

高性能玻璃纤维复合毡制备关键技术 对复合材料性能的影响

夏晓林¹, 谢渊博², 李辉¹, 余万平¹, 蔡玉荣², 姚菊明²

(1. 浙江恒石纤维基业有限公司 浙江 桐乡 314500; 2. 浙江理工大学 a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;
b. 材料与纺织学院、丝绸学院 杭州 310018)

摘要: 开发具有更高强度和模量的玻璃纤维增强复合材料能更好地满足市场的新需求。文章利用不同的方法将不同规格的玻璃纤维纱线和涤纶丝制备了5种玻璃纤维织物,研究了织物的编织工艺和成型方式等关键制备技术对复合材料的树脂渗透率及复合材料力学性能的影响。研究表明:织物的针脚长度、0°细纱的材质和成型方式等因素影响织物孔隙率、树脂浸透率及复合材料的力学性能。采用二次成型方法和0°玻璃纤维细纱作为绞织纱有利于提高织物的孔隙率,保持规整的织物结构,并有助于提高复合材料的整体力学性能。经优化后的工艺制备得到的玻璃纤维复合材料具有较高的拉伸强度和拉伸模量,预计其将在风电叶片行业中具有广泛的工程应用价值。

关键词: 玻璃纤维; 复合材料; 经编工艺; 成型方式; 树脂渗透率; 力学性能

中图分类号: TS102.42; TB321 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)05-0018-06 引用页码: 051104

The effect of key manufacturing technologies of high-performance glass fiber mat on properties of composite

XIA Xiaolin¹, XIE Yuanbo², LI Hui¹, YU Wanping¹, CAI Yurong², YAO Juming²

(1. Zhejiang Hengshi Fiberglass Fabrics Co., Ltd., Tongxiang 314500, China; 2a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; 2b. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To develop glass fiber reinforced composites with higher strength and modulus can better meet the new market demand. In this study, 5 kinds of glass fiber fabrics were fabricated by using different glass fiber yarns and polyester yarns as raw materials through various knitting technology. The effects of key manufacturing technologies of glass fiber fabric, including knitting technique and forming method, on resin permeability and mechanical properties of composites were investigated. The experimental results show that stitching length of fabric, material type of 0° yarn and forming method could influence fabric porosity, resin permeability and mechanical properties of composites. Adopting two-stage forming method and selecting 0° glass fiber yarn as twisted yarn can increase fabric porosity, maintain the regular fabric structure, and improve the mechanical properties of composites. The glass fiber composite prepared by the optimized process has higher tensile strength and tensile modulus, which is expected to have a wide application in wind power turbine blades.

Key words: glass fiber; composite; knitting technology; forming method; resin permeability; mechanical property

收稿日期: 2017-09-19; 修回日期: 2018-03-26

基金项目: 国际科技合作高技术产业联合研发项目(捷克)
(2016C54SA420001)

作者简介: 夏晓林(1988—),男,博士,主要从事玻璃纤维
织物及其增强复合材料的研究。通信作者: 蔡玉荣,副教授,
caiyr@zstu.edu.cn。

玻璃纤维织物是将玻璃纤维通过编织方式捆绑而成的制品,由于其增强的复合材料具有较好的机械力学性能和准各向同性,被广泛用做风力发电叶片的增强材料^[1]。玻璃纤维织物增强树脂基复合材料通常的制备方法是采用编织方法固定玻璃纤维形

成纤维毡(织物),然后通过真空灌注树脂的工艺制造而成^[2-3]。目前,随着风车大型化和海上风电项目的迅猛发展,如今的市场对风车叶片的性能提出了更高的要求。大型叶片可以改善风力发电的经济性,但随着叶片长度增加,叶片质量的增加速度快于能量的提取速度^[4],要求叶片材料具有更高的强度和刚度;海上风电的开发、建设和运行都比陆上复杂,特别是对风电设备承受海浪、风力的运行稳定性及设备的耐腐蚀性等提出了更高的要求。由于海上风电有效运维时间有限,并且运维成本高,所以要求风电叶片具有更高的可利用性^[5]。因此,现有的玻璃纤维织物产品在性能上已难于满足市场的需求,市场对高性能纤维织物的需求日益强烈,高强度、高模量的玻璃纤维织物已成为风电行业发展热点。

此外,在制备风电叶片时,由于空气动力学的原因,叶片壳体一般都被设计成具有一定的弧度和弯度,因此要求所使用的纤维增强树脂基复合材料的强度呈现各向异性,这个要求可以通过调整玻璃纤维织物的结构、制备工艺等来实现^[6]。因此,本文从织物的编织工艺和成型方式两方面出发,研究其对树脂渗透率和纤维增强树脂基复合材料的力学性能的影响。

1 材料及方法

1.1 材料和仪器

材料:密度为 2.6 g/cm³ 玻璃纤维纱线(中国巨石股份有限公司,基本物性参数如表 1 所示),线密度

11.1 tex、断裂强度 4.35 cN/dtex、断裂伸长率 23.5% 的涤纶丝(江苏恒力化纤股份有限公司),环氧树脂(上纬风电材料有限公司,型号 2511-4A,固化剂 2511-1BS,二者的配比比例为 100:30,密度为 1.1 g/cm³)。

仪器:GE212 型智能化电脑控制高速整经机(常州市第八纺织机械厂),Malimo Multiaxial 多轴向经编机(卡尔迈耶中国有限公司),RUFUS 旋转叶片式真空泵(苏州莱福士真空设备有限公司,型号 R0100,进口容量 100 m³/h(50 Hz),最大真空度 0.5 mbar),电子万能试验机和 CMT 电子万能试验机(美特斯工业系统中国有限公司)等。

1.2 高性能玻璃纤维复合毡的制备

采用 1 200 tex 的玻璃纤维纱线作为 60° 方向的衬垫纱,采用 2 400 tex 的玻璃纤维纱线作为短切纱,采用 68 tex 的玻璃纤维细纱或者 11.1 tex 的涤纶丝作为捆绑纱,结合不同的成型方式,设计 5 种不同工艺参数的经编玻璃纤维复合毡,分别简记为样品 1、样品 2、样品 3、样品 4 和样品 5。5 种织物均采用编链地组织结构,参数规格如表 2 所示。

表 1 不同玻璃纤维纱线的基本物性参数

Tab. 1 Basic physical parameters of different glass yarns

样品编号	单纤直径/ μm	纱线细度/ tex	含水量/ %	含油率/ %	浸润剂
1	9	68	<0.1	0.45~0.85	EP
2	13	2 400	<0.1	0.75~1.05	EP
3	17	1 200	<0.1	0.40~0.70	EP

表 2 5 种经编玻璃纤维复合毡的参数规格

Tab. 2 Parameter specifications of five kinds of glass fiber mat

样品编号	细纱	纱线细度/ tex	针脚长度/ mm	成型方式	平方米质量/(g·m ⁻²)
1	玻璃纤维	68.0	3.63	二次	778±0.05
2	玻璃纤维	68.0	4.00	二次	778±0.05
3	玻璃纤维	68.0	5.00	二次	778±0.05
4	涤纶丝	11.1	4.00	二次	765±0.05
5	涤纶丝	11.1	4.00	二次	781±0.05

针对以上 5 种经编玻璃纤维复合毡,采用两种不同的成型方式进行制备:即一次成型和二次成型。一次成型指的是采用多轴向经编机将玻璃纤维纱线按照不同的方向和不同的次序叠放在一起,然后在玻璃纤维表面撒上短切纱,最终通过涤纶丝缝编成整体的织物,即采用一次织造过程即可制备得到经编玻璃纤维复合毡。二次成型主要是指通过两道加工工序制备经编玻璃纤维织物。首先,利用纺织机

制备基布,然后通过设备将绞织基布拉成 60° 叠放,送入多轴向经编机,利用短切装置撒上短切纱,最后通过涤纶丝缝编成经编玻璃纤维复合毡。

1.3 织物分析

织物分析包括织物外观分析和织物的平方米质量分析。织物的外观分析主要是通过肉眼观察织物的正反面形貌和织物主干纱线的完整性、孔隙率的高低和织物组织的完整性。采用称重法对 5 种不同

产品的平方米质量进行分析。

1.4 树脂渗流动性的测定

将制备的5种不同工艺的经编玻璃纤维复合毡分别裁成60 cm × 40 cm的样布,平行铺成6层。在23℃的试验环境下进行真空灌注试验,布置完毕后在织物上表面放置一把卷尺,以便记录树脂推进的进度。

灌注开始前以-94 kPa压力保压5 min,确认无异常后打开进口阀门,树脂灌注开始,每5 min记录一次树脂灌注进程;待树脂到达出口螺旋管的时候将真空压力降至-60 kPa,保压15 min后关闭进口端,记录灌注时间;继续保持-60 kPa真空直至板材固化。

1.5 复合毡渗透率的测定

树脂浸渍增强材料预成型体的过程可看作不可压缩流体通过多孔介质的过程,符合Darcy定律^[7-8]。由Darcy定律推导出树脂单向流动方程:

$$K = l\eta\varphi / \nabla Pt \quad (1)$$

式中:K是渗透率;∇P是注射口与流动前锋的压力差;η是树脂粘度;φ是预成型体孔隙率;l是t时刻树脂流动前锋位置。

1.6 复合材料力学性能的测试

将5个样品分别裁成40 cm × 40 cm的样布,平行铺成4层。将平行铺设的织物置于RTM模具模腔内,然后根据玻璃纤维含量的要求,选择合适的垫片,接着锁紧模具,用压力从预设的注入口将树脂注入膜腔。灌注开始前以-97 kPa压力保压5 min,确认无异常后打开进口阀门,树脂灌注开始。待树脂从出口管中溢出时,停止树脂灌注,关闭真空泵。接着,进行固化处理,先将模量置于40℃下预固化5 h,然后再置于干燥箱中80℃下后固化10 h,最后脱模得到制品。参照ISO 527-4—1997《塑料——拉伸性能测试 第4部分:各向同性和正交各向异性纤维增强复合材料的试验条件》制样及测试^[9]。采用MTS电子万能试验机测试5种复合材料的拉伸强度和拉伸模量。夹具间距150 mm,试样宽度25 mm,厚度2 mm,试验速率2 mm/min。样条如图1所示。

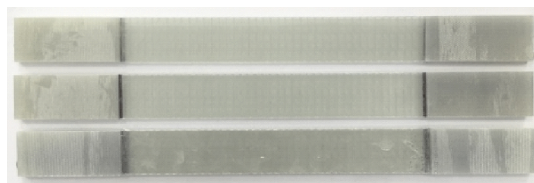


图1 拉伸试验样条

Fig. 1 Schematic diagram of drawing test sample

参照ISO 14126—1999《纤维增强塑料复合材料平面方向压缩性的测定》制样及测试。采用CMT电子万能试验机测试5种复合材料的压缩强度和压缩模量^[10]。夹具间距50 mm,试样宽度25 mm,厚度2 mm,试验速率1 mm/min。样条如图2所示。

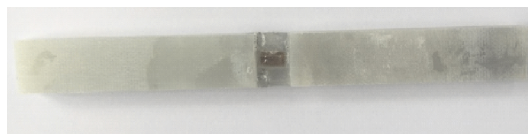


图2 压缩试验样条示意

Fig. 2 Schematic diagram of compressing test sample

在力学性能测试过程中,每个测试方案中检测10根样条取平均值,并进行标准偏差和变异系数分析。

2 结果与分析

2.1 织物分析

2.1.1 织物外观分析

为了满足风力发电叶片对基材强度各向异性的要求,将产品中的纱线方向设计成60°,并在产品正面铺上一层短切纱,以便于树脂的导流,从而提高树脂浸透速度。图3和图4是根据5种不同工艺设计制备的±60°结构的经编玻璃纤维复合毡的正、反面形貌图。由于该产品的正面铺有一层短切纱,因此5种不同工艺产品的正面结构类似,故只列出其中一个样品的图片,不再重复呈现。由图3可见,样品的主干纱线以60°交叉编织,纱线排布均匀,主干纱线上覆盖着一层分布均匀的短切纱。

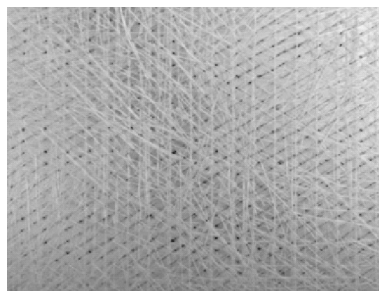


图3 样品4的正面形貌

Fig. 3 The front morphology of Sample 4

5种产品的反面结构示意图如图4所示。从产品的外观角度出发,样品1、样品2和样品3的主干纱线的完整性较好,且产品的孔隙率较高,均匀地分布于布面中。样品4的布面较为致密,孔隙率较低,且存在明显的纱线刺破现象。样品5的主干纱线的完整性也较好,但是涤纶丝的含量较多,且绞织的涤纶丝有明显的松弛现象。

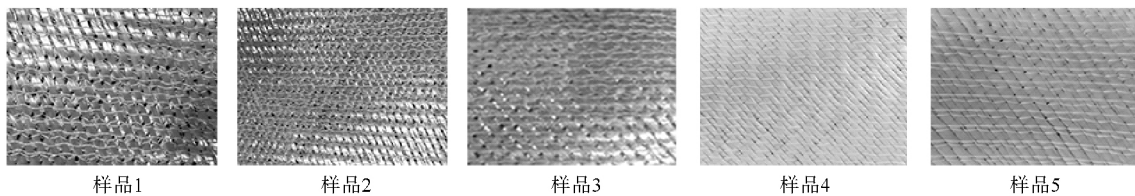


图 4 5 种产品的反面形貌

Fig. 4 The back morphologies of five samples

2.1.2 织物平方米质量分析

采用称重法对 5 种不同产品的平方米质量进行分析,结果如表 3 所示。由表 3 数据可知,产品平行样间平方米质量差距很小,表明生产的稳定性和可

重复性。对比 5 种产品的单位平方米质量数据,发现样品 5 的涤纶丝平方米质量明显大于其他产品,主要是由于在该产品的织造过程中采用了涤纶丝作为绞织纱和捆绑纱的缘故。

表 3 织物平方米质量数据分析记录

Tab. 3 Data analysis records of fabric grams per square meter

样品编号	总平方米质量/(g·m ⁻²)				涤纶丝平方米质量/(g·m ⁻²)			
	第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值
1	770.9	781.0	779.5	777.1	8.3	8.7	9.0	8.7
2	774.4	770.6	774.8	773.3	7.8	9.0	8.6	8.5
3	795.1	799.8	784.2	793.0	8.5	7.9	8.8	8.4
4	747.6	767.4	748.2	754.4	9.8	9.3	10.8	10.0
5	769.5	785.8	749.2	768.2	15.1	18.5	16.8	16.8

2.2 玻璃纤维复合毡渗透率分析

在树脂真空灌注试验中,5 个样品的树脂灌注进程记录见图 5。从图 5 可以看出,5 个样品同时开始灌注,样品 1、样品 2 和样品 3 的树脂灌注推进速度未存在明显差异,且明显快于样品 4 和样品 5 的树脂灌注推进速度。样品 1、样品 2 和样品 3 的平方米质量和织物结构基本相同,只是针脚长度存在一定的差异,说明织物的针脚长度对树脂灌注推进速度不会造成明显的影响。样品 4 和样品 5 的树脂灌注推进速度明显慢于其他样品,主要是由于样品 4 和样品 5 的孔隙率较低,不利于树脂在织物内的流动。

造成样品 4 树脂灌注推进速度较慢的原因主要是由于采用一次成型制备产品,纱线堆积较为致密,不利于树脂的导流。对比分析样品 5 可知,虽然样品 5 采用二次成型工艺,但是样品 5 中采用涤纶丝作为细纱,涤纶丝在机械外力的作用下会发生线圈偏移,因此未能形成组织规律明显而且稳定的网状结构,不利于树脂的流动。

2.3 复合材料力学性能分析

2.3.1 拉伸性能分析

表 4 是 5 种不同工艺的经编玻璃纤维复合毡增强的复合材料的 0°方向和 90°方向的拉伸性能。从表 4 可以明显看出,样品 1、样品 2 和样品 3 的 0°方向拉伸性能明显高于样品 4 和样品 5,均达到 160 MPa 拉伸强度和 15 GPa 拉伸模量。样品 1、样品 2 和样品 3 的 90°方向拉伸性能也明显高于样品 4 和样品 5,均达到 320 MPa 拉伸强度和 17 GPa 拉伸模量。造成这种差异的主要原因是由于 0°方向拉伸时,织物的增强纤维方向与拉伸方向存在 30°的夹角,因此主要受力的是固定主纱的稳定纱(即 0°细纱),从而使采用玻璃细纱作为稳定纱的样品 1、样品 2 和样品 3 表现出更高的强度和模量。对比分析样品 1、样品 2 和样品 3 可知,由于针脚长度的不断增加,单位长度内的涤纶丝的含量有所减小,因此复

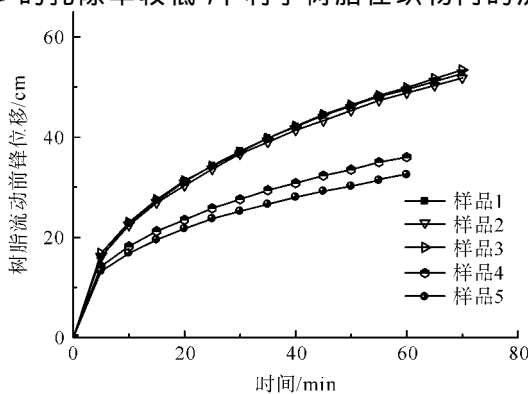


图 5 树脂流动前锋位移与时间关系

Fig. 5 Relationship between resin flow forward displacement and time

合材料的强度不断提高,主要是由于涤纶丝不能与树脂之间形成相互结合的作用力。换言之,涤纶丝在复合材料中充当杂质的角色,不利于力学性能的提高,因此涤纶丝含量越高,力学性能越差。

2.3.2 压缩性能分析

表5是5种不同工艺的经编玻璃纤维复合毡增强的复合材料的0°方向和90°方向的压缩性能。从表5可以明显看出,样品1、样品2和样品3的模量稍高于样品4和样品5,主要是由于样品1、样品2和

样品3采用二次成型的方式,由于细纱的稳定作用,织物内部形成稳定的网状结构不易破坏所造成的。但是5种不同工艺的经编玻璃纤维复合毡增强的复合材料的压缩强度没有显著的差异,主要是由于玻璃纱线本身的性质没有发生改变。从表5还可以明显看出,5种不同工艺的经编玻璃纤维复合毡增强的复合材料的压缩强度和模量没有显著的差异,主要是90°压缩时,大部分的应力由玻璃纱线本身承受,且玻璃纱线本身的性质没有发生改变。

表4 样品0°和90°方向拉伸性能对比
Tab.4 0° and 90° tensile performance of samples

样品 编号	0°						90°					
	拉伸强度 ± 标准偏差/ MPa	变异 系数/ %	拉伸模量 ± 标准偏差/ GPa	变异 系数/ %	玻璃纤 维含量/ %	纤维体 积分数/ %	拉伸强度 ± 标准偏差/ GPa	变异 系数/ %	拉伸模量 ± 标准偏差/ GPa	变异 系数/ %	玻璃纤 维含量/ %	纤维体 积分数/ %
1	162.9 ± 11.3	8.3	16.24 ± 1.9	11.9	72.03	52.23	379.75 ± 10.4	7.5	23.65 ± 1.2	8.3	71.74	51.99
2	165.8 ± 13.3	9.1	15.83 ± 1.5	9.4	71.74	51.87	391.84 ± 8.2	6.1	24.58 ± 1.6	7.9	71.30	52.25
3	171.6 ± 7.5	4.9	15.23 ± 0.8	5.0	71.41	51.47	389.26 ± 10.8	5.9	23.89 ± 1.5	6.1	71.87	52.71
4	98.8 ± 6.7	7.1	12.97 ± 0.7	5.2	72.01	52.21	265.45 ± 5.9	4.3	15.67 ± 0.9	5.2	72.56	53.08
5	92.2 ± 6.1	6.6	13.29 ± 0.9	6.2	71.22	51.24	260.87 ± 7.6	5.1	16.34 ± 0.8	4.9	72.03	51.49

表5 样品0°和90°方向压缩性能对比
Tab.5 0° and 90° compression performance of samples

样品 编号	0°						90°					
	压缩强度 ± 标准偏差/ MPa	变异 系数/ %	压缩模量 ± 标准偏差/ GPa	变异 系数/ %	玻璃纤 维含量/ %	纤维体 积分数/ %	压缩强度 ± 标准偏差/ MPa	变异 系数/ %	压缩模量 ± 标准偏差/ GPa	变异 系数/ %	玻璃纤 维含量/ %	纤维体 积分数/ %
1	185.07 ± 11.2	7.3	16.63 ± 2.0	10.8	71.83	51.99	408.43 ± 9.6	6.8	24.67 ± 2.3	9.7	71.03	51.01
2	187.17 ± 13.7	6.8	17.82 ± 1.7	8.6	72.04	52.25	410.87 ± 10.8	7.2	25.53 ± 1.2	8.1	71.17	51.18
3	186.86 ± 10.9	7.1	16.27 ± 1.4	7.2	72.41	52.71	405.82 ± 8.7	9.0	25.72 ± 1.6	9.1	71.09	51.08
4	194.14 ± 9.7	6.5	14.48 ± 0.9	8.3	72.71	53.08	398.90 ± 11.6	8.3	24.52 ± 0.9	6.8	72.78	53.17
5	180.04 ± 8.9	5.3	14.75 ± 1.5	9.0	71.43	51.49	405.72 ± 7.2	8.1	23.98 ± 1.0	8.1	72.83	53.23

3 结论

本文利用不同的方法将不同规格的玻璃纤维纱线和涤纶丝制备了5种玻璃纤维织物,研究了织物的编织工艺和成型方式等关键制备技术对复合材料的树脂渗透率及复合材料力学性能的影响,得出如下结论:

- 1) 采用二次成型和0°玻璃纤维细纱作为绞织纱有利于提高织物的孔隙率,且有助于保持规整的织物结构。
- 2) 针脚长度对织物的渗透率不会造成显著影响,而二次成型有利于提高织物的渗透能力。
- 3) 针脚长度的减小不利于织物力学性能的提高,

但采用二次成型和0°玻璃纤维细纱作为绞织纱有助于织物的力学性能的提高。

- 4) 经过二次成型且采用玻璃细纱作为基布0°稳定纱的样品,能显著提高织物的强度和模量,所制得织物0°拉伸强度 ≥ 160 MPa,0°拉伸模量 ≥ 15 GPa;90°拉伸强度 ≥ 320 MPa,90°拉伸模量 ≥ 17 GPa,预测其将具有更加广泛的工程应用。

参考文献:

- [1]徐进,张伟,林洪芹. 纺织复合材料在风力发电机叶片制造中的应用[J]. 棉纺织技术,2010,38(5):22-24.
XU Jin, ZHANG Wei, LIN Hongqin. Application of textile

- composite material in manufacturing wind turbine blade [J]. Cotton Textile Technology , 2010 , 38(5) : 22-24.
- [2]李韶茂,宋师伟,段艳兵,等. 成型厚度和压力对真空袋压成型玻璃纤维/环氧复合材料性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012(4) : 28-31.
LI Shaomao , SONG Shiwei , DUAN Yanbing , et al. Effect of forming thickness and pressure on the vacuum bag molding glass fiber/epoxy resin composite material performance [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites , 2012(4) : 28-31.
- [3]李艳菲,李敏,顾轶卓,等. 风电叶片用真空灌注型环氧树脂及其复合材料性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012(4) : 109-114.
LI Yanfei , LI Min , GU Yizhuo , et al. Study on properties of epoxy resin and composites with vacuum assisted resin infusion molding for wind turbine blade [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites , 2012(4) : 109-114.
- [4]罗永康,李炜,胡红,等. 碳纤维复合材料在风力发电机叶片中的应用[J]. 电网与清洁能源, 2008 , 24(5) : 53-57.
LUO Yongkang , LI Wei , HU Hong , et al. Application of carbon fiber reinforced composites in wind turbine blade [J]. Power System and Clean Energy , 2008 , 24(5) : 53-57.
- [5]胡国玉,孙文磊,董平. 5MW 风力发电机复合材料叶片结构力学特性分析[J]. 可再生能源, 2015 , 33(6) : 871-875.
HU Guoyu , SUN Wenlei , DONG Ping. Structural mechanical properties analyses for 5 MW wind turbine composite blade [J]. Renewable Energy Resources , 2015 , 33(6) : 871-875.
- [6]钟文鑫,马丕波. 风电叶片用多轴向经编织物发展现状[J]. 玻璃纤维, 2015(6) : 35-39.
ZHONG Wenxin , MA Pibo. Development of multi-axial warp-knitted fabrics for wind turbine blades [J]. Fiber Glass , 2015(6) : 35-39.
- [7]刘晓焯,戴干策. 热塑性树脂浸渍黄麻纤维毡的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007 , 21(4) : 586-591.
LIU Xiaoye , DAI Gance. Impregnation of thermoplastic resin in jute fiber mat [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities , 2007 , 21(4) : 586-591.
- [8]戴干策,陈敏恒. 化工流体力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
DAI Gance , CHEN Minheng. Fluid Mechanics in Chemical Engineering [M]. Beijing: Chmeical Industry Press , 2005.
- [9]曾帅,贾智源,侯博,等. 碳纤维-玻璃纤维层内混杂单向增强环氧树脂复合材料拉伸性能[J]. 复合材料学报, 2016 , 33(2) : 297-303.
ZENG Shuai , JIA Zhiyuan , HOU Bo , et al. Tensile properties of unidirectional carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in layer [J]. Acta Materiae Compositae Sinica , 2016 , 33(2) : 297-303.
- [10]马腾,贾智源,关晓方,等. 混杂比对单向碳-玻层间混编复合材料 0° 压缩和弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017 , 34(4) : 530-537.
MA Teng , JIA Zhiyuan , GUAN Xiaofang , et al. Effects of hybrid ratio on the axial compressed and flexural properties of unidirectional inter-layer carbon-glass hybrid composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica , 2017 , 34(4) : 530-537.