。较低的刚性限制了它在复合材料中的广泛应用。主要应用在需要低密度，高耐冲击性和耐磨的场合，同时聚酯纤维的成本较低。通常聚酯纤维被用来作为表面层，可以得到平滑的表面，同时降低总重并适用于多数树脂。

聚乙烯纤维

通常情况下超高分子量聚乙烯纤维分子链无规取向，因此强度较低。但是将聚乙烯纤维溶解并通过一种特殊的gel-spinning工艺重新制成原丝后，原有的分子链被打开后重新形成沿原丝方向的同一取向，使原丝和由原丝制成的纤维的拉伸性能显著提高。拉伸模量和强度略高于E玻纤，低于碳纤维和芳纶纤维。用聚乙烯纤维制成层合板的压缩强度较低。性能上的差异加上较高的成本，更为重要的是聚乙烯纤维和树脂的界面结合性能较差。这些缺点导致聚乙烯纤维较少单独作为增强纤维使用。

石英纤维

一种含硅量极高的玻纤，具有优异的机械性能和耐高温性能（可达1000度以上）。然而复杂的生产工艺和较低的产量导致价格昂贵（14um- £ 74/kg, 9um- £ 120/kg）。

硼纤维

常用的碳纤维和金属纤维表面要覆盖一层硼以提升性能。硼纤维昂贵的价格限制其只应用在航天工业和专业运动器材领域。由直径80-100um硼纤维/碳纤维混杂增强环氧树脂复合材料，性能要高于单一硼纤维或碳纤维，弯曲强度和刚度是高模量碳纤维复合材料的两倍，硼纤维复合材料的1.4倍，剪切强度也高于两者。

陶瓷纤维

陶瓷纤维尺寸较短，主要应用于耐高温场合。陶瓷纤维增强的基体主要为金属合金等，较少在树脂基体中使用。

天然纤维

在对性能要求较低的场合可以使用由天然植物制成的纤维，例如黄麻纤维和剑麻纤维等。

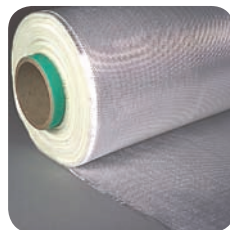
5.2.2.5 纤维表面处理

为了防止作业中对纤维造成损伤，通常要对纤维表面进行处理，表面处理也起到增强纤维与树脂结合性能的作用。对于碳纤维和芳纶纤维而言表面处理可以起到上述两种作用。表面处理在纤维制成织物前进行；对于玻璃纤维表面处理可以有多种处理方式。

玻纤表面处理

在玻纤粗纱直接应用的情况下，例如预浸料。表面处理采用“双功能”处理方式，处理过程在原丝生产时进行。

对于需要进行编织作业的纱线，表面处理过程分为两步进行：第一步处理在原丝生产时进行，目的是保护纤维防止在后续生产过程中磨损。在编织完成后保护层会被去除，去除办法可以采用加热或化学处理；第二步处理是对编织物进行处理，以增加与树脂基体的结合性，提高防水性和透明度。



碳纤维表面处理

碳纤维表面处理方式的选择要根据实际使用的树脂进行，针对不同的树脂选择不同量的处理剂。在编织物中处理剂占1-2%重量比，在原纱中占0.5-1%重量比。处理剂的成分和用量选择不但会影响到纤维的保护效果和结合性，同时也会对纤维的分散性产生影响。碳纤维也可以不经处理直接出货，但在后续的使用中很容易造成纤维损伤。大多数生产商针对不同级别的碳纤维都有3-4种处理用量可供选择。

芳纶纤维表面处理

芳纶纤维的表面处理主要是在原丝生产时进行，起到改善与树脂结合性的作用。因为芳纶纤维不易受到损伤。根据基体材料不同处理方式分为：聚合物适用处理，橡胶适用处理，防水适用处理。与碳纤维一样，芳纶纤维的表面处理也会针对不同的使用工艺采用不同的处理用量。

5.3 织物种类

在聚合物及复合材料学中，增强织物定义为由长玻纤，碳纤，芳纶纤维或混杂纤维构成的单层或多层纤维。纤维通过自身交叉连结或单独的辅助纱线固定，使全部纤维形成一

体便于操作。

织物一般按照纤维取向和编织方式进行分类。

按纤维取向主要分为以下四类：单向，0/90度交叉，多向和其它随机取向。详细介绍如下：

5.3.1 单向织物

单向织物中大部分纤维取向相同，少量纤维具有一定张力用来固定主体纤维，同时也对整体性能起到少量贡献。有些生产商将75%重量比以上同向的织物定为单向织物，而在固瑞特所有的单向织物中90%以上纤维均为同向。通常情况下单向织物的主要取向为沿成品卷方向，但主要取向也可以与成品卷方向呈90度。

单向织物可以方便地铺放在模具中，并且可以准确控制用量。同时因为单向织物中纤维平直没有卷曲可以最大限度的发挥出纤维的机械性能。通过预浸料工艺制得的单向织物可以获得更高的机械性能。



5.3.1.1 单向结构

单向织物中主向纤维的固定方式有多种，包括编织，缝合和粘结。单向织物的表面质量主要由两方面构成，即纱线密度和主向纤维与辅助固定纤维的比例。单向织物的贴合性，表面光滑程度和整体性主要由编织结构决定，而克重，孔隙率和浸润性则主要由原丝密度和纤维密实程度决定。

经向和纬向织物都可以通过缝合方式生产，为了增强织物整体性防止散落通常要在表面增加一层薄纱层。因为以上原因使得采用缝合方式生产的单向织物产量低，成本也较高。

5.3.2 0/90度织物

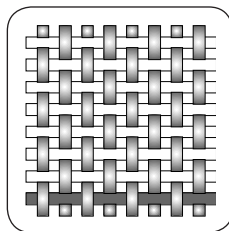
在有些情况下单一方向的纤维不能满足使用要求，而需要用到0/90度编织物。通常情况下这种编织物都是通过将两层纤维缝合制成而不是将两个取向的纤维编织在一起。关于缝合的详细介绍参见后续多向织物章节。

5.3.3 机织编织物

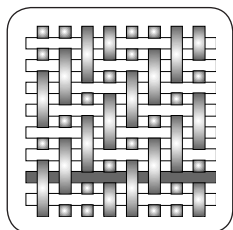
机织编织物指的是由0度和90度两个方向的纤维交互层叠形成的具有规则排列方式的编织物。织物通过两个方向纤维自身的交叉形成整体结构。随形性，表面光滑程度和稳定性由机织排列方式决定。常见的排列方式有如下几种：

5.3.3.1 平纹织物

最常见的是平纹织物，即纬向纱上下交替穿过每一根经向纱。平纹布的稳定性高和一定的孔隙率，但是随形性较差，而且由于波纹较多也会影响机械性能。特别是对于高密度纤维波纹更为明显，因此这种织法较少用于制造高密度纤维织物。



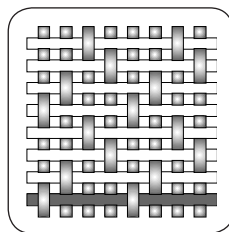
5.3.3.2 斜纹织物



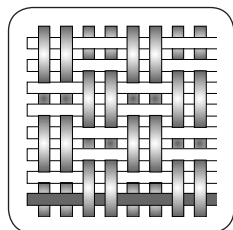
斜纹织物中一支或多支纬向纱按照固定的穿插方式上下交替穿过两根以上的经向纱。在表面形成连续或间断的斜纹图案。斜纹织物随形性，浸润性均优于平纹织物，但稳定性不如平纹织物。同时由于波纹较少，表面较平纹织物更为平滑，机械性能也高于平纹织物。

5.3.3.3 缎纹织物

缎纹织物指纬向纱按照某种顺序穿过几根经纱，按照每个织纹重复单元的纱线数目分类，主要有4-通、5-通和8-通沙缎。缎纹织物波纹少性能高，浸润性和随形性好，但稳定性较差。由于缎纹织物的不对称性导致一侧经向纱较多，而另一侧纬向纱较多。特别是在制作多层织物时需要注意防止由于不对称而产生的应力集中。



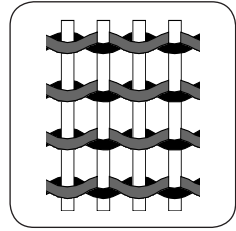
5.3.3.4 织篮式织物



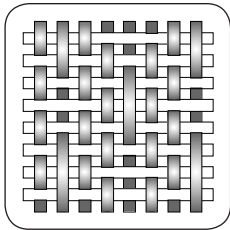
织篮式织物与平纹织物类似，基本结构为两个或更多的纬向纱为一组上下交替穿过两个或更多的经向纱。两个经向纱穿过两个纬向纱称为2x2织篮。但通常情况下经向和纬向不能完全对称，所以常见的编织方式是8x2或5x4等等。织篮式织物与平纹织物相比波纹少，强度高但稳定性低，通常用在高密度纤维织物中。

5.3.3.5 纱罗织物

纱罗织物是平纹织物的一种，它是由经向纱自身相互缠绕并上下交替穿过纬向纱，这种织法更加有效地固定了经向纱提高了稳定性，这种织物往往和其它织物配合使用，因为它的孔隙率较高难以单独使用来制备部件。

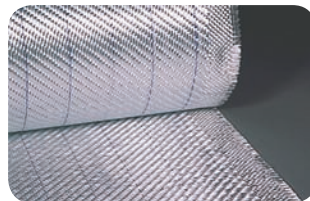
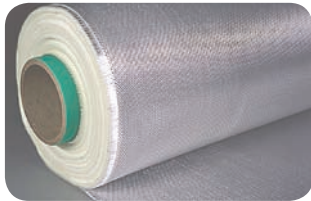


5.3.3.6 充纱罗织物



充纱罗织物是平纹织物的一种，它是由特定数量的经向纱，通常是几根上下交替穿过两个以上的纬向纱，纬向纱也以相同方式穿过经向纱。这种编织方式得到织物厚度增加，表面粗糙度加大，孔隙率提高。

5.3.3.7 编织纱线织物和编织粗纱



纱线编织成的织物比粗纱织物单位重量下的强度更高，粗纱织物生产成本低，树脂浸润性高，但因为粗纱织物只能用高密度纱线生产，只能用来制造中高密度织物。

5.3.3.8 0度/90度缝合织物

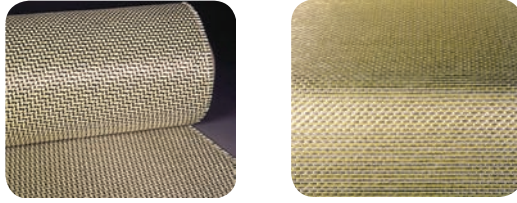
0/90织物也可以采用缝合的办法生产，两层互不交叉的纤维布通过缝合线结合在一起。与交叉编织织物相比，缝合织物可以提高20%的材料性能。主要原因在于：

- 织物波纹少，在受到外加载荷时迅速承力。
- 经向纱和纬向纱之间没有交叉点，减少了应力集中现象。
- 可采用更高密度的纤维生产，类似于单向织物。

其它的优势在于：

- 可采用克重大于1kg/平米的纤维生产较厚重织物。
- 高密度织物可降低树脂吸放量。

5.3.3.9 混杂织物



混杂纤维织物是指由两种或两种以上的纤维编织成的织物。在混杂织物中两种纤维的分布可以是一种纤维沿经向，一种纤维沿纬向。但最为常见的是在经向和纬向上都有两种纤维分布。混杂织物主要用于0度/90度交叉编织织物中，也可以用在0度/90度缝合织物和单向及多向织物中，常用的混杂织物有：

碳纤维/芳纶纤维

耐冲击性高，拉伸强度高的芳纶纤维和压缩及拉伸强度高的碳纤维构成的混杂织物，两者均为低密度纤维，但成本均较高。

芳纶纤维/玻璃纤维

低密度，耐冲击性高，拉伸强度高的芳纶纤维和压缩及拉伸强度高的玻璃纤维混杂织物，因为玻璃纤维的加入使得成本降低。

碳纤维/玻璃纤维

高压缩强度和模量，高拉伸强度和模量的碳纤维，密度较低。与玻璃纤维的配合使得成本降低。

5.3.4 多向织物

近些年来多向织物在复合材料中逐步显示出优越性。多向织物中单层或多层织物通过缝合线结合在一起。考虑到性能和成本，聚酯纤维是较为常用的缝合线。缝合织物中除了0/90度织物外，也包括其它取向的纤维织物。多向织物具有以下优点：

优点：

缝合后的多向织物与编织织物的两点主要优势在于

- (i) 更高的机械性能，由于织物中纤维取向平直没有卷曲可以更好的传递载荷且避免了应力集中。同时单层织物中有多方向纤维也增强了整体性能。
- (ii) 更快捷的铺层工艺

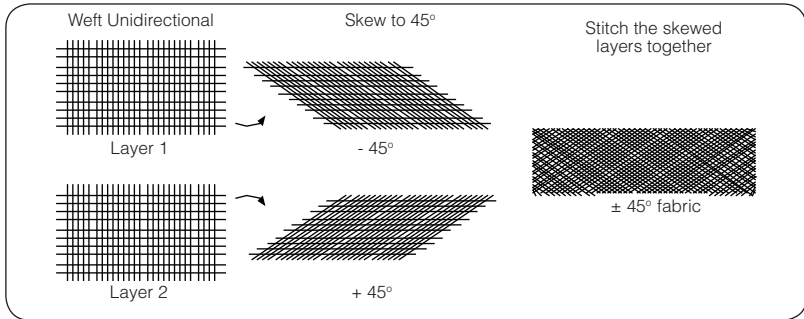
多向织物可以得到更高的单层厚度，又因为多向纤维的存在使得所需的铺层减少，极大地提高了生产效率。

缺点:

由于缝合用聚酯纤维与一些树脂体系的结合性能较差，可能成为失效起点。缝合的多向织物生产时间长，设备复杂。同时为了得到高质量的表面，缝合多向织物的外层必须覆盖由低密度纤维构成的低克重织物，也导致了成本的增加，而编织织物则不需要这些。此外密度极高的多向织物较难浸润，在生产中如果控制不好容易产生纤维集束而产生树脂富集区。特别是在0度方向。

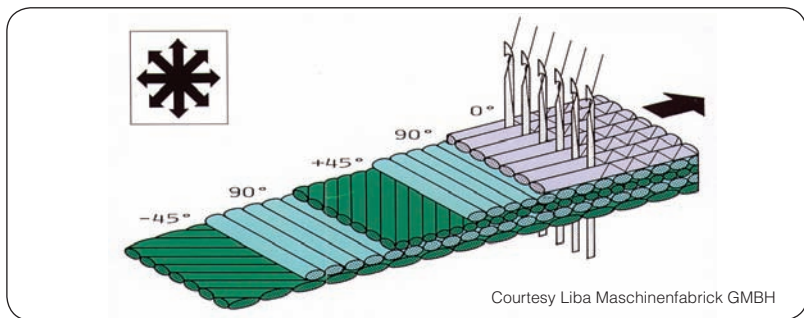
5.3.4.1 编织&缝合

通过编织&缝合方式可以制成 $\pm 45^\circ$ 度织物。再加上0/90度织物就可以构成四向织物。如图所示:



5.3.4.2 同步缝合

同步缝合是通过针织工艺的特殊设备完成，不同的设备具有不同的精度，尤其是在控制纤维走向和保持纤维平行上。这种设备的工作流程为：首先获得需要的取向和铺层，然后将各层缝合在一起，如图所示:



5.3.5 其它织物

5.3.5.1 短纤维毡

顾名思义是由随机取向的短纤维经特殊的PVA粘合剂粘接而成的毡层，主要用于船舶制造行业。尽管PVA具有优异的随形性和浸润性，但是在使用中仍需特别注意PVA易吸潮，导致水分渗透产生水泡。

目前因为短纤维毡的体积含量较低而较少在高性能复合材料制备中使用。

5.3.5.2 薄毡

薄毡是由随机取向的连续细纤维构成，通过聚酯或PVA粘合剂粘结在一起。因为强度较低而不能作为增强材料使用，主要用作表面层以改善成品表面质量。克重在5~50sqm之间，玻纤薄毡的作用在于在复合材料表面生成一层树脂富集区起到保护内层纤维的作用同时也可以防止在成品表面出现由于纤维波纹而产生的表面纹路。

5.3.5.3 三维织物

三维织物是由交叉的纤维编织而成的管状织物，直径由编织所需纤维数，纤维角度，单位长度上的节点数和纤维特数，织层结构可以采用平纹或斜纹等不同方式。通常编织角度是 ± 45 度，也可以在25度到75度间选择，角度的选择主要和纤维特数和纤维数量有关。角度越小直径越小，因此可以在轴向上通过调整编织角度来改变直径。三维织物的应用主要在桅杆，天线，驱动轴和其他需要抗扭强度较高的管状结构上。



5.4 夹芯材料芯材

5.4.1 泡沫材料

泡沫材料是最为常见的夹芯材料芯材，包括多种聚合物材料如聚氯乙烯PVC，聚苯乙烯PS，聚氨酯PU，聚醚酰亚胺PEI和苯乙烯丙烯腈SAN，密度范围从30kg/m³到300kg/m³，在复合材料结构件中常用的密度范围是40kg/m³到200 kg/m³，厚度也有多种可供选择，从5mm到50mm。



5.4.1.1 PVC泡沫

闭孔聚氯乙烯泡沫是高性能复合夹芯材料最为常用的芯材之一。尽管从化学组成上PVC泡沫是由聚氯乙烯和聚氨酯混合构成的，但在实际应用中总是习惯性的称为聚氯乙烯泡沫。PVC泡沫兼具优良的静态和动态性能，同时具有优异的防水性。PVC泡沫适用温度范围广，从-240度到80度，乃化学侵蚀。尽管PVC泡沫属于可燃材料，但是其优异

的阻燃性已经可以满足许多对阻燃性能要求较高的场合，例如火车部件等。在作为玻璃钢夹芯材料的芯材使用时，PVC泡沫一定的耐苯乙烯性能使其被广泛的应用在多个行业中。PVC泡沫一般以片状方式供应，可以提供平板或易于随形的轮廓板。

PVC泡沫主要分为两种：交联PVC和线性PVC。线性PVC(例如Airex R63.80)韧性更好，易于热成型。但是同等密度的线性PVC与交联PVC相比性能较差，耐热性和耐苯乙烯性能也较差。交联PVC的缺点在于韧性较差，代表产品如Diab H和HP型号。

此外还有一种新型的增韧型PVC，它具有交联PVC的机械性能，同时韧性上有所改进具备了线性PVC的特征。

由于PVC特殊的化学组成，决定了在与低温固化型预浸料配合使用时必须使用特殊的树脂进行密封。通常在使用前需要进行热处理以增强热稳定性，同时减少后续使用中升温过程中的放气。

5.4.1.2 聚苯乙烯泡沫

聚苯乙烯泡沫主要应用于帆船和冲浪板的制造，具有低密度(40kg/m³)，低成本和易于打磨的优点。但由于机械性能较低而较少用于高性能复合材料构件中。聚苯乙烯泡沫不能和聚酯树脂配合使用，因为聚酯树脂中的苯乙烯会将聚苯乙烯泡沫溶解。

5.4.1.3 聚氨酯泡沫

聚氨酯泡沫机械性能适中，但在长期使用中易发生树脂-芯材界面老化分离并导致分层。聚氨酯泡沫主要用于结构件中的框架部分，也可用在对强度要求不高的场合，被广泛地作为隔热材料使用。聚氨酯泡沫耐热性较高可达150度，同时具有较好的隔音性能。聚氨酯泡沫可以按照需求加工成各种形状和尺寸。

5.4.1.4 PMI泡沫

在相同密度下PMI泡沫在所有结构泡沫中具备最高的强度和模量，极佳的热稳定性也保证了它可以和高温固化预浸料配合使用。但是由于成本高昂，应用仅限于航空复合材料部件中，例如直升飞机桨叶制造。

5.4.1.5 Styrene acrylonitrile (SAN) co-polymer Foams

SAN与增韧型交联PVC类似，具备与交联PVC相似的静态性能，并且具有更高的伸长率和韧性。SAN可以吸收更多的冲击能量，而这些能量足以使传统的PVC甚至是增韧型PVC断裂。此外SAN与增韧型交联PVC的不同之处还在于，增韧型交联PVC通过添加增塑剂来提高韧性，但增塑剂存在明显的老化问题，而SAN泡沫的韧性是来自于聚合物自身，不存在明显的老化问题。

因为具备线性PVC的诸多优点，SAN在大量场合取代线性PVC应用，并展现出更高的耐温性和机械性能。同时SAN泡沫也可用于热成型工艺，制备复杂形状的部件。经过热稳定性处理的SAN可以与低温预浸料配合使用。代表产品如固瑞特A系列结构泡沫。

5.4.1.6 其它热塑性泡沫

随着新技术的不断开发，出现了越来越多的热塑性泡沫。据有代表性的是PEI泡沫，由聚醚酰亚胺/聚醚砜发泡而成，具有优异的防火性和耐高温性。尽管成本较高，PEI泡沫仍被广泛应用于对防火性能和耐高温性要求较高的场合（-194度~180度），尤其是飞机和列车的内饰件，PEI可以满足其严格的防火性能要求。

5.4.2 蜂窝材料

蜂窝材料包括多种型号，从对强度和模量要求较低的纸板蜂窝材料（如家居室内门等）到要求高性能的轻质材料（飞机结构部件等）。蜂窝材料可以制成平板或曲面形式。

热塑性蜂窝材料主要是由挤出工艺制造，再切削到需要的厚度。其它的例如纸板或铝质蜂窝材料是由多级工艺制备。首先在蜂窝材料大板表面按照特定图案涂覆粘结剂，再将多层大板粘接在一起，经过升温加压后使粘结剂固化。将固化后的板材切削后进行一定的伸长扩展成连续的六边形结构。

对于纸板蜂窝材料，粘接后的板材可以扩展成几个英尺厚，再将这种脆弱的结构整体浸入树脂槽中，经过吸干和固化后，板材具备了一定的强度后再进行切削达到需要的厚度。

以上的两种蜂窝材料，其六边形的结构都是通过拉伸工艺得到的，所以蜂窝结构的材料在拉伸方向和非拉伸方向上有明显的性能差异。

蜂窝夹芯结构的表层可以是常见的玻璃钢层，或者是木材，热塑性聚合物或金属面层，例如铝或钢。蜂窝结构的内层也可以用硬质泡沫填充，经过填充的蜂窝结构可以获得更高的表面粘接性能，同时也可以提高机械性能和隔音，隔热性效果。

蜂窝结构材料的性能主要取决于泡孔的尺寸和蜂窝板的材质和厚度，通常情况下厚度在3-50mm，尺寸在1200x2400mm，在特殊情况下也可以加工到3m x 3m。

蜂窝结构可以获得很高的模量和较低的重量，但是因为与表面层的粘接面积较小，所以必须与高性能的环氧树脂配合使用以提高粘接性能。

5.4.2.1 铝质蜂窝材料

铝质蜂窝材料可以获得最高的比强度，蜂窝尺寸有多种可供选择，最为常见的是六边形结构。通过改变铝箔厚度和蜂窝泡孔尺寸可以调整材料性能，通常铝质蜂窝材料是以未拉伸的平板方式提供，在使用前再伸展成最终厚度。

尽管铝质蜂窝材料具有优异的机械性能和较低的成本，但在特定场合下使用这种材料还要特别注意，例如在大型的船只结构中使用时需要考虑盐水侵蚀问题，另外在这种场合下使用时铝质蜂窝材料不能和碳纤维直接接触使用，因为碳纤维的导电性会加速电化学腐蚀过程。铝质蜂窝材料的另一个问题是在承受外力时性能不可恢复，蜂窝材料在承担外力时会发生一定的变形，这种变形是不可恢复的，而不像玻璃钢材料一样在撤去外力后可以恢复。这种情况会导致发生形变的位置的粘接性能降低，从而影响整体结构的机械性能。

5.4.2.2 诺梅克斯蜂窝材料

诺梅克斯蜂窝材料是用诺梅克斯纸板制成的，这种材料是芳纶纤维的一种特殊形式。诺梅克斯纸板在使用前要浸入酚醛树脂中来增加机械性能和获得优异的防火性能，这种材料与酚醛树脂配合制成的蜂窝夹芯材料被广泛的用于轻质内饰结构件。对于防火性能要求较高的列车内饰件，通常采用酚醛泡沫填充的诺梅克斯蜂窝材料作为芯材使用。

诺梅克斯蜂窝材料具有高机械性能，低密度和高稳定性，在非航天领域的高性能结构件中被广泛应用，但是如图28所示，与其它芯材相比这种材料的价格较高。

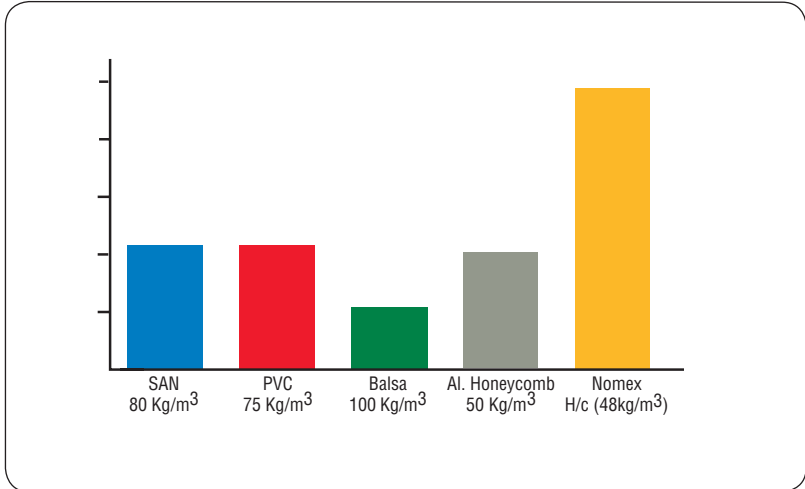


Figure 28 – Comparative core costs

5.4.2.3 热塑性蜂窝材料

除上述蜂窝材料外还有一些热塑性蜂窝材料具有低密度，易于回收的优点而得到一定的应用。这些材料的主要缺点是与表面层结合性能较差，模量较低。主要用于对机械性能要求不高的场合。常见的有以下几种：

ABS – 高模量，高耐冲击性能，高韧性，表面硬度高，尺寸稳定性好。

聚碳酸酯 – 防UV，透光性好，耐热性高&自熄性

聚丙烯 – 化学稳定性高

聚乙烯 – 低成本芯材

5.4.2.4 木材

木材可以归类为天然蜂窝材料，从微观尺度分析木材具有与合成蜂窝材料类似的六边形结构，在夹芯结构中使用时可以获得与合成蜂窝材料类似的性能。木材的主要缺点是易吸潮，通常情况下在使用前都要做密封处理，以防止吸潮腐烂。

5.4.2.5 轻木

最为常用的木材芯材是端面晶粒轻木，轻木最早是在1940年应用于水上飞机的舱体，舱体的制造采用铝作为表层，轻木作为内层芯材。这种结构可以承受水上飞机起降过程中的反复冲击载荷。这种优异的性能表现促使轻木在造船行业中得到大量应用。

除了优良的压缩性能，轻木还具有良好的隔热和隔音性能，在受热时不会发生变形并起到隔热的作用。同时具有很好的加工性，便于使用简单的工具和设备进行机械加工。

轻木的常见厚度范围是3mm到50mm，背面覆盖网格布。平板最大厚度可达100mm。针对真空辅助工艺，预浸料和压力辅助工艺（如RTM），轻木可以做预先树脂涂覆处理。轻木的主要缺点是密度较大，最小密度在 $100\text{kg}/\text{m}^3$ ，同时轻木要吸收大量的树脂，即使是已经作了封孔处理。因此受到重量的限制，轻木主要应用在对重量要求不高或需要局部高强度的场合。

5.4.2.6 其它芯材

尽管使用不是十分广泛，仍然有一部分薄层低密度的材料被用来降低重量。Coremat和Spheretex由类似于无纺布的构成，内部包含许多中空球粒以减轻自重，这种材料厚度只有1~3mm，外观类似于普通的一层增强材料。尽管密度要高于泡沫和蜂窝材料，但仍比同等厚度的玻璃钢层低很多，可以起到降低总重的作用。因为厚度较薄，在遇到曲面时也可以方便地随形。

5.4.3 设计考量

众所周知，芯材的性能通常和密度成正比。但在考量最终部件的总重时，芯材密度并非唯一的决定因素。例如低密度的芯材通常具有更多的空隙，会吸收更多的树脂，密度越低，泡孔直径越大，树脂吸收量越多。从这一点考虑蜂窝材料具有明显的优势，因为其特殊的六边形结构与表面层粘接面积小，吸收树脂少。

其次芯材与部件模具的匹配程度也会影响到部件重量。如果尺寸匹配较差会留下较多的空隙，这些空隙需要被树脂或结构胶填满，如此则增加了重量。带有网格布的泡沫或轻木可以有效地解决随形问题。带有轮廓切槽的泡沫板也可以解决随形问题，但是这两种办法都需要一定量的树脂来填充切槽后的间隙。

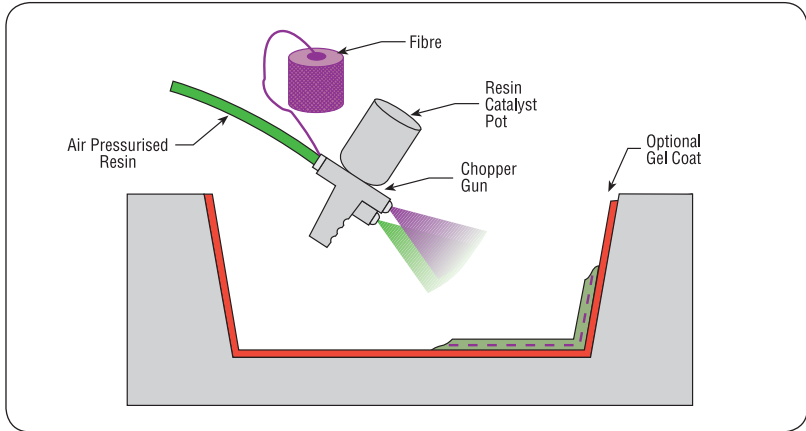
在对重量控制要求较严格的场合，可以热随形的芯材应被优先考虑，包括线性PVC和SAN泡沫，他们在加热到软化点以上时都可以方便地随形。

对于蜂窝材料而言，过量膨胀的蜂窝材料是最易于随形的。

6. 工艺方法

复合材料的原材料包括树脂、纤维和芯材等有多种选择，各种材料又有其独特的强度、刚度、韧性和热稳定性等性能，成本和产量也不尽相同。然而，复合材料作为一个整体，其最终性能不仅与树脂基体和纤维（以及夹芯材结构中的芯材）有关，而且与结构中材料的设计方法和制造工艺有密切联系。这一节中将对常用的复合材料制造方法、每种方法的主要影响因素和不同工艺如何选择原材料进行介绍。

6.1 喷涂成型



方法描述:

把短切纤维增强材料与树脂体系同时喷涂在模具内，然后在常压下固化成热固性复合材料制品的一种成型工艺。

材料选择:

树脂: 主要为聚酯

纤维: 粗玻璃纤维纱

芯材: 无, 需要单独与层合板结合

主要优点:

- i.) 工艺历史悠久
- ii.) 低成本、可快速铺覆纤维和树脂
- iii.) 模具成本低廉

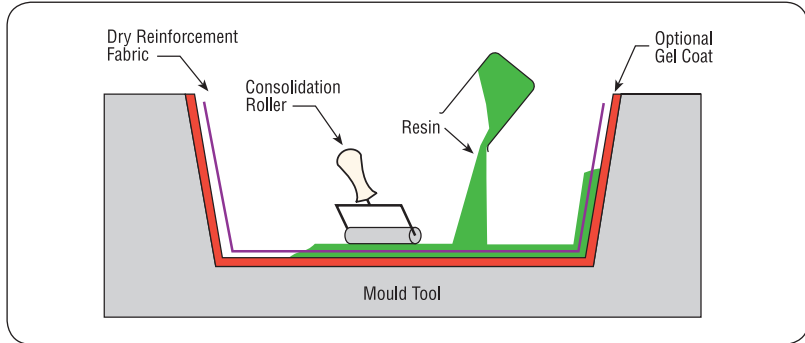
主要缺点:

- i.) 层合板易形成树脂富集区, 重量偏高
- ii.) 只能使用短切纤维, 严重限制了层合板的力学性能
- iii.) 为了便于喷涂, 树脂粘度需足够低, 损失了复合材料的力学和热学性能
- iv.) 喷涂树脂中的高苯乙烯含量意味着对操作人员的潜在危害较高, 低粘度则意味着树脂易渗透员工的工作服从而直接接触皮肤
- v.) 空气中挥发的苯乙烯浓度很难达到法律规定要求

典型应用:

简易围栏, 低载荷结构板, 如敞篷车车身、卡车整流罩、浴缸和小型船艇

6.2 手糊成型



方法描述:

手动将树脂浸润纤维，纤维可以为机织、编织、缝合或粘结等增强方式，手糊成型通常用滚轮或刷子完成，然后用胶滚挤压树脂使之渗入纤维。层合板置于常压下固化。

材料选择:

树脂: 无要求，环氧、聚酯、聚乙烯基酯、酚醛树脂均可

纤维: 无要求，但是基重较大的芳纶纤维难以手糊浸润

芯材: 无要求

主要优点:

- i.) 工艺历史悠久
- ii.) 简单易学
- iii.) 如果使用室温固化树脂，模具成本低廉
- iv.) 材料和供应商选择空间大
- v.) 高纤维含量，所用纤维比喷涂工艺长

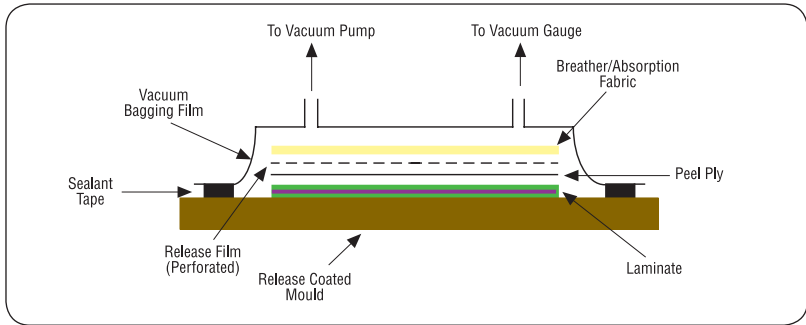
主要缺点:

- i.) 树脂混合、层合板树脂含量和品质与操作人员的熟练程度密切相关，难以获得低树脂含量且低孔隙率的层合板
- ii.) 树脂的健康和安全隐患，手糊树脂分子量越低，潜在的健康威胁就越大，粘度越低意味着树脂越容易渗透员工的工作服从而直接接触皮肤
- iii.) 如果没有安装良好的通风设备，从聚酯和聚乙烯基酯挥发到空气中的苯乙烯浓度很难达到法律规定的要求
- iv.) 手糊树脂的黏度需要非常低，因此苯乙烯或其他溶剂的含量必须较高，这样就损失了复合材料的机械/热性能

典型应用:

标准风电叶片，批量制作的船艇，建筑模型

6.3 真空袋工艺



方法描述:

真空袋工艺是上述手糊工艺的延伸，即在模具上封一层塑料膜将手糊好的层合板抽真空，给层合板施加一个大气压的压力，达到排气紧实的效果，以提高复合材料的品质。

材料选择:

树脂： 主要为环氧和酚醛树脂，聚酯和聚乙烯基酯不适用，因为它们含有苯乙烯，挥发进入真空泵

纤维： 无要求，即使基重较大的纤维也可以在压力下被浸润

芯材： 无要求

主要优点:

- i.) 可以达到比标准手糊工艺更高的纤维含量
- ii.) 空隙率比标准手糊工艺低
- iii.) 负压条件下，树脂充分流动提高了纤维的浸润程度，当然部分树脂会被真空耗材吸收
- iv.) 健康和安全的：真空袋工艺可以减少固化过程中挥发物的释放

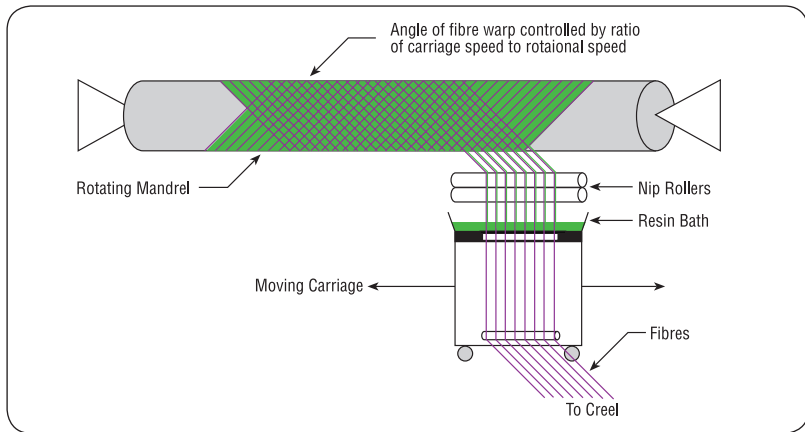
主要缺点:

- i.) 额外的工艺增加了劳动力和一次性真空袋材料的成本
- ii.) 对操作人员的技术要求较高
- iii.) 树脂混合及树脂含量的控制很大程度上取决于操作人员的熟练程度
- iv.) 尽管真空袋减少了挥发物的释放，操作人员受到的健康威胁仍然高于灌注或预浸料工艺

典型应用:

大尺寸、单次限定版的游艇，赛车零部件，船舶制造过程中芯材的粘结

6.4 缠绕成型



方法描述:

缠绕工艺基本用于制造中空、圆形或椭圆形结构件，如管道和槽。纤维束经过树脂浸润后沿各种方向缠绕在芯轴上，工艺过程由缠绕机和芯轴转速控制。

材料选择:

树脂: 无要求, 如环氧、聚酯、聚乙烯基酯和酚醛树脂等

纤维: 无要求, 直接使用线轴架的纤维束, 不需要机织或编织成纤维布

芯材: 无要求, 但蒙皮通常为单层复合材料

主要优点:

- i.) 生产速度快, 是一种经济合理的铺层方式
- ii.) 可通过测定穿过树脂槽的纤维束携带树脂量控制树脂含量
- iii.) 纤维成本最小化, 无中间编织工艺
- iv.) 结构性能优异, 因为直线纤维束可以沿各个承载方向铺层

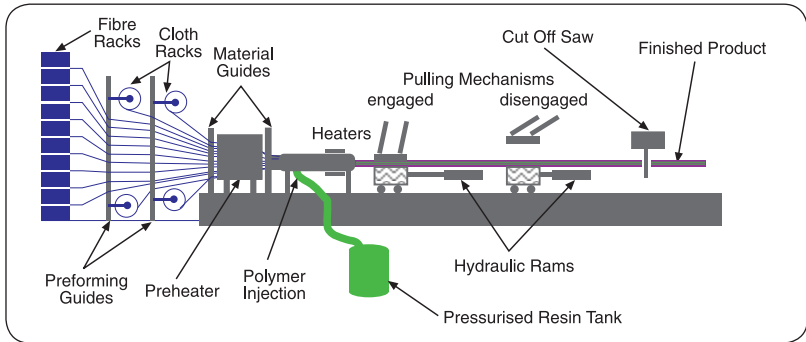
主要缺点:

- i.) 此工艺仅限于圆形中空结构
- ii.) 纤维不易沿部件轴向准确排布
- iii.) 大型结构件的芯轴阳模成本较高
- iv.) 结构外表面非模具面, 因此美观性较差
- v.) 使用低粘度树脂, 需要注意力学性能和健康安全性能

典型应用:

化学品储藏罐和输送管, 气缸, 救火员呼吸罐

6.5 挤拉成型



方法描述:

从线轴架抽出的纤维束浸胶后穿过加热盘，在加热盘完成树脂对纤维的浸润，并且控制树脂含量，最终将材料固化成要求的形状；这种形状固定的固化产品被机械切割为不同长度。纤维也可以沿0度以外的方向进入热盘。挤拉成型是一个连续的生产过程，制品截面通常有固定形状，允许有微小变化。将通过热盘的预浸润材料固定并铺入模具立即固化，虽然这样的流程连续性较差，但可以实现截面形状的改变。

材料选择:

树脂：通常为环氧、聚酯、聚乙烯基酯和酚醛树脂等

纤维：无要求

芯材：未普遍使用

主要优点:

- i.) 生产速度快，是一种经济合理的预浸润及固化材料的方式
- ii.) 树脂含量控制精确
- iii.) 纤维成本最小化，无中间编织工艺
- iv.) 结构性能优异，因为纤维束沿直线排布，纤维体积分数较高
- v.) 纤维浸润区域可完全密闭，减少挥发物释放

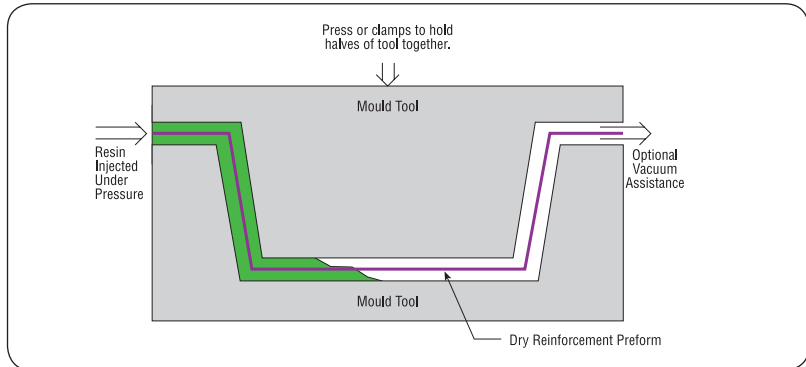
主要缺点:

- i.) 此工艺限制了截面形状
- ii.) 加热盘成本较高

典型应用:

房屋结构的梁和桁架，桥梁，梯子和围栏

6.6 树脂传递模塑工艺 (RTM)



方法描述:

将干纤维铺覆在下模内，可以预先施加压力使纤维尽量与模具形状贴合，并予以粘合绑定；然后，把上模固定在下模上形成型腔，再将树脂注入型腔。通常采用真空辅助树脂的注入和对纤维的浸润，即真空辅助树脂注入工艺（VARI）。一旦纤维浸润完成，即关闭树脂导入阀，并将复合材料进行固化。树脂注入和固化既可以在室温下进行，也可以在加热条件下完成。

材料选择:

- 树脂：通常为环氧、聚酯、聚乙烯酯和酚醛树脂，双马来酰亚胺树脂可以在高温下使用
- 纤维：无要求。缝合纤维更适合此工艺，因为纤维束间隙利于树脂传送；有专门研发的纤维可以促进树脂流动
- 芯材：蜂窝泡沫不适用，因为蜂窝单元将被树脂充满，压力也会导致泡沫塌陷

主要优点:

- i.) 纤维体积分数较高，孔隙率低
- ii.) 由于树脂被完全密封，健康安全，操作环境干净整洁
- iii.) 减少劳动力使用
- iv.) 结构件上下两面均为模具面，易于后续表面处理

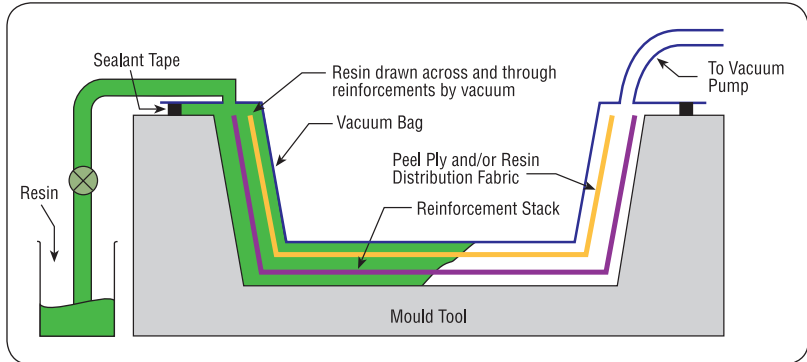
主要缺点:

- i.) 搭配使用的模具价格昂贵，为了承受较大压力，重量大，相对笨重
- ii.) 仅限于小型部件的制造
- iii.) 易出现未浸润区域，导致大量报废

典型应用:

小型而复杂的航天飞机和汽车零部件，火车座椅

6.7 其他灌注工艺 - SCRIMP, RIFT, VARTM等



方法描述:

将干纤维以类似于RTM工艺中的方式铺覆，然后铺上剥离布和导流网。铺层完成后，用真空袋完全密封，在真空度达到一定要求时，将树脂导入整个铺层结构。树脂在层合板中的分布依靠导流网引导树脂流动来实现，最后自上而下将干纤维完全浸润。

材料选择:

树脂: 通常为环氧、聚酯、聚乙烯酯树脂

纤维: 任何常见纤维。缝合纤维更适合此工艺，因为纤维束间隙加速树脂传送

芯材: 蜂窝泡沫不适用

主要优点:

- i.) 同RTM工艺，但仅其中一面为模具面
- ii.) 模具一面为真空袋，大大节省模具成本，且对模具承受压力的要求降低
- iii.) 大型结构件也可以具有很高的纤维体积分数和较低的孔隙率
- iv.) 标准的手糊工艺模具改造后可用于此工艺
- v.) 夹芯结构可一次成型

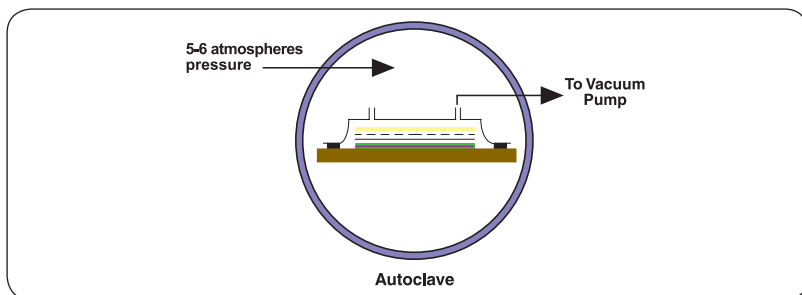
主要缺点:

- i.) 对于大型结构，工艺相对复杂，且修补无法避免
- ii.) 树脂粘度必须非常低，也降低了力学性能
- iii.) 易出现未浸润区域，导致大量报废

典型应用:

试制小型船艇，火车和卡车的车身板，风电叶片

6.8 预浸料 - 高压釜工艺



方法描述:

纤维或纤维布由材料制造商使用含有催化剂的树脂预先浸润，制造方法为高温高压法或溶剂溶解法。催化剂为室温潜伏型，使材料在室温下有几周或几个月的有效期；冷藏条件可以延长其储存期限。预浸料可以手工或机器铺入模具表面，然后覆盖真空袋，加热至120–180 °C。加热后树脂可以再次流动，并最终固化。可以用高压釜对材料施加额外的压力，通常可以达到5个大气压。

材料选择:

树脂: 通常为环氧、聚酯、酚醛树脂，耐高温树脂如聚酰亚胺、氰酸酯和双马来酰亚胺也可使用

纤维: 无要求。纤维束或纤维布均可

芯材: 无要求，但泡沫需耐高温高压

主要优点:

- i.) 树脂和固化剂比例以及树脂含量均由供应商准确设定，很容易获得高纤维含量和低孔隙率的层合板
- ii.) 材料具有优良的健康安全特性，工作环境洁净，潜在地节省了自动化和人工成本
- iii.) 单向材料纤维成本最小化，无需中间工艺将纤维织成布
- iv.) 制造工艺要求树脂高粘度浸润性良好，也优化了力学和热学性能
- v.) 室温下可工作时间的延长意味着，结构优化以及复杂形状的铺层亦很容易实现
- vi.) 潜在地节省了自动化和人工成本

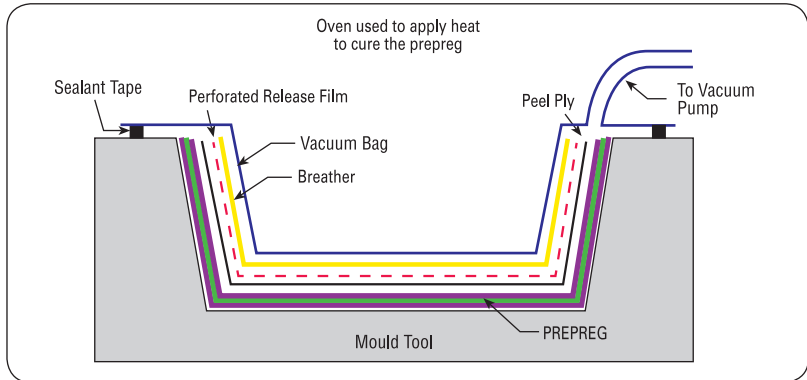
主要缺点:

- i.) 材料成本增加，但为了满足应用需求也是难以避免的
- ii.) 需要高压釜完成固化，成本较高，操作时间较长且有尺寸限制
- iii.) 模具需要承受高的工艺温度，对芯材有同样的要求
- iv.) 对于较厚部件，预浸料铺层时需预抽真空，以排除层间气泡

典型应用:

航天飞机结构件（如机翼和尾部），F1赛车

6.9 预浸料 - 非高压釜工艺



方法描述:

低温固化预浸料制造工艺与高压釜预浸料完全相同，不同的是树脂的化学特性允许其在60-120° C实现固化。对于低温60° C固化，材料的工作时间仅一周；对于高温催化剂（>80° C），工作时间可达到几个月。树脂体系的流动性允许仅使用真空袋固化，避免使用高压釜。

材料选择:

树脂: 通常仅环氧树脂

纤维: 无要求，与传统预浸料一样

芯材: 无要求，但使用标准PVC泡沫需特别注意

主要优点:

- i.) 具备传统高压釜预浸料 ((i.) - (vi.)) 全部优点
- ii.) 模具材料便宜，如木材，因为固化温度较低
- iii.) 大型结构件制造工艺简单化，只需真空袋加压，循环烤箱的热空气或者模具本身的热空气加热系统即可满足固化要求
- iv.) 常见的泡沫材料也可使用，工艺较为成熟
- v.) 相比于高压釜，能耗更低
- vi.) 先进的工艺保证了良好的尺寸精度和可重复性

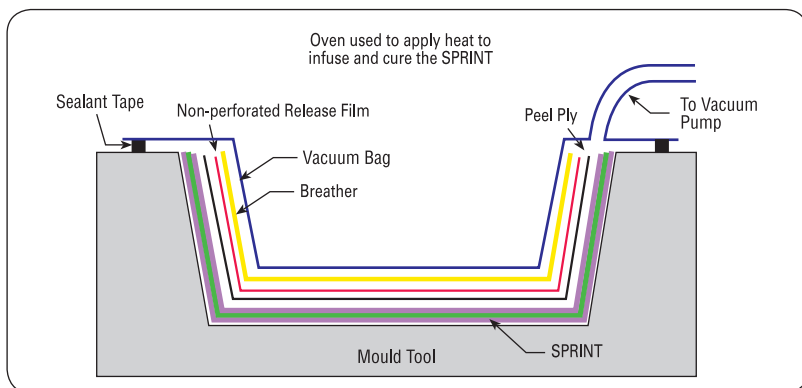
主要缺点:

- i.) 材料成本仍然高于干纤维，尽管树脂成本低于航空航天用预浸料
- ii.) 模具需要承受高于灌注工艺的温度（80-140° C）

典型应用:

高性能风电叶片，大型赛艇和游艇，救援飞机，火车部件

6.10 半预浸料SPRINT/梁用预浸料SparPreg 非高压釜工艺



方法描述:

较厚结构 (>3mm) 中使用预浸料很难在固化过程中将层间或重叠铺层部分的气泡排出, 为了克服这一困难, 预抽真空被引入了铺层工艺, 却显著增加了工艺时间。近年来, 固瑞特推出了一系列具有专利技术的改进型预浸料产品, 使高品质 (低孔隙率) 较厚层合板的制造实现了一步完工艺即可完成。半预浸料SPRINT由两层干纤维夹一层树脂膜的夹芯结构组成, 材料铺入模具后, 真空泵即可将其中的空气在树脂升温变软并浸润纤维前完全抽干, 然后再进行固化。梁用预浸料SparPreg是一种改进的预浸料, 在真空条件下固化时, 可以很容易地将气泡从粘合的两层材料间排除。

材料选择:

树脂: 多为环氧树脂, 其他树脂也可用

纤维: 无要求

芯材: 大部分, 但使用标准PVC泡沫需特别注意高温

主要优点:

- 对于较厚的部件 (100mm), 依然可以精确获得高纤维体积分数和低孔隙率
- 树脂体系的起始状态为固体, 高温固化后性能优异
- 允许使用成本较低的高基重纤维布 (如1600克/平方米), 提高铺层速度, 节约制造成本
- 工艺十分先进, 操作简单且树脂含量精确控制

主要缺点:

- 材料成本仍然高于干纤维, 尽管树脂成本低于航空航天用预浸料
- 模具需要承受高于灌注工艺的温度 (80-140° C)

典型应用:

高性能风电叶片, 大型赛艇和游艇, 救援飞机

7. 二次粘接绑定

复合材料多被应用于重量为关键考虑因素的领域，所以在复合材料的连接和整合过程中也需要额外注意减轻总量，这也是使用粘接剂连接复合材料的重要原因，其他原因包括：

- 美观性 - 设计的审美考虑
- 技术性 - 接头的强度，粘接的工艺复杂度
- 经济性 - 粘接成本，减少部件数目

7.1 粘接理论

粘接基础理论比较复杂，主流的包括有4种机理：

- 机械层间联锁
- 界面渗透理论
- 静电理论
- 吸收理论

以及第五种理论，弱界面（WBL）形成机理阻碍了高质量绑定的形成。

7.1.1 机械层间联锁

多数粘接剂的使用者首先能理解到的就是粘接表面间的机械联锁效应。在粘接绑定或表面涂层前，往往先通过打磨处理表面，以增强表面的机械联锁能力。表面处理的好处包括去除表面粘脏、粗糙化、纹理化表面以获得更好的粘接效果。

关于材料表面粗糙度和粘接强度关系的研究说明两者明显相关，但这并不说明所有的粘接现象都和该机理有关系。

7.1.2 界面渗透理论

由Voyutskii在二十世纪60年代提出的，以Ficks扩散法则为模型，经过一系列试验在不同的温度和时间条件下对聚合物进行渗透性粘结。结果认为，聚合物界面的扩散需要一定程度的新键生成和互相的溶解效应。

溶解理论可以解释聚合物间自动粘接的现象和溶剂连接无定形聚合物，但是不能解释有机物和无机物结合面的形成机制。

7.1.3 静电理论

静电理论的基础是如果两种物质的电子能带结构相异则具有静电亲和力，能带间电子的互相交换导致分子间的静电吸引。但关于这个理论，学术界一直争论不休，并不能够成为主流的粘接机制。

7.1.4 吸收理论

吸收理论认为基体和粘接剂之间首先产生紧密的结合，界面的粘接是通过微粒间作用力获得，包括分子、原子、离子间两相作用力。属于这种理论的有多种绑定形式，最常见的就是范德华力（Van der Waals forces）。

7.1.5 弱界面层

“良好”接头的概念是基于基体和粘接剂的共同失效的，任何失效于交界面的接头被认为是“非良好”的，该种情况认为由“弱界面层”导致的。

最简单的“弱界面层”就是粘接界面的污染（比如油污），也有其他原因，比如不正确的表面处理，基体和粘接剂的不兼容，暴露于外界环境导致弱界面的形成。

7.2 表面预处理

待粘接件的表面处理被认为是关键和必要的，无论是即时粘接还是永久粘接。

表面处理是一个复杂的话题，需要综合考虑基体、粘接剂和使用的场合。

可以采用的粘接技法包括（但不限于）：

去油脂

- 肥皂 + 水
- 高压冲洗
- 超声清洁
- 溶剂擦洗
- 挥发去油

机械打磨

- 手动打磨
- 工具打磨
- 喷丸处理

化学清洗

- 碱液清洗
- 酸液清洗
- 涂抹改性
- 阳极腐蚀
- 粘接增强剂处理
- 聚合物专用处理剂（如 Tetra Etch）

气象处理

- 火焰
- 电弧放电
- 等离子气

粘接的最终效果决定于基体的表面处理、粘接剂性能、工艺以及最后的应用。

7.3 粘接剂的选择

粘接剂的选择需要考虑其粘结性并符合应用场合与设计需求。结构粘接剂种类繁多，根据化学结构可以分为以下几类

7.3.1 环氧类或增韧环氧类(Epoxy)

作为最大的化学粘接剂家族，它可以提供：

- 单组分热固化胶膜
- 胶粘剂，单组分热固化型（130℃~160℃ 固化20~60分钟）双组分（室温固化）
- 合成型或泡沫型胶粘剂用于空隙填充

环氧型粘接剂优势：

- 高机械强度（20~40Mpa 剪切强度）
- 对多数金属、高分子复合材料、塑料、水泥、玻璃、木材卓越的粘接性
- 高的化学抗性
- 耐久性（部分被环氧粘接剂连接的飞机部件的工作寿命甚至超过40年）
- 刚性（增韧型粘接剂除外），但剥离强度和抗劈裂能力会下降

环氧型粘接剂经常用于需要高模量、高刚度（即时飞行控制：机翼拍打板，方向舵）的航空制造领域，如机翼前缘和尾缘、引擎机舱罩、三明治结构绑定以及飞机外壳的刚性梁等。

它们同样也用于风电叶片的粘接，工业设备（管道、缸体），电器设备和印刷电路板等。

7.3.2 聚氨酯类(PU)

半结构性聚氨酯类（PU）粘接剂（剪切强度6~20Mpa不等）对高分子复合材料、金属、塑料、玻璃、木材都有很好的粘接效果，相对环氧类粘接剂使用更灵活一些。

PU有单组分和两组分（室温、低温固化），价格也较环氧类便宜。

用途包括结构板粘接（如公共汽车等大型运输工具），舱门或汽车门，三明治结构板，FRP船舶。如卡车、冷藏车采用钢或铝合金构架，使用两组分PU粘接剂对GRP延伸板和结构架粘接。

7.3.3 丙烯酸、甲基丙烯酸类结构粘接剂(Acrylics、methacrylates)

两组分粘接剂，多种混合比率，较快的固化速度（10分钟到2小时不等），高的抗剪切强度（10~30Mpa），对塑料、高分子复合材料卓越的粘结性，高冲击强度和疲劳抗性（广泛适用于船体需要承受变化载荷的部件），良好抗水性和抗化学腐蚀性，中等价格。

这种类型粘接剂正在快速发展，已经替代部分聚酯、环氧粘接剂，适用于更灵活的场合。

7.3.4 聚酯类(Polyester)

聚酯树脂的生产可提供经过改进的聚酯类粘接剂，它们与催化剂共同反应。

这些粘接剂多数用于造船行业聚酯部件的加强和绑定，固化后它们将变硬、变脆，但是其缝隙填充能力不错。

剪切强度约为10Mpa,适用于船壳筋板的粘接，并降低成本。

7.3.5 氨基 - 丙烯酸 (Urethane-acrylates)

可灵活使用的结构粘接剂，1% ~ 2%催化剂室温固化，与金属、塑料、木材的良好粘接力。

剪切强度适中（10~20Mpa），较好抗冲击韧性及防开裂能力。达10mm缝隙填充能力，抗潮湿环境，不易吸水。多用于船舶结构和车体部件的制造。

7.3.6 热稳定型粘接剂: 双马来酰亚胺 (Bismaleimides) 聚酰亚胺 (Polyimides) 氰酸酯 (Cyanate esters)

该类粘接剂价格较高，多以胶膜形式供应，抗高温能力强。比如聚酰亚胺工作温度可达200℃ ~ 300℃，双马来酰亚胺200℃ ~ 250℃。然而粘接工艺要求也非常高，需要达300℃高温高压（15Bar）固化条件，因而热压模工艺比较适用。

此种材料仅用于需要高温性能的航空航天领域（如超音速战机外壳，在某些运行条件下表面温度可达260℃）。

7.3.7 (Anaerobics) 和氰基丙烯酸酯 (cyanoacrylates)

用于粘接热塑性的小件材料，可以作为机械部件使用。氰基丙烯酸酯比较脆，Anaerobics对热塑性和热固性材料都有较好粘性。

7.4 接头的设计

除了材料选择和表面处理，接头的设计制造也是尤为重要的。

接头设计主要需要考虑载荷的传递路径。粘接剂的抗压性和抗剪切能力相对抗拉性较强，尽量使接头减少剥离性质的载荷。待粘构件的刚性和潜在变形效果需要得到考虑，一般接头的设计都不会引入较大的剥离强度载荷。

图29给出一些接头设计方案:

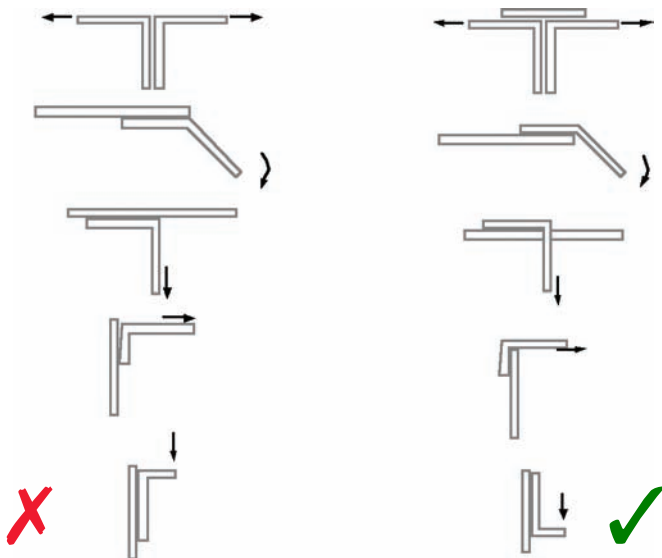


图 29 接头的结构设计

8. 凝胶、固化与后固化

与催化剂或固化剂混合后，粘接树脂会不断稠化凝胶直到失去原有流动性，这个时刻称为“凝胶点（gel point）”。之后树脂会继续固化（Cure）直到达到最终硬度和性能，这一固化过程伴随放热反应并反之影响反应速率。反应速度是由促进剂（accelerator）控制，如聚酯和乙烯基类粘接剂，但环氧类粘接剂固化剂的量不决定反应速度。聚酯类粘接剂的反应剧烈程度和初始力学性能的形成速度都高于同等的环氧类粘接剂。

对于上述树脂来说加热是可以达到加速固化效果的，尤其可以加速常温需要几天完成固化的情况，可以粗略估算，每升高 10°C 反应速度会增加一倍，比如 20°C 下固化时间为25分钟，则推算 30°C 下固化时间为12分钟，当然材料的放热会影响固化时间。高温下的固化同时也提升材料的机械性能和热学性能，但最终力学性能获得还需要经过所谓的“后固化Post cure”处理。

后固化工艺是将常温固化的材料经升温固化处理以增加树脂材料交联密度，这样通过提高材料固化度来获得更好的材料性能，后固化的温度和时间是反相关的，越高固化温度，所需时间就越短。

后固化还可以提高材料的玻璃化转变温度(T_g)，以提高材料的高温工作能力。

9. 粘接测试和检测

因为粘接材料和部件大多采用一次固化成型工艺，部件的质检也需要从多个方面考察。如果认为生产工艺，产品设计及材料选择是按照要求执行的，则目视检验等无损检测形成了质检的第一步。

9.1 材料的无损检测

9.1.1 目视检测

脱层、错层、树脂溢出、干纤、气孔、模具印痕等缺陷是很容易通过目视判定的，配合几何尺寸的检查，目视检验可以发现简单的工艺错误和材料的质量问题。

有些时候材料的缺陷是非肉眼所能识别的，这就要借助于更复杂的无损检测手段。

9.1.2 敲击检测

敲击检测有一个常用检测空隙类缺陷的方法，因为其低成本和有效性。可以用高硬度物体敲击固化材料层表面，听过分辨敲击声频率、声响的变化初步判定材料缺陷。

优势:

- 简单、快捷、低成本

劣势:

- 人的判断影响结果的准确度
- 未固化材料不能有效传递声音故敲击法不适用

9.1.3 超声检测

超声检测和前述的敲击检测原理类似，不同点在于超声的频率是在人耳听觉范围之外（大于20,000Hz）。超声发生器发射超声波通过待检测区域并由另一端的超声接收器接收。科技的进步为超声检测创造条件，Air-coupled脉冲超声系列设备在市场上可提供。

优势:

- 可检测缺陷范围大
- 3-D定位层间缺陷
- 根据检测速度可以进行慢速解析

劣势:

- 对结果的判断需要检测经验
- 对未固化材料不适用

9.1.4 CT扫描

电脑断层摄影（CT扫描）将X射线透射物体，并由另一面的接收端收集透射信息。通过多角度透射可以对物体进行3-D图像解析，可以将缺陷的大小的位置完全反映出来。

优势:

- 3-D精确信息，给出缺陷位置和大小
- 可检测部分的高解析度

劣势:

- 非常高的检测成本，较长的检测时间
- 对健康和安全的担忧

9.1.5 激光剪切测量技术（Shearography）

激光剪切检测技术是将试样在瞬时极大的外力下产生变形，所产生的层间错位用激光散斑干涉法测量。预想变形可以通过边界条件和受力大小计算出来，通过比对实际的错位和预想变形可以了解试件损伤的情况。

优势:

- 有效定位脱层位置
- 精确给出缺陷的位置和大小

劣势:

- 仅针对位错差异的检测
- 仪器较为昂贵

9.1.6 热成像技术（Thermography）

通过对试件局部加热，用红外摄像机观察试件导热情况。由于缺陷原因产生导热情况的差异可以判断缺陷的性质。

优势:

- 快速进行测试的方法适合大面积区域。

劣势:

- 缺陷深度大于其直径三倍的很难检测到。
- 仪器较为昂贵

9.1.7 拉姆波检测（Lamb Wave）

将可透型拉姆波（一种可穿透固体的弹性波）通过试样，并用传感器在另一端接收信号。信号的放大率用于判断部件存在的缺陷。传感器需要嵌入部件中起到传递和接收波的作用。

优势:

- 适用于快速测试超大部件

劣势:

- 对缺陷特性判断并不准确，对一些缺陷种类不敏感。
- 拉姆波对未固化件没有穿透性

9.1.8 放射成像 (Radiography)

放射成像中，X射线从一面透射试样至另一面，并被探测器收集。不同材料的射线吸收率不同，通过判断射线的吸收情况可以了解缺陷的情况。对裂纹和脱层的检测，有必要可以采用染料渗透法 (dye-penetrant)。

优势:

- 简便易行的测试方式
- 好的系统解决方案

劣势:

- 需要X射线发射器
- 健康与安全的考虑

9.2 破坏性测试

在材料设计阶段为了优化生产工艺和材料性能，通常用材料力学性能测试综合了解试样受破坏时表现出的性能。

9.2.1 力学性能测试

材料的测试方法多种多样，对于材料特定性能的调查需要采取合适的检测方法，试样的设计、专业的设备，也同时需要考虑测试环境 (如温度、湿度) 情况，测试前试样的状况对最终结果有较大影响。

表3推荐了一些复合层板常用的测试方法:

Property & method	Recommended standard
Tensile properties	
- Unidirectional	BS EN ISO 527-5 & 1
- Multiaxial	BS EN ISO 527-4 & 1
Compressive properties	
BS EN ISO 14126	
Flexural properties	
BS EN ISO 14125	
Interlaminar shear strength	
BS EN ISO 14130	
In-plane shear	
BS EN ISO 14129	
Notched (hole) tensile strength	
ISO NWI (UK draft) / ASTM D 5766	
Notched (hole) compressive strength	
ISO NWI (UK draft) / ASTM D 6484	
Bearing properties	
- Pin	ISO NWI (UK draft) prEN6037
- Bolt	ASTM D 5961
Fracture toughness	
- Mode I	ISO 15024
- Mode II	ISO NWI proposal from VAMAS
Fatigue properties	
ISO/CD 13003	
Fibre, resin & void content	
Glass fibre	ISO 1172/ISO 7822
Carbon fibre	ISO 14127
Density of plastics	
ISO 1183	
Hot/wet conditioning	
PrEN 2823	
Out-gassing	
ESA-PSS-01-722	
Coefficient of linear expansion	
ISO 11359-3	

表3 层合板常用测试方法

对于三明治板，下表列举了常用的方法:

Property & method	Recommended standard
Flexural properties	
- 3 point bend	ASTM C 393
- 4 point bend	ASTM C 393
Shear	
ISO 1922 / ASTM C 273	
Climbing drum peel	
BS EN ISO 5350 C13 / ASTM D 1781	
Flatwise tension	
BS EN ISO 5350 C6 / ASTM C 297	
Edgewise compression	
ASTM C 364	

表4 三明治板的力学性能测试方法

关于复合材料的物理力学性能的测试方法只是众多种测试方法的一小部分。

对于任何测试项目和确认程序，测试方法的选定是至关重要的，测试结果的输出表现了材料该方面的性能而且可以根据标准判定是否是可接受的，优秀测试手段增加了对材料该性能的理解程度。

Estimating Quantities of Formulated Products

Laminating Resins

$$\text{Resin/ Hardener Mix Required (g)} = \frac{A \times n \times W_f \times R.C.}{(1 - R.C.)} \times 1.5^*$$

Where: A = Area of Laminate (sq.m)
n = Number of plies
W_f = Fibre weight of each ply (g/sq.m)
R.C. = Resin content by weight

Typical R.C.'s for hand layup manufacturing are:

Glass - 0.46
Carbon - 0.55
Aramid - 0.61

Gelcoats and Coatings

Solvent Free

$$\text{Resin/ Hardener Mix Required (kg)} = \frac{A \times t \times \rho_m}{1000} \times 1.5^*$$

Solvent Based

$$\text{Resin/ Hardener Mix Required (kg)} = \frac{A \times t \times \rho_m}{10 \times S.C.} \times 1.5^*$$

Where A = Area to be coated (sq.m)
t = Total finished thickness required (μm)
ρ_m = Density of cured resin/hardener matrix (g/cm³)
S.C. = Solids content of mix (%)

*Assuming 50% wastage, for resin residue left in mixing pots and on tools.

This wastage figure is based on our experience of a wide variety of workshops, but should be adjusted to match local working practices.

Laminate Formulae

Fibre Volume Fraction From Densities

$$FVF = \frac{(\rho_c - \rho_m)}{(\rho_f - \rho_m)} \quad (\text{assuming zero void content})$$

Fibre Volume Fraction from Fibre Weight Fraction

$$FVF = \frac{1}{1 + \frac{\rho_f}{\rho_m} \left(\frac{1}{FWF} - 1 \right)}$$

Fibre Weight Fraction from Fibre Volume Fraction

$$FWF = \frac{\rho_f \times FVF}{\rho_m + (\rho_f - \rho_m) \times FVF}$$

Cured Ply Thickness from Ply Weight

$$CPT \text{ (mm)} = \frac{W_f}{\rho_f \times FVF \times 1000}$$

- Where
- FVF = Fibre Volume Fraction
 - FWF = Fibre Weight Fraction
 - ρ_c = Density of Composite (g/cm^3)
 - ρ_m = Density of Cured Resin/ Hardener Matrix (g/cm^3)
 - ρ_f = Density of Fibres (g/cm^3)
 - W_f = Fibre Area Weight of each Ply (g/sqm)

全球分布和联络地址

Gurit Headquarters

Gurit Services AG
Schaffhauserstrasse 339
CH-8050 Zürich

T +41 44 316 1560

F +41 44 316 1569

Gurit (New Zealand) Ltd

Ground Floor, Unit D
Armstrong Road, Albany
Auckland, New Zealand

T + 64 9 448 5650

F + 64 9 448 5653

Gurit (Tianjin) Ltd

No.1 Hengtong Road
YSP, TEDA, Tianjin
P.R. China

T +86 22 8210 6850

F + 86 22 8210 8622

Gurit (UK) Ltd

St Cross Business Park
Newport, Isle of Wight
PO30 5WU, UK

T +44 1983 828000

F +44 1983 828100

Gurit (USA) Inc

Lauderdale Marine Center
2019 SW 20th Street
Suite 234, Fort Lauderdale
Florida (USA), 33315

T +1 954 423 9630

F +1 212 419 9498

Gurit (Canada) Ltd

175 Rue Peladeau
Magog, Quebec
Canada, J1X 5G9

T +1 819 847 18 63

F +1 819 847 25 72

Gurit (Zullwil) AG

Fabrikweg 54
4234 Zullwil, Switzerland

T +41 (0) 61 795 06 01

F +41 (0) 61 795 06 04

Gurit (Kassel) GmbH

Otto-Hahn-Str. 5, D-34123
Kassel, Germany

T +49 (0) 561 99 85 63-0

F +49 (0) 561 99 85 63-22

Gurit (Spain) Ltd

Romica Business Park
Albacete, Spain

T +34 967 254 507

F +34 967 254 005

Gurit (Australia) Pty Ltd

Unit 1A / 81 Bassett Street
Mona Vale, 2103 NSW
Australia

T +61 (0) 2 9979 7248

F +61 (0) 2 9979 6378

Gurit (India) Private Ltd

Office No.9, 3rd Floor
Business Avenue, D.P. Road
Aundh, Pune 411 007, India

T - 0091 20 40059584

F - 0091 20 40059870