

# 亚麻非织造织物增强复合材料的研究

## 摘 要

本课题主要研究以亚麻纤维针刺非织造物为增强体的复合材料板材的制备、测试并分析其力学性能。文中首先介绍和分析了亚麻纤维的特性并对长细度等指标进行了测试。作为增强体最基本的单元,亚麻纤维的性能对最终产品——复合材料板材的力学性能有着很大的影响,纤维的承载能力决定着板材承载能力的大小。其次,本课题采用针刺工艺制备不同铺网方式(平行铺网和交叉铺网)、不同针刺密度(针刺 1 次~7 次)的亚麻针刺非织造物 10 余种,作为复合材料的增强体。在与树脂复合前,对针刺非织造物进行了各种基本参数的测定,包括非织造物的厚度、定量、拉伸性能等。最后,对于制得的针刺非织造物,采用真空辅助树脂传递模塑法(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding, VARTM)与不饱和聚酯树脂复合成板材,并与采用模压法制备的相同亚麻纤维针刺非织造物增强的环氧树脂复合材料板材进行了对比试验与分析。复合过程进行得好坏,关键取决于树脂对纤维的渗透以及两者之间的结合情况。一般来说纤维与树脂通过化学反应形成稳固基团时最为理想。这就要考虑树脂与纤维的界面相容性、树脂的流动性以及固化条件和时间等诸多因素。通过多次试验,找到了最佳实验方法,制备出了较为理想的板材。

通过对上述复合材料板材进行拉伸、弯曲性能测试,比较了各种针刺工艺在不同铺网方向的力学性能。从中可以发现,亚麻纤维针刺非织造物的力学行为在复合材料板材力学性能中起着主要作用。平行铺网的纤维毡在受到与铺网方向相同的拉伸载荷时,大多数纤维能够有效地分担载荷。因此平行铺网亚麻针刺非织造物复合材料的纵向拉伸性能最优。但是,相对于交叉铺网工艺的亚麻针刺非织造物复合材料来说,平行铺网复合材料板材横、纵向拉伸性能相差较为悬殊。同时,通过扫描电镜(SEM)观察了拉伸与弯曲断口的形态。对复合材料板材断口的微观形态以及树脂和纤维的界面结合情况进行了考察和分析。这对于板材的断裂机理研究起到辅助作用,通过对断口形貌不同放大倍数的观察可知漂白麻/环氧树脂复合材料的界面结合较为牢固,这与其力学性能较优相吻合。

为了比较在其它条件相同时,不同纤维处理即经过碱处理的漂白纤维与未处理的原纤维、不同树脂即环氧树脂与不饱和聚酯树脂对于最终复合材料力学性能的影响,制作了原麻/不饱和聚酯树脂复合材料板材、漂白麻/不饱和聚酯树脂复合材料板材、漂白麻/环氧树脂复合材料板材。通过力学性能的测试以及 SEM 图像分析得知漂白麻增强不饱和聚酯以及漂白麻增强环氧树脂复合材料的力学性能较优。这说明树脂和纤维之间的界面结合是影响板材力学性能的另一个重要因素,因此对亚麻纤维进行适当的界面处理是很有必要的。

本课题充分利用亚麻资源优势、节约成本、缩短生产周期,不产生化学废弃物,利于环境的保护。亚麻纤维增强复合材料具有广阔的发展前景,可广泛用于汽车、建筑、室内装饰等领域。开发亚麻纤维作为增强材料在环境保护和资源利用方面都有重要的意义。

关键词: 亚麻纤维 针刺工艺 VARTM 不饱和树脂 环氧树脂  
复合材料板材 拉伸性能 弯曲性能 扫描电镜

## Research on flax nonwoven reinforced composite materials

### ABSTRACT

This article mainly researched the technology of making the flax fiber reinforced composites, tested and analyzed the mechanic properties. In the article the characteristics of the flax fiber were introduced and the length, fineness and the strength were tested. The property of flax fiber as the basic unit can largely affect that of the end products. Through the needle punching technology, we made more than ten kinds of flax non-woven fabrics including the different laying types (parallel laid and cross laid) and the different punching density (from once to seven times). Before taking part in the process of making the composites, the flax non-woven fabrics were tested in the following aspects: the thickness, weight per  $m^2$  and the tensile property. As for the tensile property, the one of the parallel laid non-woven fabric was discriminative compared with that of the cross-laid non-woven fabric.

We use the method of Vacuum assisted Resin Transfer Molding, VARTM in abbreviation to make the composites in which the unsaturated resin was used. The process of making the sheets depended on the penetration of resin into the fiber and the combination of the two as well. Generally speaking, it was ideal when the resin combined the fiber firmly by chemical reaction. Thus we should think about the interface of the two kinds of materials such as their consistence. We should also think about the fluidity of the resin in the fabrics and the conditions and the time of the consolidation as well. After having done numerous experiments, we found the best method to make the ideal composites.

After making the different composites, we tested the tensile and bending properties according to the GB standards. Through analyzing the conclusion was drawn that the mechanic properties of the flax non-woven fabrics primarily affected those of the composites. When the parallel-laid fabrics were pulled or bended along the same direction of laying most fibers could burden the load. As a result, the longitudinal tensile property of parallel -laid technology was better than that of the cross-laid technology. Compared with the cross-laid composites, the longitudinal and

the lateral properties of the parallel-laid composites were more discriminative. At the same time, by making good use of the scanning electronic microscope, we observed and analyzed the details of the tensile broken surfaces and the bending broken traces, by which we could know the combination of the resins and the fibers much clearly. This was very useful for the analysis of the mechanical properties of the composites. Through watching a series of photos in different amplifying multiple we know that the interface of bleached flax reinforced epoxy resin composites was better than others, which jumped together with the conclusion in the mechanical properties.

In order to compare the properties we made the composites of different fibers namely the rude flax and the bleaching flax with different resins namely the unsaturated resin and epoxy resin. After testing and studying the mechanic property, we found that the property of the bleached flax fiber reinforced epoxy resin composites was better than the others. We also drew a conclusion that it was fixer for epoxy resin to combine the flax fibers.

This project made good use of the resource advantage, saved the cost, reduced the producing period and at the same time there wasn't chemical waste so that it could protect the environment. The composites reinforced with flax fiber have wide developing prospect, which can be used in automobile, architecture, decoration and other fields. So it was of great importance to develop composites reinforced with flax fiber.

**Keywords:** flax fiber, needle punching technology, VARTM, unsaturated resin, epoxy resin, composite sheet, tensile property, bending property, SEM.

## 目 录

□ 文摘

□ 英文文摘

□ 独创性声明及学位论文版权使用授权书

□ 第一章前言

□ 1.1 天然纤维复合材料及其发展简介

□ 1.1.1 天然纤维复合材料简介

□ 1.1.2 天然纤维复合材料发展简介

□ 1.2 课题的提出和意义

□ 第二章亚麻纤维的特性及其物理性能测试

□ 2.1 亚麻纤维的特性

□ 2.2 亚麻纤维的性能测试

□ 2.2.1 长度测试

□ 2.2.2 细度测试

□ 2.2.3 强度测试

□ 2.3 本章小结

□ 第三章亚麻非织造物的制备及其性能测试

□ 3.1 不同工艺亚麻针刺非织造物的制备

□ 3.2 亚麻针刺非织造物的性能测试

□ 3.2.1 厚度测试

□ 3.2.2 定量测试

□ 3.2.3 拉伸性能测试

□ 3.3 本章小结

□ 第四章复合材料板材的制备以及性能测试

□ 4.1 亚麻非织造物/不饱和聚酯复合材料板材的制备

□ 4.1.1 制备条件及原料

□ 4.1.2 成型方法与制备过程

□ 4.1.3 树脂导入方式

□ 4.1.4 板材的表面形态图及控制

□ 4.1.5 树脂流动性分析

□ 4.2 亚麻针刺毡/不饱和聚酯复合材料板材的性能测试

□ 4.2.1 厚度及纤维体积含量测试

□ 4.2.2 拉伸性能测试

□ 4.2.3 弯曲性能测试

□ 4.3 亚麻针刺毡/不饱和聚酯板材表面及弯曲断裂折痕图分析

□ 4.3.1 表面形态分析

□ 4.3.2 弯曲断裂折痕图分析

□ 4.4 纤维、树脂对复合材料板材的性能影响

□ 4.4.1 原料及复合材料板材的制备

□ 4.4.2 力学性能测试结果与讨论

□	4.5 亚麻纤维复合材料板材拉伸断口的 SEM 图象分析
□	4.6 本章小结
□	第五章结论与展望
□	5.1 结论
□	5.2 展望
□	参考文献
□	致谢
□	天津工业大学研究生学位论文附件（随论文附）

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果,除了文中特别加以标注和致谢之处外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得 天津工业大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名: 刘丽妍

签字日期: 2004年 1 月 8 日

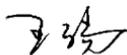
## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津工业大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津工业大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名: 刘丽妍

导师签名:



签字日期: 2004年 1月 8日

签字日期: 2004年 2月 19日

# 第一章 前 言

## 1.1 天然纤维复合材料及其发展简介

### 1.1.1 天然纤维复合材料简介

材料是国民经济和社会发展的基础和先导,与能源、信息并列为现代高科技的三大支柱。随着世界经济的快速发展和人们生活水平的提高,人们对材料及其产品的需求日益增长。从二十世纪末开始,人们越来越认识到环境问题的重要性,尤其是我们赖以生存的周围环境直接影响正常生产、生活以及身体的健康。自从 1992 年日本东京大学的山本良一提出环境材料( Environment conscious materials 简称 Ecomaterials)的概念,我国重庆大学于 1994 年提出环境意识材料学( Environmental-conscious-materials-logy 即 Econcaterlogy)<sup>[1-2]</sup>以来,环境材料已成为国际高技术新材料研究中的一个新领域。国际上生态环境材料的研究,已不局限于理论上的研究,众多的材料科学工作者在研究具有净化环境、防止污染、替代有害物质、减少废弃物、利用自然能和材料的再资源化等方面,作了大量工作,并取得了重大进展<sup>[3]</sup>。目前各个行业都致力于传统材料向环境材料的过渡或转型,绿色工程已经以其不可阻挡之势迅猛发展起来。在环境材料中,天然纤维以其天然可降解这一无可匹敌的特点占据了重要地位,并且扮演越来越重要的角色。

天然纤维复合材料由天然纤维和基体组成。纤维比较均匀地分散在基体中,在纤维分布方向增强基体,起最主要的承载作用。随着技术的提高,应用领域已从航空航天和国防军工扩展到建筑与土木工程、陆上交通运输、船舶和近海工程、化工防腐、电气与电子、体育与娱乐用品、医疗器械与仿生制品以及家庭办公用品等各个部门<sup>[4]</sup>。

天然植物纤维如麻、竹、麦秆、椰壳纤维等具有质轻、价廉、易得、可生物降解等特点。麻、竹类等天然多相材料体系,按复合材料的广义定义,也属于复合材料范围。同时,麻和竹等高性能天然纤维具有较高的比强度和比模量,适合做复合材料的增强材料。目前已经把麻、竹类纤维大量用作木材、玻璃纤维的替代品来增强聚合物基体<sup>[5-6]</sup>。特别是在民用方面,天然纤维复合材料作为结构材料和非结构材料已占有一定的地位,并且还将有广泛的发展前景。

麻类纤维包括一年生或多年生草本双子叶植物的韧皮纤维(如苧麻、亚麻等)

和单子叶植物的叶纤维（如剑麻、凤梨麻等）<sup>[7]</sup>。麻纤维结构具有独特性，它的细胞长度和宽度根据不同种类从  $0.5 \times 10^4 \mu\text{m} \sim 5 \times 10^4 \mu\text{m}$ ，宽度为  $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 。它的横截面为有中腔的腰圆形或多角形，纵向有横节和竖纹。麻类纤维的组成见表 1。麻类纤维的结构表现出典型的复合材料特征，这说明麻类纤维是天然的复合材料<sup>[8]</sup>。

表 1 麻纤维的化学组成 (%)

成分	麻 纤 维 类 别							
	苧麻	亚麻	黄麻	槿麻	大麻	苘麻	蕉麻	剑麻
纤维素	65~75	70~80	57~60	70~76	76.4	66.1	63.2	65.8
半纤维素	14~16	12~15	14~17				19.6	12
木质素	0.8~1.5	2.5~5	10~13	13~20	9.3 (含蛋白质)	13~20	5.1	9.9
果胶	4~5	1.4~5.7	1~1.2	7~8			0.5	0.8
水溶物	4~8				3.4	13.5	1.4	1.2
脂蜡质	0.5~1.0	1.2~1.8	0.3~0.6		1.2	2.3	0.2	0.3
灰分	2~5	0.8~1.3	0.5~1.5	2	0.8	2.3		
其它		含氯物质 0.3~0.6	含水率 10~11		含水率 8.8		含水率 10	含水率 10

### 1.1.2 天然纤维复合材料发展简介

在很早以前，人们就用麦秸混合泥土来建造房屋，这也是天然纤维复合材料应用的一个雏形。从上个世纪 40 年代起，复合材料的发展已经经历了半个多世纪。近年来，利用麻纤维及其它天然纤维增强聚合物基体复合材料的研究越来越多。国外对麻纤维复合材料及其制品的研究开发工作开展较早较多。欧洲关于这方面的研究以德国、英国、丹麦和意大利为主。以德国 BASF 公司的研究工作为例，采用黄麻、剑麻和亚麻纤维作为增强材料，与聚丙烯等热塑性塑料复合，制备出天然纤维增强热塑性塑料毡复合材料，其重量范围可以从  $500 \sim 1800 \text{ g/m}^2$  变化，厚度在  $2 \sim 3 \text{ mm}$  范围内变化，针刺强度介于  $20 \sim 40 \text{ 针/cm}^2$ ，比玻璃纤维增强热塑性塑料轻 17%，加工方法也比较简单，生产成本较低。德国麻类纤维增强复合材料主要用于汽车行业，比如 Benz、Ford 等汽车公司。

亚洲以印度等国的研究工作为主，采用黄麻、剑麻、亚麻纤维及竹纤维作为

增强材料,与热固性和热塑性聚合物复合,制成天然纤维聚合物复合材料制品,已开始工程应用。我国起步较晚,目前各科研部门尤其是一些高校已经开始研究制备不同麻纤维的复合材料。如原西北纺织工学院(苧麻纤维增强不饱和聚酯树脂)、中山大学(剑麻纤维增强不饱和聚酯树脂)和国防科技大学(苧麻纤维增强聚氨酯泡沫和热塑性塑料)等单位,主要还在研究阶段,至今工程应用还不多。

## 1.2 课题的提出和意义

本课题采用亚麻纤维,利用针刺法将其加工成亚麻非织造物作为增强材料,再通过真空辅助树脂传递模塑法(VARTM)复合固化制成亚麻非织造物复合材料。目前国内对亚麻非织造物复合材料的研究报道甚少。而我国亚麻资源比较丰富,尤其在北方如黑龙江、内蒙古等地都是亚麻的主要产地。选取亚麻为主要原料,可以充分利用资源优势;利用针刺方法来加工非织造物可以节约成本、缩短生产周期,同时操作方法简单,不产生化学反应,对环境污染小;VARTM复合方法易于操作,室温固化,在密封条件下纤维和树脂相结合,没有废弃物产生,利于环境的保护。

亚麻纤维增强复合材料在国外有很好的应用,尤其在汽车加固材料上的应用研究已经取得了较大进展,并逐步走向产业化。Bayer 与其子公司 Hennecke 公司合作开发了一种利用亚麻纤维增强聚氨酯甲酸酯生产汽车装饰物的技术。采用树脂传递模塑工艺(RTM),用天然纤维毡垫生产壁厚仅 1.5mm~2.0mm 的部件,最终产品比那些用传统注塑材料生产的产品轻约 45%。比利时 Procotex 公司在技术纺织品展览会上展出了一种亚麻复合材料。它是用 50%亚麻和 50%聚丙烯混合制成的毡,毡厚 2cm,把它制成压缩平板或模压成组件用于汽车工业。随着科学技术的迅猛发展和人民生活水平的不断提高,人类的环境保护意识越来越强。亚麻纤维增强复合材料将具有广阔的发展前景,可广泛用于汽车、建筑、室内装饰等领域,开发亚麻纤维作为增强材料在环境保护和资源利用方面都有重要的意义。

## 第二章 亚麻纤维的特性及其物理性能测试

### 2.1 亚麻纤维的特性

亚麻是麻纺织业的重要原料,其纤维强韧、柔细,具有较好的色泽。亚麻纤维强力大,在水中不易腐烂,并有防水作用,此外还有耐摩擦、耐高温、散热快、吸尘率低、不易撕裂、不易燃烧,无静电、耐酸碱等独特的优点,是追求绿色环保的首选纺织原料,被誉为天然纤维中的“皇后”。

亚麻纤维是亚麻属植物的韧皮纤维。亚麻对气候的适应性很强,北纬 48~55 度之间的地区最适宜种植。中国种植纤维用亚麻主要在黑龙江省,其次为吉林省。黑龙江省大量种植亚麻始于 30 年代初,原料加工工业基本上也是这时出现的。1949 年中国亚麻原茎的产量为 4.99 万吨,亚麻纤维的产量约为 0.75 万吨。1980 年亚麻纤维产量达到 2.6 万吨,其中黑龙江省约占中国总产量的 95% 以上。传统纺织中亚麻主要用于织造亚麻衣料或与苧麻、棉花和化学纤维混纺,织造各种服用和装饰用织物,如抽绣布、窗帘、台布、沙发套、餐巾、男女各式绣衣、床上用品等。

由于亚麻纤维刚直,弹性差,易起皱,手感硬板,湿强大于干强,单独纺纱较困难。所以除用于服装生产外,大量用于与其它纤维进行混纺。基于这个原因,把亚麻应用于复合材料的生产,与热固性、热塑性树脂复合已成为一个新的研究领域。

另外作为增强材料,亚麻纤维本身也表现出了复合材料特征。从表 1 中可以看出亚麻组分的多元性。从亚麻茎纤维中分离出来的大约 1 米长的工艺束纤维由长度为 2-5cm、直径为 10-25 $\mu\text{m}$  的原纤构成。原纤由果胶以及半纤维素粘在一起,并且原纤之间有一定的长度的重合。亚麻纤维的横截面为五角形或六角形,细胞壁厚约 7 微米左右,平均宽度为 12~17 微米,单纤维支数约为公制 3500 支。亚麻纤维横截面细胞壁中有层状轮纹形结构。轮纹由原纤层构成,厚度平均为 0.4 微米左右。原纤层由许多平行排列的原纤以螺旋状缠绕而成,原纤直径 0.2~0.3 微米,初生壁原纤螺旋角为 10 度,次生壁外层原纤螺旋角为 5 度,倾斜方向为 Z 向,取向度达 74~90%,接近于苧麻,而高于棉。亚麻纤维的双折射率为 0.062~0.068,结晶度在天然植物纤维中也是比较高的,单纤维强度和刚性都远大于棉纤维,手感粗硬,但比苧麻纤维柔软,断裂伸长率约 3.0% 左右,接近苧麻纤维。

高取向结晶度使纤维强韧, 拉伸强力较大。同时由于亚麻纤维资源丰富, 价格低廉, 密度比无机纤维小, 而模量和拉伸强度与无机纤维相近; 生长周期短, 加工成本低, 并且具有生物可降解性和可再生性, 对环境无污染, 这是其它增强材料无法比拟的。

## 2.2 亚麻纤维的性能测试

### 2.2.1 长度测试

纤维长度是指纤维伸直(不伸长)时两端之间的距离<sup>[9]</sup>。本课题采用手排图测量法来测亚麻纤维的长度。由于纤维的自然形态是卷曲的, 纤维本身的伸直情况是否良好, 是长度测定结果正确与否的关键, 所以在测试中尽量做到纤维自然伸直。本研究所用的亚麻纤维长度测试结果如下:

有效长度: 16.60cm

中间长度: 13.10 cm

平均长度: 10.55 cm

短纤百分率: 36.96%

### 2.2.2 细度测试

本试验采用光学投影法测量纤维细度<sup>[10]</sup>。实验所用目镜测微尺将 5mm 划分为 50 格, 每格 0.1mm。目镜测微尺放在目镜焦平面上, 测量时纤维经物镜放大后形成的实像和目镜测微尺相重合。根据对应关系, 目镜每格 4 $\mu$ m。测试结果如表 2 所示。

表 2 亚麻纤维的细度观测结果和计算结果

序号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
观测结果(格)	9	4	3	3	3	3	5	10	4.5	4.5
计算结果( $\mu$ m)	36	16	12	12	12	12	20	40	18	18
细度平均 $\mu$ m	19.6									

### 2.2.3 强度测试

根据 GB 5882-86 对本试验用的亚麻进行束纤维断裂强度测试。强力试验机为 YG011 型, 精密扭力天平为 JN-A-5 型。试验所选用的两种工艺纤维测试结果如表 3 所示。

表 3 亚麻束纤断裂强度测试结果

	断裂强度(g/d)	平均值偏差	标准差系数(%)
未漂麻	2.21	0.38	20.50
漂白麻	2.08	0.29	18.43

经过碱处理的漂白麻纤维产生溶胀,改变了纤维结构和性能,并且可以进一步脱去原麻中的果胶。漂白麻强度和模量有所下降。但漂白麻较未漂麻的均匀性有较大改善。

### 2.3 本章小结

本章主要介绍了亚麻纤维的基本特性,包括纤维组成、生长特点以及生产用途等;测试了亚麻纤维的长度、细度和强度等基本参数。亚麻纤维属于天然纤维,这就意味着亚麻纤维具有长度、细度、强度等特性的不均匀性。亚麻纤维的性能直接影响到由其制成的非织造物乃至最终板材的性能。一般来说,纤维长度长可以提高非织造物的强力<sup>[11]</sup>。因为在针刺工艺中,长纤维可以增加缠结点的数目,增加纤网中纤维的缠结程度,从而增大非织造物的强力。纤维的细度细时,同体积同重量的纤维根数增加,纤维间接触面积增大,增加了纤维间的相对滑移阻力(针刺工艺中),非织造物的强力将会提高。另外,纤维的卷曲度、截面形状也影响非织造物的性能。在针刺法中,纤维卷曲度高可以增加纤维间的滑移阻力,减少纤维间的相对滑移,从而提高产品的强力。

## 第三章 亚麻非织造物的制备及其性能测试

### 3.1 不同工艺亚麻针刺非织造物的制备

本课题用亚麻非织造物(无纺布)作为复合材料的增强体。非织造织物是有方向性的或杂乱的纤维网制成的布状材料,它是应用纤维间的摩擦力或者自身的粘合力或外加粘合剂的粘着力,或上述两种以上的力而结合在一起的,即通过摩擦加固、抱合加固或者粘合加固的方法制成的纤维制品<sup>[12]</sup>。它以其工艺过程短、产量高、原料来源广泛、产品品种多样、应用范围广等优点,近年来一直保持着高速发展的势头,成为名副其实的“朝阳工业”。本课题采用针刺的方法来制备亚麻非织造物。针刺工艺是一种机械加固方法,其产品通透性好,机械性能优良。

为了研究针刺工艺对最佳复合材料性能的影响,本试验加工了10余种不同工艺的亚麻针刺毡。其生产线由纤维输入装置、梳理机、铺网机、预刺机、主刺机组成。纤维输入装置采用定重式输入方式;梳理机型号为江苏常熟无纺机械设备厂生产的迎阳牌B273A型;预刺机和高频主刺机型号为江苏常熟无纺机械设备厂生产的迎阳牌YYZ-P加重型。纤维在进行开松、梳理以及针刺工序以前,加入5%的和毛水进行焖麻约24小时。

根据研究需要,本课题采用两种不同的铺网方,即平行铺网和交叉铺网。平行铺网工艺中,梳理机铺网方向和针刺机针刺方向如图1所示:

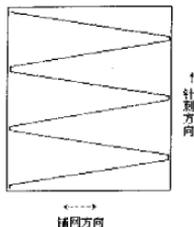


图1 铺网方向和针刺方向示意图

根据铺网方式和针刺遍数的不同,非织造物制作工艺分为以下几种:平行铺网1刺、2刺、3刺、5刺、7刺;交叉铺网1刺、2刺、3刺、5刺、7刺。针刺1刺工艺为低频预刺加固,预刺针刺频率600 r/min;针刺遍数多于1次的工艺采用低频预刺后,再用高频主刺反复加固。高频针刺频率为800 r/min,针刺深度为8.5 mm。

## 3.2 亚麻非织造物的性能测试

### 3.2.1 厚度测试

非织造物的厚度是指在承受规定压力下, 布的上下两表面间的距离。亚麻非织造物厚度的测试是在常州第二纺织机械厂生产的 YG141 型织物厚度仪(分度值为 10mg)上进行的。压脚面积为  $50\text{mm}^2$ , 所加压力为 50g。测试结果见表 3。

表 3 亚麻非织造物的厚度测试结果

测量结果 工艺	厚度 (mm)	测量结果 工艺	厚度 (mm)
交叉 1 刺	6.77	平行 1 刺	7.81
交叉 2 刺	5.56	平行 2 刺	6.39
交叉 3 刺	3.16	平行 3 刺	3.61
交叉 5 刺	2.11	平行 5 刺	3.12
交叉 7 刺	2.58	平行 7 刺	3.57

注: 表中交叉针刺指垂直交叉针刺, 平行针刺指平行针刺, 其厚度为取 5 个测量值的平均值。

从表 3 中可以看出, 随着针刺遍数的增加, 非织造物的厚度呈下降趋势。这是由于针刺遍数增加, 针刺密度加大, 更多的刺针作用于纤网, 使纤网逐渐紧密, 纤维之间的摩擦纠缠加强, 纤网表层的纤维随着刺针的运动进入纤网内层, 由于纤维纠缠抱合力的增强, 纤维因应力回弹而回复初始状态的可能变小, 纤维被锁定在新的位置, 同时纤维毡被进一步压实, 致使其厚度下降。

随着针刺密度的进一步增加, 纤维毡的紧密度逐渐增加, 到达一定程度后趋于稳定, 其厚度也趋于稳定。这时针刺密度继续增加就会导致纤网中表层纤维的损伤, 而且损伤的纤维基本保留在纤维毡的表面, 且损伤的纤维比原纤维短, 这样就会使其回弹性能增强, 纤维之间的束缚减弱, 因而非织造物的厚度还会有小幅度回升的趋势。

### 3.2.2 定量测试

非织造物定量及厚度是最基本的特征指标。非织造物的定量是指单位面积的重量, 即  $\text{g}/\text{m}^2$ 。本课题使用 TL-02 型链条天平进行称重。测量结果如表 4 所示:

表 4 亚麻非织造物定量测试结果

测量结果 工艺	定量 (g/m <sup>2</sup> )	测量结果 工艺	定量 (g/m <sup>2</sup> )
交叉 1 刺	729.77	平行 1 刺	853.83
交叉 2 刺	672.92	平行 2 刺	847.39
交叉 3 刺	523.09	平行 3 刺	621.86
交叉 5 刺	381.11	平行 5 刺	499.18
交叉 7 刺	542.44	平行 7 刺	837.08

注：表中“交叉刺”是指交叉 7 刺和平行 7 刺的纤维层均有针刺，其数值为两层纤维层的定量。

从表 4 中可以看出，随着针刺遍数的增加，各工艺的纤维毡定量逐渐减少。因为在针刺非织造物中，给定纤网重量时，定量随着针刺密度的增加而减少。这是由于在针刺过程中，倒钩带着纤网表层的纤维重新定向垂直进入纤网内层，纤维之间互相锁合，同时针刺的压力使纤网变形产生扩散，纤网前进中受到托网板与针刺的阻力以及输入与输出的速比而造成牵伸，结果使纤网厚度下降，所以在给定尺寸内，纤网的质量减少，从而使得非织造物定量减少。非织造物密度取决于其定量和厚度。通过观察，非织女物的密度随着针刺密度的增加而增加，主要是因为针刺作用使纤网厚度下降的趋势要大于其定量减少的趋势，从而非织造物结构变得紧密，密度变大。

### 3.2.3 拉伸性能测试

本课题使用南通宏大 HD026N 电子织物强力仪，进行亚麻无纺布的拉伸性能测试。拉伸速度为 100.00mm/min，试样夹持距离为 200.00mm。试样规格为 250mm × 50mm。

由于亚麻针刺毡铺网方式的特点，在进行力学性能测试时要区分纵横向。本课题以纤维的铺网方向为纵向，出布方向为横向。拉伸性能测试结果如表 5、表 6 所示。

表 5 交叉铺网亚麻针刺毡的拉伸性能测试结果

加工工艺		断裂强力 (N)	断裂伸长率 (%)
交叉 1 刺	横向	7.48	55.67
	纵向	38.96	27.52
交叉 2 刺	横向	11.66	48.06
	纵向	49.92	29.62
交叉 3 刺	横向	70.23	66.55
	纵向	107.80	28.04
交叉 5 刺	横向	66.50	42.95
	纵向	69.50	41.92
交叉 7 刺	横向	74.40	55.69
	纵向	120.20	34.79

表 6 平行铺网亚麻针刺毡的拉伸性能测试结果

加工工艺		断裂强力 (N)	断裂伸长率 (%)
平行 1 刺	横向	23.43	70.72
	纵向	30.66	28.56
平行 2 刺	横向	36.82	87.52
	纵向	149.24	29.90
平行 3 刺	横向	58.86	101.26
	纵向	216.80	25.90
平行 5 刺	横向	78.96	96.07
	纵向	214.43	24.23
平行 7 刺	横向	83.06	84.57
	纵向	230.40	23.57

从表 5、6 中可以看出, 以上 10 种工艺, 不论是交叉铺网还是平行铺网, 亚麻针刺毡纵向拉伸断裂强力明显大于横向; 断裂伸长则横向远大于纵向。交叉铺网和平行铺网工艺相比较, 平行铺网工艺纵向拉伸性能要好一些。交叉铺网的纵、横向拉伸性能差别不像平行铺网那样显著。这是由非织造物的梳理及铺网过程决

定的。梳理机制得的纤网中,纤维分布不匀,且具有明显的方向性<sup>[13]</sup>,绝大多数纤维按铺网方向(纵向)排列。平行铺网中纤维单向(纵向)排列,非织造布纵横向强力比高达 9:1;交叉铺网中纤维排列却较为杂乱,所以交叉铺网非织造布纵横向强力差别不是很大。

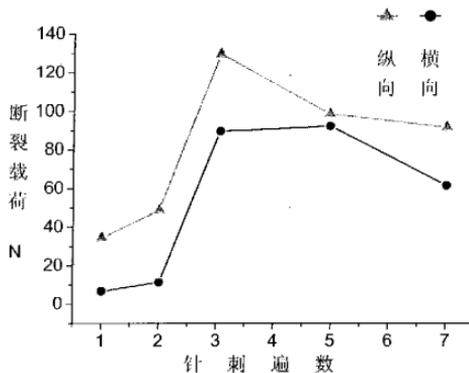


图 2 交叉铺网针刺毡针刺工艺与拉伸性能的关系

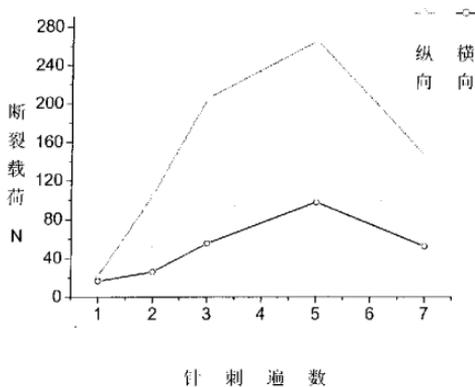


图 3 平行铺网针刺毡针刺工艺与拉伸性能的关系

图 2、图 3 是各工艺的针刺毡在相同定量 ( $614.09\text{g/m}^2$ ) 下,针刺工艺与拉伸断裂载荷之间的关系曲线。随着针刺遍数的增加,针刺毡纵、横向的拉伸性能随之增强,达到最大值后,开始逐步下降。这是由于针刺遍数增加,针刺密度加

大,非织造物单位面积内所受的针刺次数增多,刺针的倒刺带着纤网表层纤维重新定向进入纤网内层的数量增多,纤网中水平和垂直两方向上的纤维之间的联系与锁合加强,在针刺力的作用下,非织造布的紧密度大大提高,在拉伸过程中,纤维之间滑脱减少;随着针刺密度的进一步提高,非织造布的紧密度不再随之增加,纤维之间的束缚使纤网的纤维不能随着刺针作用而产生滑移,使刺针损伤纤维的数量迅速增加,导致纤维毡拉伸性能下降。交叉铺网工艺中针刺 3 刺工艺达到最大的断裂载荷;平行铺网工艺中 5 刺工艺达到最大断裂载荷。

从 2、3 图还可以清楚地看到,纵向拉伸性能好于横向。这是因为纵向拉伸时,在拉伸方向分布的纤维较多,载荷与纤维轴向夹角接近  $0^{\circ}$ ,能有效分担载荷<sup>[14]</sup>。纤维毡的强力取决于纤维的强力和纤维间的摩擦力。横向拉伸时,在拉伸方向分布的纤维相对较少,这样载荷就不能被纤维有效地分担。此时纤维毡的强力主要取决于纤维间的摩擦力。

### 3.3 本章小结

本章主要介绍了亚麻针刺毡的制备工艺,以及各种工艺亚麻针刺毡的性能测试,包括厚度测试、定量测试、拉伸性能测试。作为增强体的针刺毡,其性能对最终产品性能起着决定性作用,针刺毡的拉伸断裂机理与后面章节中复合材料板材的拉伸断裂机理是紧密联系的。

## 第四章 复合材料板材的制备及性能测试

### 4.1 亚麻非织造物/不饱和聚酯复合材料板材的制备

#### 4.1.1 制备条件及原料

亚麻非织造物增强热固性树脂复合材料板材试验是在室温下进行的。所需实验仪器有：试验台、真空泵、钢化玻璃、聚酯脱脂膜、玻璃布、抽滤瓶、托盘天平、宽胶带、调配树脂用小胶桶、树脂分配器等。

实验所需原料：作为增强材料的各种针刺工艺的亚麻针刺毡、不饱和树脂 196s、引发剂为过氧化甲乙酮，促进剂为环烷酸钴。

本课题主要采用热固性树脂作为基体。热固性树脂易与增强体结合，固化温度相对较低，操作简单。热固性树脂基体是各向同性材料，它主要在纤维间起到传递载荷的作用。树脂基体还可以保护对切口敏感的纤维免受擦伤，并在纤维与环境间形成一种保护性屏障，从而可防止湿气、化学品以及氧化侵蚀；树脂基体在提供剪切、横向拉伸与压缩性能中起决定作用；复合材料的热力学性能也由基体性能决定。

不饱和 196s 聚酯树脂分子结构中的不饱和键排布均匀，并有适当的醚键调节，因而具有良好的耐老化性和刚柔并济的机械性能。196s 外观为淡黄透明液体。在使用不饱和 196s 树脂时，要加入引发剂和促进剂来加速反应时间。

课题使用过氧化甲乙酮 (MEKP) 作为体系的引发剂。MEKP 是无色透明，不含悬浮物的液体；使用环烷酸钴作为体系的促进剂。环烷酸钴溶液为紫色无悬浮物的液体，溶液中钴的浓度为 0.5-1.0%。通过改变引发剂和促进剂的用量可以调节固化时间以及放热峰温度。实验所用的不饱和聚酯树脂配方如表 7 所示。

表 7 不饱和树脂基体配方 (室温下)

组分	不饱和 196s	过氧化甲乙酮	环烷酸钴
重量	100	1.2	1.5

#### 4.1.2 成型方法与制备过程

本课题采用真空辅助树脂传递模塑法 (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding, VARTM) 进行复合材料板材的制备。真空辅助成型工艺是一种新型的低成本的复合材料制件的成型技术，它是在真空状态下排除纤维增强体中的气体，利用树脂的流动、渗透，实现对纤维及其织物的浸渍，并在室温下进行固化，

形成一定树脂/纤维比例的工艺方法<sup>[5]</sup>。

与树脂传递模塑成型法 (RTM) 相比, VARTM 不需要一个两面的、能承受压力的模具, 也不需要成型压力, 它仅仅需要一个单面的刚性模具, 用来铺设纤维增强体; 模具只为了保证结构型面满足要求, 简化了模具制造工序, 节省了费用; 其上模为柔性的真空袋薄膜; 整个工艺操作在室温下进行, 无需加热; 只需一个真空压力, 无需额外的压力。真空辅助成型工艺制造的复合材料制件具有成本低、空隙含量小、产品的性能好等优点, 并且工艺具有很大的灵活性。

试验流程如下:

准备原料——清理钢化玻璃——铺设脱脂膜、亚麻针刺毡——封装——抽真空、调配树脂——树脂吸注——固化——板材修整

图 4 为真空辅助膜塑成型工艺简图。亚麻针刺毡 3 的左右两侧分别是树脂注入入口 1、导气孔 9, 其中树脂注入入口与装有树脂的小胶桶相连, 导气孔与真空泵相连。在亚麻针刺毡周围放有三段树脂分配器 2, 其作用是传导树脂, 使树脂沿其流动, 形成通路, 加快树脂的流动速度。4 为钢化玻璃作为刚性模具; 5、6、7 为上层柔性袋模具; 8 为聚酯脱脂膜。

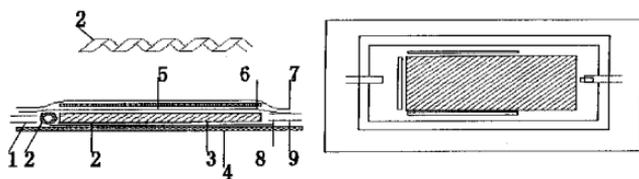


图 4 真空辅助成型工艺简图

#### 4.1.3 树脂导入方式

在真空负压下树脂从树脂注入入口进入, 慢慢流动, 通过树脂分配器, 逐渐渗透、浸渍纤维毡。在树脂渗透过程中, 要求树脂对纤维充分浸润, 渗透率是重要的描述手段。它与纤维毡的纤维浸润角、树脂流动、气泡逸出、体积压紧等因素密切相关, 而上述因素都是随时间变化的。同时树脂粘度确切地说也不是一个恒定值, 随着时间的延长, 在引发剂和促进剂的作用下, 粘度会逐渐增大, 直到固化。所以如果控制不好树脂的注入时间, 会在没有完全浸渍纤维毡时, 树脂提前

固化；如果树脂体积含量偏小，不能完全使树脂浸透纤维毡，会在复合板材上产生干点。这些都会影响板材的力学性能。在试验过程中，选用了几种树脂注入以及空气导出方式来观察树脂在增强体中的流动情况。

以下是树脂的几种注入方式。图 5 只有一个注射口（图中左侧箭头为树脂注入方向，右箭头为空气以及多余树脂导出方向）；图 6 有两个注射口。两图给出了在树脂注入过程中某一时刻树脂流动前锋的形状。通过实验发现，单注射口形式中，树脂流动速度相对于双注射口要小，且树脂先浸润边缘，纤维毡中间部分较缓慢地浸入。在树脂注入过程中呈“V”型。在树脂全部浸入纤维毡时，先浸入树脂的纤维毡和树脂发生了固化反应，这时真空泵抽走的是多余的树脂和残存的空气。对于双注射口来说，树脂注入时间比单注射口的要短。由于有两个树脂注入口，树脂流量加大，且在树脂粘度较小时，流动速度加快。所以树脂流动前锋最初类似“V”型，但由于树脂的及时补充，流动前锋很快变为平齐。

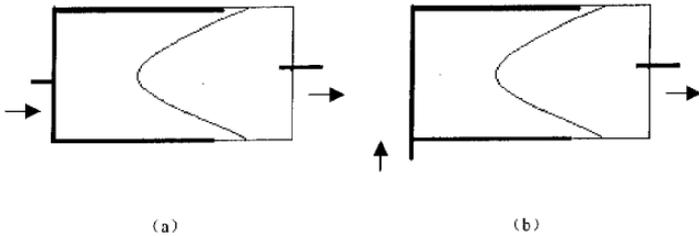


图 5 单注射口

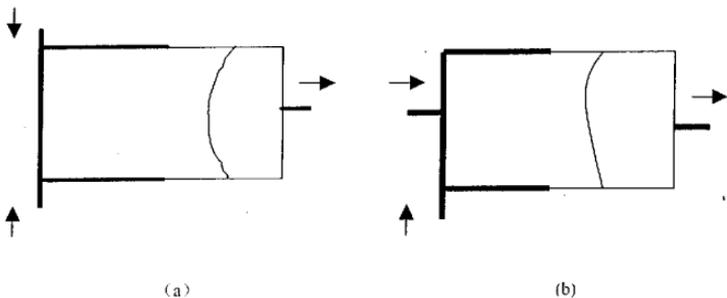


图 6 双注射口

试验结果表明，对于麻纤维毡来说，树脂从与其接触到完全渗透需要一个过程，也就是说需要一定时间，本课题试验所需时间大约为 45min。双注射口形式

由于树脂流动过快,树脂不能完全渗透到纤维毡中,大量的树脂在固化前被抽走,使得树脂不能充分渗透纤维毡,在最终产品上出现干点,严重影响其力学性能。鉴于此,试验最终选用单注射口的方法制备复合材料板材。对于单、双注射口的两种形式(a)、(b)来说,只要压力一定,注射口位置的改变对树脂的注入没有太大的影响,所以可以选择单注射口(a)或(b)中任何一种形式进行板材的制备。以下是试验过程中树脂流动状态测绘图7,分别是试验开始后5 min, 10 min, 15 min,.....直至结束时树脂流动前锋的状态。在试验进行30 min后开始用红外线灯进行加热,以加快固化速度。

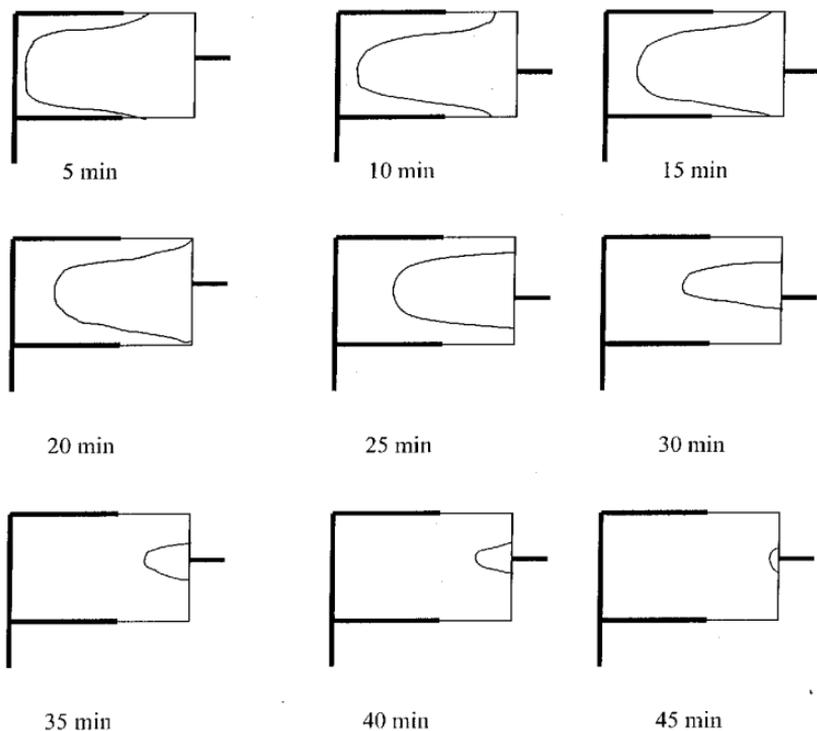


图7 树脂流动状态测绘图

#### 4.1.4 板材的表面形态及控制

用 VARTM 方法制备亚麻纤维毡/不饱和聚酯树脂板材时,如果控制不好树

脂体系的浓度以及固化时间，树脂就不能完全渗透纤维毡，使板材中夹杂气体太多或者造成板材局部树脂不匀等现象。

图 8 是树脂不充分板材。从图中可以看到在板材表面有大量的干点。这种现象是由于树脂体系的浓度偏低，在树脂固化前，大量树脂被抽走，所以树脂对纤维毡的渗透不充分，形成大面积的干点。图 9 是树脂不均匀板材，产生这种现象的原因是板材各部分树脂固化反应的时间不一致，局部树脂发生反应并固化，注入的树脂不能从此处通过，沿着没有固化的部分流动。在靠近导气孔的部分，真空吸力较大，使树脂流动速度加快，形成图 9 所示的漩涡状白斑。图 10 是理想的板材。此板材在制备过程中树脂体系浓度以及反应时间恰到好处，树脂和纤维结合均匀且充分，避免了干点和白斑等现象。

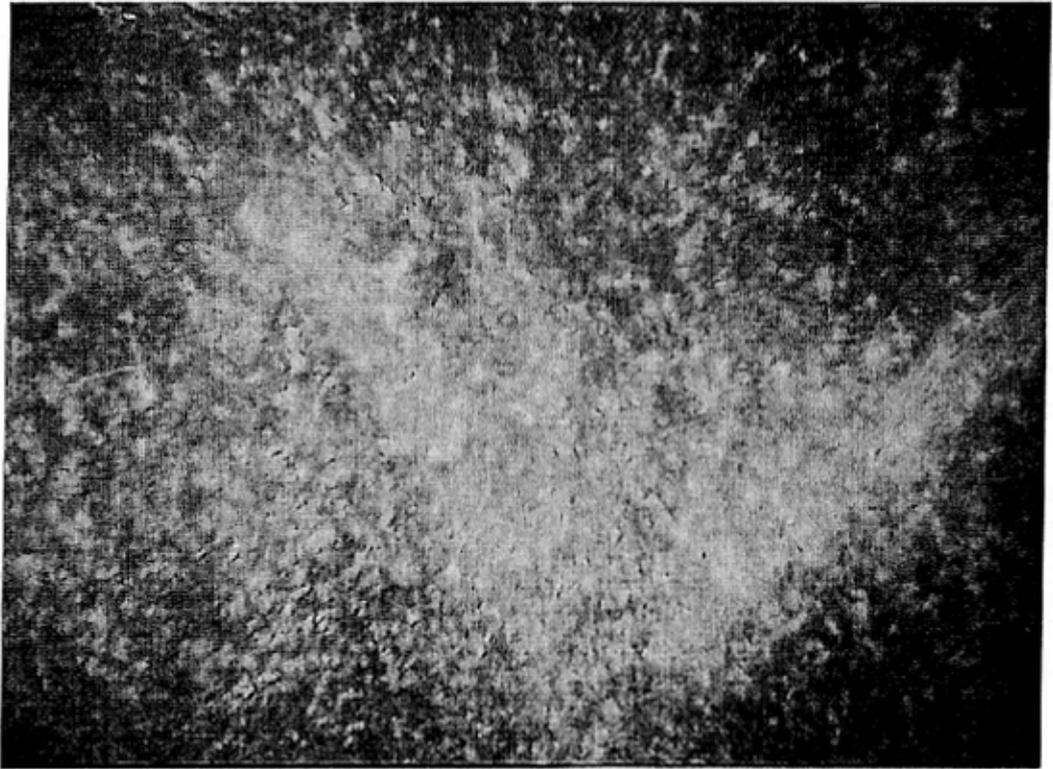


图 8 树脂不充分板材

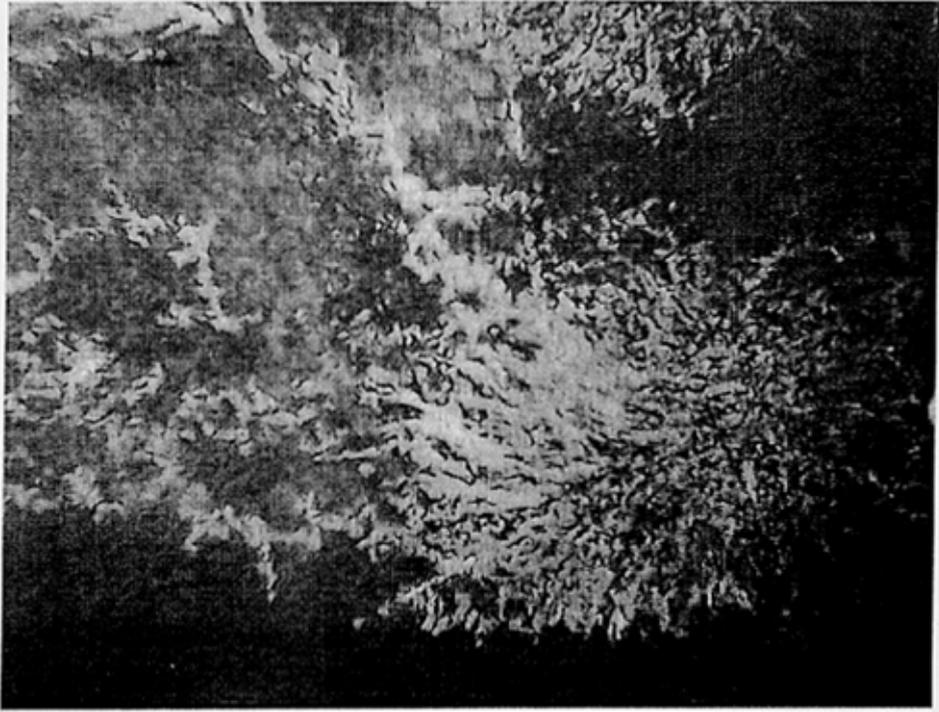


图 9 树脂不均匀板材



图 10 树脂均匀、充分板材

#### 4.1.5 树脂流动性分析

在 VARTM 过程中，纤维针刺毡由两部分组成，即固体相（纤维）和流动相

(空气)。树脂注入模具的过程就是保证树脂流过这些不规则的空隙并将空气置换出去,使树脂充满空隙的过程。树脂在这些不规则的空隙中的流动是非常复杂的。宏观上,树脂通过整个模腔在纤维束之间流动;微观上,树脂渗透到纤维束内部在纤维间流动。

树脂对纤维毡的渗透过程类似于水渗透土壤的过程。在此过程中,润湿性流体(树脂)要流过原来包含有非润湿相(空气)的不饱和多孔介质(纤维毡)。与流过饱和介质不同,流过不饱和介质的流动必须考虑毛细作用的影响。润湿相渗透的过程,实际上就是置换非润湿相的过程。

当润湿相浸入的速度大于等于自由浸入速度(即润湿相自发地置换非润湿相的浸入速度),这种情况下单位长度的粘结力大于由毛细管压力引起的毛细作用力,所以润湿相首先进入较小的空隙,非润湿相会被封于较大的毛细管中。被封住的非润湿相以“气泡”或“蛇形气管”的形式存在于纤维毡里。

世界上许多学者致力于充模流动问题的研究,但由于这种流动问题太复杂,目前还没有一个可靠的理论。一般认为低粘度树脂对纤维预成型体的浸润过程遵循 Darcy 定律<sup>[5]</sup>,有:

$$\theta = S A \Delta P / \eta L \quad (1)$$

公式(1)中 $\theta$ 为通过恒定面积试件的体积流动速率; $S$ 定义为渗透率,它是与尺寸长度平方相关的常数; $A$ 为试件横截面; $\Delta P$ 为对应于 $L$ 的压力梯度; $L$ 为流动前锋相对于注入点的位置; $\eta$ 是树脂粘度。由公式(1)中可以看出,流动速度 $\theta$ 主要取决于树脂粘度 $\eta$ 和流动前锋相对于注入点的位置 $L$ 。

由于铺网工艺和针刺工艺的随机性特点,亚麻针刺纤维毡内部纤维的分布较为杂乱,纤维毡的厚度不均,横截面积不是定值;树脂粘度随着时间的变化而变化,也不是一个恒定值。所以在用 VARTM 制备亚麻纤维毡增强不饱和树脂复合材料板材时,树脂传递过程还没有一个准确的模拟程序,这将是今后需要进一步研究的问题。

## 4.2 亚麻针刺毡/不饱和聚酯复合材料板材的性能测试

### 4.2.1 厚度及纤维体积含量测试

制备的复合材料板材经过修整后,用游标卡尺进行厚度的测量。由于针刺工艺的随机性以及人为误差造成纤维毡铺网不均匀,所以制备的板材厚度也不均

匀, 选取板材的不同部位进行测量, 取平均值。在此要说明的一点是, 板材厚度测量值偏大, 因为千分尺只能测量其表面轮廓的峰点厚度, 而不能测量与理论相符的平均表面厚度。所以在后面章节中计算板材拉伸、弯曲强度以及模量时, 所得的数值会偏小。

纤维体积含量为复合材料板材中纤维的体积与整个板材体积的比值即:

纤维体积含量 = 亚麻纤维体积 ( $V_{麻}$ ) / 复合材料板材体积 ( $V_{板}$ )  $\times 100\%$

本课题所用亚麻的密度为  $1.46\text{g}/\text{cm}^3$ 。经过测试与计算, 具体结果如表 8 所示。

表 8 不饱和树脂基复合材料板材厚度与纤维体积含量测试结果

参数 工艺	纤网重量 (g)	纤网定量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	板材厚度 (mm)	纤维体积含量 %
平行铺网 1 刺	102.00	686.87	2.550	18.60
平行铺网 1 刺	113.60	622.81	3.187	13.39
平行铺网 1 刺	120.50	846.50	3.725	15.58
平行铺网 2 刺	137.55	905.70	3.422	18.13
平行铺网 3 刺	86.21	598.61	2.275	18.02
平行铺网 5 刺	72.94	522.85	1.924	18.61
平行铺网 7 刺	120.54	837.08	2.550	22.48
交叉铺网 1 刺	105.00	729.17	3.058	16.33
交叉铺网 2 刺	98.50	564.15	2.525	15.30
交叉铺网 3 刺	75.14	521.81	2.033	17.58
交叉铺网 5 刺	55.73	387.04	1.731	15.31
交叉铺网 5 刺	108.05	750.35	3.129	16.42
交叉铺网 7 刺	79.51	560.92	2.117	18.15
未刺	67.50	649.35	2.863	15.53

为了便于比较, 表 8 中最后一行给出了未经过针刺工艺的纤维网增强复合材料板材的厚度与纤维体积含量。从表 8 数据可以看出板材厚度随着针刺遍数的增加有所下降。这和增强体针刺毡的厚度有关; 针刺工艺可以提高板材的纤维体积含量。这是因为针刺密度增大有利于纤维更好地相互缠结, 纤维间的摩擦力增强, 纤维结合更加紧密, 所以纤维毡更为密实, 相同体积内, 纤维的含量就会增

加。但是如果针刺密度过高,会导致大量纤维被刺断,这样就会影响最终产品的力学性能。

复合材料的最重要的变量是纤维类型、纤维体积含量、纤维几何形态以及基体类型。纤维体积含量取决于两个主要因素,即纤维几何形状与生产复合材料所用的工艺方法<sup>[16]</sup>。所以对于本课题来说,在选定亚麻纤维的前提下,改变针刺工艺对于复合材料的纤维体积含量是有积极影响的。

不言而喻,复合材料的性能取决于纤维与基体两种复合体的性能、复合材料中纤维与基体的相对含量,以及纤维的几何形态。在本课题研究的板材中,亚麻纤维毡为主要的承力部分,所以纤维体积含量的提高对复合材料板材的力学性能有着重要意义。

#### 4.2.2 拉伸性能测试

参照 GB1447-83 拉伸性能实验方法,在岛津 AG-250KNE 万能材料试验机上进行了板材的拉伸性能测试。试样规格为 200mm×25mm;夹持距离为 100mm;加载速度为 2mm/min。测量结果见表 9、表 10。

表 9 不饱和树脂基复合材料板材纵向拉伸力学性能列表

性能指标 针刺工艺	拉伸强度 (MPa)		拉伸弹性模量 (GPa)	
	测量值	折算值	测量值	折算值
平行铺网 1 刺	34.91	33.44	2.70	2.59
平行铺网 2 刺	58.59	57.67	4.27	4.20
平行铺网 3 刺	73.97	73.27	5.39	5.34
平行铺网 5 刺	58.64	56.14	4.10	3.93
平行铺网 7 刺	39.86	29.52	4.07	3.01
交叉铺网 1 刺	38.94	42.23	3.82	4.15
交叉铺网 2 刺	21.03	24.03	3.42	3.91
交叉铺网 3 刺	45.39	46.08	3.46	3.51
交叉铺网 5 刺	24.11	27.54	4.50	5.14
交叉铺网 7 刺	43.63	42.90	3.47	3.41

注:表中所有单元的纤维体积含量均为 10% 纤维毡在 100℃ 时各模样的数据

表 10 不饱和树脂基复合材料板材横向拉伸性能列表

性能指标 针刺工艺	拉伸强度 (MPa)		拉伸弹性模量 (GPa)	
	测量值	折算值	测量值	折算值
平行铺网 1 刺	11.41	10.93	2.51	2.40
平行铺网 2 刺	23.63	23.56	3.12	3.09
平行铺网 3 刺	32.91	32.60	3.21	3.16
平行铺网 5 刺	17.75	16.99	2.06	1.97
平行铺网 7 刺	17.64	13.06	2.60	1.93
交叉铺网 1 刺	15.36	16.67	2.77	3.01
交叉铺网 2 刺	17.03	19.46	3.16	3.61
交叉铺网 3 刺	33.97	34.48	3.26	3.31
交叉铺网 5 刺	17.57	20.07	2.97	3.39
交叉铺网 7 刺	12.88	12.66	2.50	2.46

注：折算值为不同纤维毡板宽度下纤维破坏面积按 17.95% 折减后的值。

其中拉伸强度和拉伸模量根据 GB1447-83 拉伸性能实验方法，分别按下式计算：

$$\text{拉伸强度: } \sigma_t = \frac{P}{bh} \quad (\text{MPa}) \quad (2)$$

其中， $p$ —破坏载荷（或最大载荷）(N)；

$b$ —试样宽度 (cm)；

$h$ —试样厚度 (cm)；

$$\text{拉伸模量: } E_t = \frac{L_0 \cdot \Delta p}{bh\Delta l} \quad (\text{MPa}) \quad (3)$$

其中， $\Delta p$ —载荷—变形曲线上初始直线段的载荷增量 (N)；

$\Delta l$ —与载荷增量  $\Delta p$  对应的标距  $L_0$  内的变形增量 (cm)；

$b$ —试样宽度 (cm)；

$h$ —试样厚度 (cm)；

$L_0$ —测量的夹持距离 (cm)。

为了使各种工艺板材有可比性，把实测各指标值折算成在相同的平均体积含量下的数值。由于纤维毡铺网方式的特点，其复合材料板材在进行力学性能分析

时要考虑纵、横向。所以表 9、表 10 分别给出了板材纵向拉伸和横向拉伸的强度及模量值。由两表比较可以看出,纵向拉伸的力学性能要好于横向拉伸的力学性能。这与纤维针刺毡的性能密不可分。作为增强体的纤维针刺毡,纤维大部分沿铺网方向(纵向)分布。在受到平行纤维轴向(纵向)载荷时,纤维能有效地分担载荷,使板材能够表现出较好的力学性能;平行铺网针刺毡复合材料板材的纵向拉伸性能与其横向拉伸性能相差较多;交叉铺网针刺毡复合材料板材的纵向拉伸性能与其横向拉伸性能较接近。

图 11、图 12 给出了平行铺网工艺板材拉伸强度及模量随针刺工艺变化的趋势。平行铺网工艺变化规律尤为明显。在针刺 3 刺时拉伸强度及拉伸弹性模量分别达到最大值,然后逐渐开始下降。

由于交叉铺网针刺非织造物铺网及针刺工艺自身的特点使得纤网杂乱程度比平行铺网的要高,随机性要大,所以交叉铺网针刺毡板材纵向拉伸强度变化趋势不是很明显,并且会有跳跃式变化。这可以通过增加试验次数来获得更为准确的结果。

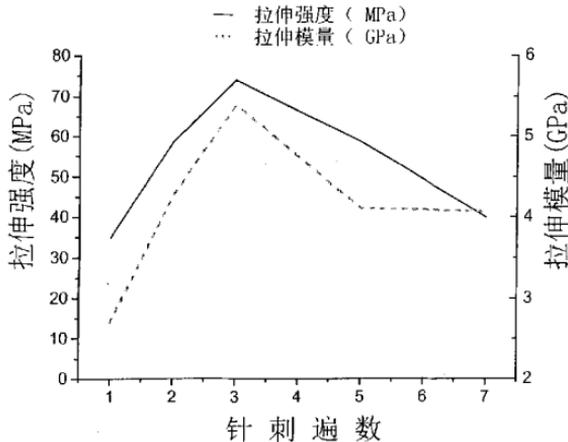


图 11 平行工艺不饱和聚酯板材纵向拉伸性能变化趋势

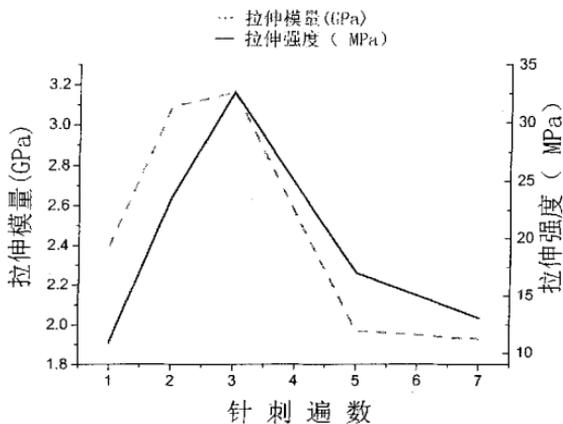


图 12 平行工艺不饱和聚酯板材横向拉伸性能变化趋势

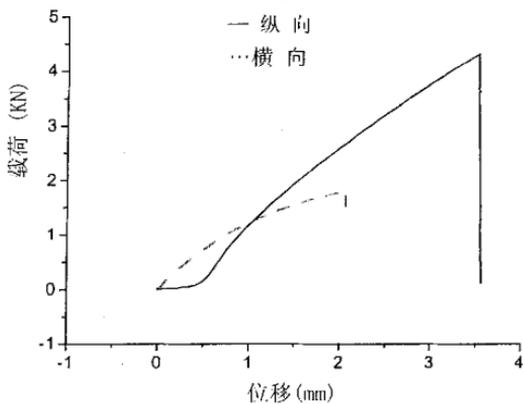


图 13 平行 3 刺不饱和聚酯板材拉伸载荷—位移曲线

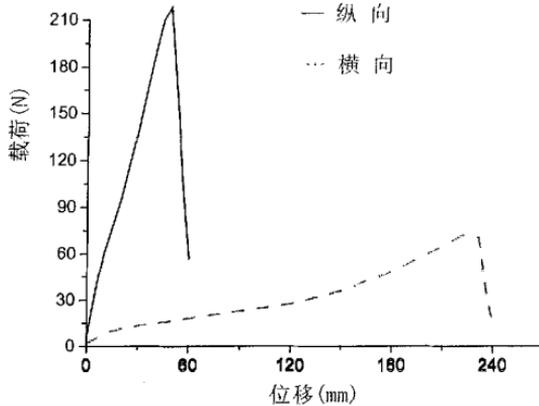


图 14 平行 3 刺亚麻毡拉伸载荷—位移曲线

为了比较亚麻针刺毡与复合材料板材的拉伸性能关系，图 13、图 14 分别给出了平行铺网针刺 3 刺工艺的亚麻毡及其复合材料拉伸载荷—位移曲线。图 13 是针刺工艺为平行 3 刺的亚麻/不饱和聚酯树脂板材的拉伸曲线。图 14 为针刺工艺为平行 3 刺的亚麻毡拉伸载荷—位移曲线。由两图比较可以看出，亚麻毡与板材纵向拉伸载荷要明显高于其横向值。不同的是亚麻毡在横向拉伸过程中，位移较大即断裂伸长较大。但在板材中，横向位移要小于纵向。这说明亚麻毡与树脂基体结合后，纤维的移动被束缚而受到约束。从图 13 中可以看出板材纵向承载能力远大于横向承载能力。这一结果的形成与增强基体的性能有关。作为主要承载部分的亚麻毡在受到与大部分纤维分布方向平行的拉伸载荷时，这些纤维会积极分担载荷，从而板材拉伸强度较高。相反，板材受到与大部分纤维分布方向垂直的拉伸载荷时，大多数纤维不能贡献自己的承载能力，因而影响板材力学性能。

#### 4.2.3 弯曲性能测试

我们参照 GB1449-83 弯曲性能测试方法，在岛津 AG-250KNE 万能材料试验机上进行了板材的弯曲性能测试。测试方法为三点弯曲，试样规格为 80mm × 15mm，厚度大于 2mm，跨距取为 60mm，加载速度为 2mm/min。测试结果见表 11、表 12。

表 11 亚麻针刺毡/不饱和树脂复合材料板材纵向弯曲性能列表

性能指标 针刺工艺	弯曲强度 (MPa)		弯曲弹性模量(GPa)	
	测量值	折算值	测量值	折算值
平行铺网 1 刺	90.99	111.22	5.39	6.59
平行铺网 2 刺	120.26	113.90	7.12	6.74
平行铺网 3 刺	36.98	35.26	1.40	1.33
平行铺网 5 刺	21.76	20.00	0.85	0.78
平行铺网 7 刺	74.37	51.65	3.10	2.15
交叉铺网 1 刺	119.32	125.49	7.58	7.97
交叉铺网 2 刺	113.45	126.46	6.37	7.10
交叉铺网 3 刺	84.61	82.84	4.75	4.65
交叉铺网 5 刺	75.86	79.38	3.11	3.25
交叉铺网 7 刺	57.39	54.29	2.34	2.21

注: 折算值为测量值除以纤维毡子质量平均值的折减系数(17.33%)的平方根所得值。

表 12 亚麻针刺毡/不饱和树脂复合材料板材横向弯曲性能列表

性能指标 针刺工艺	弯曲强度 (MPa)		弯曲弹性模量(GPa)	
	测量值	折算值	测量值	折算值
平行铺网 1 刺	82.37	100.68	4.59	5.61
平行铺网 2 刺	90.20	85.43	5.06	4.79
交叉铺网 1 刺	72.56	76.31	4.08	4.29
交叉铺网 2 刺	103.49	115.03	6.96	7.74
交叉铺网 3 刺	40.81	39.96	3.36	3.29
交叉铺网 5 刺	34.32	35.91	1.22	1.28
交叉铺网 7 刺	21.42	20.26	2.34	2.21

注: 折算值为测量值除以纤维毡子质量平均值的折减系数(17.33%)的平方根所得值。

弯曲强度及弯曲弹性模量根据 GB1449-83 弯曲性能测试方法, 分别按下式计算:

$$\text{弯曲强度: } \sigma = 3 \times p \times L / (2 \times b \times h^2) \quad (\text{MPa}) \quad (4)$$

其中,

$p$ —破坏载荷（或挠度为 1.5 倍时的试样厚度时的弯曲应力）（N）；

$b$ —试样宽度（cm）；

$h$ —试样厚度（cm）；

$L$ —跨距（cm）；

$$\text{弯曲模量: } Ef = L^3 \times \Delta p / (4 \times b \times h^3 \times \Delta f) \quad (\text{MPa}) \quad (5)$$

其中,  $\Delta p$ —载荷—挠度曲线上初始直线段的载荷增量（N）；

$\Delta f$ —与载荷增量  $\Delta p$  对应的跨度中心处的挠度模量（cm）；

$b$ —试样宽度（cm）；

$h$ —试样厚度（cm）；

$L$ —跨距（cm）；

表 11、表 12 给出了各种铺网工艺板材的弯曲强度及模量值。由于本试验材料的刚度不大，所以试验片受力时，在一定的时间范围内，试样只是发生大的弯曲变形而失效，并不断裂，这对测试弯曲性能有很大的影响。平行铺网 3、5、7 刺的试样在弯曲动程内不能测出有效数据。对于本课题试样，为了使其在弯曲性能测试过程中不失效，可以增加其刚度。根据刚度定义有

$$Q = P / \varepsilon = \sigma A / \varepsilon = E \cdot A \quad (6)$$

公式 (6) 中  $Q$  为刚度； $P$  为截面受力； $\varepsilon$  为应变； $\sigma$  为单位面积受力； $A$  为截面积； $E$  为弹性模量。

可见刚度  $Q$  与材料弹性模量  $E$  和构件截面积  $A$  有关，对于一定材料的制件，刚度只与其截面积成正比<sup>[17]</sup>。用纤维增强基体最直接的效果就是可以提高材料的刚度。对于结构质量不受严格限制的装置，在多数情况下可以采用增大截面积的方法来提高强度。在宽度一定时，可以采用增加试样厚度的方法来实现。

图 15 为平行工艺板材纵向弯曲性能随针刺遍数增加的变化趋势图。从图 15 可以看出，平行铺网针刺毡复合板材纵向弯曲强度随着针刺遍数的增加，先上升再下降。最大弯曲强度出现在针刺工艺为 2 刺的板材上。在平行 7 刺时，随着板材刚度的增加，弯曲强度及模量有上升趋势。图 16、17 分别为交叉铺网工艺板材纵、横向弯曲性能随针刺遍数增加的变化趋势图。从 16、17 两图可以看出，交叉 2 刺工艺板材的弯曲强度及模量最好，并且随着针刺遍数的增加，强度和模量呈下降趋势。这说明交叉 2 刺工艺板材各影响因素的结合效果达到最佳。

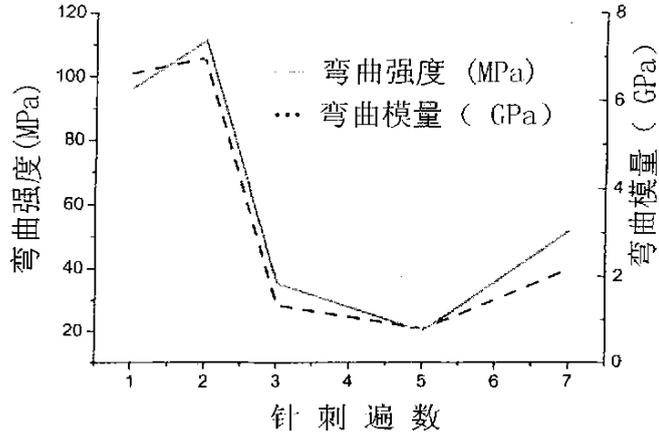


图 15 平行工艺不饱和聚酯板材纵向弯曲变化趋势

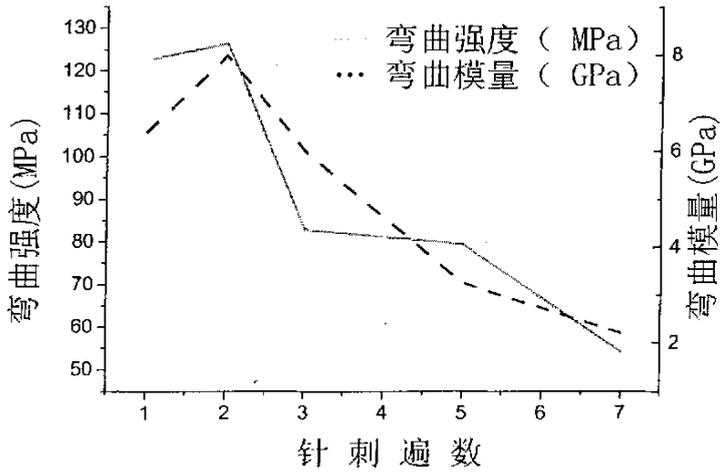


图 16 交叉工艺不饱和聚酯板材纵向弯曲变化趋势

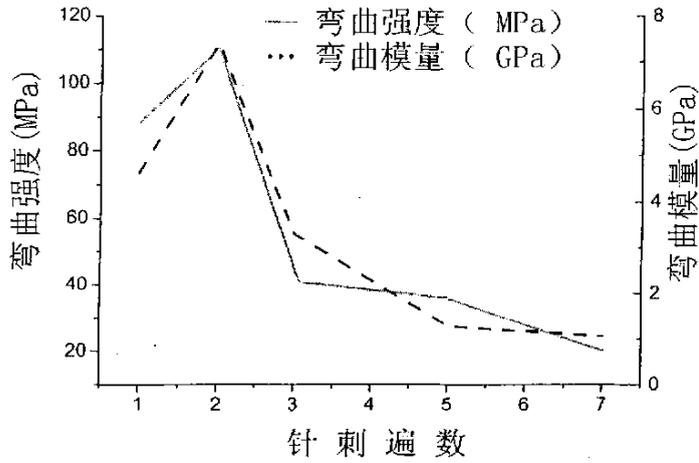


图 17 交叉工艺不饱和聚酯板材横向弯曲变化趋势

### 4.3 亚麻针刺毡/不饱和聚酯板材表面及弯曲断裂折痕图分析

#### 4.3.1 表面形态分析

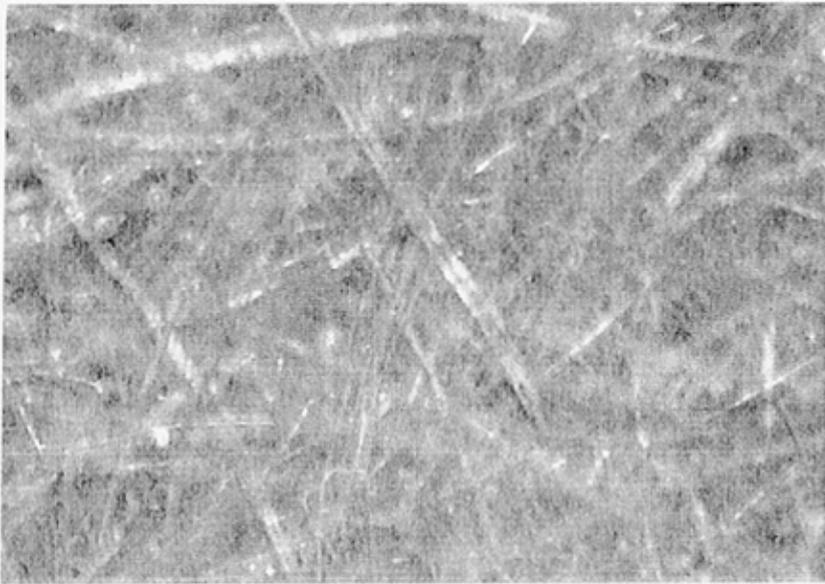


图 18 亚麻非织造物复合材料板材表面形态

图 18 为复合材料板材表面形态。从图中可以清晰地看到纤维的分布以及纤维和树脂的结合情况。由于针刺非织造物工艺的特点，纤维分布比较杂乱。纤维有的以纤维束聚集在一起，有的以单根纤维状态与树脂相结合。纤维和树脂的分

布较为均匀。同时还可以发现有少量的气泡存在。产生气泡的原因有以下几种:

(1) 纤维毡中存在的。在注入树脂过程中, 树脂没有把空气完全置换出来, 杂乱的纤维形成封闭的小室, 使得气泡不能及时导出; (2) 树脂里存在的。在调配树脂时, 由于搅拌带入少量空气, 树脂有一定粘度, 不利于气泡的排出; (3) 采用真空辅助 RTM 方法复合时, 气压值达不到完全真空状态, 不能抽出所有气体。同时密封性也是一个重要的影响因素, 这也是实验过程中需要特别注意的问题。

气泡一旦在固化过程中形成, 它会由以下原因生长或缩小: (1) 气泡 / 树脂界面发生气体(基本是水蒸气)扩散。(2) 气泡周围树脂内温度或压力的变化。两种因素相互联系且同时进行。气泡内成分是空气和树脂中的挥发组分(主要是水蒸气), 处于平衡态时, 则有<sup>[18]</sup>:

$$P_v = P_r + 4\delta / d \quad (7)$$

$P_v$  为气泡内压力, 即气泡所含空气的压力与水蒸气的压力之和;  $P_r$  为气泡周围树脂内压力;  $d$  为气泡直径;  $\delta$  为气泡与树脂基体的界面张力。如果树脂内压力发生变化, 例如压力减小, 则  $P_v > P_r + 4\delta / d$ , 气泡因此而扩张, 其内部的空气和水蒸气的压力将变小, 空气的含量是恒定的, 而水分则因水蒸气分压小于其饱和蒸汽压而从树脂中向气泡内扩散, 这又进一步刺激气泡的扩张, 最后在新的尺寸下, 气泡再次达到平衡态。如果温度发生变化, 纯水的饱和蒸汽压会改变, 为达到新的水蒸气饱和分压必导致水分在界面处的扩散。另外, 温度的变化也使气泡内气体压力发生变化, 这又影响到气泡的涨缩和水分的扩散, 最后气泡在新的尺寸下重新达到平衡。水分在树脂中的扩散服从费克扩散定律<sup>[19]</sup>, 即:

$$M = D \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

$M$  为单位面积、单位时间扩散的分子的摩尔数;  $dc / dx$  为树脂中水分的浓度梯度;  $D$  为扩散系数。采用费克扩散定律, 按质量守恒原则, 推出气泡周围树脂内水分的扩散关系式如下:

$$\frac{dc}{dt} = D \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right] \quad (9)$$

(9) 式中  $dc / dt$  为树脂内某处水分浓度随时间的变化率;  $r$  为以气泡中心为原点的球坐标系中的径向坐标。固化操作开始前, 水分均匀地分布在树脂内, 初始浓度  $c_i$  已知; 固化开始后, 离<sup>1</sup>气泡较远处的树脂内水分浓度仍为  $c_i$ , 在气泡

与树脂界面,水分的扩散处于瞬时动态平衡,即水分浓度为与气泡内水蒸汽相饱和的浓度  $c_m$ ,这是因为树脂内的扩散阻力是主要阻力。对确定的树脂固化体系,  $c_m$  由气泡内水蒸汽分压和温度决定,对于理想混合体系,应遵循拉乌尔定律或亨利定律,而含水分的树脂基体属于实际混合体系,需根据偏离理想行为的程度而做一定的修整,关联式形式一般如下<sup>[20]</sup>:

$$c_m = m \Phi^n \quad (10)$$

式中:  $\Phi$  为气泡内的相对湿度;系数  $m$  和  $n$  因树脂体系的不同而不同。这样,关系式 (9) 的初始条件和边界条件为

初始条件:

$$c = c_i, \begin{cases} r \geq d_i/2 \\ t < 0 \end{cases} \quad (11)$$

边界条件:

$$\left. \begin{aligned} c &= c_m, r \geq d/2, t \geq 0 \\ c &= c_i, r \rightarrow \infty, t \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$d_i$  为气泡初始直径;  $d$  为时刻  $t$  的气泡直径。从操作开始到时刻  $t$  通过气泡 / 树脂界面扩散的水蒸气总量  $m_T$  为

$$m_T = - \int_0^t \pi d^2 D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=d/2} dt \quad (13)$$

这样,对初始直径和位置已知的气泡,可计算出其大小在固化过程中随时间的变化。

#### 4.3.2 弯曲断裂折痕图分析

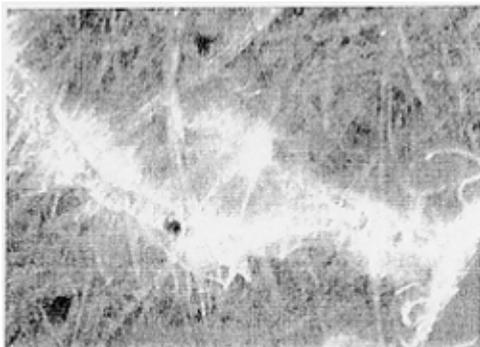


图 19 平行 2 刺纵向弯曲断裂表面

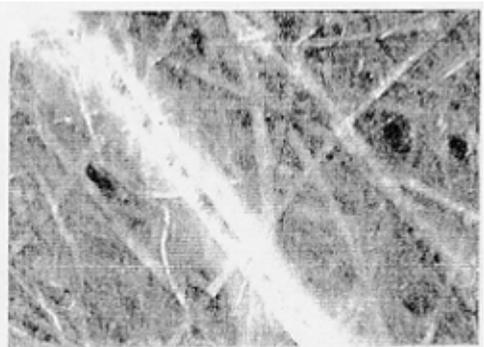


图 20 平行 2 刺横向弯曲断裂表面

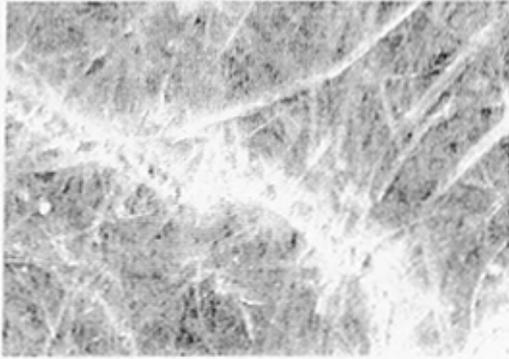


图 21 交叉 2 刺纵向弯曲断裂表面

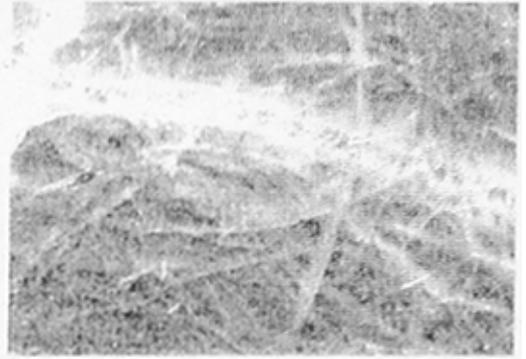


图 22 交叉 2 刺横向弯曲断裂表面

图 19 是平行 2 刺工艺纵向弯曲的断裂折痕图。从图 19 中可以看出, 断裂痕迹并不平直, 而是不规则的曲线。大部分纤维沿垂直于断裂痕迹的方向分布。因为纤维是复合材料板材的主要承力部分, 所以在弯曲过程中, 纵向纤维就能有效地分担载荷。最终以大部分纤维的断裂导致复合材料板材的弯曲破坏。在载荷的传递过程中, 由于亚麻纤维的天然不均匀性及在复合材料中的分布不均, 发生断裂并不是同时的, 而且板材薄弱环节的部位也不尽相同, 其断裂痕迹呈不规则形状。

图 20 是平行 2 刺工艺横向弯曲的断裂折痕图。相对于图 19 来说, 图 20 所示的断裂痕迹比较整齐, 近似为一条直线。大部分纤维分布方向几乎和断裂痕迹相平行, 垂直断裂痕迹分布的纤维不多。此种情况对板材施加载荷时, 分担载荷的有效纤维数量较少, 这样纤维强力就得不到有效利用, 在纤维与纤维之间较薄弱的环节发生断裂, 会导致复合材料板材横向弯曲强力小于纵向弯曲强力。

图 21 是交叉 2 刺工艺纵向弯曲的断裂折痕图。和平行铺网工艺相比, 交叉铺网纤维分布较杂乱, 但还是以纵向分布居多。所以在施加载荷时, 分担载荷的有效纤维强力仍能得到充分利用, 使交叉铺网板材纵向弯曲强力比交叉铺网横向弯曲强力大。图 22 为交叉 2 刺横向弯曲断裂折痕图, 与图 20 相类似, 断裂痕迹较为整齐, 由于大多数纤维沿断裂痕迹方向分布, 承载纤维数量不多, 所以试样受力弯曲时, 受力点处各薄弱环节的断裂位置基本处在同一直线上。

#### 4.4 纤维、树脂对复合材料板材的性能影响

为了比较不同原料以及树脂对复合材料板材最终力学性能的影响, 本课题选用漂白处理后的亚麻纤维作为针刺毡的原料, 选用同一种针刺工艺条件, 使用两种树脂即不饱和聚酯树脂和环氧树脂制得复合材料板材。通过测试其力学性能以

及进行扫描电镜分析,比较不同增强体和基体构成的复合材料的力学性能,并进一步阐述其破坏机理。

#### 4.4.1 原料及复合材料板材的制备

此次实验原材料为碱处理后的漂白亚麻纤维以及前面章节所使用的未漂亚麻纤维。处理及未处理亚麻纤维经过开松、梳理后成网。铺网方式采用定重式平行铺网,定重在  $1000\text{g/m}^2$  左右。针刺方向与铺网方向一致。针刺密度约为  $35$  刺/ $\text{cm}^2$ 。表 13 为亚麻针刺毡的具体参数。所用环氧树脂体系配方见表 14。具体实验方案如表 15 所示。

表 13 亚麻针刺毡工艺参数

参数		定量 ( $\text{g/m}^2$ )	毡厚 (mm)
漂白麻	1 #	1202.19	5.65
	2 #	1185.98	6.95
未漂麻	1 #	897.18	4.89

表 14 环氧树脂体系配方

组分	环氧 618 (E51)	邻苯二甲酸二丁酯	乙二胺
重量	100	10	8

表 15 对比实验方案列表

纤维毡	树脂	
	不饱和聚酯树脂	环氧树脂
未漂麻针刺毡	1 #	-
漂白麻针刺毡	2 #	1#

漂白麻针刺毡/不饱和树脂复合材料板材以及未漂麻/不饱和树脂复合材料的复合固化方法与前面章节所用的 VARTM 方法相同。真空负压保持在  $0.09\text{MPa}$ 。

由于环氧树脂需高温固化的特点,漂白麻针刺毡/环氧树脂复合材料板材的复合固化方法采用模压法。所用机器型号为 YTD71-45A 塑料制品液压机。实验过

程如下:

室温下手糊浸润纤维毡——放入压机零压, 温度保持在 60℃, 1 hour——升温至 80℃, 压力 5MPa, 30min——升温至 120℃, 压力 5MPa, 2 hour——继续升温至 150℃, 压力 5MPa, 30min——自然冷却、脱膜。

温度变化曲线如图 23 所示。

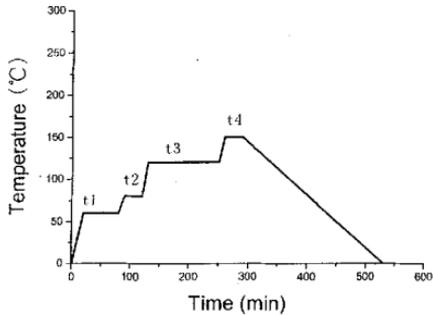


图 23 模压温度变化曲线图

#### 4.4.2 力学性能测试结果与讨论

对比试验中板材的力学测试方法参见 4.2.2。表 16 为拉伸性能测试结果。

表 16 板材拉伸性能列表

性能指标 板材测试	拉伸强度/MPa		拉伸模量/GPa		板材厚度 /mm	纤维体积 含量/%
	测量值	折算值	测量值	折算值		
未漂麻/不饱和 树脂横向拉伸	19.47	17.90	2.67	2.45	3.00	20.50
漂白麻/不饱和 树脂横向拉伸	36.87	26.18	4.22	3.00	3.32	24.47
漂白麻/环氧树 脂横向拉伸	26.67	31.42	2.65	3.12	5.28	15.59
未漂麻/不饱和 树脂纵向拉伸	52.88	52.18	5.94	5.86	3.20	19.22
漂白麻/不饱和 树脂纵向拉伸	64.21	61.84	6.38	6.32	4.13	19.67
漂白麻/环氧树 脂纵向拉伸	48.44	57.94	3.52	4.21	5.40	15.25

注：折算值为在相同纤维体积含量中取与纤维体积含量 18.97% 时各指标值。

从表 16 中的折算值可以看出漂白麻/环氧树脂复合材料板材的纵横拉伸综合性能最好，这首先由于环氧树脂本身性能要好于不饱和聚酯树脂；其次由于亚麻纤维经过脱胶后容易与环氧树脂结合。但不足之处是制作过程要比真空辅助 RTM 方法复杂得多。首先是加工时间较长，其次是需要高温高压。如果要进行大批量生产，无疑会增加生产成本。

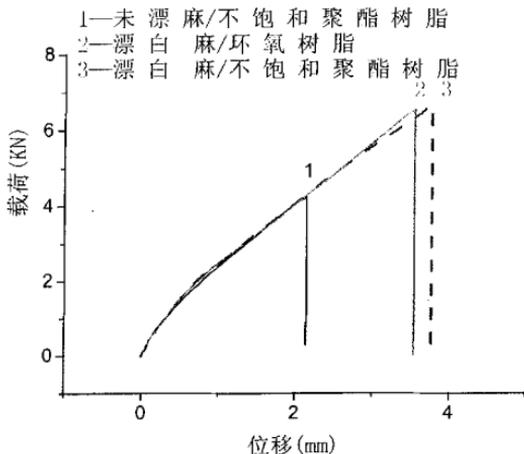


图 24 板材纵向拉伸的典型载荷—位移曲线

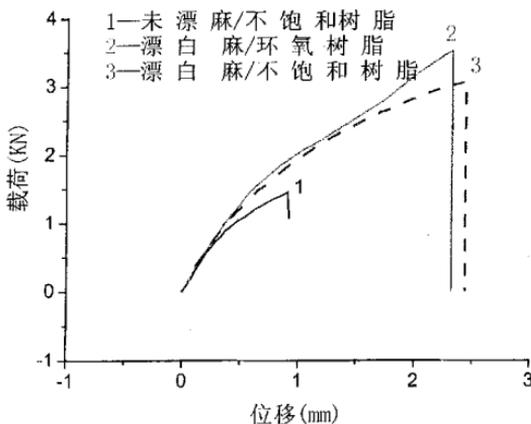


图 25 板材横向拉伸的典型载荷—位移曲线

图 24、图 25 分别是不同工艺板材的纵、横向拉伸载荷—位移曲线。从两图中可以看出，以漂白麻作为增强体的复合材料板材拉伸性能要明显好于未漂麻。这说明亚麻纤维经过碱处理以后，纤维表面结构与形态发生变化，改善了界面结合状态，且多以单纤状态存在，增加了与树脂结合的几率，提高了复合材料板材

板材的整体性,从而增强了板材的承载能力。图 24、25 中的曲线 3 即漂白麻/不饱和树脂板材在发生断裂时,位移最大,说明其断裂伸长较大。图 24 中可以看出曲线初始直线段几乎重合。这说明各板材所表现出的弹性力学行为较接近。图 25 中,曲线 2 即漂白麻/环氧树脂板材的强力度于其它两种,即漂白麻/环氧树脂的横向拉伸要优于其它两种。

表 17 为板材弯曲性能列表。从表中可以看出,漂白麻/环氧树脂复合材料板材在同样纤维体积含量时,弯曲强度以及弯曲模量最大。图 26 给出了不同工艺的板材纵向拉伸的载荷—位移曲线。从板材纵向弯曲载荷—位移曲线图可以看出,漂白麻/环氧树脂板材的断裂载荷最大;未漂麻/不饱和聚酯板材的断裂载荷最小。与拉伸性能相似,漂白麻/不饱和聚酯板材的强力值居中。

表 17 板材弯曲性能列表

性能指标 板材测试	弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa		板材厚度 /mm	纤维体积 含量/%
	测量值	折算值	测量值	折算值		
未漂麻/不饱和树脂横向弯曲	40.66	38.43	2.06	1.95	3.07	20.01
漂白麻/不饱和树脂横向弯曲	60.47	52.44	3.92	3.40	3.78	21.49
漂白麻/环氧树脂横向弯曲	70.11	83.56	3.10	3.69	5.37	15.33
未漂麻/不饱和树脂纵向弯曲	118.52	115.15	3.66	3.46	3.15	19.51
漂白麻/不饱和树脂纵向弯曲	118.45	97.91	4.29	3.55	3.65	22.26
漂白麻/环氧树脂纵向弯曲	111.11	132.43	3.54	4.22	5.37	15.33

注:折算值为相同纤维体积含量时板材的纤维体积含量 18.9%时各指标的值

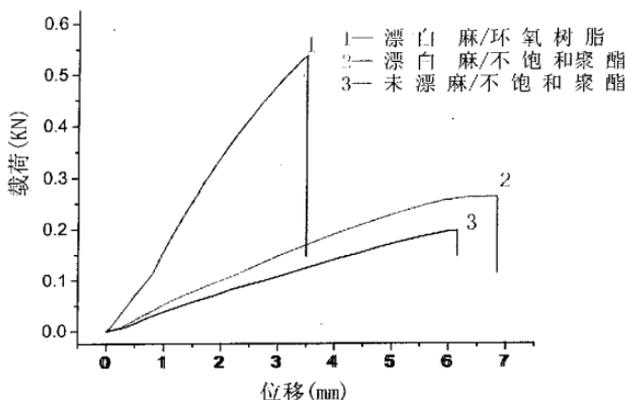


图 26 板材纵向弯曲载荷—位移曲线

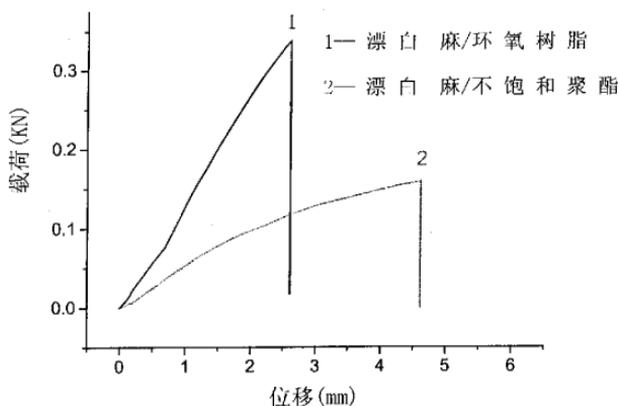


图 27 板材横向弯曲载荷—位移曲线

对于经过同样碱处理的漂白麻与不同的树脂结合时,其复合材料性能差别很大。图 27 是同样的漂白麻与不饱和聚酯树脂以及环氧树脂复合形成的板材在弯曲测试中的载荷—位移曲线。从图 27 中可以看出漂白麻/环氧树脂板材(曲线 1)的最大弯曲载荷要远大于漂白麻/不饱和聚酯板材(曲线 2)的最大弯曲载荷,曲线 1 初始直线段斜率较大,基本呈线性增加;曲线 2 较平缓,断裂位移较大。两图的差异主要是由于树脂的差异以及板材的制备方法造成的。首先环氧树脂本身的拉伸以及弯曲强度要高于不饱和聚酯树脂;其次亚麻与环氧树脂较好的结合使

其形成的复合材料板材力学性能要好于亚麻/不饱和聚酯板材的力学性能。对于模压法,要确保在树脂粘度最低时施加压力,此时树脂流动性好,有利于纤维毡中的气泡被流动的树脂带出,同时还有利于使树脂在纤维毡中均匀地渗透。同时温度也是关键因素,控制的温度不能使树脂基体的固化反应过于激烈而导致温度骤变,尤其不能造成局部反应,以免发生副反应。

#### 4.5 亚麻纤维复合材料板材拉伸断口的 SEM 图像分析

复合材料的力学性能不仅取决于增强体的性能,还取决于增强体与两种基体界面的结合情况。采用亚麻纤维针刺毡增强不饱和聚酯树脂所得到的复合材料和匀质的金属、塑料等不同,从微观上看,这种复合材料本身结构就是复杂的,其骨架是亚麻纤维,基体是树脂固化后形成的塑料。前者是纤维素纤维材料,后者是高分子材料。两者在力学、热学、化学等性质方面差异很大。由此而形成的结构,其最终性能就取决于两种材料自身性能以及两者之间的表面联结状态。

纤维和树脂结合的界面被认为是影响纤维增强复合材料性能的关键因素。根据复合材料中局部的应力状态,界面容易被平行纤维方向的剪切应力或垂直于纤维轴向的拉伸应力所破坏。在本质上树脂和纤维的结合可能是机械的、物理的或化学的。机械结合是由于纤维表面粗糙度形成的,由于热收缩或固化时的体积变化等树脂基体的收缩引起的径向压应力也是机械结合的因素之一。当受到沿纤维方向的剪切力时,由于机械结合使得纤维和基体形成摩擦对,表现出一定的抵抗剪切变形能力。如果温度升高或者基体吸水,或者基体粘弹性松弛,则纯粹的摩擦结合将急剧减小。如果基体能较好地润湿纤维,或摩擦“结合”能通过偶极相互作用而得以加强,则物理结合也将存在,且对剪切力以及横向拉伸力都将有效。纤维和树脂之间化学键的结合而引起的化学结合是最有效的结合方式。一般纤维和基体并不能发生化学结合,要通过复杂的偶联剂在树脂和纤维之间搭桥来实现化学结合。

为了进一步分析亚麻纤维复合材料板材的微观结构,本研究拍摄了几组不同放大倍数的扫描电镜(SEM)照片。其中所选照片均为平行铺网工艺复合材料板材的拉伸断口形貌。SEM 图片的拍摄角度与试样宽度方向约呈  $45^\circ$  角。图 28-32 是在扫描电镜放大倍数为 25 到 30 倍时观察到的断口形貌。



图 28 未漂麻/不饱和树脂板材横向拉伸断口形貌



图 29 未漂麻/不饱和树脂板材纵向拉伸断口形貌



图 30 漂白麻/不饱和树脂板材横向拉伸断口形貌



图 31 漂白麻/不饱和树脂板材纵向拉伸断口形貌

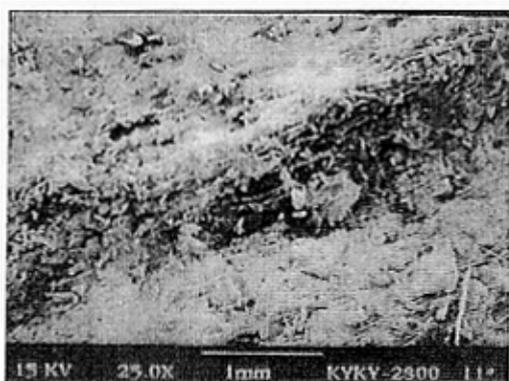


图 32 漂白麻/环氧树脂板材纵向拉伸断口形貌

图 28 为未漂麻/不饱和聚酯树脂板材的横向拉伸断口形貌。从图 28 中可以清楚地看到, 纤维大部分以铺网方向分布, 且在断口处纤维裸露较多。这说明树脂和纤维的结合还不够牢固。纤维强力得不到有效的利用, 试样的断裂主要是树脂和纤维的剥离以及大多数纤维不承力造成的。

图 29 是未漂麻/不饱和聚酯树脂复合材料板材的纵向拉伸断口形貌。这里纤维裸露较少, 纤维植根于树脂基体中, 可以看到纤维和树脂结合得不够均匀。由

于试样受力方向与大部分纤维分布方向一致。所以通过树脂对载荷的传递作用，最终大部分纤维承受载荷，由于纤维的拉断造成试样的断裂。

图 30 是漂白麻/不饱和聚酯树脂复合材料板材的横向拉伸断口形貌。从图中可以看出，裸露的亚麻纤维也很多，大多数纤维以铺网方向分布。相对于图 28，纤维的粗细程度以及分布情况都较为均匀。这是由于麻纤维经过碱处理后，以束纤分布的情况减少，并且纤维表面形态发生变化，容易与树脂结合。

图 31 为漂白麻/不饱和聚酯树脂复合材料板材纵向拉伸断口形貌。从中可以看出，纤维所占比例较大，端口表面凹凸不平，纤维断头较多，说明大多数纤维承受载荷，在板材较薄弱的环节，产生断裂。

图 32 是漂白麻/环氧树脂复合材料板材纵向拉伸断口形貌（由观察可知漂白麻/环氧树脂复合材料板材的纵、横向拉伸断口形貌在放大同样倍数——25 倍时基本没有分别，所以用纵向断口形貌作为代表）。与上面几张照片不同的是，在放大 25 倍时，图 32 所呈现的断口形貌几乎看不到纤维的状态以及树脂和纤维的界限。

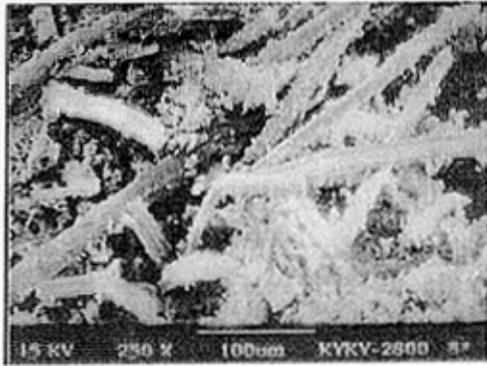


图 33 漂白麻/不饱和聚酯树脂拉伸断面

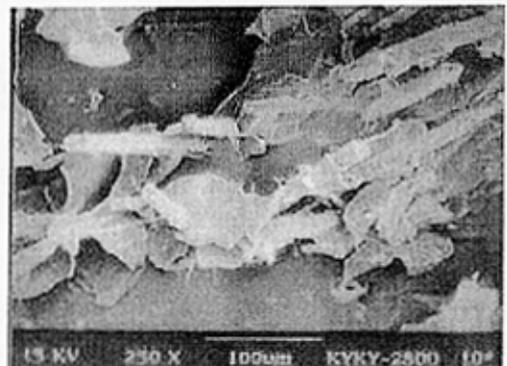


图 34 漂白麻/环氧树脂拉伸断面

图 33、图 34 分别为漂白麻/不饱和树脂复合材料与漂白麻/环氧树脂复合材料拉伸断面放大 250 倍后的 SEM 形貌。从 SEM 照片上可以发现，虽然是不同树脂基体，纤维拔出数量都较多，但以环氧树脂为基体的断面上的树脂与纤维脱粘的痕迹轻微，树脂有明显的拉伸状，并且有包覆的痕迹。从图 33 可以看出，亚麻纤维表面粘有颗粒状不饱和树脂，树脂与纤维结合得不够牢固。拉伸断裂过程中有树脂的粉碎颗粒。从图 34 中可以看出，树脂表面较光滑，以层片状包围在亚麻纤维周围，说明树脂也受到很大的拉伸作用，有韧性破坏的痕迹。图 34 中纤维大部分呈直立的拉断状态，这说明纤维承受了大部分的载荷，起到承载作用。

这也是环氧树脂基体复合材料力学性能较优的一个原因。



图 35 未漂麻/不饱和聚酯复合材料板材拉伸断口



图 36 漂白麻/不饱和聚酯树脂复合材料拉伸断口

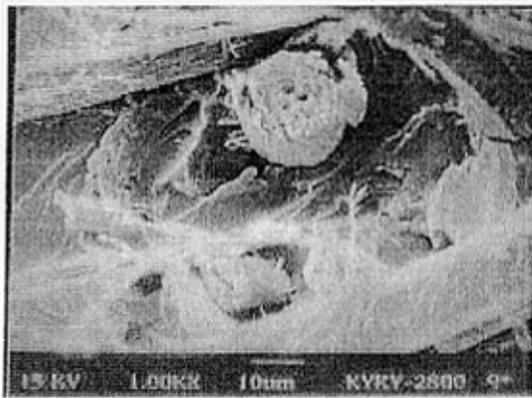


图 37 漂白麻/环氧树脂复合材料板材拉伸断口

图 35 至图 37 为不同麻纤维、不同树脂复合材料拉伸断口在放大 1000 倍时的 SEM 形貌。从三个图中的纤维断面均可以清楚地看到亚麻纤维横截面细胞壁中的层状轮纹形结构以及纤维和树脂界面结合的微观形态。

从图 35 未漂麻/不饱和聚酯复合材料板材拉伸断口形貌可以看到亚麻纤维与树脂结合处有缝隙；纤维周围的树脂断面有撕裂的痕迹。对沿着纤维方向或与纤维成很小的角度施加应力时，材料的破坏主要由纤维断裂应力决定。然而在施加应力的角度较大时，在基体和纤维与基体界面上产生了递增的较大剪切应力，而在纤维中的拉伸应力将减少，直到控制的破坏方式从纤维破坏变化到界面或基体剪切破坏为止。同样，在角度较大时，破坏方式将再次变化为在基体或界面上的垂直（或横向）拉伸破坏<sup>[21]</sup>。

图 36 是漂白麻/不饱和聚酯复合材料板材拉伸断口形貌。图中有纤维从树脂中拔脱的孔洞。图 37 为漂白麻/环氧树脂复合材料板材拉伸断口形貌。除树脂有撕裂的痕迹外，图中还有基体与纤维剥离后留下的纤维丝，这是树脂和纤维在脱

粘时由于结合牢固而将纤维撕裂。这和环氧树脂基亚麻复合材料力学性能较优的结论相吻合。

在拉伸载荷作用下,纤维与基体的粘结性能对纤维增强复合材料的破坏行为有重大影响。然而,人们对纤维与基体粘结的力学机理并不很清楚。研究纤维与基体间粘结性能的基本做法是通过微观力学实验,利用一些重要的物理参数表征界面的粘结性能。由此,许多关于纤维与基体间粘结性能的力学实验已发展起来,如纤维拔出实验、微滴脱粘实验等。其中最为典型的实验之一是纤维拔出实验,此实验早在几十年前就已引入,现已成为许多相关实验及理论研究的基础实验方法。尽管此实验几何外形简单,但人们对界面应力、应变分布的精确分析结果并不清楚,基于剪滞理论的近似计算方法只能提供粗糙的定量描述。此实验的一个最为典型的问题是界面应力状态非常不均匀,表现在纤维埋入基体的入口处与基体中纤维的末端存在高度的应力集中。在理想弹性下,最大界面应力可以达到无穷大,但实际上由于材料塑性的影响,最大界面应力只能为有限值。实际的最大界面应力值非常复杂,并不是简单的分析方法所能得到,常用的解释实验数据的方法都是基于非常简化的理论模型,大部分都假设剪应力沿纤维轴向均匀分布得出一个界面剪应力值。由于基于不合适的简化理论,此值只能是实际界面剪应力值的一个均值,并不能反映界面剪应力的真实分布。此外,纤维拔出的全过程中,裂纹的扩展情况更为复杂<sup>[22]</sup>。

Friedrich<sup>[23]</sup> 等认为,短纤维复合材料的主要破坏机制包括:①基体变形和断裂;②纤维/基体脱胶;③纤维拔出;④纤维断裂。裂纹穿过某一短纤维增强树脂的路径如图 38 所示,各自的破坏机制也用图示的方式给出了说明。

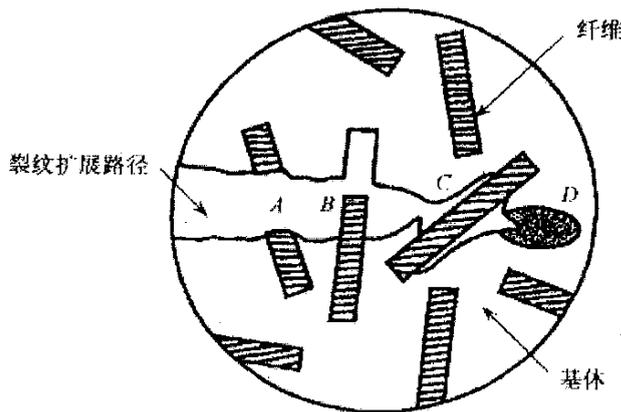


图 38 裂纹穿过某一短纤维增强树脂的路径示意图

A 为纤维断裂；B 为纤维拔出；C 为纤维/基体脱粘；D 为塑性变形和树脂基的破坏

平行铺网工艺复合材料板材在单向拉伸条件下，排直的亚麻纤维端部应力在外加应变下就将大于界面或树脂基体的抗拉强度（两者中更大的一个），并在端部形成一个柱状空洞。当应变升高后，如果界面强度较低，则端部周围的应力将使纤维沿着长度方向与基体脱粘；如果界面强度高，则在基体中形成一个圆盘状裂纹，还有可能在靠近端部的基体中形成塑性变形区、应变带或微变形区。

图 39 表示了上述情况。在较脆的基体体系中，基体中的裂纹从这些纤维端部的破坏区开始扩展，进而减少有效界面，导致断裂。复合材料板材中未伸直的亚麻纤维对拉伸强度的影响更为严重。排成与主应力方向成  $90^\circ$  所有的纤维在整个长度方向上脱粘。这些裂纹较大，并在基体中扩展导致试样的破坏。

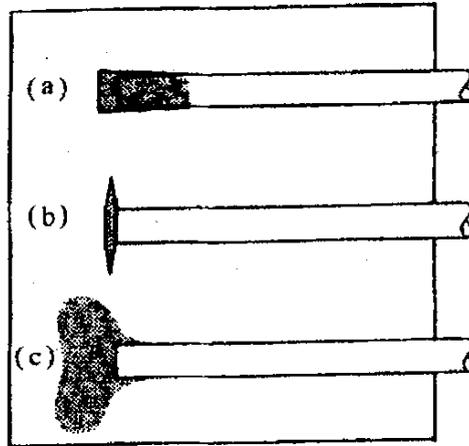


图 39 单向拉伸下由于纤维端部附近基体中的应力集中而引起的三种破坏过程：

沿柱状界面脱粘造成的空隙 (a)，基体裂纹 (b) 和基体中的塑性流变 (c)

## 4.6 本章小结

在这一章里主要介绍了复合材料板材的厚度、纤维体积含量等指标。参照 GB1447-83 拉伸性能实验方法和 GB1449-83 弯曲性能测试方法分别对不同工艺亚麻毡增强树脂基复合材料板材进行了拉伸与弯曲性能测试，并给出了性能测试数据表，从中可以得出针刺工艺对板材力学性能的影响以及不同纤维不同树脂基体的复合材料板材间的性能差异。同时对拉伸和弯曲实验的样片断口 SEM 图像进行了分析与讨论，从微观角度分析了树脂与纤维之间的结合情况以及板材断裂机理。

## 第五章 结论与展望

### 5.1 结论

本论文以亚麻纤维针刺非织造物增强热固性树脂复合材料为研究对象,通过制作一系列复合材料板材并测试与分析其力学性能,得出以下结论:

1. 亚麻纤维增强热固性树脂复合材料在理论上以及实际操作过程都是可行的。
2. 亚麻纤维毡的力学性能影响最终复合材料板材性能。亚麻纤维毡的性能取决于制备工艺,不同铺网方式即交叉铺网和平行铺网对亚麻针刺毡的拉伸性能有一定影响。两种铺网工艺中,针刺毡的纵向拉伸强力高于横向;平行铺网工艺针刺毡纵横向强力差异较大;交叉铺网的相对小些。
3. 针刺遍数或针刺密度对亚麻毡拉伸性能有很大影响。在同样定重情况下,交叉铺网针刺 3 刺工艺针刺毡的拉伸性能最好;平行铺网针刺 5 刺工艺针刺毡的拉伸性能最好。亚麻针刺毡拉伸性能随针刺遍数的变化趋势为先增加后下降。
4. 针刺遍数或针刺密度是亚麻针刺毡复合材料板材力学性能的主要影响因素。随针刺遍数的增加,板材的拉伸性能以及弯曲性能先增加后下降。其中拉伸性能中针刺 3 刺工艺的板材性能最优;弯曲性能中针刺 2 刺板材性能最优。不同工艺板材的力学性能变化趋势与亚麻纤维毡的相似,但并不完全一致,这说明板材最终性能还受其它因素的影响。
5. 厚度、纤维体积含量等也是影响板材力学性能的因素。从试验结果可知,厚度越大,板材的拉伸以及弯曲性能越好;纤维体积含量越高,板材的拉伸以及弯曲性能越好。
6. 同样针刺工艺条件下,漂白麻与未漂麻增强不饱和聚酯树脂基体,前者形成的复合材料板材力学性能好于后者;在漂白麻增强不饱和聚酯树脂和环氧树脂复合材料中,后者的力学性能好于前者。
7. 真空辅助 RTM 方法室温操作,节省时间,操作简便,适合亚麻/不饱和聚酯树脂复合材料板材的制备,通过调节树脂体系的浓度和固化时间可以满足树脂渗透时间、真空压力等条件;模压法适合亚麻/环氧树脂复合材料的制备,通过控制压力大小、温度高低以及二者保持的时间可以

使得树脂与纤维毡进行充分的反应和复合。

8. SEM 照片分析更微观地解释了试样拉伸以及弯曲的断裂机理。通过拍摄不同放大倍数的 SEM 照片, 观察纤维与树脂的结合状态, 揭示了板材发生拉伸断裂时纤维与树脂基体界面的结合情况以及板材的断裂机理。
9. 本课题属于天津市自然科学基金资助项目, 项目书中要求研究制备的亚麻纤维毡增强树脂复合材料板材的拉伸强度  $\geq 50\text{MPa}$ ; 弯曲强度  $\geq 70\text{MPa}$ 。本研究经过一系列试验, 达到这一要求的工艺分别如下: 对于拉伸强度, 对比试验中的未漂麻/不饱和聚酯树脂板材、漂白麻/不饱和聚酯树脂板材的纵向拉伸强度均大于  $50\text{MPa}$ ; 不同针刺工艺板材中平行铺网针刺 2、3、5 刺的纵向拉伸强度均大于  $50\text{MPa}$ ; 对于弯曲强度, 对比试验中的漂白麻/不饱和聚酯树脂板材纵向弯曲、漂白麻/环氧树脂板材纵向、横向弯曲强度均大于  $70\text{MPa}$ ; 不同针刺工艺板材中平行铺网针刺 1、2、7 刺和交叉铺网针刺 1、2、3、5 刺的纵向弯曲强度以及平行铺网针刺 1、2 刺和交叉铺网针刺 1、2 刺的横向弯曲强度均大于  $70\text{MPa}$ 。

## 5.2 展望

目前所选用的合成树脂基体大多不能自然降解, 因此麻纤维增强热固性聚合物基复合材料仍会给环境带来负担。对于热固性树脂的回收再利用也是一个重要的研究课题。法国复合材料回收机构 MCR(Mecelc Composites et Recyclagel (production unit in Tournon, France)) 已经研究出了热固性材料专门的回收方法。具体工艺流程图如图 40 所示<sup>[24]</sup>。

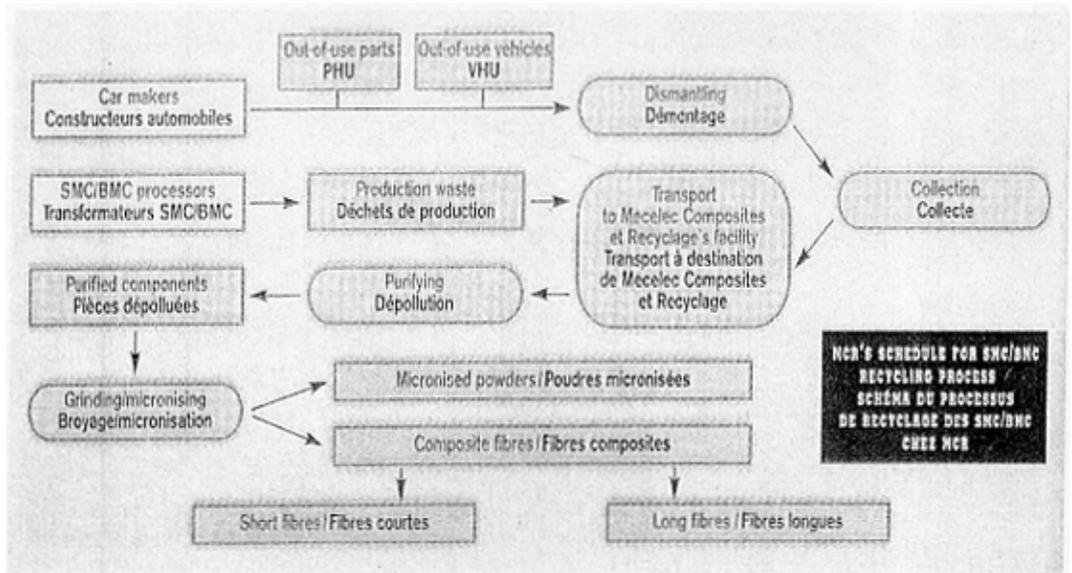


图 40 热固性树脂基复合材料回收利用图

汽车制造厂中废弃的复合材料零部件以及经过拆卸的报废汽车复合材料部件，SMC、BMC 生产过程中的废料均送往 MRC，根据最终用途的要求，MRC 把回收的废品经过净化提纯，加工成三种产品：微米级颗粒；复合材料用短纤维；复合材料用长纤维。

除了使用以上方法解决废弃物问题外，还可以引入低成本的可降解树脂作为树脂基体，制备完全可降解型复合材料也是一个发展方向<sup>[25]</sup>。已经有人研究通过化学改性，将木屑转变为热塑性材料，制备剑麻纤维增强塑化木屑复合材料，其性能可与植物纤维增强聚合物基复合材料以及部分玻璃纤维增强聚合物基复合材料相媲美。这类复合材料中的增强体和基体都来自植物纤维，不仅保持了原料的生物降解特性，还有望解决麻纤维增强聚合物基复合材料中由于纤维与基体化学异质而引起的相容性问题。

今后随着环保意识的增强，各行各业特别是与人们生活密切相关的建筑工业和汽车工业，将特别青睐绿色。据预测，北美地区 2000—2005 年间天然纤维复合材料汽车零部件的平均年增长率为 50 % 左右。到 2005 年，汽车工业对天然纤维的年需求量将超过 4.5 万吨。

因此，作为绿色产品的天然纤维复合材料将有很大的发展机遇。说天然纤维复合材料是绿色产品，不仅因为它可以回收利用，不会污染环境，而且还因为它的原料天然纤维和树脂，都是可以回收应用的废料。美国最大的建筑材料经销商

GEORGIA-PACIFIC 公司声称,用回收的木纤维和塑料废料制造的木纤维复合材料装饰材料,近年来成为发展最为迅速的装饰材料。

与玻璃纤维相比,天然纤维加工简单、重量较轻,因此用它制得的复合材料重量较轻,这一点对汽车工业特别有吸引力。天然纤维来源丰富,价格低廉,加工方便,在复合材料中应用天然纤维可以降低复合材料的制造成本这是推动天然纤维特别是农作物纤维市场需求量增长的主要因素,对天然纤维复合材料的发展也是有利的。

但是,目前也存在一些影响天然纤维复合材料发展的不利因素。首先,对于复合材料制造商来说,除了木纤维外,其它天然纤维目前还没有稳定的供货渠道。其次,目前有些天然纤维的运输成本还较高,这一成本通常要占到天然纤维销售价格的 50 % 以上。最后,天然纤维也存在吸湿性较大,与基体树脂的界面结合性能较差。这些缺点会限制天然纤维复合材料的应用。所以,今后需要对天然纤维复合材料的助剂,例如润滑剂、紫外线吸收剂、粘接促进剂、抗氧化剂等进行研究,也需要对天然纤维的改性方法,包括改变其结构和表面状态的方法,进行进一步的研究。

## 参考文献

- [1] 刘江龙, 丁培道, 左铁镛. 环境协调材料的现状及其发展. 材料导报. 1995 (3): 6~11
- [2] 翁瑞, 马燕合. 环境材料发展与展望——第三届国际环境材料大会综述. 材料导报. 1998 (1): 1~4
- [3] 王天民. 生态环境材料. 天津大学出版社. 天津. 2000 年 12 月: 11
- [4] 王善元, 张汝光等编著. 纤维增强复合材料. 中国纺织大学出版社. 上海. 1998: 3~9
- [5] Hornsby P. R, Hinrichsen E, Tarverdi K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers . J. Mater. Sci. 1997(2): 443~449
- [6] 张一甫, 张长安. 苧麻落麻纤维增强热固性树脂复合材料的制备及性能研究. 玻璃钢/复合材料. 2002 (1): 13~14
- [7] 姚穆, 周锦芳, 黄淑珍等编著. 纺织材料学. 北京. 纺织工业出版社. 1988: 64~66
- [8] 肖加余, 曾竟成, 王春奇等. 高性能天然纤维复合材料及其制品研究与开发现状. 玻璃钢/复合材料. 2000 (2): 38~43
- [9] 胡文侠 主编. 纺织材料学试验. 山西科学技术出版社. 1996: 42
- [10] 李汝勤. 纤维和纺织品的测试原理与仪器. 中国纺织大学出版社. 上海. 1995: 114~116.
- [11] 郭秉臣. 非织造布的性能与测试. 中国纺织出版社. 北京. 1998: 22~24
- [12] 马建伟, 毕克鲁, 郭秉臣等著. 非织造布实用教程. 中国纺织出版社. 北京. 1994: 1~4
- [13] 费青. 非织造布的梳理技术和针布配置(上). 北京纺织. 2003, (1): 14 ~17
- [14] Dr.N.Tarafder, Dr.S.K.Sett, etc. Correlation between different parameters and tensile and stiffness properties of needle punched nonwoven fabrics. Man-made Textiles In India. 2002(10): 470~476

- [15] 赵渠森, 赵攀峰. 真空辅助成型工艺研究. 纤维复合材料. 2002 (1): 42-46
- [16] Leslie N Phillips 等著. 复合材料的设计基础与应用. 航空工业出版社出版. 北京. 1992 年 9 月第一版: 79-80
- [17] 刘瑞堂, 刘文博, 刘锦云编. 工程材料力学性能. 哈尔滨工业大学出版社. 哈尔滨. 2001. 8: 12
- [18] 李吕辉. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社. 1988.: 297-301
- [19] Crank J. The Mathematics of Diffusion [M]. Oxford U 2nd ed. Clarendon Press. 1975: 81-83
- [20] Springer G S. Environmental Effects on Composite Materials[M]. Westport, CT: Technomic Publishing Co. 1981: 75-76
- [21] M. O. W. 理查德逊. 聚合物工程复合材料. 国防工业出版社, 1988:55
- [22] 彭细荣, 杨庆生. 纤维拔出试验的样本尺寸效应. 复合材料学报. 2002 (5): 84-89
- [23] 曾庆敦. 复合材料的微观破坏机制与强度. 北京: 科学出版社. 2002: 175
- [24] Thermosetting materials: recycling and applications.. N° 35 Composites. Sept./Oct. . 1999: 50
- [25] 卢珣, 章明秋, 容敏智等. 剑麻纤维增强聚合物基复合材料. 复合材料学报. 2002 (5): 1-6

## 致谢

本课题能够顺利完成首先要感谢导师王瑞教授的悉心指导。在这两年多的研究生学习和生活中，王老师的言传身教让我受益匪浅。在学术上王老师的渊博学识，严谨治学让我养成了对待科学求实、认真的态度。对课题中试验的实际操作，让我能够勤于动手，勤于思考，想办法解决所遇到的难题。同时王老师积极的工作热情和严谨的治学态度也是我一生学习的榜样。

这里还要感谢焦晓宁副教授和郭兴峰副教授。在课题的进行过程中他们一直给予耐心的指导和无私的帮助。他们对本领域理论的精通，技术的纯熟给我留下了深刻的印象，同时对课题中试验部分提出的建议和指导使我能够尽快克服所遇到的困难，使试验顺利进行下去。

纺织系任元林老师、刘长河老师、复合材料所陈利老师、张国利老师以及材料学院边栋材老师也给予了大力协助，使试验测试环节得以顺利完成。

此外测试中心的周强老师、张毅老师以及李伟老师在测试过程中都提供了及时、方便的试验条件并给予指导。

此外还有很多同学在课题进行中曾伸出过热情的援助之手。

我谨在此向所有给予我耐心指导、热心帮助的老师 and 同学们表示最崇高的敬意和最衷心的感谢！

# 天津工业大学

## 研究生学位论文附件(随论文附)

姓名	刘丽妍	学位层次	硕士	专业	纺织工程	导师	王瑞教授
论文题目	亚麻非织造物增强复合材料的研究						
<p>论文新观点、新内容、新方法及创新点有哪些? 在国内、外处于何水平? 有何实际指导意义?</p> <p>本课题主要研究亚麻纤维增强热固性树脂复合材料板材的制备及其力学性能。亚麻纤维属于天然植物纤维, 具有质轻、价廉、易得、可生物降解等特点。同时, 亚麻以及其它麻类纤维、竹等高性能天然纤维具有较高的比强度和比模量, 适合做复合材料的增强材料。基于这个原因, 把亚麻应用于复合材料的生产, 与热固性、热塑性树脂复合已成为一个新的研究领域。</p> <p>目前国内对亚麻非织造物复合材料的研究报道甚少。而我国亚麻资源比较丰富, 尤其在北方如黑龙江、吉林、内蒙古等地都是亚麻的主要产地。选取亚麻为主要原料, 可以充分利用资源优势; 利用针刺方法来加工非织造物可以节约成本、缩短生产周期, 同时操作方法简单, 不产生化学反应, 对环境污染小; VARTM 即真空辅助树脂传递模塑复合方法易于操作, 室温固化, 在密封条件下纤维和树脂相结合, 没有废弃物产生, 利于环境的保护。</p> <p>国外对麻纤维复合材料及其制品的研究开发工作开展较早较多。欧洲关于这方面的研究以德国、英国、丹麦和意大利为主。德国麻类纤维增强复合材料主要用于汽车行业, 比如 Benz、Ford 等汽车公司。亚洲以印度等国的研究工作为主, 采用黄麻、剑麻、亚麻及竹纤维作为增强材料, 与热固性或热塑性聚合物复合、制成天然纤维增强聚合物复合材料制品, 已开始工程应用。我国起步较晚, 目前各科研部门尤其是一些高校已经开始研究制备不同麻纤维的复合材料, 主要还在研究阶段, 至今还没有很多工程应用。</p> <p>随着科学技术的迅猛发展和人民生活水平的不断提高, 人类对环境保护意识越来越强。亚麻纤维增强复合材料将具有广阔的发展前景, 可广泛用于汽车、建筑、室内装饰等领域。开发亚麻纤维作为增强材料在环境保护和资源利用方面都有重要的意义。</p>							
2003 年 12 月 26 日							