

经编针织物增强复合材料的制备与应用研究

李欢,王少鹏,杨理京,黄春良,罗倩

(西北有色金属研究院,陕西 西安 710016)

摘要:介绍经编针织物作为复合材料增强体的特点和优势,并对经编针织物增强复合材料制备过程中涉及到的经编针织结构、编织原料、基体材料、复合成形工艺等内容进行详细概述。最后对经编针织物增强复合材料制备过程中需要注意的问题进行分析,并对未来的发展方向进行展望。该研究可为经编针织物增强复合材料的制备提供一定参考。

关键词:经编针织物;复合材料;经编结构;增强体;高性能纤维;复合成形工艺

中图分类号:TS 186.1

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2018)11-0068-05

Preparation and Application of Warp Knitted Fabric Reinforced Composites

Li Huan, Wang Shaopeng, Yang Lijing, Huang Chunliang, Luo Qian

(Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an, Shaanxi 710016, China)

Abstract: This paper introduces the characteristics and advantages of warp knitted fabric as reinforced composite material, and summarizes in detail the warp knitting structure, knitting materials, resin materials and composite forming process methods involved in the preparation of warp knitted fabric reinforced composites. Finally, the problems for attention in the preparation process of warp knitted fabric reinforced composites are analyzed, and the future development direction is prospected. This study can provide some references for the research of warp knitted fabric reinforced composite.

Key words: Warp Knitted Fabric; Composites; Warp Knitted Structure; Reinforcements; High Performance Fiber; Consolidation Forming Process

近年来,纺织结构复合材料因具有良好的可设计性、适应性和可成形性而在现代材料结构中占比较大,它是一种利用纺织品做增强体再与基体材料结合来实现结构增强的先进复合材料,在建筑、能源、汽车制造、船艇、军事、航空航天等领域应用广泛。

通常可作为复合材料增强相的纺织品有梭织物、针织物、编织物和非织造布,经编针织物具有良好的尺寸稳定性和结构多样性,可进行网格成形或近似网格成形,其

在针织物增强复合材料领域获得了广泛关注和研究,特别是双轴向和多轴向经编结构。经编针织物增强复合材料不仅能提高基体材料浸润性,还具有较高的力学性能,可成为金属材料的优良替代品^[1-3]。

1 经编针织物结构

轴向经编织物也称为预定向经编织物,因具有独特的设计潜力、较高的损伤容限、广泛的原料来源、复杂的组织结构而成为复合材料优异的增强体材料。轴向经编织物采用多向衬纬经编技术,可以

使玻璃纤维、碳纤维等性能优异但编织性能较差的脆性纤维以一定角度衬入组织结构中,脆性纤维始终保持平行伸直排列,由简单的经编基本组织如编链组织、经平组织等在交点处将它们束缚固定,脆性纤维取向度高,因此,纱线潜能得到充分发挥,织物力学性能也有较大提高,具有更加优异的抗拉强度、抗层间分离性和剪切性能。

与传统梭织物增强复合材料相比,轴向经编织物增强复合材料抗拉强度和弹性模量均提高20%^[4]。

作者简介:李欢(1985—),女,工程师。主要从事高性能纤维织物编织工艺的研究。

根据衬垫纱组数量的不同,轴向经编织物可分为单轴向、双轴向和多轴向经编织物。

1.1 单轴向经编结构

单轴向经编织物是沿纵向或横向单方向衬入增强纱线得到的单方向结构较稳定的织物,具有较高的纤维连续性和线性,在垂直衬纱系统的方向上具有卷曲性,属于典型的各向异性材料。这种组织结构的缺点是只能对织物的一个方向进行结构增强,并且受设备因素影响,织物编织密度较低,与传统梭织物复合材料增强体相比,其强度、模量和尺寸稳定性稍差,因此,经编织物增强复合材料较多采用双轴向和多轴向经编结构。

1.2 双轴向经编结构

双轴向经编织物是沿 0° 、 90° 和 $\pm 45^\circ$ 中任意的两个方向同时衬入平行伸直的纱线,共有 3 组垫纱系统,包括两个方向的衬垫纱和束缚纱,衬垫纱的方向可以根据复合材料的增强效果设置为纵横向、双斜向等。纵横向双轴向增强经编结构是纵向和横向均衬入增强纱线,衬经纱和衬纬纱不交织,经纱层和纬纱层保持平行且垂直排列,可以实现织物在纵、横两个方向上的结构增强;双斜向($\pm 45^\circ$)双轴向增强经编结构是在 $\pm 45^\circ$ 方向均衬入平行伸直的增强纱线,从而显著提升织物在 $\pm 45^\circ$ 方向上的结构增强效果。

双轴向经编织物的各向同性和尺寸稳定性均优于单轴向经编织物,而且可以根据产品的实际应用情况进行增强方向的调整和设计,其在柔性复合材料领域(广告布、帐篷、传送带、混凝土管道、土工格布、帆布等)、能源领域(风电叶片等)以及航空航天领域均具有广泛应用^[5]。

1.3 多轴向经编结构

多轴向经编织物^[6]为多层织物,也可以认为是在双轴向经编织织结构的基础上,加入一组以 $\pm \theta^\circ$ 方向衬入结构的衬垫纱,衬垫纱的角度可以在 0° 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 、 90° 范围内调节,理论上,多轴向经编织物中的衬垫纱组数可以是任意组,但目前实现商业化生产的产品中只能达到 4 组(卡尔·迈耶型)或 8 组(利巴型)。多轴向经编织物是多组衬经、衬纬纱和轴向增强纱线平行伸直无屈曲排列并垂直迭加在一起,再由编链组织或经平组织沿厚度方向将它们绑缚在一起,形成三维网格整体结构,织物纵向、横向、斜向的稳定性和强度可分别由 3 组衬垫纱提供,因此,该结构具有准各向同性。

多轴向经编织物中衬垫纱线都是平行伸直排列,取向度很高,衬垫纱层之间无交织互压现象,整体性好,因此,纱线的力学性能得到充分发挥,实现最有效的结构预定向设计^[6],具有优异的抗层间脱散性、剪切性、耐冲击性、准各向同性和低力学损伤性等。

多轴向经编织物增强复合材料的质量与金属材料相比可降低 20%~25%,增强纤维用量与梭织材料相比可节省 20%~30%^[7]。由于结构中的增强纤维都是平行伸直的,可以形成良好的树脂流动通道,不仅可以提高复合材料的性能,还可以降低复合材料制备过程中黏合剂的使用量,有利于环保,应用领域包括风力发电叶片、玻璃钢渔船、游艇、冷藏车、体育器材、汽车和火车车身、大型管道等,其中多轴向经编织物在风电叶片中的应用占有所有织物使用量的 80%。

1.4 经编间隔织物

经编间隔织物是一种在双针

床拉舍尔经编机上生产的具有表面层和芯部支柱的三维立体间隔织物,由前后两个针床进行上、下两个表面层编织,由中间梳栉进行间隔层编织,并将两个表面层相互连接起来。间隔层的结构形态有 I 字形、V 字形、X 字形、IXI 字形等^[8]。织物的厚度范围为 1.5~60.0 mm,目前最厚尺寸可达 150.0 mm^[9]。

经编间隔织物具有独特的三维立体结构,强度高、可设计性强、抗冲击性好、整体性能优异,可用于开发隔热、吸声、结构增强等特殊用途的复合材料。但与常规经编织物相比,其结构复杂、原料适用面窄且制备的复合材料纤维体积含量低,目前,经编间隔织物用于复合材料增强体的报道并不多^[8,10]。

1.5 经编基本组织

因经编基本组织中单梳栉经平组织和缎纹组织形成的织物稀薄、强度低、尺寸稳定性差,所以很少作为复合材料增强体,一般采用 2~4 把梳栉编织经编多梳织物,由纱线沿纵向相互穿套成圈,作为复合材料增强体,其优点是具有较好的延展性和弹性,缺点是对编织纱线的可编织性要求较高。区别于轴向经编织物,经编基本组织可以实现高性能玻璃纤维、金属纤维等参与成圈编织形成玻璃纤维经编织物和金属网状织物,与基体结合后形成特殊用途的复合材料。

2 增强纤维

增强纤维对复合材料的性能具有重要影响,尤其是在一些需要承载主载荷的应用场合,高强高模纤维或纱线的应用可以显著提高复合材料的性能,这些纤维和纱线的共同点是强度高、模量高、不易弯曲成圈、编织性能较差,一般采用无捻长丝作为轴向经编结构的衬垫纱,可以使纱线的性能得到充

分发挥。通常作为经编针织物增强材料的高性能纤维有玻璃纤维^[11]、碳纤维^[12]、芳纶、超高模聚乙烯纤维、植物纤维^[13]等。

2.1 玻璃纤维

玻璃纤维是纤维增强复合材料中开发较早和应用较广泛的一种工业无机非金属材料,所占比例达 85%以上^[14]。常见的玻璃纤维有 E-玻璃、C-玻璃、S-玻璃、高强玻璃纤维,其力学性能见表 1^[11]。

由表 1 可知,玻璃纤维具有较高的拉伸强度,但刚度大、延伸性差、不耐磨、受到弯折易受损断裂,编织加工困难。因此,玻璃纤维常作为衬垫纱,并由经编地组织对其进行绑缚固定来实现结构增强,但也有研究人员因玻璃纤维的力学性能和性价比优势而对玻璃纤维的可编织性能进行研究。张莉^[11]采用 25 tex×3 E-玻璃纤维股线,成功实现了单梳和双梳编织,共编织 5 种玻璃纤维经编针织物,并将其作为增强体与环氧树脂复合制得增强复合材料。一般玻璃纤维参与成圈编织时采用有捻纱,作为衬垫纱时可以采用无捻纱。

玻璃纤维增强复合材料可以采用短纤维、长丝或织物,为了提高复合材料的层间性能,目前研究较多的是将玻璃纤维长丝编织成织物后与基体材料结合制备复合材料,包括梭织物和多轴向经编织物,研究较多的是多轴向经编织物;此外还有将短纤维和织物相结合的增强方式,提高了复合材料的层间结合强度,聂小林等^[15]将 10 mm(或 20 mm)长度的玻璃短纤维随机均匀地加入到玻璃纤维织物增强体层之间,试验结果显示,铺有玻璃短纤维的复合材料的层间撕裂性能优于没有铺玻璃短纤维的复合材料,玻璃短纤维在复合材

表 1 常用玻璃纤维密度及力学性能

纤维种类	密度/(g·cm ⁻³)	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
E-玻璃纤维	2.56	3 701	72.4	3.2
S-玻璃纤维	2.48	4 580~4 850	86.8	5.6
C-玻璃纤维	2.36	3 210	78.0	4.6
高强玻璃纤维	2.56	4 030	82.3	

料层间起到桥联增韧作用,使复合材料的层间撕裂性能明显增加。

玻璃纤维价格低廉、来源广、力学性能优良,其经编织物通常有单轴向、双轴向、多轴向织物和缝编毡及复合毡等,以玻璃纤维多轴向经编织物为增强体的复合材料(玻璃钢)具有轻质高强、耐腐蚀、绝缘等优点,因此,国内外对玻璃纤维多轴向经编织物增强复合材料的研究和应用发展十分重视。

2.2 碳纤维

碳纤维除具备导电、导热、耐高温(可耐 2 000 ℃)、耐腐蚀等特性外,还有密度低(1.76~1.81 g/cm³)、强度高、模量高、无弹性等特点,纺织结构用碳纤维纱线不同于传统纺织粗纱,其呈束状、无捻度、抱合性差、刚度大、柔性差、无可编织性,所以碳纤维一般不单独使用,多用于复合材料增强体材料。经编针织结构中碳纤维通常以衬垫纱方式参与织物的结构增强,由经平或编链等基本组织对其进行绑缚,碳纤维在织物结构中的丝束状态始终是平行伸直的。

基于碳纤维的特殊结构性能,如何将复合材料中碳纤维增强体的优异性能充分发挥出来成为目前的研究热点之一。韩帅等^[16]采用经平和编链组织作为碳纤维网的绑缚结构,研究了单轴向、双轴向不同针织结构对经编碳纤维复合材料力学性能的影响,研究表明,地组织经编线的引入会引起纤维变形,使复合材料出现富树脂和空洞区域^[17-18];此外,编链组织由于束

缚点多且分布均匀,束缚效果比经平组织好,但单轴向经编织物因经编线的预紧力最小、纤维取向更准确,其复合材料比双轴向经编复合材料具有更好的弯曲性能。

碳纤维具有力学性能优异、制造成本低、工艺性好等优点,通常作为衬垫纱加入到双轴向、多轴向经编织物结构中,与树脂、金属、陶瓷、混凝土等基体材料复合构成增强复合材料,在对温度、强度、刚度、质量、疲劳特性等具有严格要求的领域,如航空航天、汽车工业、体育用品、能源等领域,碳纤维复合材料具有很大优势^[12,19]。

2.3 芳纶

芳纶具有超高的强度和模量,其强度是钢丝的 5~6 倍,模量是钢丝和玻璃纤维的 2~3 倍。它还具有优异的阻燃和耐热性能,中间位芳纶作为一种永久性的阻燃纤维,在温度小于 250 ℃的条件下可以连续使用,在高于 250 ℃的条件下仍能保持较高的强力。芳纶的化学性质稳定,可耐受大多数高浓度的无机酸,常温下耐碱性能好。

芳纶纤维可与树脂或陶瓷基体结合制成复合材料,可用于航空航天、军舰船舶、汽车工业、建筑等领域。复合材料中芳纶的增强形式可以是短纤维或长丝织物。

2.4 超高分子量聚乙烯纤维

超高分子量聚乙烯纤维又称高强高模聚乙烯纤维,是继碳纤维、芳纶纤维之后的第 3 代高强高模纤维,也是近年来出现的强度较高的纤维。将其与树脂基体结合制

成的复合材料轻质高强、抗冲击性能好,在军事工业和航空航天领域均具有不可替代的作用。超高分子量聚乙烯多轴向经编织物为混编织物,完美融合了玻璃纤维与高强高模聚乙烯纤维的特性。

2.5 高强高模植物纤维

天然麻纤维以其高强度、高模量等优势成为一种高性能纤维,不仅力学性能优良,还具有生产能耗低、回收利用率高、节能环保等优点。周楠婷^[13]采用苧麻纤维增强聚乳酸复合材料,研究了复合材料的力学性能,结果表明,经过表面处理的苧麻纤维织物增强复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别提高了约35%和32%,弯曲强度和弯曲模量分别提高了约20%和17%。

3 基体材料

通常,作为纺织结构增强复合材料的基体材料包括树脂、陶瓷、水泥等非金属材料,其中经编织物增强复合材料的基体材料多为热固性树脂。目前,应用较多的3类热固性树脂包括环氧树脂、酚醛树脂和不饱和聚酯树脂。

3.1 环氧树脂

环氧树脂固化体系中具有活性较大的活性基团,因此具有非常高的黏结强度,而且它具有很强的内聚力,分子结构致密,力学性能优于酚醛树脂和不饱和聚酯树脂,其稳定性好、固化收缩率小(一般为1%~2%),是3种常用热固性树脂中固化收缩率最小的树脂(酚醛树脂的固化收缩率为8%~10%,不饱和聚酯树脂为4%~6%)。它的固化工艺性好,可低压成形或接触压成形,配方设计灵活性大,电性能和化学稳定性好,其在酸、碱、盐等多种介质中的耐腐蚀性优于不饱和聚酯树脂和酚醛树脂,而且具有较好的耐热性,一般环氧树脂可耐

80~120℃,高温型环氧树脂可耐150℃或更高温度,因此,在热固性树脂中环氧树脂的综合性能最好,应用也较多。以环氧树脂为基体的复合材料具有优良的力学性能和良好的尺寸稳定性、热稳定性、耐腐蚀性,是优良的绝缘材料。

3.2 酚醛树脂

酚醛树脂具有原料易得、成形加工容易、浸润性强、化学稳定性好、电绝缘性优良以及阻燃和耐热性能良好等优点,尤其具有突出的耐瞬时高温烧蚀性,而且固化温度较高,一般在150℃以上。固化后,其力学性能和耐化学腐蚀性与不饱和聚酯树脂相当,但不及环氧树脂,缺点是脆性大、收缩率大、不耐碱、易潮、电性能差。与其他两类热固性树脂相比,酚醛树脂在高温下的力学性能优异,具有很好的耐热性、阻燃性、低发烟率,燃烧产物无毒或少毒,高温下强度保留率高,在宇航工业方面作为耐瞬时高温和烧蚀结构材料有着重要用途。

3.3 不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂单独使用时强度较低,不能满足大部分工程的使用要求,但与玻璃纤维复合固化后成为复合材料,其力学性能有了很大提高,这种复合材料称为玻璃钢。不饱和聚酯树脂的优点是原料易得、工艺成形性好,尤其是在常温常压下固化,耐化学腐蚀,具有优良的力学性能和电性能,易与不同的增强材料进行复合,制备具有不同性能的复合材料。因此,以不饱和聚酯树脂为基体的复合材料具有轻质高强、耐腐蚀性好、绝缘性优异、加工工艺优良、可设计性好等特性^[20-21]。

4 复合成形工艺

目前,树脂基复合材料成形方法有很多,常用方法有手糊成形、

热压罐成形、模压成形、缠绕成形、拉挤成形、树脂转移模塑成形、树脂膜渗透成形等。对于经编织物增强复合材料,手糊成形和液态成形技术中的Resin Transfer Molding(树脂传递模塑,简称RTM)使用较多。

4.1 手糊成形

手糊成形主要通过手工完成,除了需要成形模具外,不需要专门的设备和特殊工具,可操作性强。目前,风力发电所用大尺寸或超大尺寸的复合材料制件、复合材料舰船体等主要采用该工艺制造而成。

手糊成形的工艺流程为:模具准备→树脂配制→模具上涂刷树脂→第一层织物铺放→压挤织物排除气泡→涂刷树脂→第二层织物铺放→固化→脱模→制件。铺层数量根据复合材料厚度要求决定。

手糊成形工艺制造成本低、适用性广、工艺简单、可操作性强,适合制作各种类型的产品^[22]。但要求操作者具有较高的技术水平,无法精确控制成品的质量和性能,生产率低、劳动强度大,而且制品的力学性能与其他成形方法生产的产品相比较低。在日本,手糊成形工艺占复合材料成形工艺的50%以上。

4.2 RTM工艺及派生技术

液态成形技术的工艺流程为:将织物增强体放入模具形腔,再将液体树脂注入直接复合,在模腔内固化成复合材料制件。与缠绕成形相比,液态成形技术几乎可以制造任何形状的复合材料制件。其中,RTM技术及其派生技术是液态成形技术中应用最多和最具代表性的,RTM工艺是利用带压的低黏度树脂在闭合模具中快速流动来达到浸润增强材料并固化成形,适宜制备多品种、中批量、高质量的复

合材料制品,在飞机工业、汽车工业、舰船工业等领域应用广泛。

RTM 工艺流程为:模具准备→预制件铺放→模具闭合和封闭→树脂充模→交联固化→开模→取出制件。

随着 RTM 工艺的推广,在 RTM 技术上形成了许多新的复合工艺,包括真空辅助 RTM 工艺、橡胶辅助 RTM 工艺、树脂真空浸渍法、树脂渗透浸渍法、轻质 RTM 工艺、西曼树脂浸渍模塑工艺。这些工艺在继承 RTM 工艺优点的基础上,进一步完善了 RTM 工艺的性能,如真空辅助 RTM 工艺是在采用注射设备向闭合模腔内注入树脂前,先对模腔抽真空,或者不采用注射设备,仅靠模腔抽真空后造成的内外压力差注入树脂。在真空状态下排除纤维增强体中的气体,可以提高模腔内树脂的流动性及其与增强体的浸润性,并且能够更好地排尽气泡,减少微观空隙的形成,提高复合材料的综合性能。真空辅助 RTM 工艺与 RTM 工艺的基本原理一致,适用范围类似^[23]。

5 结束语

在经编针织物增强复合材料的制备过程中,只有当经编增强体结构、增强纤维、基体材料、复合工艺等各因素有机协调匹配,才能充分发挥复合材料的整体性和各组分性能优势。针对增强体结构,充分认识不同结构经编针织物的特点,以减少增强纤维在结构中的屈曲和损伤;针对制备工艺,分析制备工艺参数变化对经编针织物增强复合材料力学性能的影响;针对复合性能,分析基体材料与增强体之间界面反应控制等问题;针对编织纱线,分析绑缚组织经编线对复合材料微观结构和力学性能的影响,以及高性能纱线在绑缚组织

经编线上的应用。

经编针织物增强复合材料具有增强体结构设计灵活、原料适用面广、纤维损伤小、铺设性和预成形性良好等优点,尤其是多轴向经编针织物和经编间隔织物,具有良好的层间强度,各向同性好,结构稳定,再加上经编工艺的高效率,机械化程度高,是目前较理想的纺织增强结构。目前,各种宽幅玻璃纤维、碳纤维经编针织物增强复合材料在国外得到较快发展和广泛应用,我国在这方面还处于起步阶段,无论是编织原料,还是编织和复合成形工艺,有待进一步研究。

参考文献

- [1] 马丕波,朱运甲,高雅,等.针织结构复合材料的应用与发展[J].玻璃纤维,2014(1):5-10.
- [2] 刘洪玲.纺织结构复合材料中的纺织品[J].产业用纺织品,2001,19(10):7-11.
- [3] 邓炳耀,晏雄.纺织结构复合材料的设计与应用[J].纺织导报,2005(9):34-36.
- [4] 龙海如.针织学[M].北京:中国纺织出版社,2008.
- [5] 刘梁森,邱冠雄.针织轴向织物在产业用纺织领域的开发应用[J].针织工业,2009(12):1-4.
- [6] 蒋高明,顾璐英.多轴向经编技术的现状与发展[J].纺织导报,2009(8):53-56.
- [7] 徐海燕.经编多轴向针织物增强复合材料的研究进展[J].产业用纺织品,2012(10):1-5.
- [8] 严涛海,蒋金华,陈东生.经编织物预型件的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2016(3):89-94.
- [9] 蒋高明,李大俊.经编间隔织物的结构与性能[J].江南大学学报:自然科学版,2003,2(4):395-398.
- [10] 秦志刚.经编针织物增强复合材料结构与性能研究[D].上海:东华大学,2011.
- [11] 张莉.玻璃纤维经编针织结构增强

复合材料的力学性能研究[D].石家庄:河北科技大学,2008.

- [12] 高哲,蒋高明,马丕波,等.碳纤维多轴向经编复合材料的应用与发展[J].纺织学报,2013,34(12):144-151.
- [13] 周楠婷.苧麻纤维增强聚乳酸复合材料的界面、结构改进及其力学性能研究[D].上海:东华大学,2014.
- [14] 姜肇中.关于新型玻纤增强基材及应用的讨论[J].玻璃纤维,2013(6):1-9.
- [15] 聂小林,马丕波,王亚柏.玻璃短纤维对多层多轴向经编复合材料层间撕裂性能影响[J].玻璃钢/复合材料,2017(5):57-61.
- [16] 韩帅,段跃新,李超,等.不同针织结构经编碳纤维复合材料弯曲性能[J].复合材料学报,2011,28(5):52-57.
- [17] LOMOV S V, BELOV E B, BISHOFF T, et al. Carbon composites based on multiaxial multiply stitched performs, part 1: geometry of the perform[J].Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2002,33(9):1171-1183.
- [18] LOENDERSLOOT R, LOMOV S V, AKKERMAN R, et al. Carbon composites based on multiaxial multiply stitched performs, part 5: geometry of sheared biaxial fabrics[J].Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2006,37(1):103-113.
- [19] 秦建峰.碳纤维整经机卷绕装置及张力控制关键技术研究与应用[D].天津:天津工业大学,2014.
- [20] 张小苹.不饱和聚酯树脂及其新发展[J].玻璃钢,2008(2):23-30.
- [21] 张小苹,周祝林.不饱和聚酯树脂在复合材料中的应用[J].纤维复合材料,2008,25(1):28-31.
- [22] 唐茂茂.高性能纤维及复合材料[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [23] 陈显明.VARTM 工艺玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料的制备与性能研究[D].南昌:南昌大学,2014.

收稿日期 2018年5月22日