

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.012

柔性反对称层合复合材料的制备及其力学性能

黄耀丽¹, 宇峰¹, 董钢¹, 邵慧奇²

(1. 中航西安飞机工业集团股份有限公司, 西安 710089; 2. 东华大学纺织科创中心, 上海 210620)

摘要: 针对层合复合材料热稳定性和力学性能研究在复合材料构件应用中的重要性, 采用反对称铺层和刮刀涂布的方法制备了聚酰亚胺纤维增强聚二甲基硅氧烷复合材料。通过热重分析、拉伸测试等方法研究了铺层层数、成型温度、成型时间、纤维铺层密度和纤维线密度变化对其力学性能的影响。结果表明, 该反对称层合复合材料在300℃之前质量损失率仅为0.66%, 具有优异的热稳定性。随着功能层铺层层数的增加, 拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现逐渐增加的趋势。随着成型温度的不断升高, 拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现先增加后减小的趋势。随着成型时间的不断增加, 拉伸强度先增加再减小, 拉伸弹性模量表现出先减小后增加再减小的趋势。随着纤维铺层密度的增加, 拉伸强度呈现先增加后减小再增加的趋势, 拉伸弹性模量呈现逐渐增加的趋势; 随着纤维线密度的增加, 复合材料的拉伸强度和弹性模量均呈现逐渐增加的趋势。

关键词: 反对称; 复合材料; 力学性能; 聚酰亚胺纤维; 聚二甲基硅氧烷; 热稳定性

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0085-07

Preparation and mechanical properties of flexible antisymmetric laminated composites

HUANG Yaoli¹, YU Feng¹, DONG Gang¹, SHAO Huiqi²

(1. AVIC Xi'an Aircraft Industry Group Co., Ltd., Xian 710089, China;

2. Donghua University Innovation Center for Textile Science and Technology, Shanghai 210620, China)

Abstract : In view of the importance of studying thermal stability and mechanical properties of laminated composites in the application, polyimide fiber reinforced polydimethylsiloxane composites were prepared by means of antisymmetric laying and scraper coating. The effects of laying numbers, molding temperature, molding times, fiber laying density and fiber linear density on its mechanical properties were studied by thermogravimetric analysis and tensile test. The results show that the antisymmetric laminated composite has a low mass rate of only 0.66% at 300℃, indicating excellent thermal stability. The tensile strength and modulus of elasticity both show an increasing trend with the increase of laying number. The tensile strength and modulus of elasticity show an increasing trend first and then decreasing with the continuous increase of the moulding temperature. With the continuous increase of the moulding time, the tensile strength first increases and then decreases, while the modulus of elasticity shows a trend of first decreasing then increasing and then decreasing. With the increase of fiber laying density, the fracture strength shows a trend of first increasing then decreasing and then increasing, and the elastic modulus shows a trend of gradual increase. With the increase of fiber linear density, the tensile strength and elastic modulus of composites increase gradually.

Keywords : antisymmetry ; composite ; mechanical property ; polyimide fiber ; polydimethylsiloxane ; thermal stability

随着复合材料技术的日渐成熟,越来越多的纤维增强柔性复合材料不但被应用于建筑、航空航天等重点领域,也时常被应用到传感器、驱动器、共形天线等智能集成领域^[1-3]。纤维增强柔性复合材料主要由纤维增强体和基体组成^[4-5]。因此合适的聚

合物基体和增强体的选择对复合材料的应用领域至关重要。在基体选择方面,聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为一种基体材料,具有环境友好性、超疏水性、优异的拉伸性能和良好的热稳定性,被科研人员不断应用在各种结构功能件上^[6-8]。在纤维选

通信作者: 邵慧奇, 博士, 副研究员, 研究方向为航空航天产业用纺织复合材料

收稿日期: 2024-09-01

引用格式: 黄耀丽, 宇峰, 董钢, 等. 柔性反对称层合复合材料的制备及其力学性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 85-91.

HUANG Yaoli, YU Feng, DONG Gang, et al. Preparation and mechanical properties of flexible antisymmetric laminated composites[J].

Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 85-91.

择方面,聚酰亚胺(PI)纤维因具有高强、高模、耐低温性能,不断地被应用在特种工程领域^[9-11]。

层合复合材料是航空航天领域应用最多的复材结构之一,具有良好的承载、减震、质轻和隔音的功能^[12-13]。反对称铺层是指在复合材料层合板的成型过程中,将两层材料中的纤维以相反的顺序交替铺放,使得整个层合板呈现出反对称性。正是由于这种特性的存在,反对称铺层的方式可以在一定程度上解决层合复合材料在单一方向上力学性能分布不均的问题。在反对称层合板性能研究方面,张雅倩等^[14]和赵健^[15]运用复合材料层合板理论研究了反对称层合板的非线性后屈曲,结果发现随着铺层层数的增加,其临界屈曲载荷也逐渐增加。此外,李谨^[16]提出了多种解决层合复合材料耦合效应的设计方法。张博宇等^[17]研究了湿热环境下反对称铺层板的性能并进行了非线性动力学建模。可以发现,目前关于反对称复合材料的研究大多集中在结构屈曲、扭转性能评估方面,关于反对称层合复合材料自身力学性能的研究较少。

在之前的研究中,笔者发现采用反对称铺层的方法不仅可以在一定程度上解决层合复合材料在单一方向上力学性能分布不均的问题,而且可以制备出具有双稳态特征的层合复合材料,同时对影响双稳态性能的诸多因素进行了分析^[18-20]。其中双稳态性能是指具有两个稳定构型的特殊结构,具有明显的低能量输入特点。但是除了双稳态性能外,热稳定性和力学性能更是所有复合材料在工程应用中比较受关注的一点,这与复合材料构件的应用场景息息相关。

因此笔者采用反对称铺层的方式制备一种柔性层合复合材料并研究其热力学性能是至关重要的。为了精准预测和评估反对称层合复合材料的力学性能,笔者研究了铺层层数、成型温度和成型时间对其力学性能的影响,为反对称层合复合材料的工程化应用提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PDMS: Sylgard 184 硅弹性体,黏度为 5500 mPa·s,美国道康宁有限公司;

PI 纤维:直径 160 μm ,密度 1.44 g/cm³,江苏先诺新材料科技有限公司;

PI 静电纺膜:厚度 80 μm ,湖南工程学院。

1.2 仪器及设备

烘箱:DZF-6020,上海精宏设备有限公司;

分析天平:PX124ZH,奥豪斯仪器有限公司;

数显恒温测速磁力搅拌器:HJ-2B,常州金坛友联仪器研究所;

热重(TG)分析仪:TGA8000,珀金埃尔默公司;

电子万能试验机:MTS E42.503,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 反对称层合复合材料制备

采用反对称铺层和刮刀涂层的方法制备了 PI 纤维增强 PDMS 层合复合材料,具体制备流程如图 1 所示。

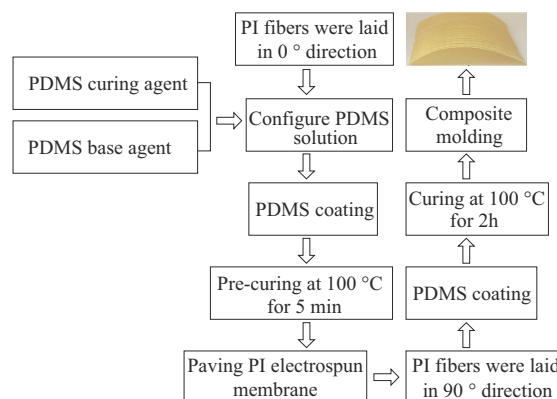


图1 反对称层合复合材料制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of antisymmetric laminated composite

从图1可以看出,首先将PI纤维按照实验设定的纤维铺层密度铺放在已经擦拭干净的玻璃板上。然后将PDMS基础剂和固化剂按10:1的质量比混合,室温脱泡30 min。其次将脱泡后的PDMS溶液倒在已经铺放好PI纤维的玻璃板上,然后放置在高温烘箱中100 °C预固化5 min,形成功能层;随后将厚度为80 μm 的PI静电纺膜放在预固化功能层上,该PI静电纺膜的作用主要是为了保持PI纤维增强PDMS功能层的残余热应变,提供支撑作用;最后将PI纤维按照实验设定的纤维铺层密度反对称铺放在PI静电纺膜上,其中纤维铺层密度是指每1 cm内所铺放的纤维根数;其次将脱泡后的PDMS溶液倒在上述铺放好PI纤维的PI静电纺膜上,最后放置在高温烘箱中100 °C固化2 h。

图2为反对称层合复合材料的示意图及其实物图,可以看出,该反对称层合复合材料由功能层(定向PI纤维增强PDMS复合膜)和支撑层组成。

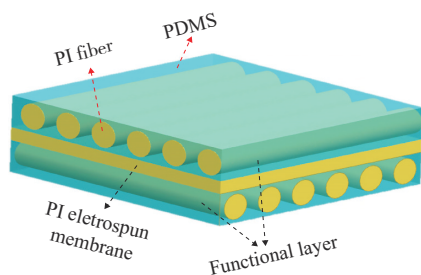


图2 反对称层合复合材料示意图

Fig. 2 Schematic diagram of antisymmetric laminated composite

1.4 测试与表征

采用电子万能试验机测试反对称层合复合材料的拉伸性能。测试标准选择GB/T 1447-2005。按照标准制备矩形样品,尺寸为100 mm × 0.2 mm × 100 mm。拉伸速度选择50 mm/min,标准距离50 mm。

采用TG分析仪检测反对称层合复合材料的热稳定性,以10 °C/min的升温速度从50 °C上升到800 °C。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性分析

热稳定性的分析有助于确定复合材料的应用环境,保证材料不受损,图3为反对称层合复合材料的TG-DTG曲线。

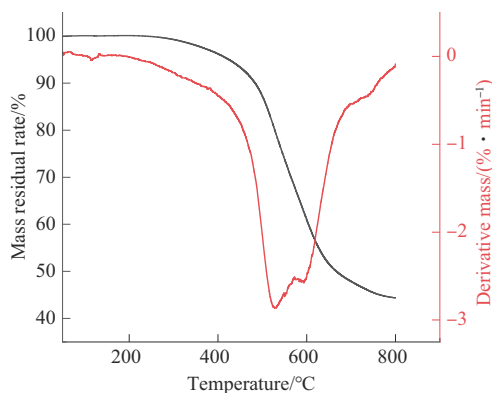


图3 反对称层合复合材料的TG-DTG曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of antisymmetric laminated composites

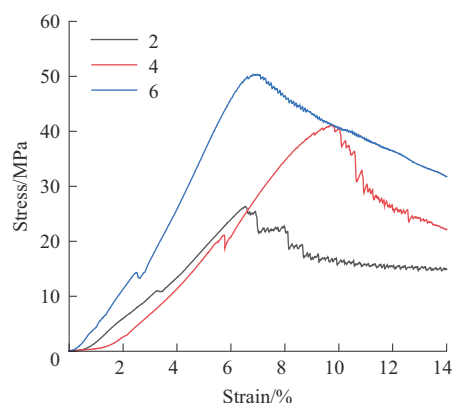
根据质量变化趋势可以将复合材料热稳定性曲线分为3个阶段,首先是初始升温阶段(50~300 °C),此时的质量损失率为0.66%,质量变化很小,说明双稳态驱动器在300 °C以下具有优异的热稳定性。其次是在300~700 °C,此时总质量损失率为52.05%,但是在450~700 °C的质量损失就达到了45.49%。这说明该层合复合材料的各项性能已经急剧下降,已经不适合再应用。最后是在700~

800 °C,此时质量损失率为3.5%,认为是热分解后产生的残留物质挥发。总之,该层合复合材料具有良好热稳定性,可长期应用300 °C以内的高温环境。

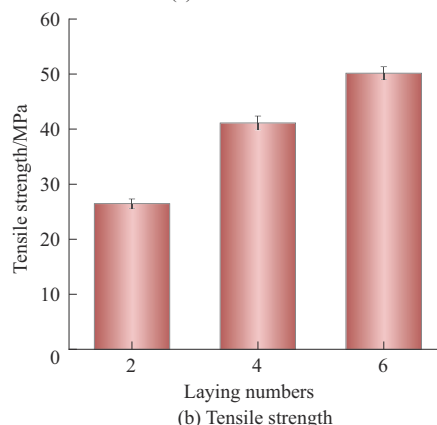
2.2 力学性能分析

2.2.1 铺层层数对拉伸性能的影响

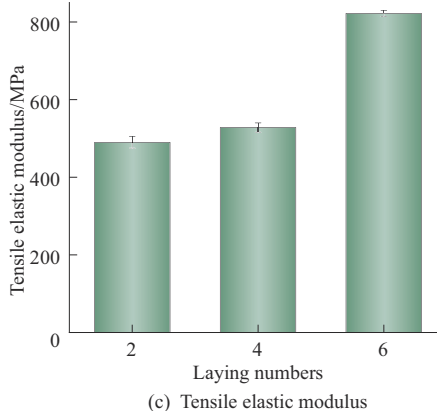
为了研究功能层铺层层数对该反对称层合复合材料拉伸性能的单一影响,采用150 °C的成型温度、200D的PI纤维、5根/cm的铺层密度和2 h的成型时间精确控制工艺。图4所示为铺层层数对反对



(a) Stress-strain curve



(b) Tensile strength



(c) Tensile elastic modulus

图4 铺层层数对反对称层合复合材料拉伸性能的影响

Fig. 4 Effect of laying numbers on tensile properties of antisymmetric laminated composites

称层合复合材料力学性能的影响。

从图4a可以看出,随着功能层铺层层数的增加,反对称层合复合材料的最大应力显著增加,但断裂应变的变化不大,最大应力随着铺层层数的增加而增加;从图4b和图4c可以看出,随着铺层层数的增加,拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现逐渐增加的趋势。且当铺层层数为6时,拉伸强度达50.17 MPa,拉伸弹性模量为822 MPa,说明铺层层数对复合材料力学性能的影响较大。这主要是因为随着铺层层数的增加,纤维含量逐渐增大,该反对称层合复合材料的各层纤维在拉伸过程中出现了断裂不同步性。

2.2.2 成型温度对力学性能的影响

除了功能层层数外,该反对称复合材料在成型过程中的成型温度对其力学性能也存在着不可忽略的影响,为了研究成型温度对该反对称层合复合材料力学性能的单一影响,采用2层的功能层层数、200D的PI纤维、5根/cm的铺层密度和2h的成型时间精确控制工艺。图5为成型温度对反对称层合复合材料力学性能的影响。

从图5a可以看出,当成型温度为最小值110℃时,最大应力仅为22.54 MPa,这是因为当成型温度较低时,PDMS和PI纤维之间的界面结合力较弱,交联并不完全,因此力学性能较弱;随着成型温度的不断升高,反对称层合复合材料的最大应力和应变变化不大,但当成型温度达到190℃时,最大应力显著降低,仅为17.74 MPa,这是由于过高的成型温度使PDMS在固化过程中发生了过度交联,内部化学键发生了破坏。

从图5b~图5c可以看出,随着成型温度的不断升高,拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现先增加后减小的趋势。且当成型温度为150℃时,拉伸强度达26.45 MPa,拉伸弹性模量为490 MPa,说明成型温度对复合材料力学性能的影响较大。这主要是因为成型温度的变化逐渐影响到PDMS的交联度和PDMS与PI纤维之间界面结合力的大小。

2.2.3 成型时间对力学性能的影响

除了成型温度的影响外,成型过程中的成型时间对复合材料力学性能也存在着不可忽略的影响,为了研究成型时间对该反对称层合复合材料力学性能的单一影响,采用2层的功能层层数、200D的PI纤维、5根/cm的铺层密度和150℃的成型温度精

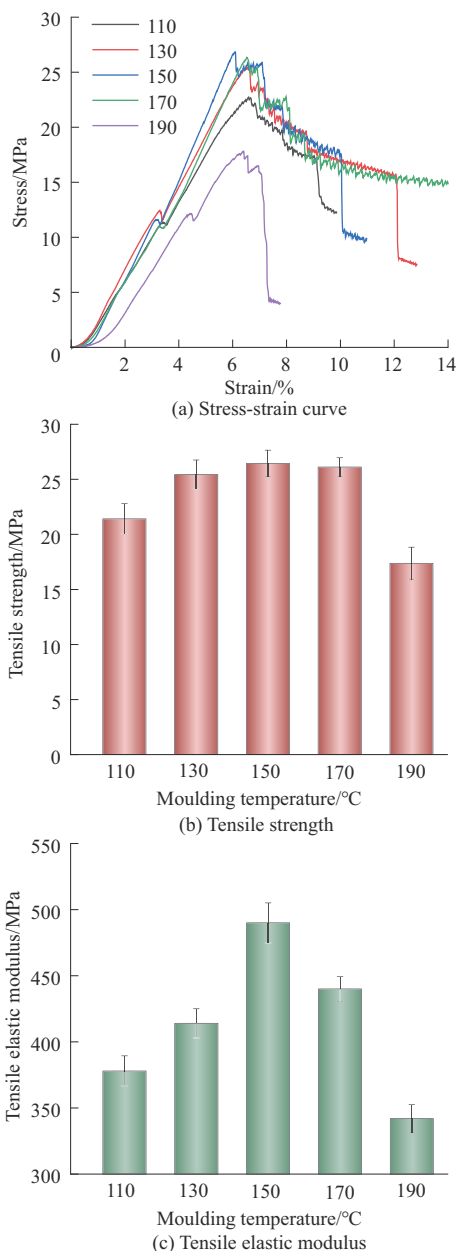
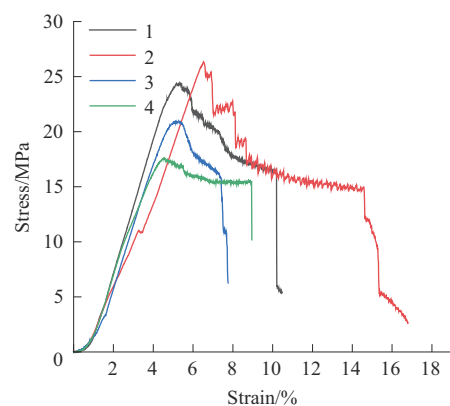


图5 成型温度对反对称层合复合材料拉伸性能的影响

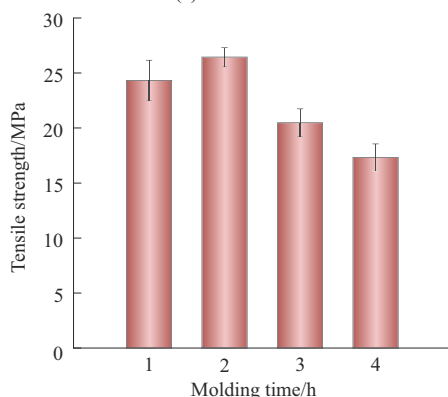
Fig. 5 Effect of moulding temperature on tensile properties of antisymmetric laminated composites

确控制工艺。

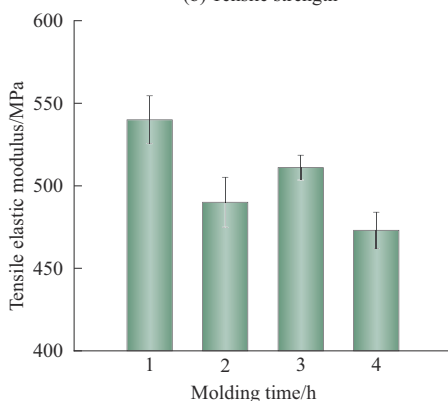
图6为成型时间对反对称层合复合材料力学性能的影响。从图6a可以看出,当成型时间为2h时,应力-应变曲线对应的最大应力最大,为26.23 MPa。当成型时间为4h时,应力-应变曲线对应的最大应力最小,为17.48 MPa。从图6b~图6c可以看出,随着成型时间的不断增加,拉伸强度先增加再减小,在成型时间为2h时,达到最大值26.45 MPa;随着成型时间的不断增加,拉伸弹性模量表现出先减小后增加再减小的趋势,在成型时间为1h时,达到最



(a) Stress-strain curve



(b) Tensile strength



(c) Tensile elastic modulus

图6 成型时间对反对称层合复合材料力学性能的影响

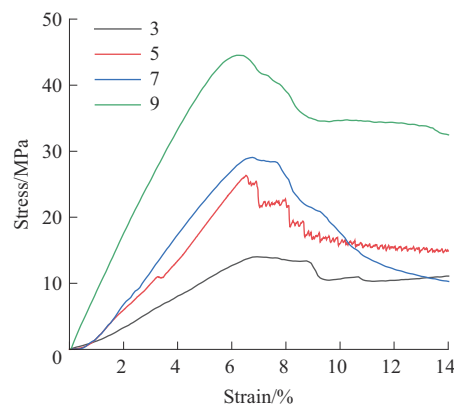
Fig. 6 Effect of moulding times on mechanical properties of antisymmetric laminated composites

大值 540 MPa,这是因为当成型时间为 1 h 时,对应的反对称层合复合材料的应变较小。综合来看,当成型时间为 2 h 时,复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量均处于中等水平。

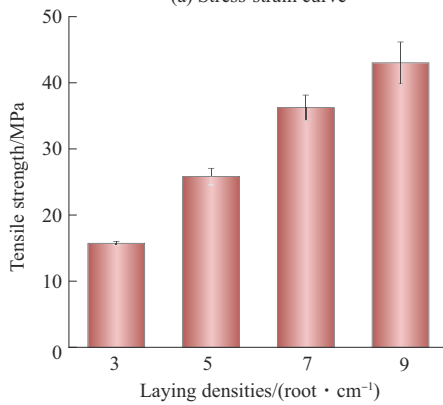
2.2.4 纤维铺层密度对力学性能的影响

纤维在复合材料中起主要的承载作用,为了研究纤维铺层密度对该反对称层合复合材料力学性能的单一影响,采用 2 层的功能层、200 D 的 PI 纤维、150 °C 的成型温度和 2 h 的成型时间精确控制工

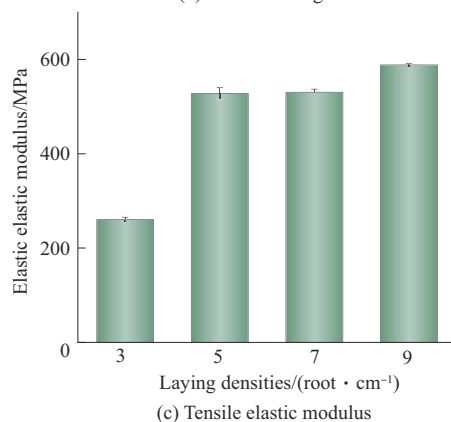
艺。图 7 为纤维铺层密度对反对称层合复合材料力学性能的影响。从图 7a 可以看出,随着铺层密度的增加,复合材料的最大应力明显增加。从图 7b~图 7c 可以看出,随着铺层密度不断增加,断裂呈现出先增加后减小再增加的趋势,在铺层密度为 9 根/cm 时,达到最大值 43 MPa;随着铺层密度的不断增加,拉伸弹性模量逐渐增加,其中当铺层密度为 5 根/cm 和 7 根/cm 时,拉伸弹性模量几乎相等。综合来看,当铺层密度为 9 根/cm 时,其拉伸强度和拉伸弹性模



(a) Stress-strain curve



(b) Tensile strength



(c) Tensile elastic modulus

图7 纤维铺层密度对反对称层合复合材料力学性能的影响

Fig. 7 Effect of fiber laying densities on mechanical properties of anti-symmetric laminated composites

量最大,这是因为随着铺层密度的增加,纤维含量逐渐增加,复合材料的力学承载性能逐渐增强。

2.2.5 纤维线密度对力学性能的影响

为了研究纤维线密度对该反对称层合复合材料力学性能的单一影响,采用2层的功能层、5根/cm的铺层密度、150℃的成型温度和2h的成型时间精确控制工艺。图8为纤维线密度对反对称层合复合材料力学性能的影响,从图8a可以看出,随着纤维线密度的增加,复合材料的最大应力呈现出先增加再减小的趋势。

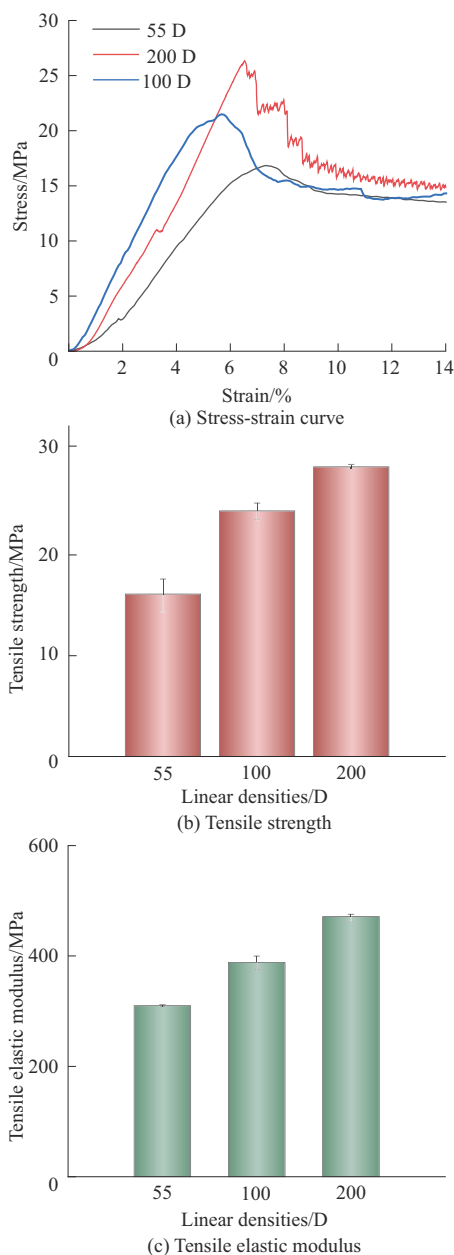


图8 纤维线密度对反对称层合复合材料力学性能的影响

Fig. 8 Effect of fiber linear densities on mechanical properties of anti-symmetric laminated composites

从图8b~图8c可以看出,随着线密度的不断增加,拉伸强度及其弹性模量均呈现逐渐增加的趋势,当线密度为200 D时,拉伸强度为26 MPa,拉伸弹性模量为450 MPa,这是因为随着线密度的增加,纤维逐渐变粗,纤维体积含量逐渐增加,力学性能逐渐增强。

3 结论

通过对反对称层合复合材料的热稳定性、力学性能的研究分析,主要得出以下结论:

(1)该反对称层合复合材料在50~300℃质量损失率仅为0.66%,这说明该复合材料可以在300℃以内的高温环境中进行长期应用;随着温度的持续升高,300~450℃质量损失率为5.9%,随后质量急剧下降,这说明在温度高于450℃时,该复合材料性能急剧下降。

(2)随着功能层铺层层数的增加,拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现逐渐增加的趋势,当铺层层数为6时最大拉伸强度达50.17 MPa,拉伸弹性模量822 MPa;随着成型温度的不断升高,拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现先增加后减小的趋势,当成型温度为150℃时,拉伸强度达26.45 MPa,拉伸弹性模量达490 MPa;随着成型时间的不断增加,拉伸强度先增加再减小,在成型时间为2 h时,达到最大值26.45 MPa,随着成型时间的不断增加,拉伸弹性模量表现出先减小后增加再减小的趋势,在成型时间为1 h时,达到最大值540 MPa。

(3)当纤维铺层密度为9根/cm时,其拉伸强度及其弹性模量最大;当线密度为200 D时,力学性能最优,其拉伸强度为26 MPa,拉伸弹性模量为450 MPa,主要是由于纤维含量增加引起的力学性能增强。

参考文献

- [1] 王洁斌,何莹莹,黄奎生. 新型PE骨架膜结构在原料料场封闭工程中的应用[J]. 中国科技纵横, 2021(7):13-14.
WANG Jiebin, HE Yingying, HUANG Kuisheng. Application of new PE framework membrane structure in the raw material stockyard enclosure project[J]. China Science & Technology Overview, 2021(7):13-14.
- [2] 院老虎,康雪,连冬杉,等. 空间薄膜结构充气展开研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2021, 53(1):27-34.
YUAN Laohu, KANG Xue, LIAN Dongshan, et al. The structures and thermal properties of cashmere fiber[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2021, 53(1): 27-34.

- [3] 杨涛,丁辛,杨旭东,等.建筑用膜结构材料的发展现状和趋势[J].纺织导报,2019(z1):95-97.
YANG Tao, DING Xin, YANG Xudong, et al. Application status and trend of membrane materials in architecture fields[J]. China Textile Leader, 2019(z1):95-97.
- [4] 马扶宸,杜涛,武晋雄,等.环氧树脂/CF/亚麻纤维复合材料电磁屏蔽性能[J].工程塑料应用,2023,51(11):27-31.
MA Fuchen, DU Tao, WU Jinxiang, et al. Electromagnetic shielding performance of epoxy/CF power/flax fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11):27-31.
- [5] 张月欣,杨明君,王崇杰,等.干湿环境对环氧树脂/碳纤维复合材料层合板老化性能的影响[J].工程塑料应用,2022,50(4):124-129.
ZHANG Yuexin, YANG Mingjun, WANG Chongjie, et al. Effects of dry/wet environment on aging properties of epoxy resin/carbon fiber composite laminates[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):124-129.
- [6] 张晓文,张豪,李东泰,等.超声辅助强制浸润法制备CNT-Gr/PDMS导热复合材料[J].塑料工业,2021,49(11):141-146.
ZHANG Xiaowen, ZHANG Hao, LI Dongtai, et al. Thermal conductive CNT-Gr/PDMS composites prepared via ultrasonic-assisted forced infiltration method[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(11):141-146.
- [7] ANUSTUP C, NARAYANA R. Superhydrophobic surface by laser ablation of PDMS[J]. Langmuir, 2023, 39(32):11 259 - 11 267.
- [8] 黄耀丽,陆诚,蒋金华,等.聚酰亚胺纤维增强聚二甲基硅氧烷柔性复合膜的热力学性能[J].纺织学报,2022,43(6):22-28.
HUANG Yaoli, LU Cheng, JIANG Jinhua, et al. Thermal mechanical properties of polyimide fiber-reinforced polydimethylsiloxane flexible film[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(6):22-28.
- [9] 杜晓冬,林芳兵,蒋金华,等.氧等离子体改性对聚酰亚胺纤维表面性能的影响[J].纺织学报,2019,40(9):22-27.
DU Xiaodong, LIN Fangbing, JIANG Jinhua, et al. Influence of oxygen plasma modification on surface properties of polyimide fiber[J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(9):22-27.
- [10] 白琼琼.高性能纤维的发展现状及展望[J].毛纺科技,2021,49(6):91-94.
BAI Qiongqiong. Review on the development of high performance fiber[J]. Wool Textile Journal, 2021, 49(6):91-94.
- [11] 付善龙,雷帅,李军,等.航空用国产碳纤维/聚酰亚胺复合材料耐环境老化性能[J].热固性树脂,2023,38(4):1-6.
FU Shanlong, LEI Shuai, LI Jun, et al. Environmental aging resistance of domestic carbon fiber/polyimide composites for aviation[J]. Thermosetting Resin, 2023, 38(4):1-6.
- [12] 林作泓,高玉波,卢涛.碳纤维复合材料层合板的动态力学性能及失效机制[J].中北大学学报(自然科学版),2024,45(4):550-556.
LIN Zuohong, GAO Yubo, LU Tao. Dynamic mechanical property and failure mechanism of carbon fiber composite laminates[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(4):550-556.
- [13] ZHAO Yunhong, ZHANG Yafei, BAI Shulin, et al. Carbon fiber/graphene foam/polymer composites with enhanced mechanical and thermal properties[J]. Composites Part B Engineering, 2016, 94(6):102-108.
- [14] 张雅倩,刘轶轩,吴泳芙,等.反对称铺设复合材料层合板非线性后屈曲分析[J].应用力学学报,2023,40(4):778-787.
ZHANG Yaqian, LIU Yixuan, WU Yongfu, et al. Nonlinear post-buckling analysis of composite laminates with antisymmetric angle-ply[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2023, 40(4):778-787.
- [15] 赵健.复合材料薄壁结构屈曲及热屈曲行为研究[D].大连:大连理工大学,2020.
ZHAO Jian. Investigation on buckling and thermal buckling behavior of composite thin-walled structure[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [16] 李谨.基于非对称复合材料的弯曲-扭转耦合结构设计方法研究[D].长沙:国防科学技术大学,2016.
LI Jin. Investigation on design method for bending-twisting coupled structure with asymmetric composite laminates[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [17] 张博宇,张伟.湿热环境下反对称正交铺设双稳态扁壳的建模与非线性振动响应研究[J].振动与冲击,2022,41(19):80-89.
ZHANG Boyu, ZHANG Wei. Modeling and nonlinear vibration response of antisymmetric cross-ply bistable shallow shell in humid and hot environment[J]. Journal of Vibration and Shock, 2022, 41(19):80-89.
- [18] 顾建平,孙慧玉,张小朋,等.纤维增强形状记忆聚合物复合材料的热变形行为[J].高分子材料科学与工程,2018,34(10):59-65.
GU Jianpin, SUN Huiyu, ZHANG Xiaopeng, et al. Thermal deformation behaviors of fiber reinforced shape memory polymer composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(10):59-65.
- [19] 李文兵,魏婉婷,李金嵘,等.形状记忆聚合物纤维及增强复合材料的研究进展[J].复合材料学报,2022,39(1):77-96.
LI Wenbin, WEI Wanting, LI Jinrong, et al. Research progress of shape memory polymer fibers and reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(1):77-96.
- [20] HUANG Yaoli, JIANG Jinhua, LI Jianna, et al. Light-driven bistable actuator with oriented polyimide fiber reinforced structure[J]. Composites Communications, 2022, 31(1):1-9.