

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.011

预复合热塑性聚氨酯碳纤维束熔融涂覆工艺研究

侯卓健,刘丰,单忠德,杜悟迪,陈哲

(机械科学研究总院集团有限公司,先进成形技术与装备国家重点实验室,北京 100083)

摘要:针对复合材料柔性导向三维织造成形工艺,进行了预复合树脂碳纤维束柔性导向线熔融涂覆工艺研究。选用具有良好柔韧性的热塑性聚氨酯作为树脂材料,4束T300-3k碳纤维束合股作为增强材料,研究了预复合碳纤维树脂线密度随温度和纤维牵引速度的变化规律。研究表明,低速情况下预复合树脂碳纤维束线密度基本不变,孔隙率在205℃以后小于20%且随温度变化很小;当速度提高到临界牵引速度后,预复合树脂纤维束线密度开始下降,但在一定速度范围内预复合的树脂流量变化很小;临界牵引速度随温度升高而增加,但在210℃以后基本稳定在1.9 m/min。因此优化的预复合聚氨酯碳纤维工艺参数是树脂熔融温度在210~220℃,纤维牵引速度在1.9 m/min。

关键词: 熔融涂覆;热塑性聚氨酯;碳纤维**中图分类号:** TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0054-04

Study on Melt Coating Process of Pre-composite Thermoplastic Polyurethane Carbon Fiber Bundles

Hou Zhuojian, Liu Feng, Shan Zhongde, Du Wudi, Chen Zhe

(State Key Laboratory of Advanced Forming Technology and Equipment,

China Academy of Machinery Science and Technology Group Co., Ltd, Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the flexible guiding three-dimensional weaving forming process of composite materials, the melt coating process of pre-composite resin carbon fiber bundle flexible guide wire was studied. The thermoplastic polyurethane with good flexibility was used as the resin material, and the bundle of 3k carbon fiber bundles was used as the reinforcing material. The variation of linear density of pre-composite carbon fiber resin with temperature and fiber traction speed was studied. The results show that the linear density of the pre-composite resin carbon fiber bundle is basically unchanged at low speed, the porosity is less than 20% after 205℃ and changes little with temperature. When the speed is increased to the critical transformation speed, the pre-composite resin fiber bundle linear density begins to decrease, but the flow rate of the pre-composite resin in a certain speed range is small. The critical transition speed increases with the increase of temperature, but is basically stable at 1.9 m/min after 210℃. Therefore, the optimized pre-composite polyurethane carbon fiber process parameters are resin melting temperature of 210-220℃ and fiber drawing speed of 1.9 m/min.

Keywords: melt coating; thermoplastic polyurethane; carbon fiber

三维复合材料构件具有轻量化、可设计性等优点,尤其以优异的力学性能越来越受到关注。三维复合材料成形技术主要包括三维机织、三维针织、细编穿刺、柔性导向三维织造成形等工艺。复合材料柔性导向三维织造成形技术通过预置Z向导向阵列逐层织造,实现三维复合材料预制体降维织造^[1-2],非常适合三维厚实预制体的制造。采用碳纤维束直接作为Z向柔性导向线,由于碳纤维轴向抗剪

切模量较低,断裂延伸率小,耐冲击差^[3],在柔性导向三维织造成形过程中,作为导向结构的碳纤维束会受到远超常规二维织造的损伤,不仅会造成表面破坏磨损、力学性能降低等性能问题,还会造成织口不清、压实困难等工艺问题。为配合柔性导向三维织造工艺,对作为导向结构的碳纤维束进行保护十分必要。

目前主要采用在纤维表面添加保护层的方法

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51675213)**通讯作者:** 单忠德,研究员,博士生导师,主要从事建筑材料成型加工及应用工作 E-mail: shanzd@cam.com.cn**收稿日期:** 2019-06-02**引用格式:** 侯卓健,刘丰,单忠德,等. 预复合热塑性聚氨酯碳纤维束熔融涂覆工艺研究[J]. 工程塑料应用,2019,47(8):54-57.

Hou Zhuojian, Liu Feng, Shan Zhongde, et al. Study on melt coating process of pre-composite thermoplastic polyurethane carbon fiber bundles[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):54-57.

对纤维表面进行保护。上浆工艺是使碳纤维表面附有一层浆膜,主要作用是提高耐磨性,并使纤维束内部有一定程度的胶合,加大抱合力^[4-5]。碳纤维织造损伤率随着上浆量的增加而减小^[6-7]。出于复合材料的界面结合强度和工艺过程中保护作用的考虑,上浆剂质量分数一般为0.5%~1.2%^[8]。还有不去除原始上浆层,直接采取二次上浆的方法,进一步增强对碳纤维的保护^[9]。对于受到X/Y方向编织针、纤维束不断摩擦的Z向碳纤维束导向阵列,其对耐磨损性和抱合力具有更高的要求。笔者通过将纤维束和聚氨酯树脂进行预复合来提高Z向柔性导向阵列的性能^[10-14]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

热塑性聚氨酯:670as-2,上海联景高分子材料有限公司;

碳纤维:T300-3K,日本东丽株式会社。

1.2 主要设备及仪器

连续纤维复合丝材成型机:模具口模直径

1.2 mm;自制;

烘箱:101型,上海尚仪仪器设备有限公司;

电子天平:FA1004型,100 g/0.1 mg,常州市幸运电子设备有限公司。

1.3 实验设计

碳纤维束采用4股T300-3K纤维束合股。由于Z向导向阵列间距为2.4 mm,所以连续纤维复合丝材成型机挤出口模直径为1.2 mm。

使用前用烘箱以95℃的温度将聚氨酯原料烘干1 h,去除水分。四束T300-3k碳纤维在牵引压辊的牵引下从原料卷绕出,通过树脂挤出头被熔融的树脂浸渍包覆,经过冷却水喷头喷淋降温冷却,形成坚固的包覆层,再由吹风环进一步冷却干燥,制成预复合树脂碳纤维束。温度和速度是热塑性树脂熔融涂覆的重要工艺参数。熔覆温度选择200,205,210,215,220℃,纤维束牵引速度选择0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 m/min。

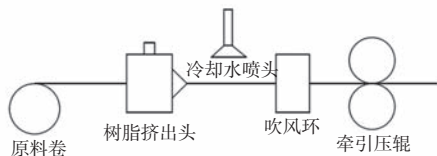


图1 拉丝工艺图

1.4 性能测试

将实验制取的预复合热塑性聚氨酯碳纤维束

放入烘箱中加热到105℃,烘干1 h,根据GB/T 14343-2008 化学纤维长丝线密度试验方法,测量预复合树脂碳纤维束的线密度,由于碳纤维的线密度已知,进而可以算出树脂的含量。

2 结果与讨论

预复合聚氨酯碳纤维束的线密度与熔融涂覆温度和纤维束牵引速度的关系如图2所示。由图2可知,预复合聚氨酯纤维束的线密度随着牵引速度的增加先基本保持不变,而后随着速度的进一步增加而逐渐减小,不同熔融涂覆温度的线密度-速度曲线都是如此。由于在熔融涂覆工艺中,纤维束的线密度是不变的,所以预复合聚氨酯纤维束的线密度的减小就是由聚氨酯量减少引起的。

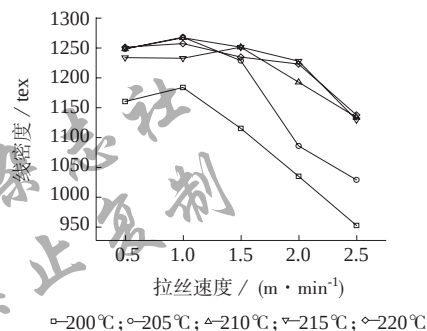


图2 不同拉丝速度时预复合聚氨酯纤维束线密度

预复合树脂碳纤维束在三维复合材料预制体柔性织造工艺中作为导向结构使用,在织造过程中受到X/Y向碳纤维束和织造针的反复摩擦甚至有被织造针穿刺的风险,所以纤维束的涂覆质量要求较高。而聚氨酯量减少易导致预复合树脂纤维束耐磨性和抱合力变差,所以在保持预复合树脂纤维束线密度不变的情况下,尽量提高纤维束牵引速度就成为碳纤维束熔融涂覆工艺优化的目标之一。

由于碳纤维线密度一定,设其为 ρ_{cf} ,预复合聚氨酯线密度为 ρ_r ,则预复合聚氨酯碳纤维束线密度 ρ 应满足以下公式:

$$\rho = \rho_{cf} + \rho_r \quad (1)$$

所以,预复合聚氨酯线密度 ρ_r 为:

$$\rho_r = \rho - \rho_{cf} \quad (2)$$

经测量4束T300-3K纤维束合股的线密度 $\rho_{cf}=700$ g/km,则聚氨酯线密度随纤维牵引速度和温度的变化如图3所示。由图3可知,在较低的牵引速度时,聚氨酯线密度基本保持不变。这主要是因为,在低速情况下,通过纤维束从出模小孔带出的熔融涂覆树脂量低于螺杆挤压聚氨酯进料量,涂覆于纤维束的聚氨酯流量主要由出模小孔直径决定。

而当进一步提高牵引速度时,聚氨酯线密度随着纤维束牵引速度的增加而降低。

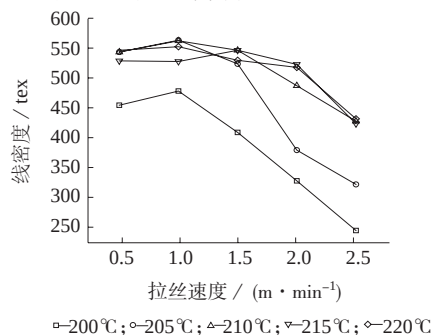


图3 不同拉丝速度时聚氨酯束线密度

当聚氨酯线密度处于常态时,理论上聚氨酯线密度 ρ_{π} 为:

$$\rho_{\pi} = \left(\frac{\pi D^2}{4} - 4k \frac{\pi d^2}{4} \right) \rho_{\text{PUR-T}} \quad (3)$$

其中: D 为口模小孔直径, d 为单根碳纤维丝直径, k 为 T300-3K 碳纤维束碳纤维根数, $\rho_{\text{PUR-T}}$ 为聚氨酯密度。

实验中,口模小孔直径 $D=1.2 \text{ mm}$,碳纤维单丝直径 $d=7 \text{ }\mu\text{m}$, T300-3K 碳纤维束根数 $k=3000$,聚氨酯的密度为 $\rho_{\text{PUR-T}}=1.19 \text{ g/cm}^3$ 。将上述数值带入式(3),解得理论上聚氨酯线密度为 $\rho_{\pi}=795.9 \text{ g/km}$,进而理想预复合聚氨酯碳纤维束的线密度 $\rho_i=1495.9 \text{ g/km}$ 。

由于理论线密度的计算以假设树脂能完全浸润包裹纤维束为前提。实际上树脂不可能完全包裹碳纤维束,内部孔隙必然存在(如图4所示),所以实际线密度必然小于理论线密度。

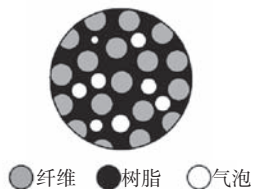


图4 纤维束微观示意图

设预复合聚氨酯碳纤维束孔隙率为 γ , 则有:

$$\gamma = \frac{\left(1 - \frac{\rho_r}{\rho_{\pi}}\right) \left(\frac{\pi D^2}{4} - k \frac{\pi d^2}{4}\right)}{\frac{\pi D^2}{4}} \quad (4)$$

在低速下聚氨酯碳纤维束线密度变化很小,所以孔隙率仅与温度相关,将理论聚氨酯线密度 $\rho_{\pi}=795.9 \text{ g/km}$,口模小孔直径 $D=1.2 \text{ mm}$,碳纤维丝直径 $d=7 \text{ }\mu\text{m}$ 代入式(4),可得低速线密度条件下,孔隙率 γ 与温度的关系如图5所示。

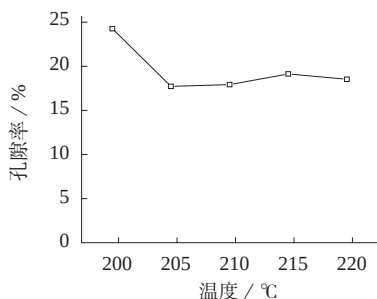


图5 孔隙率与温度的关系

由图5可以看出,在低速条件下,孔隙率在205℃以后基本保持平直,在20%以下。设纤维束牵引速度为 v ,则由纤维束从口模小孔带出的聚氨酯流量 Q 为:

$$Q = \rho_r \cdot v \quad (5)$$

根据式(5),可以计算出聚氨酯流量 Q 与纤维牵引速度和熔融涂覆温度的关系如图6所示。

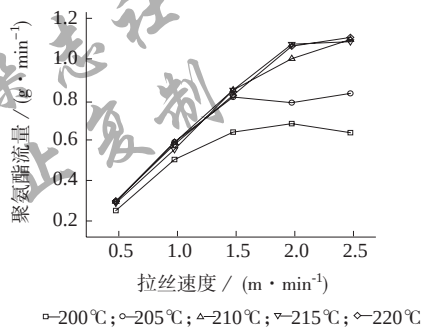


图6 不同拉丝速度时的聚氨酯流量

由图6可知,聚氨酯流量随温度的变化可以分成两个部分,在低速阶段,由于聚氨酯线密度变化很小,所以聚氨酯流量随着牵引速度线性增加;当速度超过一个临界速度时,在一定速度范围内聚氨酯流量基本保持不变。所以,临界纤维牵引速度 V_c 为:

$$V_c = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{\sum_{j=1}^m \rho_{rj}} \quad (6)$$

其中, Q_i 为聚氨酯流量变化不大时的取值, ρ_{rj} 为聚氨酯线密度变化不大时的取值,则临界牵引速度 V_c 与熔融涂覆温度的关系如图7所示。

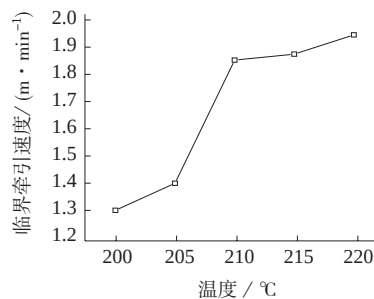


图7 不同温度时的临界牵引速度

由图7可知,临界牵引速度 V_c 随着熔融涂覆温度的增加而增加,但在210℃后,增长缓慢,基本保持不变,此时对应的临界牵引速度为1.9 m/min。这主要是由于随着温度的升高,聚氨酯黏度降低,使纤维束能更充分地浸润树脂,缓解较高的拉丝速度导致的树脂减少,推迟转折速度的到来。

3 结论

预复合聚氨酯碳纤维束与直接采用纤维束作为柔性导向线相比,具有更好的纤维抱合力和耐磨性能,更适合于柔性导向三维织造成形工艺。选取4束T300-3K碳纤维合股,研究了不同树脂熔融温度和不同纤维束牵引速度情况下,预复合聚氨酯纤维束线密度的变化规律。实验研究表明:在低速情况下,预复合树脂纤维束线密度基本不变仅与温度相关,孔隙率在205℃以后在20%以下变化很小;当纤维牵引速度超过一定速度后,预复合树脂纤维束线密度会下降,但在一定速度范围内复合聚氨酯流量变化不大;经分析计算,预复合树脂纤维束线密度临界牵引速度与温度的关系是随着温度的增加而增加,但是在210℃之后临界牵引速度为1.9 m/min,并基本保持不变。因此优化的纤维束熔融涂覆工艺参数是聚氨酯熔融温度在210~220℃,纤维牵引速度在1.9 m/min。

参考文献

- [1] Shan Zhongde, Liu Feng, Qiao Juan, et al. 3D weaving forming technology and equipment for composites[C]. Proceedings of the international of the international conference on advanced technology of design and manufacture, Changzhou, 2011.
- [2] Shan Zhongde, Liu Feng, Dong Xiaoli, et al. Three-dimensional weave-forming method for composites[P]. US8,600,541 B2, 2013-12-03.
- [3] 黎小平, 张小平, 王红伟. 碳纤维的发展及其应用现状[J]. 高科技纤维与应用, 2005(5):28-34, 44.
Li Xiaoping, Zhang Xiaoping, Wang Hongwei. Progress in development and application of carbon fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005(5):28-34, 44.
- [4] Luo Yunfeng, Zhao Yan, Duan Yuexin, et al. Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing[J]. Materials and Design, 2011, 32(2): 941-946.
- [5] 李嘉禄, 申宏旋, 毛丽贺. 上浆浓度对碳纤维缝线拉伸和耐磨性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(5):27-31.
Li Jialu, Shen Hongxuan, Mao Lihe. Effects of sizing concentration on tensile strength and wear resistance of carbon fiber suture line[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(5):27-31.
- [6] 张晓蕾, 崔文静. 改性环氧树脂对碳纤维表面上浆性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(11):19-22.
- [7] 焦亚男, 祁小芬, 吴宁, 等. 上浆量对碳纤维的立体织造损伤及其复合材料拉伸性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5):1496-1502.
Jiao Yanan, Qi Xiaofen, Wu Ning, et al. Effects of sizing amount on carbon fiber three-dimensional Weaving damage and tensile properties of its composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5):1496-1502.
- [8] 于广, 魏化震, 李大勇, 等. 碳纤维上浆剂及其对复合材料界面性能的影响研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2):143-147.
Yu Guang, Wei Huazhen, Li Dayong, et al. Research progress of carbon fiber sizing agent and its effects on interface properties of composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):143-147.
- [9] 陈利, 张雅璐, 付成龙, 等. 二次上浆处理对国产碳纤维可织性的影响[J]. 天津工业大学学报, 2016, 35(2):24-28.
Chen Li, Zhang Yalu, Fu Chenglong, et al. Effect of secondary sizing on weavability of domestic carbon fiber[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2016, 35(2):24-28.
- [10] 金晓明, 贾明印, 薛平, 等. 瞬态熔融理论在单螺杆挤出机中研究进展[J]. 当代化工, 2015, 44(1):141-144, 161.
Jin Xiaoming, Jia Mingyin, Xue Ping, et al. Research on transient melting in single screw extruder[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(1):141-144, 161.
- [11] 林鸿裕, 夏新曙, 杨松伟, 等. 基于熔融沉积成型的聚乳酸/热塑性聚氨酯的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5):105-110.
Lin Hongyu, Xia Xinshu, Yang Songwei, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane based on fused deposition modeling[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(5):105-110.
- [12] 肖建华, 陈思维. 医用级热塑性聚氨酯的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12):87-90.
Xiao Jianhua, Chen Siwei. Rheological properties of medical grade thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(12):87-90.
- [13] 郭俊溢, 王胜鹏, 包永忠. 热塑性聚氨酯分子量对熔体流变参数的影响[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(10):61-64.
Guo Junyi, Wang Shengpeng, Bao Yongzhong. Effects of molecular weight on rheological parameters of thermoplastic polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):61-64.
- [14] 王莉莉, 董侠, 刘祥贵, 等. 热塑性聚氨酯及其复合材料的界面形态与流变特性[J]. 高分子学报, 2013(3):367-376.
Wang Lili, Dong Xia, Liu Xianggui, et al. Microstructure and rheological properties of thermoplastic polyurethane and its composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(3):367-376.