

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.028

2018 法国 JEC 国际复材展热塑性预浸料及构件观感

谭洪生¹, 宋鹏飞², 于婷婷³

(1. 山东理工大学材料科学与工程学院, 山东淄博 255049; 2. 河北省多基复合材料产业技术研究院有限公司, 河北衡水 053000;
3. 恒润集团有限公司, 河北衡水 053000)

摘要: 概述了 2018 法国 JEC 国际复合材料展览会的观看感想, 着重介绍了不同种类的纤维增强热塑性树脂基复合材料的预浸带、构件及其生产厂家, 特别是高性能的先进热塑性复合材料——连续碳纤维增强聚醚醚酮 (PEKK)、聚醚醚酮 (PEEK) 预浸料在大型航空构件及石油天然气高压管道方面的应用。介绍了植物纤维增强可降解热塑性绿色复合材料, 其中包括新颖的连续亚麻纤维增强聚乳酸预浸带及其相关制品。总结了国际上热塑性预浸料的发展现状 & 趋势, 并对国内发展该材料提出了建议。

关键词: 2018 年法国 JEC 复合材料展; 观感; 热塑性预浸料; 聚醚醚酮 / 碳纤维预浸带; 聚乳酸 / 亚麻预浸带
中图分类号: TQ327 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0141-07

Impressions on Thermoplastic Prepreg and Components in 2018 France JEC International Composites Exhibition

Tan Hongsheng¹, Song Pengfei², Yu Tingting³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Hebei Province Multi-types Composite Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd, Hengshui 053000, China; 3. Hengrun Group Co., Ltd, Hengshui 053000, China)

Abstract: The impressions of the 2018 JEC world composites exhibition were reviewed, the prepreg tapes, components and manufacturers of different kinds of fiber reinforced thermoplastic resin matrix composites were emphasized, especially application of high-performance advanced thermoplastic composites——continuous carbon fiber reinforced polyether ketone ketone (PEKK) and poly(ether-ether-ketone)(PEEK) prepreg in large aeronautical components and oil and gas high pressure pipelines. Moreover, plant fibers reinforced degradable thermoplastic green composites were reviewed, including novel continuous flax fiber reinforced polylactic acid prepreg tapes and related products. The development status quo and trend of thermoplastic prepreg in the world were summarized, and some suggestions on the development of the material in China were put forward.

Keywords: 2018 France JEC international composites exhibition; impressions; thermoplastic prepreg; polyether ketone ketone / carbon impregnated tape; polylactic acid / flax impregnated tape

JEC World 2018 是全球规模最大的复合材料国际展览会, 于 2018 年 3 月 6~8 日在巴黎北郊维勒班展览中心举行。本届 JEC 复材展汇聚了来自全球顶尖复合材料企业, 展示了当前全球范围内复合材料的最新技术、设备和应用成果^[1]。

近年来, 热塑性树脂基复合材料得到了长足的发展, 原因是其能克服热固性复合材料的一些缺点, 发挥其韧性、耐湿性好, 损伤容限比较高, 耐腐蚀、易成型、易二次加工、可回收再利用等优异特性^[2-4]。由于世界范围内减少环境污染、资源回收再利用的呼声日益高涨, 人们开始重新审视已经大范围广泛使用的热固性树脂基复合材料。为此, 连续纤维增

强热塑性树脂基复合材料逐渐开始得到人们的青睐^[5-8], 特别是碳纤维增强高性能工程塑料在航空航天、石油天然气、军事及医用等诸多领域的研究和应用已取得一定进展^[9-11]。

本次展会上, 热塑性预浸料主要以单向预浸带 (UDTP) 为主, 增强材料有碳纤维 (CF)、玻璃纤维 (GF)、玄武岩纤维、芳纶、亚麻等, 预浸料基体包括聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚醚酮 (PEKK)、尼龙 (PA) 系列、聚碳酸酯 (PC)、聚丙烯 (PP)、聚乳酸 (PLA) 等。UDTP 的宽度从 5~1000 mm 不等。欧、美、日发达国家在此领域处于明显领先地位, UDTP 原材料组成以 CF 增强工程塑料和特种工程塑料为主, 应用领域包括航

通讯作者: 谭洪生, 教授, 主要从事纤维增强热塑性复合材料研究 E-mail: hshengtan@163.com

收稿日期: 2018-08-03

引用格式: 谭洪生, 宋鹏飞, 于婷婷. 2018 法国 JEC 国际复材展热塑性预浸料及构件观感 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):141-146.

Tan Hongsheng, Song Pengfei, Yu Tingting. Impressions on thermoplastic prepreg and components in 2018 France JEC international composites exhibition[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):141-146.

空航天、石油天然气、汽车等技术含量较高的行业。亚洲、欧洲等发展中国家如中国、俄罗斯、土耳其、印度等国家主要以通用增强材料增强通用塑料或工程塑料为主,如 GF 增强聚乙烯(PE), PP, PA 等。

UDTP 铺放装置——铺带机的生产厂家均分布在欧美国家,且以欧洲的德国和荷兰居多。铺带机作为热塑复材制品的制备装置,没有它,热塑预浸料的应用将严重受限。因此,这也是多年来制约着发展中国家包括中国在内的先进热塑性复合材料制品的研发、生产和应用的主要原因。

2 热塑性预浸带及构件

作为第三代纤维增强热塑性树脂基复合材料,热塑性 UDTP 作为单向拉伸强度和弹性模量极高的材料,其拉伸性能已远远超过短纤维或长纤维增强热塑性复合材料(SFT 和 LFT),轻松进入优质碳素结构钢的行列(拉伸强度 ≥ 200 MPa)^[12]。而 CF 增强工程塑料 UDTP,其强度超过一般的超高强度钢(拉伸强度 ≥ 1620 MPa)。借助于 CF 极高的拉伸强度和弹性模量,与可塑性良好的热塑性树脂基体复合制成热塑性预浸料。预浸料基体通常有聚芳醚酮(PEAKs)家族(包括 PEEK, PEKK 等)、聚苯硫醚(PPS)、PA 和 PP 等。

2.1 预浸带

在这次展会上,国际化工、材料跨国巨头纷纷亮相这次展会,如荷兰帝斯曼(DSM)、德国赢创(EVONIK)、法国阿科玛(ARKEMA)、比利时苏威(SOLVAY)、日本帝人(TEIJIN)及美国赫氏(HEXCEL)和美国杜邦(Dupont)公司等均展示了自己的热塑性纤维增强预浸料或构件。

(1) CF 增强特种工程塑料。

特种工程塑料与工程塑料相比拥有更优越的力学强度、耐热及耐腐蚀等特性,应用于航空、航天、军事、汽车、电子电气等领域。PPS, PEEK 及聚酰亚胺(PI)、聚砜(PSF)、聚醚醚酮(PES)和聚亚苯基砜(PPSU)等是近几十年来国际上研究和开发的最主要的特种工程塑料。

作为热塑性预浸料的高端产品,CF 增强特种工程塑料拥有优异的力学性能和耐温特性,用于航空航天等高新技术领域的工程复合材料。PEKK 作为高性能的 PAEKs 家族中的后起之秀,具有高强度、高耐热、耐腐蚀、耐辐射、阻燃、低烟、易加工及生物配伍性优等特性。由对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯单体分别合成的 PEKK,其玻璃化转变温度(T_g)分别为 175, 156℃,熔点(T_m)分别为 410, 338℃,而将两种单体不同比例进行共聚,可获得 T_g 和 T_m 介于两者之间的共聚 PEKK。这在两者之间选择适宜的加工性能和较高的结晶度、力学性能平衡的 PEKK 复合材料基体提供了可能。

20 世纪 60 年代初,美国杜邦公司的 H. W. Boner 首先报道了 PEKK 的制备方法^[13]。到目前为止,国际上商业规

模的 PEKK 的生产厂商共有三家,即法国阿科玛公司、印度 Rallis 公司及中国山东凯盛新材料股份有限公司。

连续 CF 增强 PEKK 是一种高性能的先进热塑性树脂基复合材料,目前已用于航天航空、石油和天然气、交通运输领域,耐热、力学性能优于现有的 PPS 基复合材料。

荷兰 TENCATE 公司开发的 PEKK/CF UDTP 可铺放制成大型的航空结构件,其优点包括:

- ①耐溶剂和化学品;
- ②良好的抗冲击和韧性;
- ③吸湿率低,热/湿强度保持率良好;
- ④优异的阻燃特性;
- ⑤良好的冲击后的耐压缩特性。

图 1a 为在本次展会上美国赫氏公司展出的法国阿科玛公司生产的 PEKK 制备的 PEKK/CF UDTP,德国赢创公司展出了用于缠绕管道的 PEEK/CF UDTP(图 1b)。



a—美国赫氏公司; b—德国赢创公司

图 1 PEKK/CF UDTP 图片

(2) CF 增强工程塑料。

工程塑料在力学性能、耐热及价格方面通常介于特种工程塑料和通用塑料之间。

荷兰皇家帝斯曼集团公司在本次展会上展出了 CF 增强 PA6, PA66 热塑性 UDTP,以及含 50% CF 的 PA410 UDTP 0° 和 90° 的 6 层层压板。图 2 为荷兰帝斯曼公司的 PA/CF UDTP 和德国赢创公司的 PA/CF UDTP。



a—荷兰帝斯曼公司; b—德国赢创公司

图 2 PA/CF UDTP 图片

德国赢创公司的 PA12/CF UDTP 用于制备石油天然气用管道的中间层。图 3 为法国阿科玛公司的 PA11/CF UDTP,阿科玛 Rilsan 系列产品的另一大特点在于,基体 PA11 是由蓖麻油这一可再生的植物资源生产而成。从蓖麻油中提取成分制成的化学材料无毒、无污染,大多数 Rilsan 超细粉末都符合 EEC 食品接触等级。



图3 阿克玛公司的 PA11 /CF UDTP

图4为日本帝人公司的两种热塑性 UDTP,外观平整、光亮。由帝人集团公司旗下的 CF 业务核心公司 Toho Tenax 公司生产。



a—窄带;b—宽带

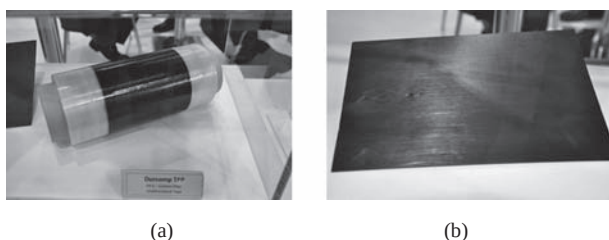
图4 日本帝人公司的两种热塑性 UDTP

图5为日本帝人公司的长纤维增强热塑性粒料(LFT)注塑的相机外壳。组装的相机壳体形状非常复杂,表面光洁。



图5 日本帝人公司的 LFT 注塑相机壳体

图6为土耳其 Durcomp 公司 PA6 /CF UDTP 及相应的板材。



a—UDTP;b—UDTP 制的板材

图6 土耳其 Durcomp 公司的 PA6 /CF UDTP 及板材
(3) CF 增强通用塑料。

荷兰 Van Wees 公司展出了 200 mm 宽、215 m 长的 PP /CF UDTP,展出了 CF, GF 增强热塑性复合板材。CF 与通用塑料的良好浸渍是非常困难的,需进行有效的界面改性。从成卷的 UDTP 来看,表面平整、光滑,尺寸稳定、控制良好,体现了该公司较高的热塑性 UDTP 的制备水平,如图7所示。图8为荷兰 Van Wees 公司的 PP /CF UDTP 模压制板材图。



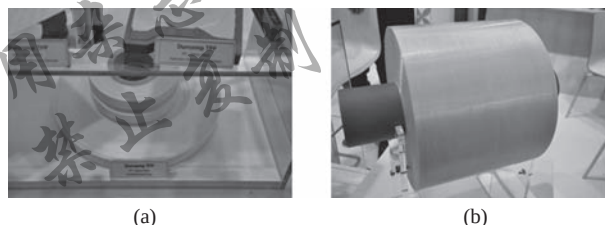
图7 荷兰 Van Wees 公司的 PP /CF UDTP



a—不同形状的板材;b—经表面加工的板材

图8 荷兰 Van Wees 公司的 PP /CF UDTP 模压制板材
(4) GF 增强热塑性塑料。

图9为土耳其 Durcomp 公司展出的不同幅宽的 PP /GF UDTP 图。



a—窄带;b—宽带

图9 土耳其 Durcomp 公司的 PP /GF UDTP

图10为沙特基础工业公司(SABIC)的宽幅 GF UDTP 的照片。带幅宽 800 mm、厚度 0.27 mm, GF 含量为 46% (体积含量),密度 1.71 g/cm³,拉伸强度 927 MPa、拉伸弹性模量 36.0 GPa。



图10 SABIC 的 GF UDTP

国内企业展示的热塑性 UDTP 主要是纤维增强通用塑料 UDTP 及其板材。图11为中国振石集团浙江恒石公司华美复合新材料有限公司的展台、UDTP 及板材照片。带及板的表面平整、光滑,幅宽较大,体现了国内企业在通用塑料 / 增强材料预浸料及产品领域的生产技术趋于成熟。

(5) 植物纤维增强热塑性塑料。

图12为法国 LINCORE 公司展出的亚麻短纤、长纤、粗纱,以及亚麻 / 玄武岩纤维、亚麻 / 芳纶混纺或无纺产品,可用热塑性或热固性树脂浸渍。

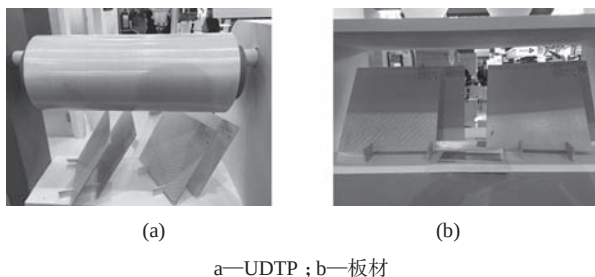


图 11 浙江恒石华美的 PP/GF UDTP 及板材

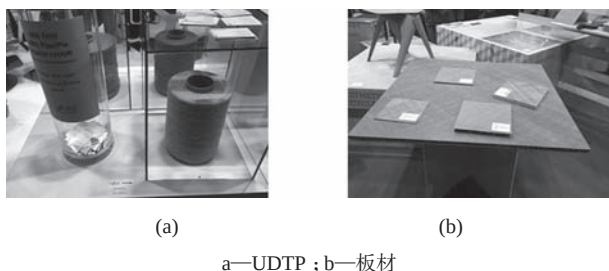


图 12 法国 LINCORE 公司展出的亚麻相关产品

可将亚麻添加到 PP 中制成可回收、耐热的餐具,如盘子。此外,还可制成座椅、行李箱等如图 13 所示。

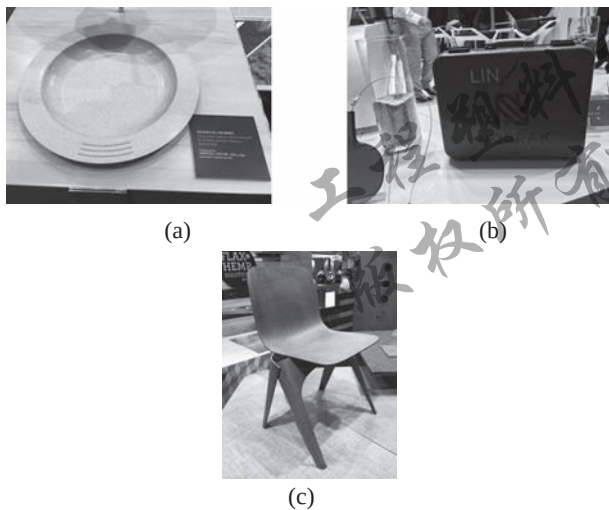


图 13 亚麻增强热塑性复合材料相关产品

荷兰 Van Wees 公司先将亚麻加工成亚麻粗砂,再与 PLA 复合制成 PLA/亚麻单向 UDTP。图 14 为该公司展出的 200 mm 宽可生物降解的 PLA/亚麻 UDTP 及其 0° 和 90° 铺放热压模塑得到的层压板。连续亚麻纤维增强 PLA UDTP 及其板材是其亮点,预示着不连续的植物纤维也可以制造出连续纤维增强的热塑性预浸料和板材。此外,日本丸八株式会社可生产多种配方体系的热塑性 UDTP: 纤维有 CF, GF 及芳纶,基体树脂包含 PP, PA6, PC, PEEK, 制备下列组合的 UDTP: PA6/CF, PA6/GF, PC, PEEK, PP/GF, PA6, PC, PEEK 及 PA6/芳纶。带宽度: 2~1000 mm, 长度 ≥ 2000 m, 厚度 0.04~0.35 mm。展台上的样品为 PA/CF

和 PP/GF 宽带(前者是单向的,而后者是 0° 和 45° 两向预浸带)、UDTP 缠绕管材及其热压板材,如图 15 所示。

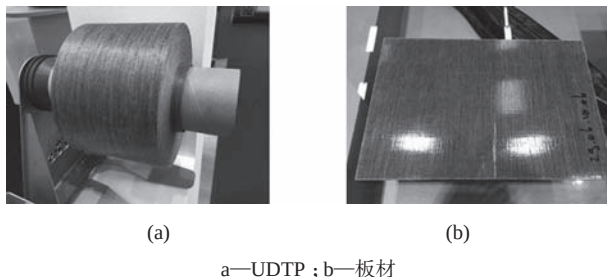


图 14 荷兰 Van Wees 公司的 PLA/亚麻 UDTP 及其层压板

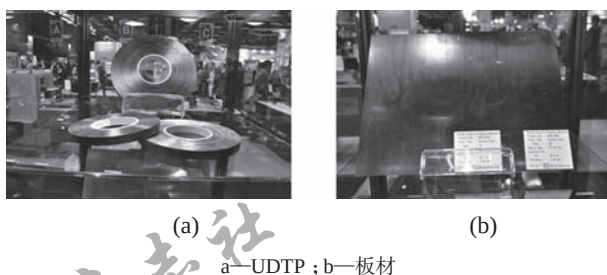


图 15 日本丸八株式会社的 UDTP 及其板制品

俄罗斯联邦工业和贸易部展出了连续纤维/热塑性树脂基复合材料制品,如玄武岩纤维及其复合材料,GF 树脂基复合材料,树脂基体采用 PP, PA 等。复合材料制品有工字、槽形型材及梯子等,如图 16 所示。

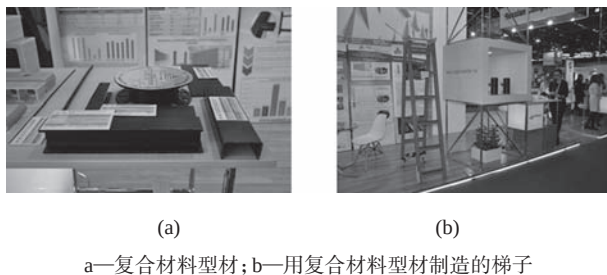


图 16 俄罗斯联邦工业和贸易部的连续纤维及热塑性树脂基复合材料制品

2.2 预浸带制构件

作为荷兰创新项目 TAPAS 2 的一部分,在荷兰皇家 TenCate 集团公司展台上,展出了荷兰国家航空实验室(NLR)采用 TenCate 集团公司制备的 PEKK/CF UDTP 在所开发的大、厚热塑性复合材料部件制造——先进纤维铺放(AFP)装置上成功制造出长 6 m、厚 28 mm 的发动机悬梁,详见图 17。

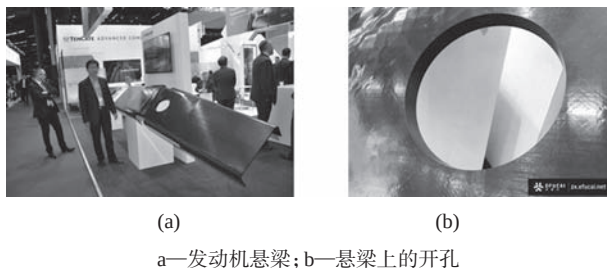


图 17 NLR 制备的 CF/PEKK 发动机悬梁

它可替代钢骨架的飞行器部件,可有效减轻飞机质量、降低成本和燃油消耗。为今后热塑性预浸料在大型结构件上的应用开辟了道路,这意味着 CF 增强热塑性复材整体制备飞机的较大结构件成为可能。从图 17b 的悬梁圆孔的截面可以看出,这件展品内部的材料非常致密,层与层之间贴合得非常好,也就是它的孔隙率非常的低,意味着它会拥有良好的力学性能。图 18 为德国 DIEFFENBACHER 公司的 Fiberglass 铺带装置制备的通用汽车结构件照片。构件厚度为 2.5~5.4 mm,由 UDTP 和 LFT-D(直接成型长纤维增强热塑性塑料)组合成型。项目财团包括奥迪、巴斯夫、宝马、弗劳恩霍夫化学技术研究所 (Fraunhofer ICT)、克劳斯马菲有限公司 (Kraussmaffei GmbH)。



a—2D 裁制好的 PA6/CF UDTP 坯料;b—与 LFT-D 组合成型汽车部件
图 18 德国 DIEFFENBACHER 公司 Fiberglass 铺带装置制备的构件

图 19 为荷兰帝斯曼公司用热塑性 UDTP 制备的构件。



a—6 层 PA410, 50%CF 复合 0°/90° 板材;b—宽预浸带铺放成形板材
图 19 荷兰帝斯曼公司用热塑性 UDTP 制备的构件

除上述铺带工艺制备 UDTP 下游相关产品外,还可采用传统的缠绕工艺制备管材。如德国赢创公司分别采用 PA/CF 和 PEEK/CF UDTP,在芯管上缠绕并包覆外套管制成石油天然气工业用管材,以适应不同的耐压和耐温要求。如图 20 所示。

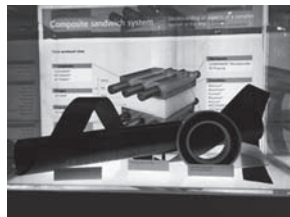


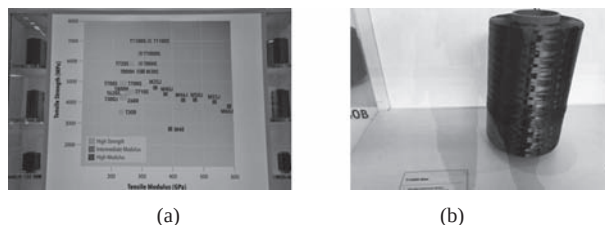
图 20 德国赢创公司的 45% PA12/CF, PEEK UDTP 制石油天然气用管材

这种复合管材由于缠绕了单向强度极高的 PA/CF 和 PEEK/CF 的 UDTP,预计其耐压等级会非常高。作为柔性管,如用 PEEK/CF 预浸料,则其会拥有极高的耐压、耐温、阻燃等特性。

3 纤维增强材料

3.1 碳纤维

日本东丽公司展出了 12 种 CF 系列产品,从拉伸强度达 7000 MPa 的高强牌号 T1100G 和 T1100S 到拉伸弹性模量近 600 GPa 高模量牌号 M60 J,该公司在高强、高模 CF 方面代表着国际领先水平,见图 21。



a—系列产品的强度-弹性模量图;b—高强度碳纤 T1100G

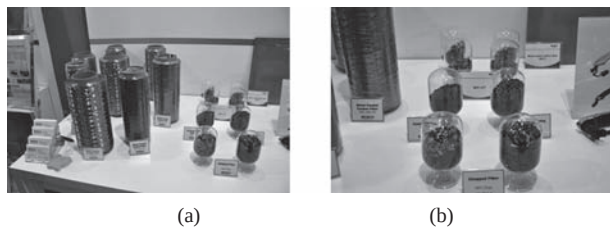
图 21 日本东丽公司 CF 系列产品的强度-模量图及高强、高模无捻纱

德国西格里集团-碳材料公司 (SGL Group-The Carbon Company) 是全球领先的碳素石墨材料以及相关产品的制造商之一,拥有从碳石墨产品到 CF 及复合材料在内的完整业务链。这次展出了自己的新产品——高模量的 50k 大丝束 CF,拉伸强度 4800 MPa,拉伸弹性模量 280 GPa。



图 22 德国西格里公司的高模量 50k CF

韩国 Bullstone 材料有限公司研制出新型的金属涂覆 CF 及其热塑性复合材料,用金属镍和铜涂覆 CF 制备热塑性树脂基复合材料,树脂基体为 PP, PA6, PC,可大幅度提高材料的导电性能,如图 23 所示。复合材料的主要指标包括:电磁屏蔽值小于 65 dB,表面电阻小于 4.5 Ω/cm^2 ,冲击强度约 60 J/m,拉伸强度大于 65 MPa。复合材料可以长纤维和短纤维增强热塑性塑料粒料 (LFT 和 SFT) 的形式提供给下游用户,进行加工生产。



a—金属涂覆 CF;b—金属涂覆 CF 热塑性复合材料

图 23 韩国 Bullstone 材料有限公司的金属涂覆 CF 及热塑性复合材料

国内 CF 企业,中复神鹰 CF 有限公司展出了自己的 CF 最新产品。

3.2 玄武岩纤维

作为最早开发玄武岩纤维的地区,俄罗斯的联邦工业和贸易部展出了玄武岩纤维,见图24所示。



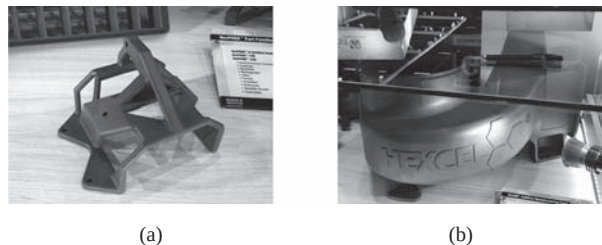
图24 俄罗斯联邦工业和贸易部展出的玄武岩纤维

此外,在本次展会上也有部分GF、芳纶等生产企业,如全球最大的GF生产企业——中国巨石集团展出的GF及其复合材料制品。

4 基体树脂

作为热塑性预浸料的树脂基体,需在预浸料制备过程中进行熔融、塑化和连续纤维的浸渍,要求树脂具有良好的加工流动性和加工热稳定性。因此,常见的树脂基体,通用塑料有PP、高密度聚乙烯(PE-HD),工程塑料有PA6, PA66, PC,特种工程塑料有PPS, PEEK等等。而这次展会上,除了上述常用的预浸料基体外,还出现了PEKK, PA11, PA12, PA410, PLA等。这意味着在中高端预浸料基体方面出现了前四种,而可生物降解的树脂PLA也伴随亚麻热塑预浸料的出现而登场。PEKK作为高端热塑性预浸料基体的新宠,在本次展会上除了出现在应用于大尺寸的航空结构件以外,还作为增材制造技术的原材料呈现在3D打印的制品上。

美国赫氏公司采用选择性激光烧结(SLS)粉末3D打印技术,制备了多种尺寸的PEKK零部件,如图25所示。PEKK作为PAEK家族中的后起之秀,以其优异的力学性能、耐热性、阻燃性和生物配伍性等开始得到人们的关注。这次3D打印制品的成功实施,将有效拓宽PEKK在增材制造领域的应用。



(a) 小零件; (b) 大零件
a—小零件; b—大零件

图25 美国赫氏公司PEKK粉末3D打印零部件

5 结语

通过JEC World 2018几天的观展和交流,查阅热塑性预浸料公司相关产品的资料及企业网页,经归纳、汇总结论如下:

(1) 在全球范围内热塑性预浸料的研发和应用开始加速,发达国家相关预浸料及制品制备技术已近完善,批量化、智能化制造是今后热塑性预浸料及其构件生产的必然趋势。

今后的主要目标是产品的市场开发和应用;

(2) 中、高端碳预浸料及制品,CF增强工程塑料、CF增强特种工程塑料的制备及铺放技术主要掌握在美国、德国、荷兰、日本等发达国家手中;

(3) 发展中国家的热塑性预浸料制备主要还停留在中低端的通用增强材料增强通用塑料,如PP/GF, PE/GF等,CF增强工程塑料方面主要处于研发阶段,展品极少。

热塑性预浸料的开发涉及预浸料自身及其铺放装置的开发,以及预浸料及其构件的应用,即市场的开发。在这方面,笔者建议:

(1) 热塑预浸料的制备涉及机械设计、制造,高分子材料加工、改性及复合材料制备等多学科的专业知识,我国多学科、多部门的有效融合,集中优势资源攻关也许是尽快突破高端热塑预浸料制造瓶颈的有效途径;

(2) 铺放装置的开发应用是目前制约我国热塑性预浸料应用的关键因素,开发单位应与预浸料的开发方紧密结合,提高研发效率,加速国产铺带机的研发及投用;

(3) 利用热塑预浸料及其构件质轻、韧性好、易加工、可回收等诸多优点,积极开拓其应用市场,包括航空航天,汽车、轨道交通,石油天然气、化工、军事及一般工业等。

参考文献

- [1] http://www.sohu.com/a/225112572_401641.
- [2] 张婷. 航空制造技术, 2013, 15:32-35.
Zhang Ting. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013, 15:32-35.
- [3] 金思宇, 等. 高科技纤维与应用, 2016, 41(4):56-64, 69.
Jin Siyu, et al. Hi-tech Fiber and Application, 2016, 41(4):56-64, 69.
- [4] 孙银宝, 等. 航空科学技术, 2016, 27(5):1-7.
Sun Genbao, et al. Aeronautical Science & Technology, 2016, 27(5):1-7.
- [5] Chen Q, et al. Composite Structures, 2011, 93:1692-1703.
- [6] Koubaa1 S, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(17):1 285-1 294.
- [7] Xu Anchang, et al. Polymer Composites, 2013, 953-958.
- [8] 田小永, 等. 航空制造技术, 2016, 15:26-31.
Tian Xiaoyong, et al. Aeronautical Manufacturing Technology | Aeron Manuf Technol, 2016, 15:26-31.
- [9] Harrison P, et al. Composites: Part A, 2013, 54:56-69.
- [10] Mazur R L, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29(10):1 429-1 442.
- [11] Garcia-Gonzalez D, et al. Composite Structures, 2015, 124:88-99.
- [12] 刘胜新. 实用金属材料手册(第二版). [M]. 北京: 机械工业出版社, 2017:151-152.
Liu Shengxin. Handbook of practical metal materials (Second Edition)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2017:151-152.
- [13] 邓德鹏, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(9):83-86.
Deng Depeng, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):83-86.