

连续纤维增强聚丙烯复合材料的熔融浸渍理论模型与表征

唐可¹ 信春玲¹ 张聪¹ 闫宝瑞¹ 任峰¹ 何亚东^{1,2*}

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

摘要:通过分析熔融树脂对连续纤维的浸渍过程建立熔融浸渍理论模型,该模型将材料物性参数(纤维直径、纤维束展宽及厚度、树脂黏度等),设备参数(浸渍辊数、浸渍辊形状参数等)以及加工工艺参数(牵引速度、加工温度等)等结合起来,可以预测复合材料的浸渍程度及其变化趋势。对所制备复合材料的孔隙率测试以及虹吸实验表明,该理论模型能定量描述浸渍辊数、牵引速度以及加工温度等对浸渍效果的影响,而测试材料孔隙率是衡量浸渍程度的简便易行的方法。

关键词:连续纤维; 聚丙烯; 浸渍模型; 浸渍程度; 孔隙率

中图分类号: TQ322

引言

纤维增强热塑性预浸料经过几十年的发展,已广泛应用于航空航天、船舶、运动器材、汽车等诸多领域^[1-2]。制备连续纤维增强热塑性树脂基复合材料遇到的最大难题是如何使高黏度的热塑性树脂熔体均匀、充分地浸渍连续纤维束。浸渍程度是预浸料制备的关键因素,过度提高浸渍程度会影响生产效率,而较低的浸渍程度会降低复合材料的力学性能^[3]。目前针对生产复合材料的几种浸渍方法中,对熔融浸渍工艺理论方面的研究较少且不成熟。

丁辛等^[4]以统计力学中 Ising 模型为基础,建立了纤维束在树脂熔体中的二维平面流动模型公式,该模型从能量角度出发认为树脂熔体在流动过程中两相体系降低能量最后达到平衡。宋河海等^[5]通过浸渍时间来描述浸渍过程并建立模型公式,表征出完全浸渍纤维束所需的时间与工艺条件、熔体黏度以及纤维本身结构的关系。李龙等^[6]建立了聚丙烯浸渍芳纶纤维的浸渍模型,提出改善浸渍效果最根本的途径是增加芳纶纤维束内的孔隙率。Bechtold 等^[7]在研究纤维分布对纤维束中横向流动浸渍的影响时建立了具有不同纤维分布的二维有限

元模型,然后再用 CFD 模拟来确定浸渍率。Ranganathan^[8]建立了一个对横向流动浸渍的普遍模型,在多孔区域利用 Brinkman's 公式,在开放式区域利用 Stokes' 公式,后期的实验结果与数值结果较为吻合。

前人已从多个角度来建立浸渍模型,能够比较客观描述浸渍过程,但是与实际工艺过程及设备的联系不够紧密,本文结合材料物性参数、设备参数以及加工工艺参数来建立浸渍模型,并将其运用于指导实际工艺过程和设备的设计。

1 熔融浸渍理论模型

1.1 模型的基本假设

热塑性塑料的流动属于黏性流体的流动,但文献^[9]中的研究发现,由于热塑性塑料流动过程中的剪切速率和 Deborah 数都很低,因而熔融聚丙烯树脂基体浸渍纤维丝束的过程可以利用牛顿流体的方程来进行描述。本文的模型做出以下假设:

(1)不考虑熔融树脂基体自身的重力作用及其表面张力对浸渍的影响,熔融树脂基体所承受的外界压力是其在连续纤维束内流动的唯一动力;

(2)熔融树脂的流动行为是只发生在增强纤维丝束截面方向上的层流,不考虑其平行于纤维丝束方向即轴向上的流动;

(3)增强纤维丝束的截面为椭圆,丝束中纤维均匀分布。

收稿日期: 2014-12-23

第一作者: 男,1989年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: heyd@mail.buct.edu.cn

1.2 椭圆截面当量半径

虽然将纤维束的截面考虑为椭圆能更准确描述增强纤维在加工过程中的分散情况,但也对模型计算带来一些不便,所以本文通过椭圆的当量半径来描述,纤维束截面如图 1 所示。

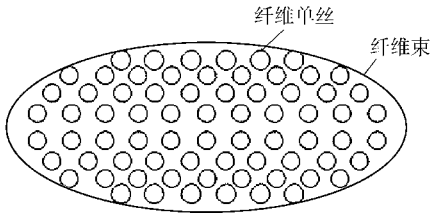


图 1 纤维束截面

Fig. 1 Schematic of the fiber bundle cross section

假设椭圆的半长轴为 a , 半短轴为 b , 当量圆半径为 r_0 , 则有

$$R = \frac{S_i}{L_i} = \frac{\pi ab}{2\pi b + 4(a - b)} = \frac{S_0}{L_0} = \frac{\pi r_0^2}{2\pi r_0}$$

其中, R 为水力半径, S_i 为纤维束截面面积, L_i 为纤维束截面周长, S_0 为当量圆面积, L_0 为当量圆周长。椭圆周长为近似公式, 纤维束展宽为椭圆截面的长轴长度, 纤维束厚度为椭圆截面的短轴长度, 即有当量半径

$$r_0 = \frac{\pi ab}{\pi b + 2(a - b)}$$

1.3 模型的建立

对于任一纤维束当量圆截面, 如图 2, 熔融树脂沿径向流动, 初始位置 $r = r_0$ 处浸渍压力为 p_0 , 树脂从 r_0 到浸渍前沿 r_f (纤维束内部压力为大气压 p_a) 的过程遵循达西定律

$$V_r = \frac{K_r}{\mu} \frac{dp}{dr} \quad (1)$$

式中, V_r 为径向流动速度, μ 为树脂黏度, K_r 为渗透率, p 为浸渍压力, r 为树脂流动半径。

将浸渍程度 D_i 定义为

$$D_i = \frac{A_i}{A_0} = \frac{\pi(r_0^2 - r_f^2)}{\pi r_0^2} = 1 - \left(\frac{r_f}{r_0}\right)^2 \quad (2)$$

式中, A_i 为浸渍区面积, A_0 为当量圆面积。

根据 West 等^[10]的研究, 有

$$r_f \ln\left(\frac{r_f}{r_0}\right) dr_f = \frac{K_r}{\mu} (p_0 - p_a) dt \quad (3)$$

边界条件 $t = 0$ 时 $r_f = r_0$, 结合式(2)则

$$t = \frac{\mu r_0^2}{4K_r(p_0 - p_a)} [2(1 - D_i) \ln \sqrt{(1 - D_i)} + D_i] \quad (4)$$

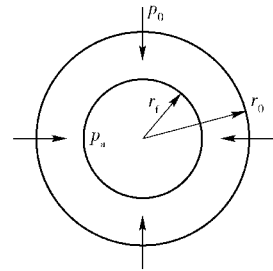


图 2 浸渍模型

Fig. 2 Schematic of the impregnation model
根据柯兹尼理论^[11]

$$K_r = \frac{d_f^2}{16K_z} \frac{\phi^3}{(1 - \phi)^2} \quad (5)$$

式中, K_z 为柯兹尼常数, ϕ 为纤维束孔隙率。

根据纤维直径 d_f 与纤维根数 n 的关系得到

$$d_f^2 = \frac{4ab(1 - \phi)}{n} \quad (6)$$

本文认为浸渍时间 t 为纤维与各个浸渍辊的总接触时间, 根据纤维与浸渍辊的分布(图 3), 有

$$t = \frac{(N - 1)\theta D}{U}, N \text{ 为浸渍辊数} \quad (7)$$



图 3 纤维与浸渍辊的分布

Fig. 3 Schematic of the configuration of the fibers and pins

综上所述, 将式(5) ~ (7)代入式(4)中, 得到

$$[(1 - D_i) \ln(1 - D_i) + D_i] = \frac{ab\phi^3(p_0 - p_a)}{\mu K_z n r_0^2 (1 - \phi)}$$

$$\frac{(N - 1)\theta D}{2U} \quad (8)$$

将式(8)中等号右侧部分定义为 M , 即

$$\frac{ab\phi^3(p_0 - p_a)}{\mu K_z n r_0^2 (1 - \phi)} \frac{(N - 1)\theta D}{2U} = M \quad (9)$$

由式(9)可以看出, 对浸渍程度有影响的参数包括: 纤维束展宽($2a$)、纤维束厚度($2b$)、纤维束根数(n)、树脂黏度(μ)、应用压力($p_0 - p_a$)、浸渍辊数(N)、包覆角(θ)、浸渍辊直径(D)、牵引速度(U)等。

根据文献[12]中对应用压力的研究

$$p_0 - p_a = \frac{2T}{WD} \quad (10)$$

其中, W 为纤维束展宽, T 为牵引张力。

利用 Matlab 求解可得

$$D_i = 1 - \frac{(M - 1)}{\text{Lambertw}[0, \exp(-1)(M - 1)]} \quad (11)$$

式(11)中的 $Lambertw$ 是乘积对数函数,不能用初等函数来表示,可以用来考察 M 对 D_i 的影响关系。

由于式(9)中 M 的取值可以通过实际加工过程中的工艺参数、浸渍模具尺寸以及材料物性参数来确定,所以通过式(11)可以从理论上考察各参数对浸渍程度的影响。

2 实验部分

2.1 材料

聚丙烯, BX3900, 熔融指数 60 g/10 min(根据 GB/T 3682—2000 测试, 温度 230 ℃, 负荷 2.16 kg), SK 股份有限公司, 用作树脂基体; 玻璃纤维, 362 k, 2400Tex, 纤维直径 17 μm, 表面已涂覆硅烷型浸润剂, 浙江巨石集团有限公司, 用作增强材料。

2.2 实验设备

单螺杆挤出机, 德国 Brabender 公司; 浸渍机头与浸渍模具, 实验室自行设计加工; HAAKE19/25 型毛细管流变仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; 中温箱式电炉 SX2-4-10 型马弗炉, 武汉亚华电炉有限公司; CNC 型影像测量仪, 北京天虹精仪科技有限公司。

2.3 测试与表征

2.3.1 浸渍程度

将预浸料嵌入快速固化的环氧树脂中, 利用不同等级砂纸研磨平滑表面, 纤维垂直于表面, 用着色剂润湿预浸料, 利用虹吸作用使试剂渗入纤维之间没有树脂基体的空隙中, 浸润充分后继续利用砂纸研磨直到表面颜色不再变化, 最后利用影像测量仪观察浸润情况, 则实际浸渍程度 D_s 即可用被浸润纤维占总纤维的分数来表示

$$D_s = \frac{n_i}{n_t} \quad (12)$$

式中, n_i 为被浸渍的纤维数, n_t 为纤维总根数。

2.3.2 孔隙率

孔隙率表示材料内部孔隙所占的比例, 直接反映出材料的密实程度。本文采用密度法计算复合材料的表观孔隙率 V_d

$$V_d = \frac{100(\rho_T - \rho_M)}{\rho_M} \quad (13)$$

式(13)中, ρ_T 为理论密度, ρ_M 为实际密度。

$$\rho_M = \frac{m}{V}, \quad \rho_T = \frac{m}{m_{GF}/\rho_{GF} + m_{PP}/\rho_{PP}}$$

其中, m 为复合材料质量, V 为复合材料体积, m_{GF} 为纤维质量, ρ_{GF} 为纤维密度, m_{PP} 为 PP 树脂质量, ρ_{PP} 为 PP 树脂密度。

3 结果与讨论

3.1 浸渍辊数对浸渍程度的影响

图 4 给出了通过浸渍模型预测的以及通过虹吸实验测得的浸渍辊数对浸渍程度的影响。图 5 给出了纤维束在浸渍模具中的不同停留时间下, 浸渍辊数对复合材料孔隙率的影响。可以看出, 随着浸渍辊数的增加, 纤维束在浸渍模具中得到更好的分散, 有利于熔融树脂进入纤维单丝之间的空隙部分; 纤维束在浸渍模具中与浸渍辊的接触时间变长, 即受到纤维束与浸渍辊子之间楔形区域的压力作用时间变长, 熔融树脂可以更加充分地浸润纤维, 纤维单丝之间的空隙部分减少, 从而材料的孔隙率降低, 浸渍程度得到提高。当浸渍辊数达到 4 个以后, 实验测得的孔隙率与浸渍程度均趋于平稳, 这是由于在浸渍辊的楔形区域建压能力有限^[13-14], 这时继续增加浸渍辊数已经不能进一步改善树脂对纤维的浸渍效果, 反而会使得牵引困难, 增加纤维的断裂概率。实验结果表明辊数为 5 个时, 预浸料的浸渍程度较高且牵引平稳顺利。

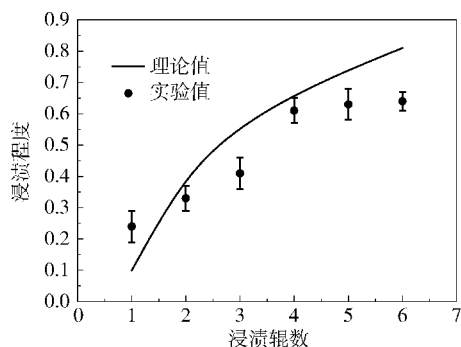


图 4 浸渍辊数与浸渍程度的关系

Fig. 4 The degree of impregnation as a function of the number of pins

通过上述分析可以看出浸渍压力对浸渍效果影响很大, 而在一般熔融浸渍工艺中由于模具的开放性, 只能在楔形区域被动建压, 建立的浸渍压力较小, 从而降低了浸渍辊对浸渍的作用, 影响浸渍效果。所以, 在浸渍设备的设计中充分考虑压力因素非常重要。此外, 从图中还可以看出, 本文建立的浸渍模型能够较好地预测在实际工艺条件下, 对应不同浸渍辊数时的浸渍程度及其变化规律。

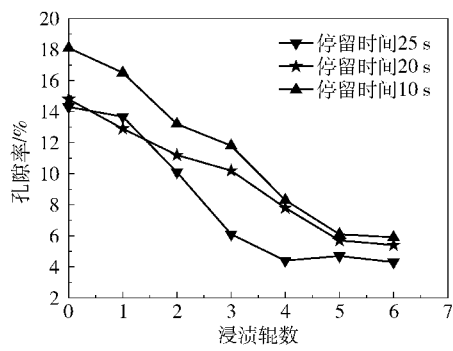


图 5 浸渍辊数与孔隙率的关系

Fig. 5 The porosity as a function of the number of pins

3. 2 牵引速度对浸渍程度的影响

图 6 给出了通过浸渍模型预测的以及实验测得的牵引速度对浸渍程度的影响。图 7 给出了在两种辊系条件下牵引速度对材料孔率的影响。可以看出,随着牵引速度的增加,纤维在模具中停留时间变短,即经历浸渍辊楔形区域的压力作用时间变短,熔融树脂不能充分浸渍纤维束,纤维单丝之间的空隙部分增多,使得材料的孔隙率上升,浸渍程度降低。在实际生产中,较低的牵引速度可以保证较高的浸渍程度,但会造成生产效率低下,所以,应根据实际情况选取适合的牵引速度。在实验中发现,牵引速度为 30 mm/s 时预浸料的浸渍情况良好且生产效率较高。此外,从图中还可以看出,建立的浸渍模型能够较好地预测在实际工艺条件下牵引速度对浸渍程度的影响。

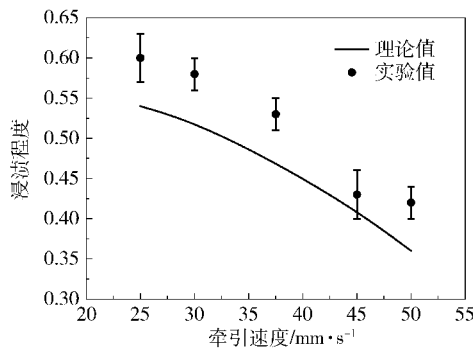


图 6 牵引速度与浸渍程度的关系

Fig. 6 The degree of impregnation as a function of pulling speed

3. 3 树脂黏度对浸渍程度的影响

图 8 是聚丙烯基体在两种温度下剪切速率与剪切黏度的关系,可以看出在同一温度下,随着剪切速率的提高,树脂黏度下降,在同一剪切速率下,随着温度升高,树脂黏度下降。所以,可以通过改变加工温度来改变树脂黏度,进而考察黏度对浸渍的影响。

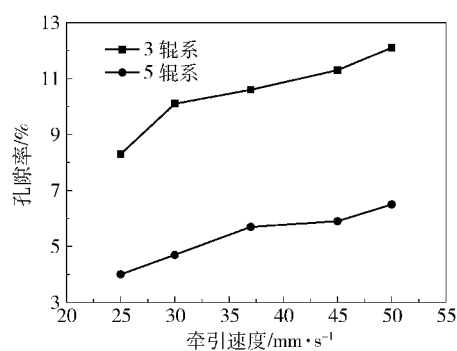


图 7 牵引速度与孔隙率的关系

Fig. 7 The porosity as a function of pulling speed

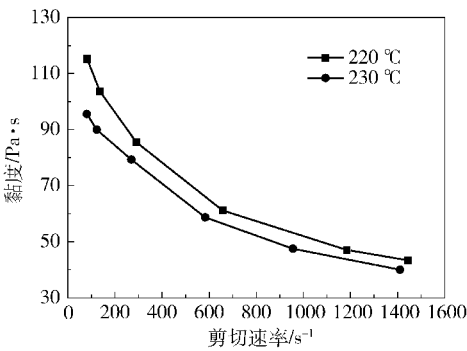


图 8 树脂基体在不同温度下剪切速率与剪切黏度的关系

Fig. 8 Melt viscosity of BX3900 as a function of shear rate at different temperatures

图 9 中给出了通过浸渍模型得到的树脂黏度与浸渍程度的关系。可以看出,随着树脂黏度的减小,熔融树脂的流动性提高,能够更加容易占据纤维单丝之间的空隙,浸渍纤维的能力增强,从而浸渍程度提高。图 10 给出了在两种不同温度下牵引速度与孔隙率的关系。可以看出在相同的牵引速度下,随着温度升高,树脂黏度降低,流动性能增强,从而可以更好浸渍纤维,纤维单丝之间的空隙部分减少,材

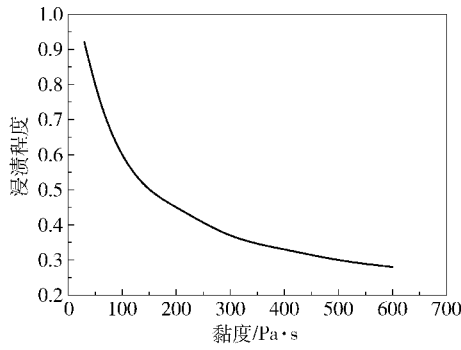


图 9 树脂黏度与浸渍程度的关系

Fig. 9 The degree of impregnation as a function of melt viscosity

料的孔隙率降低,浸渍程度得到提高。这种规律与图 9 中通过浸渍模型得到的树脂黏度对浸渍程度的影响关系是相符的。此外,虽然提高加工温度对浸渍有利,但过高的温度会导致材料发黄,甚至树脂基体降解^[15],所以应选择适当的加工温度以保证材料质量。实验结果显示,加工温度为 230 ℃ 时预浸料的浸渍程度较高且表面质量良好。

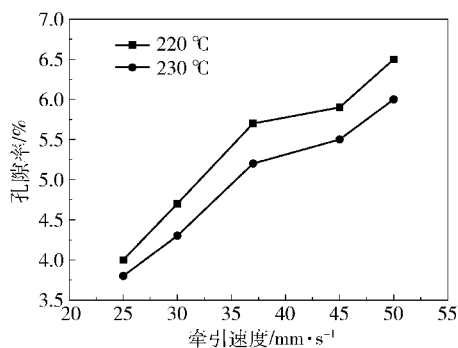


图 10 不同温度下牵引速度与孔隙率的关系

Fig. 10 The porosity as a function of pulling speed at different temperatures

4 结论

(1)建立了连续纤维增强热塑性基体的熔融浸渍理论模型,通过模型可以得到不同参数条件下的浸渍程度及其变化规律,通过实验验证了模型的可靠性。

(2)结合理论模型与实验结果,在纤维增强聚丙烯体系中,当浸渍辊数为 5 个、牵引速度为 30 mm/s、加工温度为 230 ℃ 时,能够得到浸渍效果良好的复合材料;由于聚丙烯的高黏度,在熔融浸渍过程中,解决浸渍困难的关键因素在于如何建立并提高浸渍压力。

(3)测量孔隙率的方法能够较为便捷且准确地考察浸渍程度的变化,可以用于浸渍程度难以直接测定的研究场合。

参考文献:

- [1] Jiang B, Huang Y D. Investigation of the impregnation degree of the prepreg by near infrared spectroscopy[J]. *Composites: Part B*, 2011, 42: 946–948.
- [2] Gender T A, Simacek P, Advani S G. Resin film impregnation in fabric prepreps with dual length scale permeability[J]. *Composites: Part A*, 2013, 53: 118–128.
- [3] Nygård P, Gustafson C G. Interface and impregnation relevant tests for continuous glassfiber-polypropylene com-

posites[J]. *Composites: Part A*, 2003, 34: 995–1006.

- [4] 丁辛, 钟闻, 翁鸣, 等. 浸渍过程中树脂流体在纤维集合体内的流动行为[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(6): 109–114.
Ding X, Zhong W, Weng M, et al. Flow performance of resin fluid inside fibrous assemblies[J]. *Acat Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(6): 109–114. (in Chinese)
- [5] 宋河海, 信春玲, 李刚, 等. 制备长玻纤增强聚丙烯复合材料的熔融浸渍过程分析[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2013, 40(2): 31–36.
Song H H, Xin C L, Li G, et al. Analysis of the impregnation process in the preparation of long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2013, 40(2): 31–36. (in Chinese)
- [6] 李龙, 储长流, 张茂林, 等. 芳纶/聚丙烯复合材料基体浸渍模型分析[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2003, 5: 14–17.
Li L, Chu C L, Zhang M L, et al. Impregnation model of Kevlar/PP composite[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2003, 5: 14–17. (in Chinese)
- [7] Bechtold G, Ye L. Influence of fibre distribution on the transverse flow permeability in fibre bundles[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(14): 2069–2079.
- [8] Ranganathan S. A generalized model for the transverse fluid permeability in unidirectional fibrous media[J]. *Polymer Composites*, 1996, 17(2): 222–230.
- [9] Astrom B T, Pipes R B, Advani S G. On flow through aligned fiber beds and its application to composites processing[J]. *Journal of Composites Materials*, 1992, 26(9): 1351–1373.
- [10] West B P V, Pipes R B, Advani S G. The consolidation of commingled fabrics[J]. *Polymer Composites*, 1991, 12(6): 417–427.
- [11] 李龙. 纤维集合体结构对混纤型复合材料性能影响[J]. *宇航材料工艺*, 2011, 3: 26–28.
Li L. Influence of fiber assembly structure on mechanical properties of commingled yarn composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2011, 3: 26–28. (in Chinese)
- [12] Bates P J, Charrier J M. Effect of process parameters on melt impregnation of glass roving[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1999, 12(4): 276–296.
- [13] 陶永亮, 徐翔青. 树脂基复合材料在汽车上的应用分析[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2012, 10(4): 36–40.

Tao Y L, Xu X Q. Application analysis of resin matrix composites in automobile [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10 (4): 36–40. (in Chinese)

[14] 贾明印, 薛平, 于建, 等. 长纤维增强热塑性复合材料技术与设备的研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38 (10): 83–86.

Jia M Y, Xue P, Yu J, et al. Research on technology and equipment of long fiber reinforced thermoplastics composites [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38 (10): 83–86. (in Chinese)

[15] 方力, 周晓东, 吴忠泉, 等. 连续玻璃纤维增强聚丙烯复合板材的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40 (12): 12–15.

Fang L, Zhou X D, Wu Z Q, et al. Properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene laminates [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40 (12): 12–15. (in Chinese)

The impregnation model and characterization of continuous fiber reinforced polypropylene composites

TANG Ke¹ XIN ChunLing¹ ZHANG Cong¹ YAN BaoRui¹ REN Feng¹ HE YaDong^{1, 2*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering;
2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An impregnation model of continuous fiber reinforced polypropylene composites has been established by analyzing the process of impregnation. The model can effectively reveal the degree of impregnation and trends in material parameters (fiber diameter, breadth and thickness of the fiber, melt viscosity etc.), the parameters of device (the number of impregnation pins, the shape parameters of the pins etc.) and process parameters (pulling speed, processing temperature etc.). The porosity and the degree of impregnation have been measured in order to verify the impregnation model. The model can account for the interaction between the degree of impregnation and the process variables, namely, the number of impregnation pins, the pulling speed and the processing temperature. Porosity is thus shown to be a simple and easy way to measure the degree of impregnation.

Key words: continuous fibers; polypropylene; impregnation model; degree of impregnation; porosity