

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.028

中空复合材料的成型工艺及应用进展^{*}

匡宁,陈同海,钱育胜,张艳红
(中材科技股份有限公司,南京 210012)

摘要: 从手糊成型、真空辅助成型、机械成型等方面介绍了中空复合材料的成型工艺,并具体介绍了中空复合材料在轨道交通、工业用储罐及航空航天等方面的应用。指出今后可以开发新的成型工艺或采用其它树脂基体,研发不同形状的芯部结构,以满足不同的应用领域的需求。

关键词: 中空复合材料;成型工艺;应用;进展

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0120-04

Progress in Molding Technology and Application of Hollow Composites

Kuang Ning, Chen Tonghai, Qian Yusheng, Zhang Yanhong
(Sinoma Science & Technology Co., Ltd, Nanjing 210012, China)

Abstract : The forming process of hollow composite was introduced from the aspects of hand lay up molding, vacuum assisted molding, molding machinery etc. The application of hollow composite in rail transportation, industrial tanks and aerospace etc. was also introduced in detail. It is pointed out that new molding process or using other resin matrix, core structures of different shapes can be developed in order to meet the requirements of different application fields in the future.

Keywords : hollow composites ; molding technology ; application ; progress

中空复合材料主要是由增强纤维通过纺织加工成一定结构形状的三维织物,之后经过手糊成型或树脂传递模塑(RTM)成型工艺与树脂基体(酚醛、不饱和聚酯和环氧树脂等)复合而成的一种新型复合材料。与传统的蜂窝、泡沫芯材不同之处在于该材料主要由纤维经专用织造设备一次整体成型,上下层面与中间纱线交织在一起,形成整体三维中空夹层结构。而传统的蜂窝、泡沫芯材等夹芯材料是由两块复合材料板材和低密度的芯材复合而成^[1],这种成型方法易出现界面结合问题,如板材和芯材的结合性能差,当受到外界冲击时,表层和芯材易分离,致使复合材料的力学性能大幅度降低,最终导致材料失效。经过研究表明,中空复合材料和传统的蜂窝、泡沫芯材等相比,具有以下优点^[2]:(1)蒙皮与芯层一体成形,不分层与剥离,力学性能优异,长期使用不吸水、不开裂、不塌陷;(2)结构可设计性强,纤维体系多样;(3)夹芯层可填充泡沫、预埋电线、监控与电子元器件等;(4)自主知识产权与设计体系,性能达到国际先进水平,较国外进口普通芯材价格低。笔者将中空复合材料与传统的夹芯材料进行了性能的对比如表 1 所示。从表 1 可以看出,中空复合材料较传统的夹芯材料具有更优异的性能,因此,对中空复合材料的研究具有重要的应用价值。中空复合材料中纤维具有良好的分散,也会大大提高材料的力学性能^[3]。

表 1 与传统夹芯材料对比

项目	标准	材料种类			
		中空复合材料	铝蜂窝	NOMEX 蜂窝	PUR 泡沫
平拉强度 /MPa	GB/T1452-2005	4.8~6.8	1.6~2.8	0.9~2.5	0.4~1.3
平压强度 /MPa	ASTM 365-2005	0.9~10.2	1.0~6.8	0.5~1.8	0.2~1.0
双层剪切强度 /MPa	ASTM 273-2007	0.5~3.6	0.4~2.8	0.3~1.6	0.2~0.5
低速冲击能 /J	SACMA SRM 2R-1994	10~18	8~14	8~12	6~15
四点弯曲强度 /MPa	ASTM 393-2006	34~116	60~165	37~94	21~52

1 中空复合材料的成型工艺

中空复合材料中应用的树脂基体主要分为热固性和热塑性两大类,笔者主要介绍了应用最广泛的热固性树脂基体的成型方法。

1.1 手糊成型工艺

手糊成型又称手工裱糊成型或接触成型,是一种最早和最简单的热固性树脂基体复合材料成型的方法,手糊成型产品主要应用在浴盆、贮槽、贮罐、风机叶片和大型雷达天线

^{*} 江苏省成果转化项目(BA2012026)
联系人:匡宁,高级工程师,主要从事高性能纺织复合材料的研究及应用研究
收稿日期:2014-10-28

罩及防护设备等领域。手糊成型的工艺过程是:在模具工作面上涂敷脱模剂,喷涂或刷涂胶衣树脂,并将裁剪好的玻璃布铺设到模具上面,之后再刷涂或喷涂树脂胶液,达到需求高度后,成型固化、脱模、修整制品、检验。在制造复合材料部件时,占主导地位的是热压成型工艺,而对于一些复杂形状的增强部件,灵活的手糊成型工艺可以满足上述要求,并且同时避免皱纹和撕裂等情况的出现^[4]。

对于中空夹芯复合材料的手糊成型工艺,主要研究的是解决树脂铺放方式、树脂含量均匀性控制、固化方式设计等问题。通过试验研究发现,针对中空夹芯织物的三维结构特征,需要上、下层两次进行树脂铺放(见图1),每层铺放的比例与织物质量、树脂黏度及树脂含量有关。在树脂含量的均匀性控制方面,需要保证对面层、芯层的充分浸润,保证复合材料平整光滑,表面无褶皱、凸凹不平、纤维外露、树脂堆积、针眼等缺陷,更重要的是要保证上、下面层树脂含量的对称平衡,避免在后期固化过程中因上、下面树脂分配不均匀而造成的应力变形,从而影响板材的平面度。在固化设计方面,应根据各类树脂的固化工艺进行固化温度、时间的准确控制,确保充分固化,另一方面应设计上下同步加温保压固化方式以保证中空夹芯复合平板的厚度的一致性及其固化平衡性,从而达到复合材料最终设计的厚度及平整度要求。

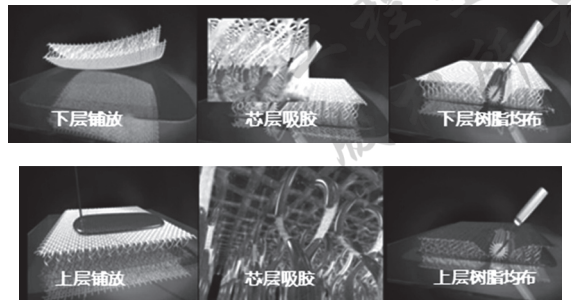


图1 手糊工艺流程图

刘西文等^[5]在研究夜光高抗冲复合材料安全帽外壳时,采用手糊工艺将不饱和聚酯树脂、引发剂和促进剂等材料均匀混合后与增强纤维进行浸渍。研究表明,通过手糊成型工艺制备的夜光玻璃钢安全帽的性能达到或超过安全帽生产的国标。沈利新等^[6]在研究卫星天线罩的手糊工艺时,以环氧树脂为主要原料的改性树脂作为基体和具有较高比强度和比模量的玻璃纤维高强织物作为增强材料,实现了卫星天线罩良好的耐高低温冲击性等高性能。

手糊成型工艺的优点是设备和工艺简单,不受产品尺寸的限制;缺点是工艺质量不稳定,很容易受工作人员业务水平和工作态度等的影响,而且工作环境较差。

1.2 真空辅助成型工艺

真空辅助成型是RTM工艺发展中的关键技术,这一技术的广泛应用不仅增加了树脂传递的动力,还排除了模具和

树脂基体中的气泡和水分,更重要的是为树脂基体在模腔中的流动打通了通道^[7-9]。

匡宁等^[10]在研究三维中空复合材料力学性能时,采用真空辅助成型制备了三维中空复合材料,其制备过程为:裁布→封装→抽真空→吸胶→固化→修整。并研究了不同规格中空织物的平压强度、双层剪切强度、双层剪切模量和四点弯曲强度等力学性能。三维中空复合材料的芯部形态见图2。

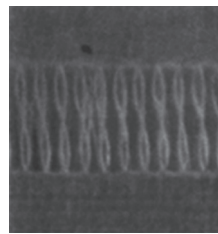
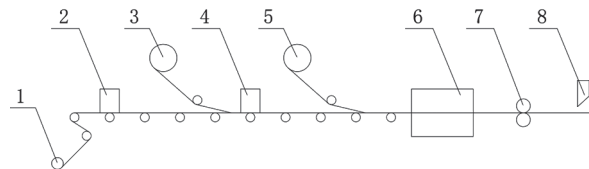


图2 三维中空复合材料的芯部形态

T. George等^[11]利用聚合物和各种复合泡沫作为骨架铺放碳纤维织物,形成中空结构,之后通过特定缝合技术将中空纤维和上下表层的碳纤维布缝合起来,形成三维中空织物结构,最后通过真空辅助成型,将环氧树脂导入其中,制得三维中空复合材料。此外,他们还研究了PVC骨架和复合泡沫对中空复合材料力学性能的影响。

1.3 机械成型工艺

随着三维中空复合材料市场的发展,三维中空复合板必须满足机械化生产。由于三维中空织物是一种新结构形式的材料,导致国内对该复合材料产品的研究比较少,机械化工艺生产原理和流程和手糊基本相似,只是在成型工序和工艺参数上有些区别。为了能够引领市场,笔者所在公司研制了三维中空复合板平板线装置,该装置主要包括放布浸胶装置、定型固化装置和切割装置,如图3所示。



1—下膜放卷机;2—第一喷胶器;3—中空布放卷机;4—第二喷胶器;5—上膜放卷机;6—固化成型装置;7—牵引装置;8—切割装置

图3 中空复合平板机械成型生产装置

2 中空复合材料的应用领域

(1) 轨道交通。

中空复合材料具有较高的比强度、整体抗分层、保温和隔音等优异的性能,被广泛应用于轨道交通上,进而可以大大提高车辆的整体性能。笔者研发了轨道交通车体用中空夹芯复合材料制品,如高速列车导流罩,如图4所示。研发的导流罩解决了罩体外形设计、结构强度分析、减重、降噪和阻燃等关键指标要求,制造效率比原有实心罩体提高2倍,

质量降低2倍,成本降低20%。此外,还开发了高铁内饰板和车门,分别如图5、图6所示。



图4 高铁导流罩



图5 高铁车窗下墙板

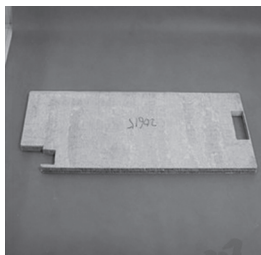


图6 高铁车门

(2) 工业用双层储罐。

双层储罐在欧美及日本化工行业中的应用越来越广泛^[12]。三维中空复合材料特殊的贯通夹层结构可以灌注液体,抽真空或预埋监控探头、感应器、导线等元件。用3D玻纤立体增强材料作为储罐的中间层,可以有效地监控储罐内液体的泄漏和使用情况,解决了地埋式储罐迅速检测泄露难题,有效地预防储罐体泄漏对空气、土壤、地下水的污染,是一类新型环保功能型产品,工业化双层储罐如图7所示。

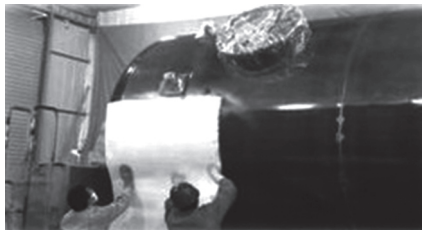


图7 双层储罐

(3) 航空航天。

航空航天飞行器在以高速飞行时,机体与大气层摩擦将产生大量的热,为了保证整流罩内部各个部件能正常运转,整流罩必须具有良好的隔热效果,此外,航空航天选用的隔热材料不仅要有隔声和防腐蚀等功能,还要达到轻质的标准,以减轻飞行器的质量^[13]。

为了满足上述要求,目前大多采用三维泡沫夹芯复合

材料,最外层采用陶瓷基材料耐烧蚀,中间夹心层为泡沫隔热材料。图8为神舟十号整流罩分离过程。



图8 神舟十号整流罩分离过程

3 结语

目前,中空复合材料的树脂基体主要采用热固性树脂,然而,热固性树脂具有不可回收、污染环境并且对工人的身体造成伤害等缺点,后续可以开发新的成型工艺或采用其它树脂基体,如热塑性树脂等^[14-15];中空复合材料的典型特征是芯部沿径向呈现出“8”字形^[16],后续可以研发不同形状的芯部,以满足不同的要求。相信在不久的将来,中空复合材料凭着优异的性能将会应用在各行各业,成为应用前景最广的材料之一。

参考文献

- [1] 周翔,等.当代化工,2014,43(5):829-833.
Zhou Xiang, et al. Modern Chemical Industry, 2014, 43(5):829-833.
- [2] 郑云.玻璃纤维,2013(4):19-23.
Zheng Yun. Fiber Glass, 2013(4):19-23.
- [3] 陈同海,等.工程塑料应用,2013,41(7):52-56.
Chen Tonghai, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(7):52-56.
- [4] Hancock S G, et al. Composites: Part A, 2006, 37:413-422.
- [5] 刘西文,等.塑料制造,2011,36(7):73-74.
Liu Xiwen, et al. Plastics Manufacture, 2011, 36(7):73-74.
- [6] 沈利新,等.玻璃钢/复合材料,2001,21(4):17-19.
Shen Lixin, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2001, 21(4):17-19.
- [7] 张锐,等.工程塑料应用,2005,33(6):33-35.
Zhang Rui, et al. Engineering Plastics Application, 2005, 33(6):33-35.
- [8] 陶积柏,等.复合材料学报,2010,27(4):81-86.
Tao Jibai, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(4):81-86.
- [9] 张曼曼.真空辅助树脂注射成型技术的实验与模拟研究[D].上海:东华大学,2014.
Zhang Manman. Experimental and simulation study on vacuum assisted resin infusion process[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [10] 匡宁,等.材料工程,2007(S1):117-120.
Kuang Ning, et al. Journal of Materials Engineering, 2007(S1):117-120.

- [11] George T, et al. Composite Structures, 2014, 108(0), 696–710.
- [12] 匡宁,等. 玻璃纤维, 2007(5):15–20.
Kuang Ning, et al. Fiber Glass, 2007(5):15–20.
- [13] 江经善. 宇航材料工艺, 2000(4):17–20.
Jiang Jingshan. Aerospace Materials Technology, 2000(4):17–20.
- [14] 张晓明,等. 纤维增强热塑性复合材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Zhang Xiaoming, et al. Fiber reinforced thermoplastic composites

- and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [15] Beland S. High performance thermoplastic resins and their composites[M]. Park Ridge, N J: Noyes Data Corporation, 1990.
- [16] 曹海建. 三维机织整体中空复合材料的结构及性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2010.
Cao Haijian. Structures and properties of three-dimension woven integrated sandwich composites[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.

泰国机构: 再生塑料树脂走俏, 其价值大幅攀升

2014 年泰国再生塑料树脂市场价值有望达到 235.6 亿泰铢, 比 2013 年增长 14.7%。

泰国智库——开泰研究中心不久前称, 当前塑料制品消费随着人口的增长而不断增加, 而无法降解的塑料垃圾已对泰国环境造成污染威胁, 因此, 再生利用成为解决环境问题、减少垃圾以及为垃圾增值的最佳办法之一。

该中心估计, 将塑料垃圾加工为再生塑料制品可使塑料垃圾增值 126.8%~147.4%。数据显示, 泰国再生塑料市场已实现跳跃式增长, 2013 年该国再生塑料数量比 2011 年的 50 万 t 大幅增长了 48.8%, 达到 80 万 t。

这家研究机构预计, 2014 年泰国再生塑料树脂市场价值将高达 235.6 亿泰铢, 比 2013 年高出 14.7%, 其主要支持因素是泰国国内及国外对再生塑料树脂的需求增长, 以用于生产包括玩具、家具、汽车零部件和电子零部件等在内的各种塑料制品。

开泰研究中心称, 2015 年泰国的再生塑料业将持续增长, 其主要原因是有更多泰国国内及境外的大型厂商投资再生塑料业, 这些厂商均在塑料垃圾处理尤其垃圾分类方面具有丰富的专业知识和经验。

该中心预计, 2015 年泰国投入再生塑料的塑料垃圾占塑料垃圾总量之比例, 将从 2014 年的 37.9% 提高为 40.0%, 促使其再生塑料树脂的市场价值比 2014 年增长 16.8%~22.7%, 达到 275.2~289 亿泰铢。(工程塑料网)

伊士环境集团力求 2020 年度塑料回收量翻倍

法国苏伊士环境集团首席执行官让-路易·肖萨德 12 月 1 日表示, 废旧塑料制品回收与再利用市场拥有巨大发展潜力, 该集团力求到 2020 年实现废塑料回收量翻倍。

苏伊士环境集团是全球第二大水务和废物处理公司, 业务遍布全球 70 多个国家和地区。目前, 该公司拥有 9 家废塑料处理工厂, 全部位于欧洲。这些工厂每年处理超过 40 万 t 废塑料, 并对其中约 13.5 万 t 进行回收再利用。

肖萨德说, 欧洲塑料制品产量在 50 年间增长了 150 倍, 至今已达到每年 5000 万 t。然而, 在每年产生的 2500 万 t 废塑料当中, 仅 25% 被回收利用。欧盟委员会 2014 年 7 月提出的循环经济新目标要求各成员国到 2030 年将家用包装废弃物回收率提高至 80%, 而大多数包装制品均由塑料制成。

他强调, 循环经济是苏伊士环境集团发展战略的核心。随着自然资源的日渐枯竭和原材料价格的不断上涨, 二次原料的生产越来越受到工业生产者的关注。使用回收塑料为原料进行生产可降低 80%~90% 的能源消耗。(工程塑料网)

山东凯盛聚醚酮酮自主技术成功产业化

2014 年 12 月 29 日, 山东凯盛新材料股份有限公司发布消息称, 其承担的高性能材料聚醚酮酮产业化实施及关键技术研究项目通过山东省科技厅委托淄博市组织的科技成果鉴定。由多位院士专家组成的鉴定委员会认为, 该项目整体技术达到国际先进水平。100 t/a 聚醚酮酮项目的成功运行, 也使凯盛公司成为继法国阿科玛、印度拉里斯农用化学后, 世界第三家实现聚醚酮酮产业化的生产商。

该项目以凯盛公司自产的高纯度酰氯产品为原料, 创新性采用循环绿色聚合生产工艺, 解决了傅克反应体系环境压力大等难题, 实现了 100 t/a 聚醚酮酮项目的成功运行。

聚醚酮酮是特种工程塑料聚芳醚酮系列之一, 是继聚醚酮之后开发的又一特殊结构型热塑性树脂。目前世界上只有极少数国家生产, 其关键装备和技术长期被国外几家公司垄断。而国内聚醚酮酮的研发自上世纪 90 年代起步至今仍停留在中试阶段, 始终未能形成产业化生产, 国内市场需求量大, 但全部依赖进口。

目前, 国外制备聚醚酮酮分为亲核取代反应法和亲电取代反应法两种, 前者原料昂贵, 工艺复杂; 后者原料价格较低, 工艺相对简单。自 2011 年起, 凯盛公司集中科研力量进行攻关。他们利用路易斯酸—路易斯碱同步催化工艺法的优点, 通过改进单体加入方式, 以廉价易得的二苯醚和自产间/对苯二甲酰氯为起始原料, 在亲电取代反应法的基础上, 先后攻克原料纯度控制、聚合反应条件调控、自动化技术、聚合物纯化技术、工艺设备耐腐蚀性、产品粉碎、造粒工艺及设备等一系列难题, 实现了关键技术新突破; 通过低温溶液亲电取代聚合反应制备出新型高玻璃化转变温度、低熔融度、易加工的高性能聚醚酮酮树脂材料。整套工艺具有操作简便、流程简单、成本较低、安全环保、质量稳定等特点。

山东凯盛是国内最大的芳纶单体生产企业, 同时在聚芳醚酮研究和产业化领域一直走在国内前列。目前, 聚醚酮酮产品已成功打入国际市场。该公司董事长表示, 100 t/a 聚醚酮酮的产业化, 使凯盛公司在拉长产业链、发展循环经济、实现转型升级的道路上前进了一大步。(工程塑料网)