

DISS. ETH NO. 26785

HYBRID BICOMPONENT FIBRES
for
THERMOPLASTIC COMPOSITES

Towards New Intermediate Materials for High
Volume Manufacturing using Stamp Forming

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

CHRISTOPH SCHNEEBERGER

Master of Science ETH in Mechanical Engineering
born on 07.06.1988
citizen of Madiswil BE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Paolo Ermanni, examiner
Prof. Dr. Joanna C.H. Wong, co-examiner
Dr. Shelly Arreguin, co-examiner

2020

ABSTRACT

Hybrid preforms are used in thermoplastic composite manufacturing processes to reduce the potentially long consolidation times caused by the high viscosities of thermoplastic melts. Darcy's law for fluid flow through a porous medium indicates that the negative effects of high viscosities on impregnation time can be offset by reducing the maximum distances the thermoplastic melts must flow for complete consolidation. In thermoplastic composite preforms, the total impregnation length is reduced by increasing the degree of mingling between reinforcement and matrix. Currently, mingling in such preforms is found on the level of the laminate down to the level of the yarn, but may occur on any of the hierarchical tiers found in fibre-reinforced composite materials. The level and quality of mingling in existing arrangements – such as organosheets, commingled yarns, powder-impregnated yarns and fibre impregnated thermoplastics (FITs), co-woven yarns or stacked laminates – greatly influence the flow lengths, cycle times, achievable part complexity, raw material costs, and suitable manufacturing routes. Given the limited selection of commercially available preform architectures, manufacturers must choose between the low cycle times of organosheets and the better drapeability of unconsolidated hybrids, e.g. commingled yarns, in thermoforming. The development of a material architecture which combines the fast processing of fully impregnated products with the flexibility of unconsolidated preforms would render thermoplastic composites significantly more attractive to high volume production markets, e.g. automotive parts.

This thesis proposes hybrid bicomponent fibres – which consist of continuous reinforcement fibres individually sheathed in a thermoplastic polymer – as a new class of preform materials for thermoplastic composites. By reducing the scale of mingling between the reinforcement and matrix materials to the level of the fibre, a full wet-out of the fibres is ensured while the unconsolidated nature of the material allows the fibres to shift and deform with respect to each other to ensure drapeability even at room temperature. It is hypothesized that preforms made from hybrid bicomponent fibres can be stamp formed with cycle times similar to those of pre-consolidated blanks. Furthermore, it is expected that the

void content of laminates stamp formed from hybrid bicomponent fibre preforms is greatly influenced by sintering mechanisms and the removal and/or collapse of air pockets. The presented research aims to answer these hypotheses by developing suitable methods to manufacture such hybrid bicomponent fibres and by processing them into consolidated laminates.

The basic idea of hybrid bicomponent fibres is motivated and introduced in further detail in part I. Part II moves on to discuss materials and their corresponding processing methods for their suitability in realizing bicomponent fibres. A fibre forming approach based on glass-melt spinning combined with an in-line coating process is chosen. Multiple versions of the latter are investigated empirically, namely dip-coating of newly spun glass fibres in either a polymer solution or a sparsely nanofilled polymer melt, as well as the so-called kiss-roll coating method. It is found that drawing glass monofilaments of finite length over a rotating roll which is partially immersed in a dilute polymer solution yields a coating method which can endure high fibre velocities while ensuring the deposition of a sufficiently thick thermoplastic sheath for down-stream conversion into a structural grade composite laminate. The validity of this strategy is proven in the realization of a pilot plant which employs solution kiss-roll coating in-line with melt-spinning of a glass monofilament for the continuous fabrication of bicomponent fibres.

Unidirectional layups of specimens of aluminium borosilicate glass fibres clad in polycarbonate produced with the pilot plant were characterized for their consolidation behaviour, the results of which are reported in part III. Supported by theoretical treatments on issues related to void collapse and autohesion, a parameter study on rapid stamp forming of these preforms was performed and complemented with stamp forming trials processing cross-ply layups of different thicknesses. All experiments yielded excellent laminate qualities with void contents $< 0.7\%$, supporting the conclusion that issues related to air removal and void collapse are insignificant. Laminates with a consolidated thickness of 1 mm and a fibre volume content of 0.69 were consolidated with holding times inside the press as low as 5 s, illustrating that virgin hybrid bicomponent fibre preforms can be stamp formed with similar process parameters as pre-consolidated blanks.

Overall, it is concluded that the concept of hybrid bicomponent fibres as a novel type of preform provides enormous advantages for manufacturing continuous fibre-reinforced thermoplastic polymer composites.

The combined value chain of stamp forming solution kiss-roll coated glass fibres offers a first opportunity for the production of continuous fibre-reinforced polymer composites without relying on Darcian impregnation flows anywhere between fibre formation and part production. The research presented in this thesis provides experimental proof for these claims and has established pilot equipment for the continuous spinning of glass/thermoplastic polymer bicomponent fibres, bringing this potentially disruptive technology closer to reality and expediting the adaptation of thermoplastic composites for high volume manufacturing.

ZUSAMMENFASSUNG

Hybride Halbzeuge werden bei der Herstellung von thermoplastischen Verbundwerkstoffen verwendet, um die potenziell langen Konsolidierungszeiten zu reduzieren, die durch die hohe Viskosität der thermoplastischen Schmelzen verursacht werden. Das Darcy-Gesetz für den Fluss durch ein poröses Medium hat zur Folge, dass die negativen Auswirkungen hoher Viskositäten auf die Imprägnierungszeit durch die Reduzierung der maximalen Abstände, welche die thermoplastischen Schmelzen für eine vollständige Konsolidierung fließen müssen, ausgeglichen werden können. Bei thermoplastischen Verbundhalbzeugen wird die Gesamtdauer der Imprägnierung durch eine Erhöhung des Vermischungsgrades zwischen Verstärkung und Matrix verringert. Gegenwärtig findet die Vermischung in solchen Vorformen auf der Ebene des Laminats bis hinunter zum Garn statt, kann aber auf jeder der hierarchischen Ebenen erfolgen, die in faserverstärkten Verbundwerkstoffen vorkommen. Das Niveau und die Qualität der Vermischung in bestehenden Anordnungen – wie z.B. Organoblechen, Mischgarnen, pulverimprägnierten Garnen, Mischgeweben oder gestapelten Laminaten – haben grossen Einfluss auf die Fliesslängen, die Zykluszeiten, die erreichbare Bauteilkomplexität, die Rohstoffkosten und die geeigneten Fertigungswege. Angesichts der begrenzten Auswahl kommerziell verfügbarer Halbzeugarchitekturen müssen Hersteller beim Thermoformen zwischen den niedrigen Zykluszeiten von Organoblechen und der besseren Drapierbarkeit von unkonsolidierten Hybriden, z.B. Mischgarnen, wählen. Die Entwicklung einer Materialarchitektur, welche die schnelle Verarbeitung voll imprägnierter Produkte mit der Flexibilität unkonsolidierter Rohlinge kombiniert, würde die Attraktivität thermoplastischer Verbundwerkstoffe für Märkte mit hohem Produktionsvolumen, z.B. für Automobilteile, deutlich erhöhen.

Diese Dissertation schlägt hybride Bikomponentenfasern – die aus kontinuierlichen Verstärkungsfasern bestehen, welche einzeln mit einem thermoplastischen Polymer umhüllt sind – als eine neue Klasse von Halbzeugen für thermoplastische Verbundwerkstoffe vor. Durch die Reduzierung des Ausmasses der Vermischung zwischen den Verstärkungs- und Matrixmaterialien auf das Niveau der Faser wird eine vollstän-

dige Benetzung der Fasern gewährleistet, während die unverfestigte Natur des Materials es den Fasern erlaubt, sich gegeneinander zu verschieben und zu verformen, um auch bei Raumtemperatur eine hohe Drapierbarkeit zu gewährleisten. Es wird angenommen, dass Rohlinge aus hybriden Bikomponentenfasern mit ähnlichen Zykluszeiten wie vorverpresste Halbzeuge stempelgeformt werden können. Darüber hinaus wird erwartet, dass der Porengehalt stempelgeformter Lamine aus hybriden Bikomponenten-Faser-Halbzeugen stark durch Sintermechanismen und die Entfernung und/oder den Kollaps von Lufteinschlüssen beeinflusst wird. Die vorgestellte Forschung hat zum Ziel, diese Hypothesen durch die Entwicklung geeigneter Methoden zur Herstellung solcher hybriden Bikomponentenfasern und deren Verarbeitung zu verfestigten Laminaten zu beantworten.

Die Grundidee der hybriden Bikomponentenfasern wird im Teil I motiviert und näher vorgestellt. In Teil II werden Materialien und ihre entsprechenden Verarbeitungsmethoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Realisierung von Bikomponentenfasern diskutiert. Es wird ein Faserformungsansatz gewählt, der auf dem Glasschmelzspinnen in Kombination mit einem Inline-Beschichtungsverfahren basiert. Letzteres wird in mehreren Varianten empirisch untersucht, nämlich als Tauchbeschichtung von neu gesponnenen Glasfasern entweder in einer Polymerlösung oder in einer spärlich nanogefüllten Polymerschmelze, sowie als sogenannte Kuss-Rollenbeschichtung. Es wird festgestellt, dass das Ziehen von Glasmonofilamenten endlicher Länge über eine rotierende Walze, die teilweise in eine verdünnte Polymerlösung eingetaucht ist, eine Beschichtungsmethode ergibt, welche hohe Fasergeschwindigkeiten erlaubt und gleichzeitig die Ablagerung einer ausreichend dicken thermoplastischen Hülle für die weitere Umwandlung in ein Verbundlaminat von struktureller Qualität gewährleistet. Die Gültigkeit dieser Strategie wird durch die Realisierung einer Pilotanlage bewiesen, welche die Lösungs-Kuss-Rollenbeschichtung in einer Linie mit dem Schmelzspinnen eines Glasmonofilaments für die kontinuierliche Herstellung von Bikomponentenfasern einsetzt.

Mit der Pilotanlage hergestellte unidirektionale Lagen von mit Polycarbonat ummantelten Proben aus Aluminium-Borosilikat-Glasfasern wurden hinsichtlich ihres Konsolidierungsverhaltens charakterisiert, über deren Ergebnisse in Teil III berichtet wird. Unterstützt durch theoretische Behandlungen zu Fragen des Porenkollapses und der AutohäSION wurde eine Parameterstudie zur schnellen Stempelformung dieser Vor-

formen durchgeführt und durch Versuche ergänzt, bei denen kreuzweise gestapelte Laminare unterschiedlicher Dicke verarbeitet wurden. Alle Experimente ergaben ausgezeichnete Laminatqualitäten mit einem Porengehalt von $< 0.7\%$, was die Schlussfolgerung stützt, dass Probleme im Zusammenhang mit Luftentfernung und Porenkollaps unbedeutend sind. Laminare mit einer verpressten Dicke von 1 mm und einem Faservolumengehalt von 0.69 wurden mit Haltezeiten in der Presse von nur 5 s konsolidiert, was zeigt, dass neue hybride Bikomponentenfaser-Halbzeuge mit ähnlichen Prozessparametern wie vorverpresste Rohlinge verarbeitet werden können.

Insgesamt kommt man zu dem Schluss, dass das Konzept der hybriden Bikomponentenfasern als neuartiges Halbzeug enorme Vorteile für die Herstellung endlosfaserverstärkter thermoplastischer Kunststoffverbunde bietet. Die kombinierte Wertschöpfungskette stempelgeformter kuss-rollebeschichteter Glasfasern bietet eine erste Möglichkeit zur Herstellung von endlosfaserverstärkten Polymerverbundwerkstoffen, ohne irgendwo zwischen Faserbildung und Bauteilproduktion auf Imprägnierungsflüsse gemäss Darcy angewiesen zu sein. Die in dieser Arbeit vorgestellte Forschung liefert den experimentellen Beweis für diese Behauptungen und hat eine Pilotanlage für das kontinuierliche Spinnen von Glas-/Thermoplast-Bikomponentenfasern etabliert, wodurch diese potenziell disruptive Technologie näher an die Realität herangeführt und die Adaptierung thermoplastischer Verbundwerkstoffe für die Grossserienfertigung beschleunigt wird.