

纤维增强复合材料模具的研制

刘明昌

(中国电子集团第20研究所, 西安 710068)

摘要 以不饱和聚酯树脂为基体,无碱玻璃布和短切玻璃毡为增强剂,过氧化甲乙酮为固化剂,环烷酸钴为促进剂,并使用模具用胶衣树脂,研制了不饱和聚酯复合材料模具。论述了该复合材料模具的制作工艺,针对制作过程中经常出现的问题提出了解决方法。该种模具具有成本低、易制造、适用于小批量制品的生产、易制作大型复杂型面的制品等优点。

关键词 模具 复合材料 纤维增强 不饱和聚酯 制作工艺

纤维增强复合材料模具具有成本低、易制造、适用于小批量制品的生产、易制作大型复杂型面的制品等优点而被广泛用于复合材料制品的生产,例如,雷达天线罩、电磁透波窗、安装设备用活动房屋、天线反射体、游船、浴缸、水箱、儿童游乐设施等^[1,2]。自20世纪以来,纤维增强复合材料模具在各个领域都有广泛应用。随着复合材料的不断发展,在许多领域复合材料的使用已成为评价其技术进步的标志,诸如飞机制造、汽车等。而复合材料模具也被广泛用来试制复合材料制品,还被用来制作注塑压力要求不高且可加热的注射模^[3]。而雷达天线罩则要求更高的尺寸精度、更高的型面精度。为了获得更高的型面精度,已有人研究采用性能尤其是膨胀系数与制品相同的复合材料来制造模具,以消除模具材料与制品材料在加热冷却过程中因膨胀收缩比不同而产生的尺寸误差和形变。另外,为了提高模具的刚性、降低收缩率、减轻件重、节约成本,在模具糊制时可向树脂中添加一定比例的纳米空心玻璃微珠。

1 纤维增强复合材料模具制作方案

1.1 模具树脂材料的选择

根据模具的使用温度、承受压力和制品的精度要求,可选择环氧树脂(EP)、不饱和聚酯(UP)等树脂。通常对于在室温下使用、且制品尺寸精度要求不高的模具多选用UP制作,其成本低,施工方便,但收缩率较大;对于使用温度较高(室温以上~100℃以下)、制品尺寸精度要求较高的模具则选用EP制作。这两种树脂的性能见表1^[4,5]。现主要介绍UP复合材料模具的制作工艺。

1.2 原模的制作

根据制品图纸用石膏、木料或水泥制作出一个模拟制品,称为原模。对平面制品可用平板玻璃。

表1 UP、EP的性能

项 目	UP	EP
模塑收缩率/%	0.6	0.4
热导率/W·(m·℃) ⁻¹	0.4	0.33
线胀系数/10 ⁻⁵ mm·(mm·K) ⁻¹	1.5	2.2
挠曲温度/℃	113	177
最高安全使用温度/℃	75	130
模塑质量	极好	极好
成型工艺性	好	中
机加工质量	差	中等
价格/元·kg ⁻¹	10	20

通常对木模、石膏模表面进行处理,用砂纸从粗到细依次打磨,至原模表面光滑平整,然后采用封孔剂封孔。封孔剂一般用聚乙烯醇溶液,其配方由6~8质量份(以下简称“份”)聚乙烯醇(聚合度6000~9000)、35~60份工业酒精、35~60份水构成。

1.3 固化剂用量的确定

通常树脂固化体系的配比为在100份UP中加入2份环烷酸钴(作促进剂)和0.5~3.0份过氧化甲乙酮固化剂。固化剂的用量随施工环境温度的变化而变化,以此来调节凝胶时间,以便有足够的施工时间。根据试验得出的固化剂用量及凝胶时间列于表2。由表2可以看出,施工环境温度过高时,仅仅依靠减少固化剂用量是不行的。为了保证有充足的施工时间,需加入0.08%的阻聚剂间苯二酚。

表2 不同施工环境温度下的固化剂用量及凝胶时间¹⁾

项 目	环境温度/℃		
	<20	20~30	>30
固化剂用量/份	2.5	1.5	0.8
凝胶时间/min	15	13	11

注:1)以选用的美国保利来GC-230模具胶衣树脂和常州华日新材料有限公司的191模具糊制用树脂为基础实验数据。

2 纤维增强复合材料模具制作工艺

2.1 原模的准备

将 1.2 中制作的原模固定在一个平台上, 用橡皮泥密封四周, 根据制品形状分析其可否直接脱模。若难以脱模, 则需制作分体模, 至于分几块视制品形状、深度而定, 脱模线尽量选在隐蔽处, 例如制品的边缘、背面等。待确定需制作几个分体模后, 再根据制品在分型处的外形制作一隔离板将其固定, 然后涂上脱模剂石蜡或可成膜的液体脱模剂, 等待铺迭胶衣层。

2.2 胶衣层的制作

使用保利来 GC-230 模具胶衣树脂, 根据环境温度选择不同配方配好胶衣树脂, 用喷枪或毛刷涂覆, 胶衣用量约为 $1\,000\text{ g/m}^2$, 要求涂覆均匀, 待凝胶后铺 1 层表面毡, 用层合辊或刷子赶走气泡。然后检查有无气泡。若有, 用铲刀划破、铲除气泡, 并用树脂腻子刮平。接着刷涂 1 层配好的 191 模具糊制用树脂, 铺 1 层 0.4 mm 厚的无碱玻璃布, 用刮板刮平后再铺 2 层短切玻璃毡, 待凝胶后检查有无气泡, 若有, 则用铲刀铲除并用腻子填平。

2.3 模具糊制

根据模具大小及使用要求确定铺层的厚度, 一般较大型模具壁厚需 10 mm , 除胶衣层外需再铺 6 层 450 g/m^2 的短切玻璃毡, 但一次铺毡层数不能超过 4 层, 以防 UP 固化产生的热量难以及时散掉而使内部产生应力, 致使模具发生变形, 故需分两次糊制, 每次铺 3 层。为了提高模具刚性、降低收缩率、减轻模具重、节约成本, 糊制模具时可向 191 模具糊制用树脂中添加一定比例的纳米空心玻璃微珠(上海正美亚纳米超细材料制造有限公司产), 空心玻璃微珠的质量分数为 20%。

2.4 模具支架的固定

根据模具形状用角钢焊制一个支架, 待模具固化后用浸胶的布条将支架固定在模具上。

2.5 脱模与修补

模具糊制完 48 h 后用脱模楔脱出。检查模具表面有无气泡、皱纹等缺陷。若有, 用铲刀铲除气泡和皱纹, 用配好的胶衣填平, 使后补的胶衣层略高出周围, 用聚酯薄膜贴平, 待固化。

2.6 打磨与抛光

待修补处的胶衣层固化后, 用 $220^\# \sim 1\,500^\#$ 水砂纸依次由粗到细打磨, 边浇水边打磨, 以达到所要求的光洁程度。打磨完后将模具擦干净, 涂上抛光

膏, 用抛光砂轮抛光。

2.7 打蜡与保存

抛光后擦干模具, 用纱布给模具上 1 层薄薄的蜡, 待蜡干后用纱布擦掉, 这样反复 5 次。然后在模具上盖 1 层薄膜以防尘。新制模具至少要放置 1 周后使用。

3 胶衣层的缺陷原因分析及解决办法

制作胶衣层必须在良好的环境条件下进行, 操作要十分认真。尽量在温度 $15 \sim 32^\circ\text{C}$ 、相对湿度 75% 以下的条件下施工, 模具表面应保持清洁, 绝不能被油、水、尘土及其它污物沾染。施工后的胶衣面同样应保证清洁。施工过程中可能产生的缺陷主要有起皱(状如沟)、针孔等。

3.1 起皱原因分析及解决方法

胶衣层起皱的原因是: ①胶衣层过薄而造成固化不良, 层合后由于树脂中苯乙烯的稀释溶胀作用而呈蛇纹; ②刷涂特别是喷涂时易使胶衣层产生气孔, 造成苯乙烯甚至树脂进入通道, 使未固化好的胶衣层溶胀后再硬化, 从而产生应力收缩; ③苯乙烯雾气在模具的尖角处或深模具内不易逸散, 造成胶衣层的溶胀; ④在胶衣层尚未固化之前, 过早地进行层合施工, 致使固化后因两层收缩力的不均匀而形成皱纹。

根据以上分析, 解决①、②的办法是调整好胶衣树脂的施工粘度, 通常刷涂用的胶衣树脂粘度应大一些, 为 $2.0 \sim 3.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$; 喷涂用的胶衣树脂粘度应小一些, 为 $1.5 \sim 2.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。为了保证胶衣层的施工厚度和均匀性, 可分两次施工, 第 1 次刷完或喷完后, 要检查是否有隐约能看见模具底色的地方, 待胶衣固化后补刷或补喷 1 次。解决③的办法是对深模具适当通风。解决④的办法是保证胶衣有充足的固化时间, 通常在 30°C 以上需固化 0.5 h ; 在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 需固化 1 h ; 在 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 需固化 3 h ; 在 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 需固化 12 h ; 在 10°C 以下需对工作间加热。否则, 施工期太长, 同时模具也易产生缺陷。

3.2 针孔原因分析及解决方法

胶衣层出现针孔的原因是: ①施工之前未将压缩空气中的水汽放掉, 喷涂时混入胶衣树脂中使之在胶衣层中形成针孔; ②胶衣树脂的施工粘度不适宜, 加入消泡剂后仍难以完全除掉气泡。

据上分析, 解决①的办法是施工之前先检查空气压缩泵中水分过滤器是否完好, 其中是否有水。若有, 先放掉水后再使用。解决②的办法是控制稀

释剂用量,将稀释剂用量控制在一个合理的范围内,根据 UP 的特性,用丙酮-苯乙烯(配比为 4:1)混合液稀释,用量为 5%~10%。

4 结论

以不饱和聚酯树脂为基体,无碱玻璃布和短切玻璃毡为增强剂、过氧化甲乙酮为固化剂,环烷酸钴为促进剂,并使用模具用胶衣树脂成功地开发了不饱和聚酯复合材料模具。该种模具具有成本低、易

制造、适用于小批量制品的生产,以及易制作大型复杂型面制品等优点,已用于生产,使用效果良好。

参考文献

- 1 沈开猷. 不饱和聚酯及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- 2 由井浩. 复合材料. 朱由校译. 上海: 上海科技文献出版社, 1988.
- 3 沃丁柱. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 4 黄家康. 复合材料成型技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 5 Richard Brüssel, Braiding KOF K. Engineered Materials Handbook: Composites. OH: ASM International, 2003. 519

DEVELOPMENT OF MOULD OF FIBER REINFORCED COMPOSITES

Liu Mingchang

(The 20th Research Institute of CETC, Xi'an 710068, China)

ABSTRACT The mould of fiber reinforced composites was developed with unsaturated resin as matrix, E-glass cloth and chopped strand glass mat as reinforcing agent, methyl ethyl ketone peroxide as hardener, cobalt naphthenate as promotor. The fracture technics of the mould of composites was described. A method of solving the problems which appear in the molding process is proposed. The mould have low cost, apt to fracture, and it can be applied in the production of small order products and massive articles with complex mould face.

KEYWORDS mould, composites, fiber reinforced, unsaturated resin, fracture technics

合成树脂产需增速差距拉大

2004 年我国合成树脂产量仍保持了两位数的增长速度,而消费增速却首次跌入一位数以内。这表明合成树脂价格的大幅上升对下游企业消费能力的不良影响已经显现出来。

去年我国 5 大合成树脂产量为 1754 万 t,较上年增长 12.8%。而我国去年 5 大合成树脂的消费量为 3024 万 t,较上年增长 8.6%,是近年来首次出现的一位数增速。分析认为,5 大合成树脂产量的快速增长和价格的持续高位,迫使下游企业出现整合,企业数目大为减少。这是导致消费量增长缩水的重要原因。

从价格方面来看,由于油价上涨和全球性的经济复苏,去年国际合成树脂价格上涨了 15%~17%,毛利至少提高了 50%。因此全球主要供应商都保持在 85% 以上的开工率,国内合成树脂持续高位运行,也使国内主要生产商加足马力生产,保持较高的开工率,产量稳定增加。去年合成树脂涨价是全球性的,而我国尤为突出。去年我国 5 大通用合成树脂价格较上年普遍上涨了 50%~80%。高价位导致下游的许多中小制品加工企业不堪重负而停产或减产,因此使全年的消费量增速下降。

预计今年国内合成树脂的价格仍将保持高价位运行,同时由于扬巴、赛科等新项目的陆续投产,今年 5 大合成树脂的产量将继续增长,而整体的消费量将达到 3300 万 t 左右,较去年增长 8.4%。也就是说,届时产需增速有可能进一步拉大。

(瑞华)

蓝星 6 万 t 聚甲醛项目开工

中国蓝星(集团)总公司 6 万 t/a 聚甲醛(POM)项目日

前在上海星火开发区正式开工。

该项目以该集团公司下属的上海溶剂厂 1900 万 t 生产装置为基础,应用共聚 POM 先进工艺路线,部分引进国外设备建成共聚 POM 规模装置。该项目总投资 9.1 亿元,建成后每年将新增销售收入 8.4 亿元,实现净利润 1 亿多元,并成为国内 POM 的龙头生产企业。

POM 树脂是以甲醇为初始原料的一种工程塑料,主要用来替代铜、铝、锌等有色金属及合金制品,广泛应用于电子电气、机械加工、汽车制造、仪器仪表等领域。我国对 POM 的消费量正在迅速增长,但供需缺口巨大,多年来主要依靠进口解决。蓝星 6 万 t/a POM 项目的建成将使蓝星公司得以发挥规模经济优势,增强产品的竞争力。

(朝红)

塑料工程材料治愈公路“癌症”

最近由长沙理工大学等 4 家科研单位率先在国内利用柔性挡墙新技术成功解决了修筑膨胀土路基的难题。

在公路建设中膨胀粘土地带是施工中的一大难题。这种粘土具有遇水膨胀、失水收缩的特性,常导致公路滑坡,国际上视其为公路施工的“癌症”。仅美国每年由膨胀土造成的经济损失就达几十亿美元。经联合攻关,找到了用柔性挡墙修筑膨胀土路基的新路子。该办法不同于常见的以刚性手段防堵膨胀土滑坡,而是用塑料土工格栅将公路边坡表层“包起来”。由于塑料土工格栅受力性能好,可像弹簧一样随机收缩,因而控制路基塌陷的效果良好。

(文进)

陶氏公司宣布环氧树脂售价上调

陶氏化学公司环氧树脂及中间体业务部宣布,4 月 1 日起,或按照合同条款所准许的日期开始,该公司的溴化环氧树脂在亚太区各市场的售价将上调 150 美元/t。

(曾文)