

# SF - TPU 复合材料线热膨胀性能研究

贺建芸<sup>1)</sup> 刘亚康<sup>2)</sup>

(1) 北京化工大学机械工程学院; 2) 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 对 SF - TPU (短纤维 - 热塑性聚氨酯) 复合材料线热膨胀性能进行了理论与实验研究, 考虑了短纤维取向分布的影响, 建立了 SF - TPU 复合材料线热膨胀系数理论预测方程, 理论预测与实验结果吻合较好。实验还表明, 纤维取向因子  $f_p$  与 SF - TPU 复合材料线热膨胀系数有很好的对应关系。

**关键词:** SF - TPU 复合材料; 线热膨胀系数; 纤维取向

**中图分类号:** TQ 171.771.1; TQ 334.9

文献[1, 2]中已阐述, SF - TPU 复合材料具有较高的强度、刚性、抗撕裂等优异性能, 近年来, 国外对其结构与性能的关系进行了较多的研究, 德国一些制造商已采用 SF - TPU 复合材料制造摩托车、汽车的零部件。SF - TPU 复合材料的线热膨胀性能直接影响其制品的应力、变形和翘曲等, 因此, 在 SF - TPU 复合材料的实际应用中, 热膨胀性能是一个重要的性能指标, 对它进行理论与实验研究具有重要意义。

## 1 SF - TPU 复合材料线热膨胀系数预测方程的建立

由于短纤维 - 弹性体复合材料中, 纤维与基质的线热膨胀系数相差很大, 因此, 复合材料中基质的模量与线热膨胀系数、纤维的模量与线热膨胀系数、纤维的取向及纤维之间的相互作用等对复合材料的线热膨胀系数影响很大。

对连续长纤维 - 聚合物基复合材料的线热膨胀系数, 人们进行了较多研究。Schapery<sup>[3]</sup>用近似微观力学表达式预测了连续长纤维复合材料纵向线性热膨胀系数  $L$ , 即

$$L = \frac{E_m \cdot m - f(E_m \cdot m - E_f \cdot f)}{E_m + f(E_f - E_m)} \quad (1)$$

式中:  $m$  为基质的线性热膨胀系数,  $f$  为纤维的线性热膨胀系数,  $E_m$ 、 $E_f$  分别为基质和纤维的杨氏模量,  $f$  为纤维的体积分数。

对连续长纤维复合材料横向线性热膨胀系数

$T$ , Fischer 和 Eyerer<sup>[4]</sup>提出了如下混合规则:

$$T = m - f \cdot (m - f) \quad (2)$$

在 Schapery, Fischer 和 Eyerer 预测方程的基础上, 考虑短纤维及纤维取向分布的影响, 对方程(2)进行修正。

与连续长纤维相比, 纵向方向短纤维对基质热变形的约束与限制减弱, 加工过程中, 短纤维存在着一定的取向分布, 使短纤维沿纵向方向的长度进一步降低, 对纵向热变形的限制进一步降低, 等效于纤维体积分数降低, 但纤维间的相互作用加强, 考虑纤维长度及其取向的影响, 在纵向线性热膨胀系数  $L$  预测方程的纤维项上乘以  $(1 - f)$ , 考虑纤维基质界面结合性质的影响, 引入界面修正系数  $C$  ( $C$  由实验计算确定, 基质的特性、纤维的种类和纤维预处理等都对  $C$  产生影响), 则纵向线热膨胀系数  $L$  变为  $L_L$ :

$$L_L = C \cdot \frac{E_m \cdot m - f \cdot (1 - f) \cdot (E_m \cdot m - E_f \cdot f)}{E_m + f \cdot (E_f - E_m)} \quad (3)$$

对于 SF - TPU 复合材料横向线热膨胀系数, 纤维长度有一定的影响, 但影响不大, 由于短纤维有一定的取向分布, 纤维对基质横向热变形产生一定的约束与限制, 等效于体积分数的增加。横向线热膨胀系数  $T$  变为  $T_T$ :

$$T_T = m - f \cdot (1 + f) \cdot (m - f) \quad (4)$$

对于任意纤维取向的 SF - TPU 复合材料, 由于纤维与基质间相互作用、相互制约, 必须考虑纤维取向分布对复合材料线热膨胀系数的影响。纤维取向分布可以用纤维取向因子  $f_p$  表示,  $f_p = 1$  表示纤维完全纵向取向,  $f_p = -1$  表示纤维完全横向取

向,  $f_p = 0$  表示纤维随机无规分布<sup>[5]</sup>。随着  $f_p$  的增加, 纤维对基质纵向热变形的限制作用增强; 随着  $f_p$  的减少, 纤维对基质横向热变形的制约作用提高, 综合考虑纤维取向分布对纵向、横向线性热膨胀系数的影响, 建立如下数学模型, 预测任意纤维取向分布的 SF-TPU 复合材料的线热膨胀系数, 取  $f = (f_p - 1)/2$ , 则:

$$\begin{aligned}
 &= \alpha_T - f(\alpha_T - \alpha_L) = \\
 &\frac{(\alpha_T + \alpha_L) - f_p(\alpha_T - \alpha_L)}{2} = \\
 &\frac{(\alpha_T + \alpha_L)}{2} - \frac{f_p}{2}(\alpha_T - \alpha_L) \quad (5)
 \end{aligned}$$

令

$$\begin{cases} a = -\frac{1}{2}(\alpha_T - \alpha_L) \\ b = \frac{1}{2}(\alpha_T + \alpha_L) \end{cases} \quad (6)$$

则  $\alpha = b + a \cdot f_p$  (7)

当短纤维体积分数一定时,  $\alpha_L, \alpha_T$  为常数, 则与  $f_p$  为线性关系; 又由于  $\alpha_T$  远远大于  $\alpha_L$ , 则  $f_p$  系数为负。

## 2 试样制备与线热膨胀系数的测定

试样胶料的配方、混炼、塑炼、短纤维取向分布的观察、取向因子的测定及短纤维纵向、横向取向试样的制备见文献[5]。为了研究短纤维取向分布的影响, 用不同纤维含量的 SF-TPU 复合材料在北京燕山石油化工公司, 树脂应用研究所测试部的 CI80NC 注射机上, 进行薄壁矩形板 170 mm × 100 mm × 3 mm 的注射充型实验, 充模时间小于 2 s, 保压时间 30 s, 注射流量  $q_v = 4.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ , 进料温度为 180 °C, 模具温度为 45 °C。对于所注射的 170 mm × 100 mm × 3 mm 矩形薄板, 按图 1 所示取样部位分别沿  $x$  方向及  $y$  方向截取 30 mm × 3 mm × 3 mm 的试样, 在中国建筑材料科学研究院质检中心的 Full Automatic Temperature Dilatometer (型号 HD-52) 测试仪器上, 对所取试样进行热膨胀性能的测试, 采用铂铑 13 热电偶, 用顶杆式间接法, 测量 SF-TPU 复合材料的线膨胀率及线膨胀系数。

对每一试样, 从室温 20 °C 到 120 °C 以 1 °C/min 的恒定加热速度, 加热两次。第一次加热的目的是消除试样在注射充模过程及随后的加工过程中产生的残余应力, 第二次加热测量出实验结果。分

别在 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 °C 测试试样的线膨胀率 (%) 及线热膨胀系数 ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )。

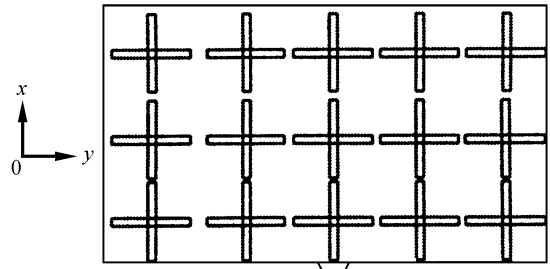


图 1 线性热胀系数试样的取样部位

Fig. 1 The location of the linear thermal expansion coefficient sample

## 3 实验结果及理论分析

图 2 是  $f_p$  分别为 0%, 10%, 20% 时, 纤维纵向取向的 SF-TPU 线热膨胀系数与温度关系的实验结果。

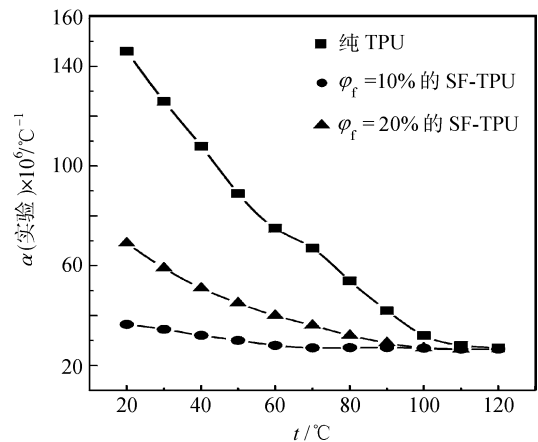


图 2 纵向线热膨胀系数与温度的关系

Fig. 2 Relationship between longitudinal thermal expansion coefficient and temperature

由图 2 可见, 随着纤维用量的增加, SF-TPU 复合材料线性热膨胀系数减少, 耐热性能增加。室温下, 不同纤维用量的 SF-TPU 体系的纵向线性热膨胀系数差别很大, 随着温度的升高, 纵向线性热膨胀系数的差别减少, 在较高温度下, 各纤维用量的 SF-TPU 复合材料的纵向线性热膨胀系数趋于一致。因为低温下基质的刚性较好, 纤维与基质界面结合强度较高, 基质受热膨胀时, 纤维对其热膨胀的束缚作用较强, 并且此束缚作用随着纤维用量的增

加而增强;温度升高,SF-TPU 复合材料的弹性模量下降,在 100 以上基质发生软化,纤维基本上失去了对基质的束缚作用,因而表现为各纤维含量下的 SF-TPU 复合材料的线性热膨胀系数趋于一致。

图 3 表示 30 时,不同纤维体积分数的 SF-TPU 复合材料的纵向、横向线热膨胀系数。从图中可以看出,随着纤维体积分数的增加,SF-TPU 复合材料耐热性能提高,纵向、横向线热膨胀系数都降低。纵向线热膨胀系数随着纤维体积分数的增加,急剧减少,横向线热膨胀系数则降低的较平缓,并且横向线热膨胀系数远远高于纵向线热膨胀系数,因为,纤维对基质在加热过程中横向热膨胀变形的限制作用小。

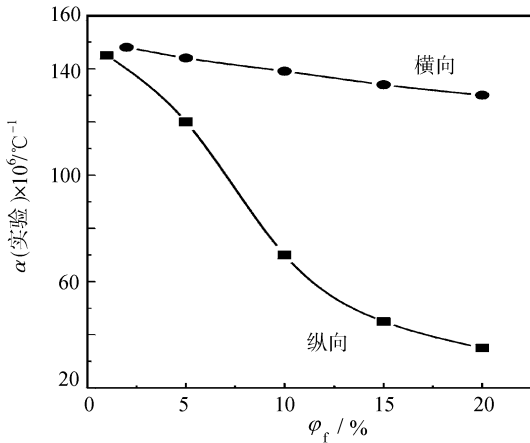
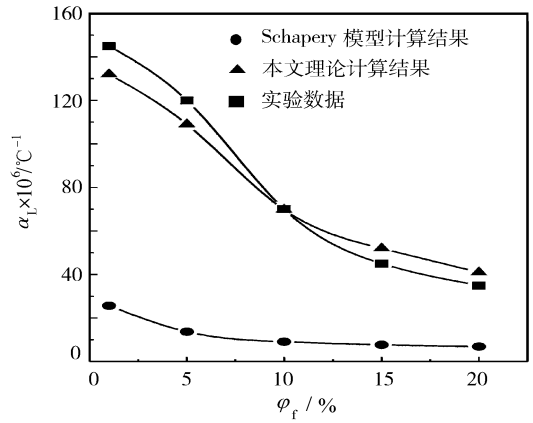


图 3 30 时纤维体积分数与 SF-TPU 纵向、横向线热膨胀系数的关系

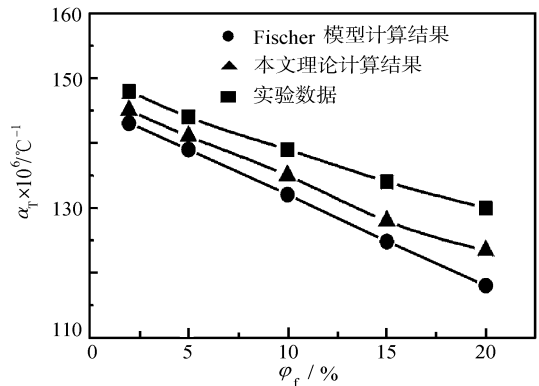
Fig. 3 Relationship between fiber contents and the thermal expansion coefficient at 30

把纵向、横向线热膨胀系数实验结果与理论预测方程的计算结果相比较,并给出 Schapery, Fischer 和 Eyerer 纵向、横向线热膨胀系数预测结果,作出图 4。由于 Schapery, Fischer 和 Eyerer 纵向、横向线热膨胀系数预测模型是用于单向长纤维复合材料的,而纵向排列的长纤维对基质热膨胀的制约远远大于短纤维,因而 Schapery 模型的预测结果,大大低于实验结果,如图 4(a)所示。同时,由于纤维长度对复合材料横向线性热膨胀系数影响较小,因此, Fischer 和 Eyerer 横向预测模型的理论预测结果与实验结果较接近,如图 4(b)。本文是在 Schapery, Fischer 和 Eyerer 预测模型的基础上,考虑了纤维长度及纤维-基质界面结合特性等的影

响,并经过实验修正,建立 SF-TPU 复合材料线热膨胀系数预测方程,因此,其预测结果与实验结果吻合较好。



(a) 纵向



(b) 横向

图 4 线热膨胀系数试验结果和理论预测结果比较

Fig. 4 Comparison of experimental and theoretical results on the thermal expansion coefficient

为了研究注射矩形薄板型腔不同部位纤维取向与线热膨胀系数之间的关系,本文对 SF-TPU 注射充模的矩形薄板 170 mm x 100 mm x 3 mm,按图 1 所示方式截取 30 mm x 3 mm x 3 mm 试样,测定其线热膨胀系数。

纤维体积分数分别为 10%, 20% 的上述 SF-TPU 复合材料薄板,50 时各部位分别沿 x, y 方向的线热膨胀系数实验结果(给出相对大小示意图)如图 5 所示,由于试样的对称性,只取试样一半示意。

从图 5 中可知,不同的取样位置及不同的取样方向,线热膨胀系数是不同的。在同一部位沿不同

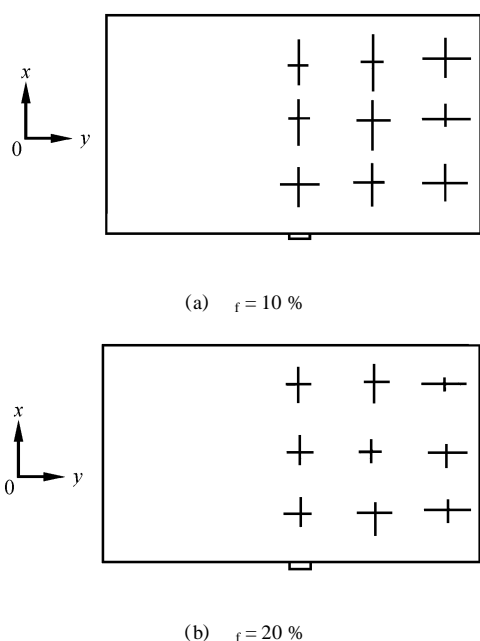


图 5 50 时 SF - TPU 复合材料线热膨胀系数相对大小示意图

Fig. 5 Comparison of the thermal expansion coefficient of SF - TPU composite at 50

的方向线热膨胀系数表现出各向异性。例如：对本试验纤维用量范围的 SF - TPU 体系，靠型腔边墙处，沿  $x$  方向取样的试样线热膨胀系数小于相同位置沿  $y$  方向取样的。主要原因是：沿边墙处，纤维在注射充模过程中主要受切应力的作用，纤维取向趋向于与流线方向一致，即纤维趋向于与边墙平行排列，而纤维对基质变形的限制沿纤维长度方向最为强烈；而在对称中心轴线上，沿  $x$  方向取样的试样的线性热膨胀系数则大于相同部位沿  $y$  方向取样的，因为试验用的矩形腔薄板，充模方向较短，宽度方向较长，对称中心部位处，纤维在注射充模过程中主要受扩张流作用，大部分纤维趋于与流线方向垂直，即  $x$  方向上短纤维横向取向为主。从图中

还可以看出，随着纤维体积分数的增加，线性热膨胀系数的各向异性降低，因为，随着  $f_f$  的增加，纤维相互作用增强。分析试样各部位纤维取向分布与复合材料线热膨胀系数之间的关系，得出：纵向线性热膨胀系数  $\alpha_L$  与取向因子  $f_p$  基本上呈线性关系，基本符合本文建立的理论预测方程。

## 4 结 论

(1) SF - TPU 复合材料纵向线性热膨胀系数与其纤维取向分布有很好的对应关系，纵向线性热膨胀系数  $\alpha_L$  与取向因子  $f_p$  基本上为线性关系，因此，可以用 SF - TPU 复合材料的纵向线性热膨胀系数近似表征其纤维取向分布。

(2) 考虑基质种类，纤维特性、预处理方法及纤维取向分布建立的 SF - TPU 复合材料线性热膨胀系数理论预测方程与实验结果有较好的吻合性，有一定的实际应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] 贺建芸, 刘亚康, 张建文, 等. 短纤维 - 聚氨酯复合材料力学性能理论与实验研究 I. 北京化工大学学报, 1999, 26(4): 47 ~ 50
- [2] 贺建芸, 张连凯, 刘亚康, 等. 短纤维 - 聚氨酯复合材料力学性能理论与实验研究 II. 北京化工大学学报, 2000, 27(1): 49 ~ 52
- [3] 惠尼特 J M. 纤维增强复合材料实验力学. 张弘生译. 北京: 北京科学出版社, 1990
- [4] GUNTHER Fischer, Peter Eyerer. Measuring spatial orientation of short fiber reinforced thermoplastics by image analysis. Polymer Composites, 1988, 9(4): 297
- [5] 贺建芸. SF - TPU 复合材料注射充模纤维取向数值模拟及其结构-性能关系研究. [学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1998

## Theoretical prediction and experimental study on linear thermal expansion property of SF - TPU composite

HE Jian-yun<sup>1)</sup> LIU Ya-kang<sup>2)</sup>

(1) College of Mechanical Engineering, Beijing University of Chemical Technology; 2) College of Material and Engineering, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Based on theoretical and experimental study, the linear thermal expansion coefficient prediction theory was established on short fiber-thermoplastic composite and the short fiber orientation and distribution was taken into consideration. The results show that the final equation gives a good prediction of the thermal expansion coefficient of SF - TPU composite.

**Key words:** SF - TPU composite; linear thermal expansion coefficient; fiber orientation