

文章编号: 1000-3851(2004)06-0063-07

经编织物法制备连续纤维增强热塑性复合材料的微观形貌和浸润过程分析

章亚东¹, 段跃新^{1,*}, 左璐¹, 梁志勇¹, 谈亚飞², 张晨曙²

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 江苏常州市宏发土工复合材料有限公司, 常州 213133)

摘要: 采用经编织物等温热压法制备了连续纤维增强GF/PP热塑性复合材料。用扫描电镜对不同工艺条件下的复合材料微观形貌进行了观察, 研究了工艺条件对浸润状态的影响规律, 分析了纤维的浸润过程和主要缺陷的产生原因, 并给出了浸润过程的初步模型。实验结果表明, 这种GF/PP经编织物在一定工艺条件下热压成型, 热塑性基体熔体可较好地浸润纤维, 并使纤维达到较为理想的分散状态, 是制备连续纤维增强热塑性复合材料一种新的途径。

关键词: 热塑性复合材料; 经编织物; 浸润; 微观形貌; 缺陷

中图分类号: TB332 文献标识码: A

ANALYSES OF MICROSTRUCTURE AND IMPREGNATION PROCESS OF FRTP COMPOSITES MANUFACTURED FROM WARP-KNITTING FABRIC

ZHANG Yadong¹, DUAN Yuexin^{1,*}, ZUO Lu¹, LIANG Zhiyong¹, TAN Yafei², ZHANG Chenshu²

(1. Dept. of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aero. and Astro., Beijing 100083, China;
2. Changzhou Hongfa Geocomposite Engineering Co., Ltd, Chang Zhou 213133, China)

Abstract: FRTP composites were manufactured from a kind of GF/PP warp-knitting fabrics by means of hot-mold compression moulding. The effects of processing conditions in terms of pressure and holding time on microstructure of the materials were studied with SEM, and the impregnation mechanism was proposed based on the SEM photos. The cause of defects in the materials was also investigated. The experiment result that a good quality of impregnation and fiber dispersion could be achieved under appropriate processing conditions indicates the feasibility of warp-knitting fabrics to manufacture FRTP composites.

Keywords: thermoplastic composites; warp knitting fabrics; impregnation; microstructure; defects

热塑性复合材料具有高韧性、耐储存、适于快速自动化成型、可以反复加工和回收利用等传统热固性复合材料不可比拟的优点, 已成为复合材料一个重要的发展方向。其中, 连续纤维增强热塑性复合材料由于具有较好的机械性能, 能满足各种实际应用对材料性能的要求, 成为目前研究的热点。然而, 由于热塑性基体均为高分子量的聚合物, 其熔融粘度高, 达 $500 \sim 5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (热固性基体一般为 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 左右), 导致基体浸润纤维非常困难, 而且制备出的预浸料往往硬而无粘性, 铺覆性差, 难

以制备形状复杂的制件。目前较为流行的混纤纱制备技术虽能在一定程度上克服上述困难, 但是其制备成本相对较高, 两种纤维易于分离很难达到理想的分散状态, 同时制备过程中容易引起增强纤维损伤, 影响最终制件性能等缺点^[1]。

经编技术(Warp-knitting)是复合材料领域中最近几年发展的一种适于制备多轴向复合材料纤维织物的编织技术。通过经编的方法将热塑性基体纤维和增强纤维较好地结合到一起形成经编织物, 然后通过热压成型制备连续纤维增强热塑性复合材

料。利用这种纺织技术的高效和自动化，可以降低成本，并且复合材料成型只需对现成的织物进行加工，工艺大大简化。同时经编织物还具有纤维能保持平直状态，制备出的复合材料力学性能损失小，织物的柔顺性和铺覆性较好，适于制备形状复杂的复合材料等特点。本文中通过等温模压的方法对采用经编织物制备热塑性复合材料的工艺进行了研究，并从微观的角度对复合材料浸润过程和规律进行了探讨。

1 实验

实验所采用的 GF/ PP 经编织物为本文作者与江苏常州市宏发土工复合材料工程有限公司合作研制，其实物图和结构图见图1。

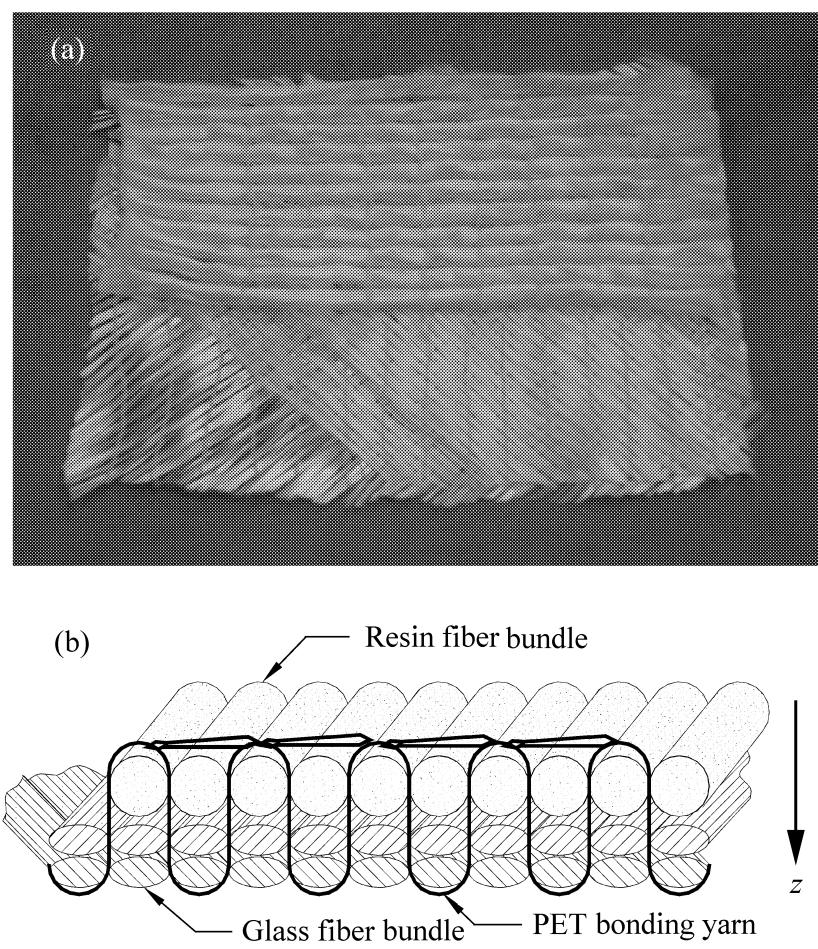


图1 织物实物图与结构图

Fig. 1 The warp-knitting fabric and its structure

首先通过流变仪(Rheometric scientific ARESII)对PP基体树脂的流变特性进行了研究，以指导工艺参数的确定。

采用模压工艺对热塑性经编织物进行工艺研究，模具自制，模腔尺寸 $60\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ ，工艺参数如表1。

成型工艺中升温过程加较小的预压以防止基体纤维皱缩引起织物结构变形，到温后压力升到设定值，这时压力会随着基体的流动而逐渐下降，因此

不断补压到设定值。经过一定的保压时间后将模具移至冷压机上加接触压冷却至室温。

采用日本Jeol公司的JSM 5800型扫描电镜对热塑性复合材料微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 工艺温度的确定

采用流变仪对PP基体纤维进行升温和等温粘度测定，结果如图2。

由图2(a)可看出，PP基体熔体的粘度对温度的变化十分敏感，温度从180升高到240，粘度下降到原粘度的三分之一左右。因此应尽量在较高的温度下成型，以充分降低基体的粘度利于PP熔体对纤维的浸润。但是，温度过高会导致PP基体氧化降解。因此在防止基体氧化降解的前提下，为提高浸润质量，成型温度设定为220。

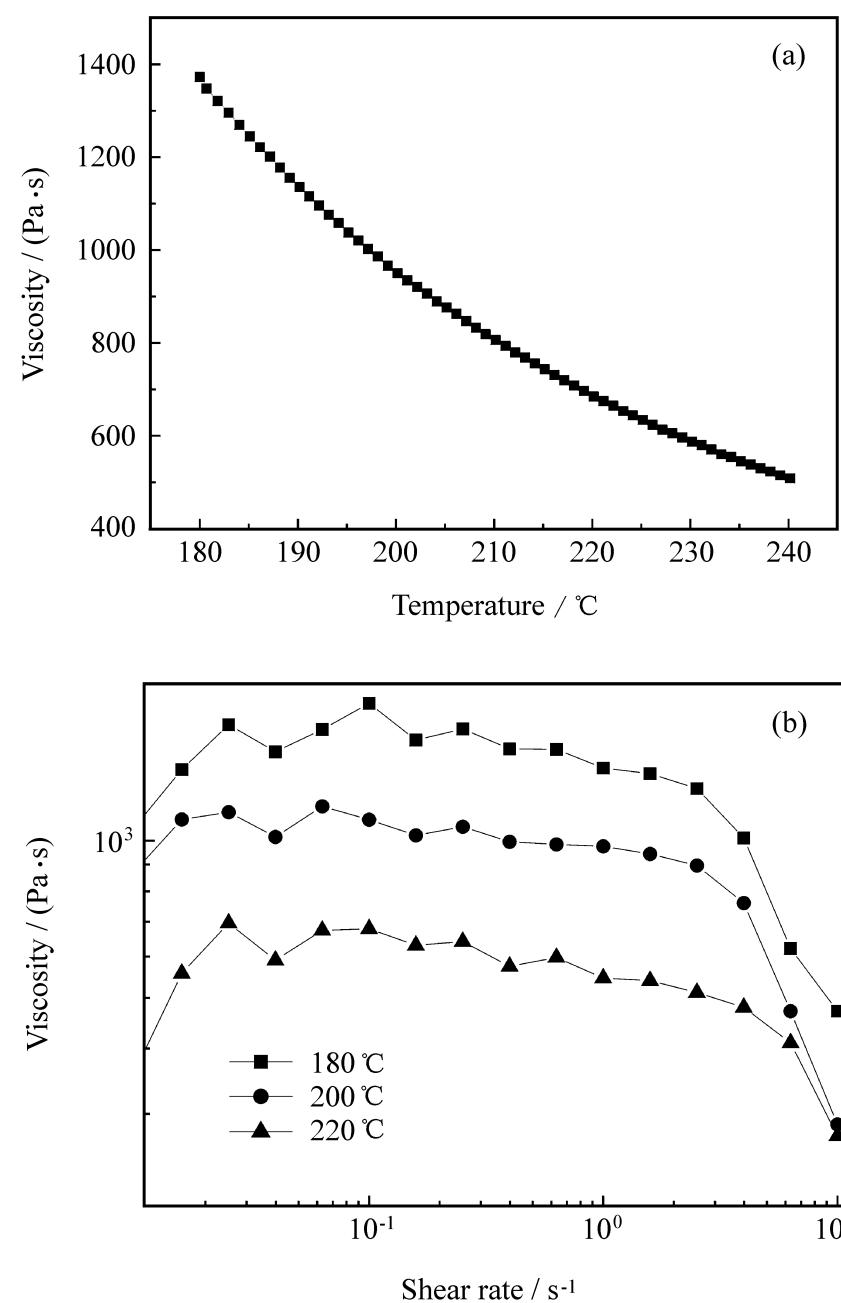


图2 PP基体纤维熔体表观粘度与温度(a)和剪切速率(b)的关系

Fig. 2 Variation of apparent viscosity of PP matrix with temperature (a) and shear rate (b)

表1 工艺参数设定

Table 1 Processing parameters for moulding

Pressure/ MPa	0.5	1	2	5	10	20
Holding time/ min	1, 10, 30	0.5, 1, 10, 30	1, 10, 30	1, 10, 30	1, 10, 30	1, 10, 30

图2(b)为PP基体熔体在三种温度条件下粘度与剪切速率的关系。由图可见, PP基体熔体是一种典型的非牛顿流体, 粘度随剪切速率的提高迅速降低, 提高剪切速率有利于基体树脂对纤维浸润。

2.2 浸润分析

2.2.1 工艺参数对浸润状态的影响

图3为热塑性经编织物在不同压力, 相同保压时间下220等温模压后复合材料的电镜照片, 压力分别为1、2、10 MPa, 时间均为30 min。可以看出在不同压力作用下, 基体熔体对增强纤维的浸润状态不同。由于纤维受z向缝编线(PET缝编线的熔融温度为 $T_m=252$)束缚, 在较小的压力下保压30 min后, 熔体可以渗透纤维束, 但不能较好地浸润纤维内部, 使纤维完全分散, 并且造成较大的基体富集区。随压力的增加, 熔体粘度变小, 流动性提高, 更易于渗透纤维束内, 纤维分散状况

得到较大的改善, 基体富集区减少。同时可看到随压力增加, 纤维层与层之间的距离逐渐接近, 层间形成挤压, 纤维束逐渐变扁。

保压时间对浸润和纤维分散也有很大的影响。图4是在1 MPa压力下, 不同保压时间220等温模压后复合材料的电镜照片。可看到当时间较短时, 熔融基体在压力作用下流动, 已浸润纤维束间形成连续相, 但对纤维束内的浸润很不完全, 纤维束内部存在着较大面积的未浸透区域, 在这些区域内分布着大量的孔隙。随保压时间的增加, 熔体逐渐浸润纤维束内部, 纤维束内气体逐渐被熔体置换, 纤维束内孔隙逐渐减少, 同时纤维趋于分散。若将压力升高到5 MPa, 熔体在较短的时间浸透纤维束, 在设定的时间内观察不到束内孔隙的变化, 但随保压时间的增加, 纤维的分散状态出现明显的改善, 如图5。

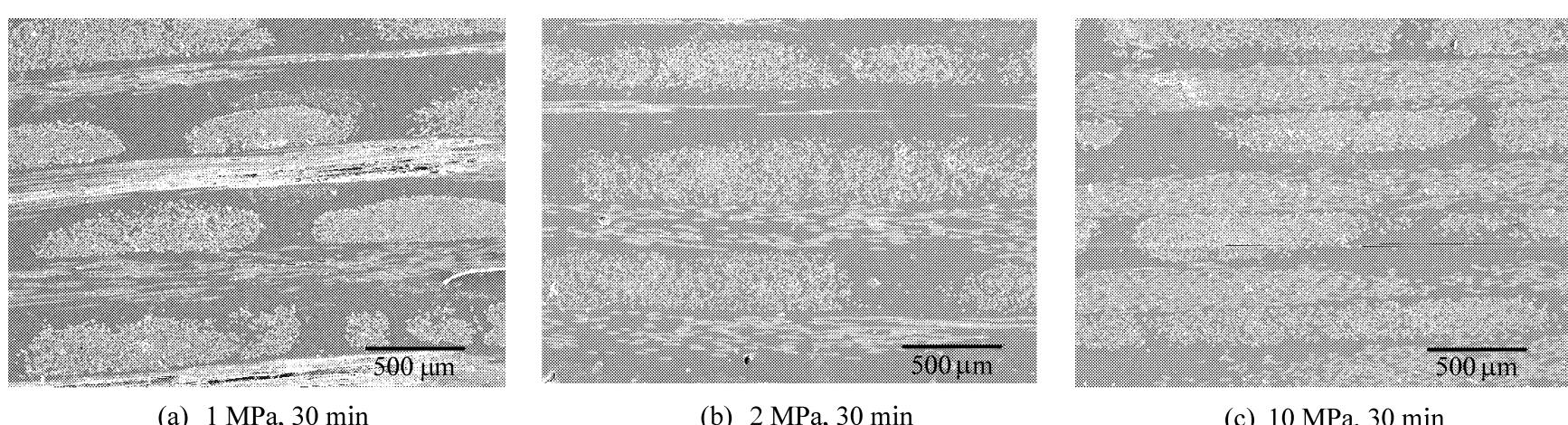


图3 压力对浸润状态的影响(220等温模压)

Fig. 3 Effects of pressure on the impregnation at 220

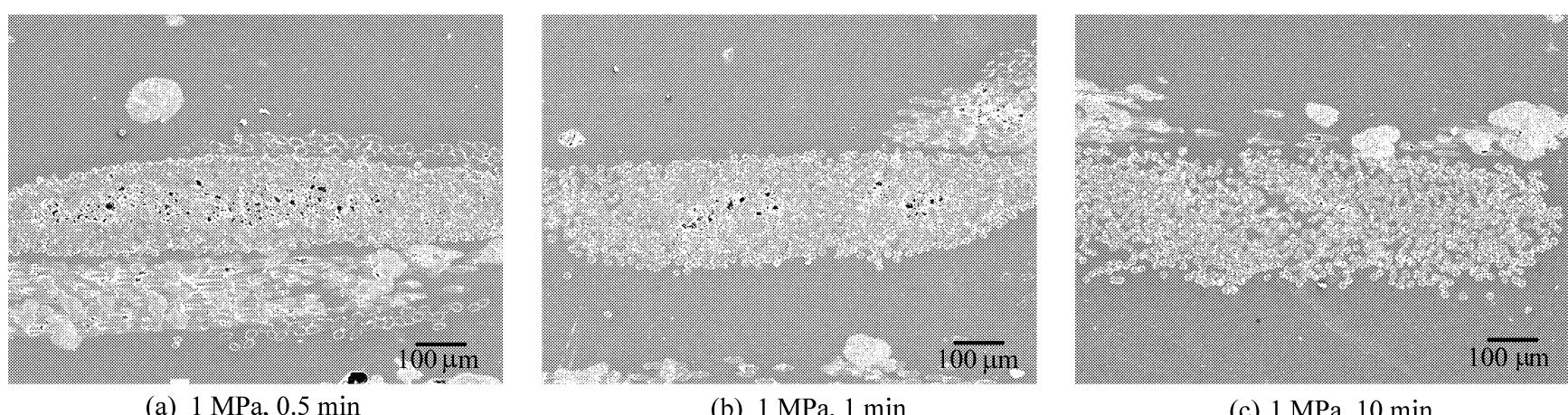


图4 保压时间对浸润状态的影响(220等温模压)

Fig. 4 Effects of holding time on the impregnation of fibers at 220

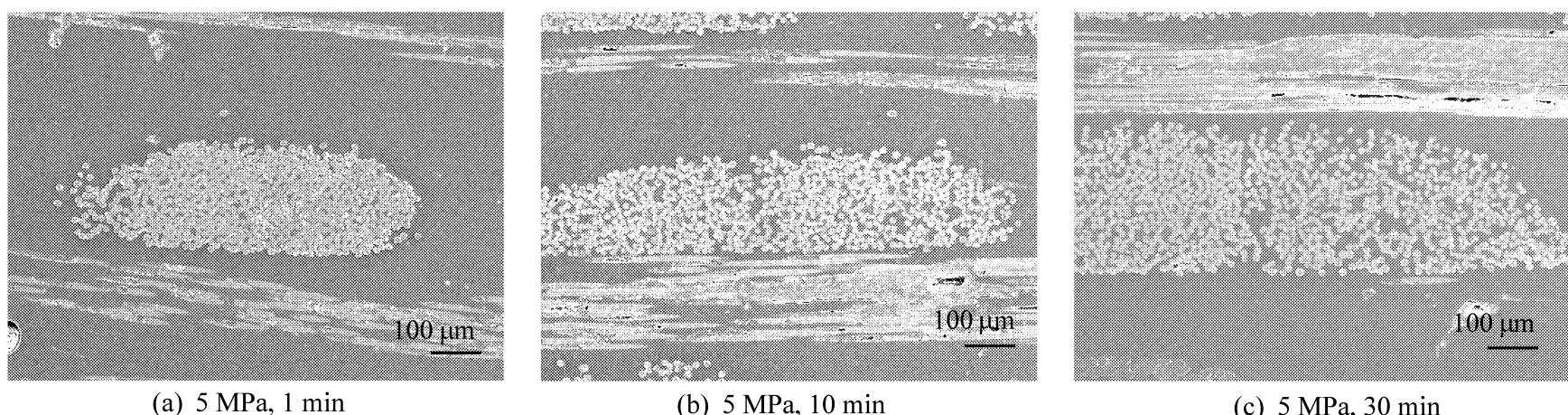


图5 保压时间对分散状态的影响(220 °C 等温模压)

Fig. 5 Effects of holding time on the distribution of fibers at 220 °C

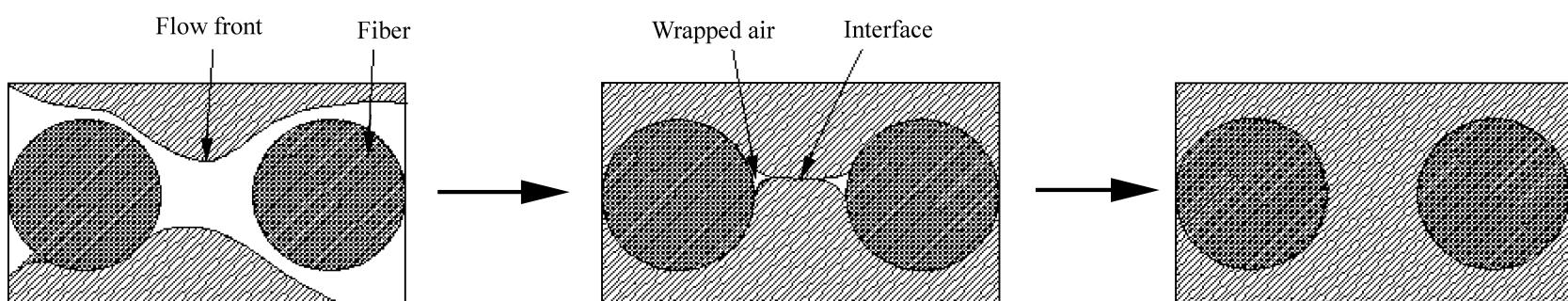


图6 熔体前锋融合过程

Fig. 6 Contact process of the flow fronts

2.2.2 浸润过程分析

从上述分析可知，该织物的浸润成型可分为纤维束间的浸润和束内的浸润两个过程，并且这两个过程在时间上存在着差异。分析这种织物的结构可知，纤维体中存在着两种类型的间隙：纤维束之间较大的间隙和束内部单丝与单丝之间较小的间隙。根据 Carman-Kozeny 公式可估算^[2~4]，束间间隙形成流道的渗透率可比束内间隙形成流道的渗透率大几个数量级，导致高粘度的熔体对纤维束间的浸润比对纤维束内的浸润要容易得多。因而，熔体先浸润纤维织物层，充填于纤维束之间的空间，随后才开始逐渐向纤维束内浸润，最后熔体前锋在纤维的中心线附近相互接触，并融合到一起，完成对束内纤维的浸润。从微观形貌上这一过程表现为：基体熔体形成包覆在纤维束外的连续相，纤维束内部存在大片的孔隙区，纤维束内的孔隙区逐渐减少，孔隙最后只集中在纤维束的中心线附近，最终消失，如图6 所示。

另外，在浸润过程中可观察到纤维分散状态的变化，如图7 所示。可看到纤维束芯部未被浸润区域明显处于束紧状态，而在纤维束外围已被熔体浸润的纤维发生了分散。这是因为基体熔体向纤维束内浸润时，外部压力通过熔体静压力传递到未被浸润的纤维上，迫使这部分纤维处于束紧状态；对于

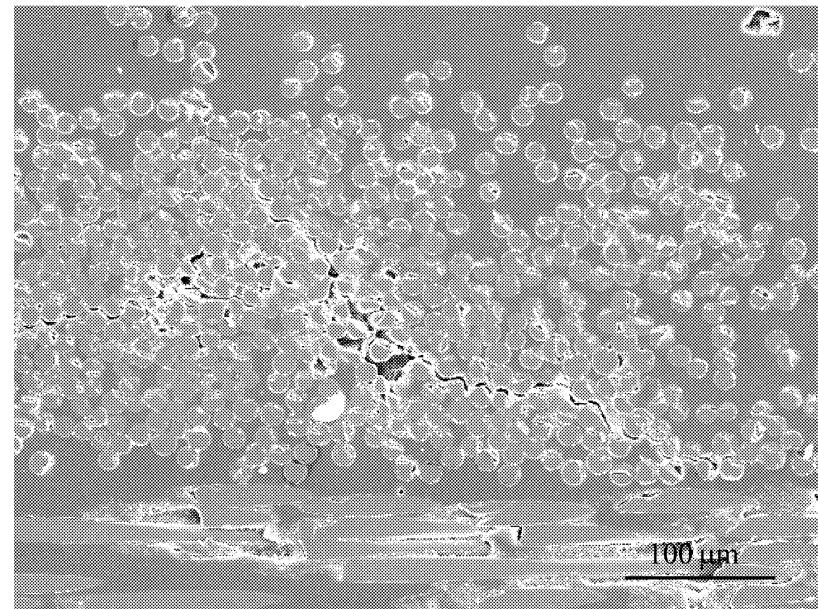


图7 纤维束在浸润过程中的状态变化

Fig. 7 Impregnation condition in fiber bundles

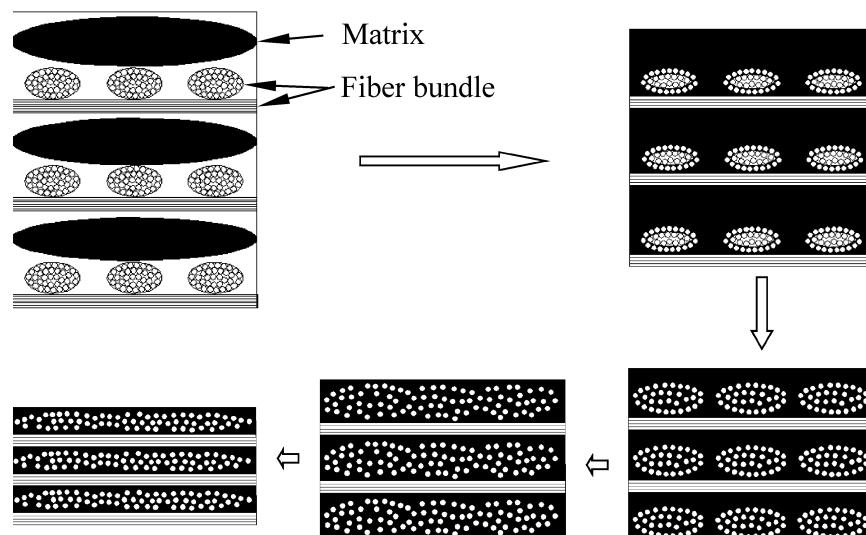


图8 树脂浸润纤维过程模型

Fig. 8 Schematic model of the consolidation sequence of the fabric

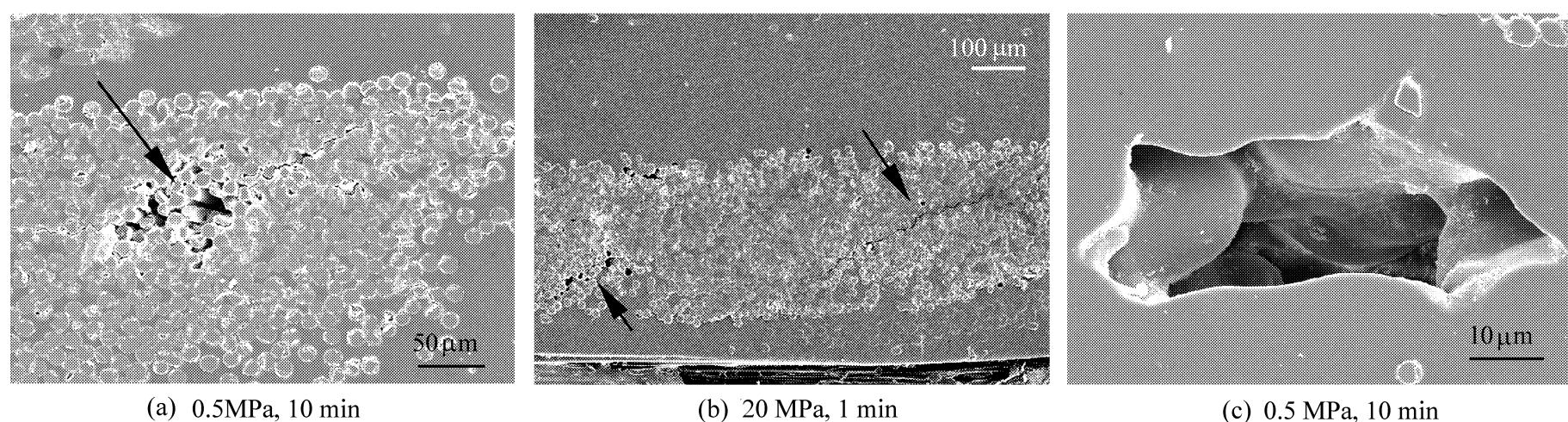


图9 不同工艺条件下产生的干纤维区和孔隙

Fig. 9 Dry area (a) and voids (b) appeared in the fiber bundles

纤维束外部已被熔体包覆的纤维, 束紧力通过纤维与流动熔体之间的粘滞阻力逐渐传递到熔体上, 转化为熔体的静压力^[2], 这部分纤维因此变为自由状态, 在熔体流动的作用下发生分散。浸润完成后, 纤维随保压时间延长会进一步分散(图5)。

基于以上分析, 我们提出了这种热塑性经编织物热压浸润过程模型, 如图8所示。可看到纤维束内的浸润是整个浸润过程的控制步骤和材料浸润质量好坏的关键所在, 因此决定着最终材料的性能。

2.3 缺陷分析

在对热塑性经编织物复合材料微观结构的观察中发现主要的缺陷有: 干纤维区、孔隙、纤维束冲断以及缝编线缺陷等。

图9(a)、9(b) 分别为0.5 MPa, 10 min 和20 MPa, 1 min 模压后的电镜照片。可以发现, 在压力较小情况下, 纤维束内部会因未被浸润形成干纤维区(图9(a)箭头所指), 图9(c)为干纤维区局部孔洞的放大图。当压力过大, 时间较短时, 纤维束内气体来不及随熔体的流动排出, 极易产生孔隙(图9(b)箭头所指)。

上述缺陷的消除有赖于材料内部气体的排出。纤维浸润过程中基体熔体很快渗过纤维层包覆在纤维束周围, 随后沿着纤维束径向逐渐向内浸润, 在这种情况下, 熔体在纤维束内部将形成一个内径逐渐减小的管状通道, 如图10所示。随着浸润的进行, 被包覆在纤维束内部的气体只能沿着该通道运动并从纤维束的两端排出, 或者从纤维束内逐渐迁移到纤维束周围的熔体中, 但是后者没有从电镜照片中观察到, 所以气体只会沿管道从两端排出。当较小压力和时间较短时, 由于基体熔体没有完全浸润纤维内部, 残存的气体在纤维束内部形成气体通道, 此时结束工艺过程, 气体被基体包围在纤维束

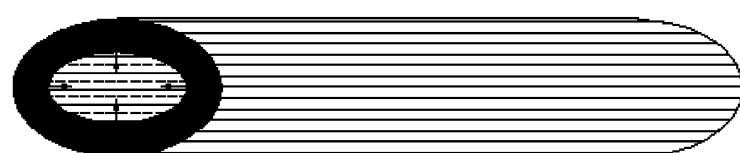


图10 浸润过程中熔体在纤维束内部形成的管状通道

Fig. 10 Tubular route way of the air for mediation in bundles by melts during impregnation

内部就会形成干纤维区或孔隙区。研究表明, 材料性能会随着孔隙率的微弱上升而明显下降^[6], 因此应适当提高压力和延长工艺时间以降低孔隙的含量。

但是, 由于热塑性基体的粘度较大, 最后被包覆在熔体内部的空气很难通过熔体的置换完全排出, 除非允许大量的熔体被挤出。一些学者研究发现, 被包覆的气体在较大压力的作用下会逐渐溶解到熔融基体中去^[7~9]。如果空气处于熔体内的一个完全闭合的空间, 如图11所示, 那么随着流动前锋的继续前进, 这部分空气将被压缩, 内部气压将升高, 当内部压力增加到和熔体静压力相等时, 熔体向气体内部的推进将停止, 随着加工结束, 这部分空气将以气泡的形式存在。如果这时外部压力超过了内部气体在熔体中的饱和蒸汽压, 这部分空气

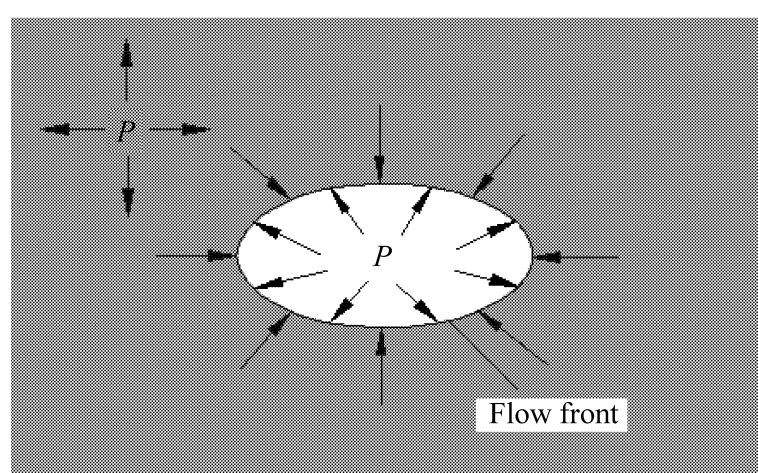


图11 熔体中包覆的气泡

Fig. 11 Void entrapped in the melts

会逐渐溶解在熔体中。因此，在浸润的后期，可通过提高压力的办法，迫使被包覆的空气溶解到熔体中，从而降低材料的孔隙率。另外，由于气体分子在高聚物基体中扩散较慢^[9]，在气液界面处气体分子会富积，气体的饱和蒸汽压会逐渐升高，如果周围熔体静压力不是足够大，气泡中的空气可能没有完全溶解到熔体中去，仍以微孔的形式存在，当外部压力撤销或减小时，气体会很容易重新析出，变成较大的孔隙。因此，为了防止溶解的气体重新从熔融基体中析出，在试样降温过程中应保持一定的压力。研究发现，在降温时保持一定的压力可以明显降低材料的孔隙率^[10]。

此外，由于纤维束的紧密程度不同，在较大的压力下，纤维束在分散过程中存在被冲开的情况，图12为20 MPa, 10 min条件下，纤维束被熔体冲开，在纤维束中部形成的富树脂区域的情况，这种区域也会影响复合材料的性能。

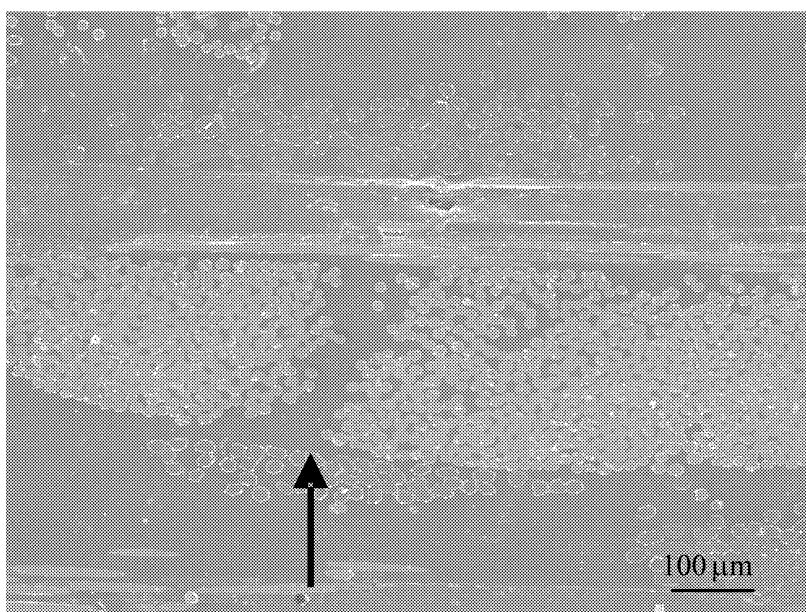
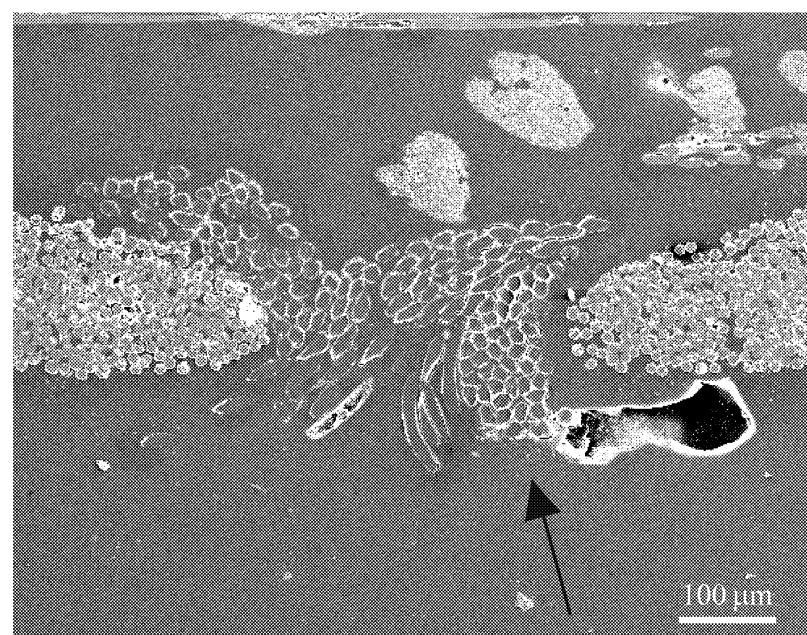


图12 纤维束被冲开的状况 (20 MPa, 10 min)

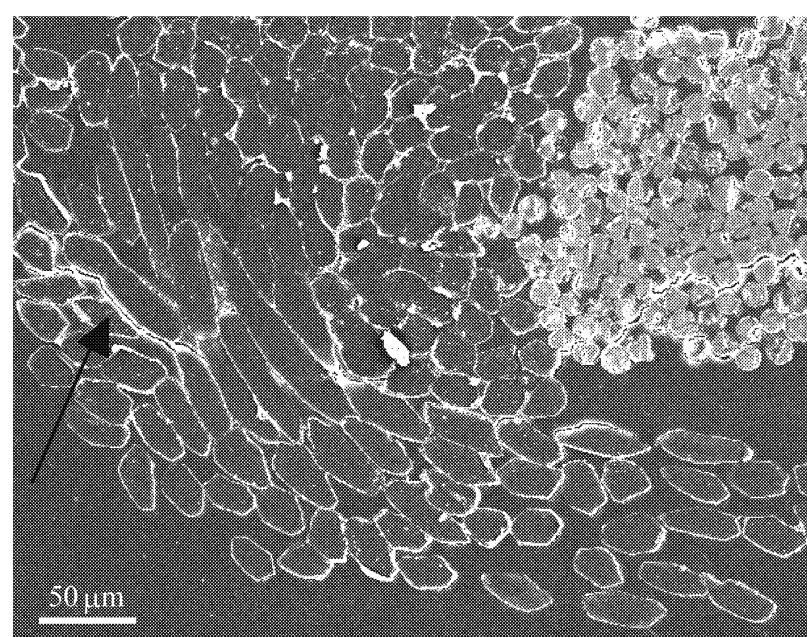
Fig 12 Split of the bundle formed during impregnation (20 MPa, 10 min)

最后是由经编线引起的缺陷。由于经编线采用PET纤维，其熔点为252，在220基本不熔融，所以在工艺过程中，经编线始终会对纤维产生束缚作用，影响该区域纤维的分散。图13为经编线部位的显微照片。从图13(a)可看到经编线的存在会阻碍浸润进行和气体排出，在经编线附近容易形成较大的气孔。图13(b)为另一工艺下放大倍数较大的照片，从照片中可以更清楚看出经编线对纤维束的束缚，同时经编线区域本身也是一种缺陷，在区域里可看见明显的裂纹，如箭头所示。经编线的存在势必影响复合材料性能，在今后的研制中应考虑将经编线改为与基体纤维相同和熔点相近的材

料，在工艺温度下熔融，减少对纤维束的束缚。



(a) 0.5MPa, 1 min



(b) 1 MPa, 30 min

图13 PET 缝线形成的缺陷

Fig 13 Defects caused by PET bonding yarns

3 结 论

(1) GF/PP 经编织物在220，较高的压力和较长的保压时间下热压成型，热塑性基体熔体可较好地浸润纤维，并使纤维达到较为理想的分散状态。

(2) 基体熔体对纤维的浸润可分为纤维束间的浸润和束内的浸润两个过程，纤维束内的浸润是控制浸润质量的关键步骤。

(3) 复合材料中存在干纤维区、孔隙、纤维束冲断以及缝编线缺陷等主要缺陷，为减少和消除这些缺陷需要进一步优化工艺和材料结构。

参考文献:

- [1] 张宝艳, 边俊彤, 陈祥宝, 等. 用共编纱制备热塑性复合材料 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 17 - 21.

- [2] Gibson A G, Manson J A. Impregnation technology for thermoplastic matrix composites [J]. Composites Manufacturing, 1992, 3(4): 223 - 233.
- [3] Long A C, Wilks C E, Rudd C D. Experimental characterization of the consolidation of a commingled glass/ polypropylene composite [J]. Comp Sci and Tech, 2001, 61: 1591 - 1603.
- [4] Lin Ye, Klaus F, Joachim K, et al. Consolidation of unidirectional CF/ PEEK composites from commingled yarn prepreg [J]. Comp Sci and Tech, 1995, 54: 349 - 358.
- [5] Lee WI, Springer G S. A model of the manufacturing process of thermoplastic matrix composites [J]. J Comp Materials, 1987, 21: 1017 - 1056.
- [6] 李龙, 王善元, 俞建勇. 空隙率对喷气混纤纱复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 68 - 71.
- [7] Leterrier Y, G'Sell C. Formation and elimination of voids during the processing of thermoplastic matrix composites [J]. Poly Comp, 1994, 15(2): 101 - 105.
- [8] Wake man M D, Cain T A, Rudd C D, et al. Compression moulding of glass and polypropylene composites for optimized macro- and micro-mechanical properties : Glass- mat reinforced thermoplastics [J]. Comp Sci and Tech, 1999, 59: 709 - 729.
- [9] Klink muller V, Um M K, Steffens M, et al. A new model for impregnation mechanisms in different GF/ PP commingled yarns [J]. Applied Composite Materials, 1995, 1: 351 - 371.
- [10] Wake man M D, Cain T A, Rudd C D, et al. Compression moulding of glass and polypropylene composites for optimized macro- and micro-mechanical properties : Commixed glass and polypropylene [J]. Comp Sci and Tech, 1998, 58: 1879 - 1898.

(上接第46页)

(二) 文体风格

1. 文摘叙述要完整, 清楚, 简明。
2. 尽量用短句子并避免句形单调。
3. 用过去时态叙述作者工作, 用现在时态叙述作者结论。

如 “The structure of dislocation cores in GaP as investigated by weak-beam electron microscopy. The dislocations re associated into two Shockley partials with separations of 80 ± 10 and 40 ± 10 Å in the pure edge and screw cases respectively. The results how hat ...”

4. 能用名词做定语不要用动名词做定语, 能用形容词做定语就不要用名词做定语。

例如: 用 measurement accuracy 不用 measuring accuracy

用 experimental results 不用 experiment results

可直接用名词或名词短语作定语的情况下, 要少用 of 句型。

例如: 用 measurement accuracy 不用 accuracy of measurement

用 camera curtain shutter 不用 curtain shutter of camera

用 equipment structure 不用 structure of equipment

5. 可用动词的情况尽量避免用动词的名词形式。

例如: 用 Thickness of plastic sheets was measured.

不用 Measurement of thickness of plastic sheet was made.

6. 注意冠词用法, 不要误用、滥用或随便省略冠词。

7. 避免使用一长串形容词或名词来修饰名词, 可以将这些词分成几个前置短语, 用连字符连接名词组, 作为单位形容词(一个形容词)。

如应用 The chlorine-containing propylene-based polymer of high melt index.

代替 The chlorine containing high melt index propylene based polymer.

8. 尽量用主动语态代替被动语态。(?)

9. 尽量用简短、词义清楚并为人熟知的词。

10. 慎用行话和俗语。

(下转第103页)