

缠绕复合材料固化工艺研究

陈利民 吴 东 毕赤毅

张海燕

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031) (三门峡职业技术学院生化系, 三门峡 472000)

摘要 生产连续玻璃纤维缠绕厚壁管时, 在环氧树脂-酸酐固化体系中加入不同含量的促进剂, 采用一次固化的方法, 通过产生不同的固化速率达到分层固化的目的。结果表明, 在一次固化时, 固化速率从内层到外层逐步降低, 减小了固化应力对厚壁管状产品内径圆度的影响, 达到了分层固化的效果, 提高了产品质量和生产效率。

关键词 促进剂 缠绕复合材料 固化工艺

复合材料缠绕成型工艺是指连续纤维或带经过浸胶工序, 按照预定的缠绕规律均匀地排在芯模上, 然后再加热或在常温条件下固化, 制成一定形状制品的工艺方法。目前缠绕成型工艺是复合材料成型中使用较为普遍的一种工艺方法, 已广泛地应用在复合材料化工管道、压力容器、储罐及火箭发射筒、鱼雷发射管等产品的成型。

在缠绕厚壁管状制品时, 为保证产品质量, 一般采用分层固化工艺, 即在芯模上先缠绕一定厚度的玻璃纤维, 使其固化, 再缠绕第二次, 使其固化, ……直至产品厚度达到设计要求。

分层固化从提高产品质量的角度来讲, 具有以下几个优点: ①将一个厚壁容器分解成数个紧套在一起的薄壁容器, 削弱了环向应力沿筒壁分布的峰值; ②可以提高纤维的初始张力, 递减外层的张力值, 对产品的强度及其它性能均有改善; ③含胶量可更加均匀, 保证产品内外质量的均匀性。

但是分层固化存在着较大的缺陷, 这是由于多次固化、多次缠绕造成生产效率低下, 能源消耗增加, 不适应大批量的产品生产。

笔者将厚壁复合材料管分成三层, 分别采用不同固化速率的树脂体系, 内层固化速率最快, 外层固化速率最慢。产品在旋转固化时, 尽管热量从外向内传递, 但由于内层的树脂固化速率最快, 在外层尚未固化时, 内层已先固化, 从而在外层固化前产生了抵抗外层固化的能力, 减小了厚壁管固化后对产品内径的影响, 因此通过对树脂固化体系的调整, 采用一次固化工艺可达到分层固化的目的。

1 实验部分

1.1 材料

环氧树脂: E-51, 无锡树脂厂;
甲基四氢邻苯二甲酸酐: KH-021, 温州清明化工厂;

2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚: DMP-30, 上海试剂三厂;

玻璃纤维: 无碱、无捻粗纱, 泰安玻璃纤维总厂;
无碱玻璃纤维方格布: 0.2 mm, 天津玻璃纤维总厂。

1.2 设备

缠绕机: 自制;
固化炉: 自制。

1.3 树脂配方

树脂配方如表 1 所示。

表 1 树脂配方			份
配 方	E-51	KH-021	DMP-30
1 [#]	100	80	0.5
2 [#]	100	80	1.0
3 [#]	100	80	1.5
4 [#]	100	80	2.0
5 [#]	100	80	2.5

1.4 产品试制

产品示意图见图 1。该产品是一个变壁厚的圆柱体, 外表面处有一个凸台, 其中产品内孔与另一产品呈滑动配合, 要求内孔圆度不得大于 0.15 mm; 凸台部分由无碱玻璃纤维布卷制而成。

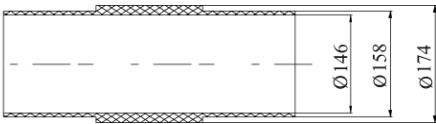


图 1 产品示意图

2 结果与讨论

2.1 树脂配方试验

DMP-30 是叔胺类固化剂, 当用作环氧树脂-酸酐固化体系的促进剂时, 可加快反应速度。一般推荐用量为 0.5~3.0 份。分别采用 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 份的 DMP-30 进行试验。

将 5 种配方的树脂分别配制搅匀后, 置入 45 ℃ 的烘箱中, 观察并记录固化情况及固化时间, 固化时间试验结果见表 2。

表 2 5 种配方固化时间

配 方	DMP - 30 /份	固化时间 /h
1 [#]	0.5	23
2 [#]	1.0	10
3 [#]	1.5	6
4 [#]	2.0	5
5 [#]	2.5	3

从表 2 的试验数据可以看出, 随着 DMP - 30 含量的增加, 环氧树脂固化时间缩短, 换言之, 随着促进剂用量的增加, 环氧树脂固化的速度加快。

2.2 分层固化对产品内径圆度的影响

将图 1 所示的产品采用分层固化方法分三次缠绕、三次固化。产品脱模后, 内孔圆度达到 0.03 ~ 0.08 mm, 符合产品圆度要求。但是生产周期长, 能源消耗大。

2.3 单一树脂体系对产品内孔圆度的影响

采用 1[#] 配方进行直接缠绕成型, 经过 80 ℃ /2 h + 140 ℃ /4 h 固化后, 产品脱模后的内孔圆度一般为 0.10 ~0.30 mm, 尤其是在凸台部位, 最大圆度可达到 0.40 mm。产生内孔圆度超差的原因是单一树脂体系缠绕的复合材料产品在缠绕机上旋转固化时, 由于缠绕张力的作用, 使后缠绕上去的一层纤维压缩先缠绕上去的纤维使之变形, 造成内松外紧, 纤维不能同时受力。而且由于固化时存在温度梯度, 热量从外向内传递, 外表面首先固化, 产品表面收缩, 由外到内形成了环向收缩应力梯度, 最终导致靠近芯模的材料产生皱缩变形, 复合材料从芯模表面“隆起”, 产品局部脱离芯模的表面, 造成内径圆度超差, 严重时导致产品报废。

2.4 多种树脂固化体系协同作用对产品内孔圆度的影响

根据促进剂含量增加, 环氧树脂固化速度加快

的规律, 分别选用 1[#]、2[#]、4[#] 树脂配方进行试验。靠近芯模的 1/3 厚度采用 4[#] 配方, 中间 1/3 厚度采用 2[#] 配方, 外部 1/3 厚度采用 1[#] 配方, 连续缠绕, 凸台处用 1[#] 配方树脂及无碱玻璃纤维布卷制, 卷制后进行旋转固化, 固化工艺为 80 ℃ /2 h + 140 ℃ /4 h。

产品脱模后, 经测量内孔圆度最大为 0.10 mm, 最小为 0.03 mm, 达到了与分层固化相同的效果。采用此工艺不仅保证了产品圆度, 而且与分层固化工艺相比大大提高了生产效率, 同时降低了固化阶段的能源消耗。

多种树脂固化体系产生上述良好结果的原因是, 产品固化时由外到内存在着温度梯度, 由于内层的树脂固化速度远远高于外层树脂的固化速度, 当外层树脂固化产生固化应力对内层树脂造成影响时, 内层树脂已经固化, 已具有抵抗此应力的能力, 因此减小了壁厚的因素对内径圆度的影响。

3 结论

(1) 传统的厚壁缠绕管件制品固化时通常采用分数次缠绕、数次固化的分层固化工艺来保证产品的质量。笔者采用连续纤维及数种促进剂含量不同的树脂来缠绕产品, 并且一次固化, 达到分层固化的效果, 同样保证产品质量。此工艺是对分层固化工艺的创新。

(2) 笔者提出的工艺实施简单易行, 在未改变设备条件、缠绕工艺、固化工艺及未增加成本和操作复杂程度的基础上, 达到了分层固化的效果, 提高了生产效率, 而且降低了固化的能源消耗, 为同类型产品的生产提供了借鉴。

参 考 文 献

1 周润培, 陆关兴. 复合材料工艺原理. 上海: 华东化工学院出版社, 1984.
2 王德中. 环氧树脂生产及应用. 北京: 化学工业出版社, 2001.
3 Kelly A, Mileiko S T. Fabrication of Composites. New York: Elsevier Science Publishing Company, 1983.

STUDY ON CURE PROCESS OF WOUND COMPOSITE

Chen Limin, Wu Dong, Bi Chiye

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

Zhang Haiyan

(Department of Biochemistry Sanmenxia Technical College, Sanmenxia 472000, China)

ABSTRACT Different cure rate could be obtained after different content of accelerating agent was added to the epoxy resin-acid anhydride system in order to get layer-by-layer curing system during producing continuous glass fiber wound thick-wall pipe. The results showed that curing rate decreased gradually from inner to exterior, and this method could decrease the effect of cure stress on the roundness of product inner diameter, reach the purpose of layer-by-layer curing, improve the product quality and increase the production efficiency.

KEYWORDS accelerating agent, wound composite, cure process