

环氧树脂/碳纤维复合材料的成型工艺与应用

陈立军^{1,2} 武凤琴³ 张欣宇^{1,2} 杨建¹ 李荣先^{1,2}

(1. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 3. 深圳永新公司, 深圳 518054)

摘要 介绍了环氧树脂(EP)/碳纤维(CF)复合材料的特点及其应用;总结了EP/CF复合材料的成型工艺及每种成型工艺的优缺点。指出随着CF制备技术、表面处理技术,以及EP制备技术和固化工艺的发展,采用环保、简便、快捷且价廉的成型工艺生产性价比更高的EP/CF制品是EP/CF复合材料的发展方向。

关键词 环氧树脂 碳纤维 复合材料 成型工艺 应用

环氧树脂(EP)/碳纤维(CF)复合材料是CF增强复合材料的一个重要分支。近年来,随着人们对EP/CF复合材料认识的不断深入,其优异的性能不断凸现,促使其用量不断上升。20世纪70年代以前,EP/CF复合材料被视为昂贵的材料,价格约为玻璃纤维(GF)增强复合材料的10倍,只用于军工、宇航等尖端技术行业。20世纪80年代以后,CF工业和EP工业迅速发展,EP/CF复合技术不断进步,加入到EP中的CF比例不断上升,目前CF的体积分数已可达60%以上,使EP/CF复合材料的质量提高而价格下降,拓宽了其应用领域,进一步促进了EP/CF复合材料的发展。

1 CF及其EP复合材料的基本特点

1.1 CF的特点和基本成分

CF主要是由碳元素组成,其含碳量一般在90%以上。CF具有耐高温、耐摩擦、导电、导热及耐腐蚀等特性,与一般碳素材料不同的是,其各向异性显著,柔软,可加工成各种织物,沿纤维轴向表现出很高的强度。制备CF的主要原材料有人造丝(粘胶纤维)、聚丙烯腈(PAN)纤维和沥青等。通常制备高强度、高模量CF多选用PAN为原料。制备CF需经过拉丝、牵伸、稳定、炭化、石墨化5个阶段^[1-2]。

1.2 EP基体的作用

EP具有优良的加工性能和力学性能,其固化收缩率低,粘结性能优异。复合材料中EP的主要作用是把CF粘在一起,分配CF间的载荷,保护CF不受环境影响。

1.3 EP/CF复合材料的特性

EP/CF复合材料的特性主要取决于CF、EP及EP与CF之间的粘结特性。EP/CF复合材料具有优异的性能,与钢相比,EP/CF复合材料的比强度为钢的4.8~7.2倍,比模量为钢的3.1~4.2倍,疲劳强度约为钢的2.5倍、铝的3.3倍,而且高温性能好,工作温度达400℃时其强度与模量基本保持不变。此外还具有密度和线膨胀系数小、耐腐蚀、抗蠕变、整体性好、抗分层、抗冲击等,在现有结构材料中,其比强度、比模量综合指标最高。在加工成型过程中EP/CF复合材料具有易大面积整体成型、成型稳定等独特的优点。

2 EP/CF复合材料的成型工艺

2.1 手糊成型

手糊成型^[3-4]是依次在模具型腔表面涂布或铺迭脱模

剂、胶衣、粘度适中的EP(胶衣凝胶后涂覆)和CF,手持辊子或刷子使EP浸渍CF,并驱除气泡,压实基层。铺层操作反复多次,直到达到制品的设计厚度。该工艺的主要优点是可室温成型,设备投资少,模具折旧费低;可制造大型制品。主要缺点是属于劳动密集型生产,制品质量由工人技术熟练程度决定;手糊用树脂分子量低,通常可能较分子量高的树脂有害于人的健康和安全的。

2.2 树脂传递成型

将CF置于上下模之间,合模并将模具夹紧,在压力条件下注射EP,EP固化后打开模具,取下制品。必须保证EP在凝胶前充满型腔,压力促使EP快速传递到模具内并浸渍CF。该工艺为低压成型工艺,EP注塑压力为0.4~0.5 MPa,当制造高CF含量(体积分数超过50%)的制品时压力甚至可达0.7 MPa。有时可预先将CF在一个模具内预成型(带粘结剂),再在第二个模具内注射成型^[5-6]。为了提高EP浸渍CF的能力,可选择真空辅助注射^[7]。当EP一旦将CF浸透,要将EP注入口封闭,以使树脂固化。注射与固化可在室温或加热条件下进行。模具可以用复合材料与钢材料制作。若采用加热工艺,宜用钢模。该法的主要优点是复合材料中CF含量可较高,未被EP浸润的CF非常少;闭模成型,成型周期较短,生产环境好,生产成本较低;制品可大型化,强度可设计。主要缺点是不易制作较小制品,因要承压,故模具较手糊与喷射工艺用模具要笨重和复杂。

2.3 真空袋法成型

此法是手糊法与喷射法的延伸。将手糊或喷射好的积层在EP的A阶段与模具在一起,在积层上覆以真空袋,周边密封,然后用真空泵抽真空,使积层受到不大于101 kPa的压力而被压实、成型。该法的主要优点是采用普通湿法铺层技术,通常可获得高CF含量的复合材料;EP可较好地浸渍CF。主要缺点是额外的工艺过程增加了劳动力和成本,并且要求操作人员有较高的技术水平;生产效率不高^[8-9]。

2.4 树脂膜袋浸成型

将CF与EP片交替铺放在模具内。用真空袋包覆铺层,使用真空泵抽真空,将空气抽出。然后加热使EP熔化并浸

渍CF,然后经过适当的时间使EP固化^[10]。该法的主要优点是复合材料的空隙率低,可精确获得高的CF含量;铺层清洁,有利于健康和安全生产,并且生产成本低。主要缺点是目前仅用于宇航工业,还未获得大规模的推广;模具要求能经受EP膜片的工艺温度。

2.5 预浸料成型

预先在加热、加压或使用溶剂的条件下,用EP预浸渍CF。预浸料在环境温度下贮存一段时间后仍能保质使用,当要延长保质期时须在冷冻条件下贮存材料。树脂通常在环境温度下呈临界固态,故触摸预浸料时有轻微的粘附感。预浸料用手工或机械铺于模具表面,通过真空袋抽真空,放入热压罐中成型。通常加热使树脂重新流动,最终固化^[11~12]。该法的主要优点是可精确地调整EP/固化剂配比和EP在CF中的含量,得到高含量CF;由于制造过程采用可渗透的高粘度树脂,树脂化学性能、力学性能和热性能是最适宜的。主要缺点是热压罐固化复合材料制品的耗费大、作业慢、制品尺寸受限制;模具需能承受作业温度并且生产成本较高。

2.6 低温固化预浸料成型

该工艺^[13~14]完全按预浸料方法制备,EP的化学性质使其得以在60~100℃固化。在60℃时,材料可操作保质期可小于1个星期也可延长到几个月。树脂体系的流动截面适于采用真空袋压力,避免采用热压罐。该法除具有传统预浸料成型的优点外,因为仅需真空袋压力,固化温度低,模具材料较便宜且能耗低,采用简单的热空气循环加热室便可容易地制造大型结构。主要缺点是复合材料成本仍高于预浸织物;模具需能经受高于环境温度的温度;因需高于环境温度固化故仍有能耗。

2.7 拉挤成型

该工艺^[15~18]是指将浸渍了EP的连续CF经加热模拉出形成预定截面型材的过程。程序是:①使CF增强材料浸渍树脂;②CF预成型后进入加热模具内,进一步浸渍、基体树脂固化、复合材料定型;③将型材按要求长度切断。该工艺中,EP浸渍CF有两种方式:其一为胶槽浸渍法。即将增强材料通过树脂槽浸胶,然后进入模具,通常采用此法;其二为注入浸渍法。CF增强材料进入模具后,被注入模具内的树脂所浸渍。该法的主要优点是制造速度快,拉挤成型材料的利用率为95%(手糊成型材料的利用率仅为75%);树脂含量可精确控制;由于纤维呈纵向,且体积分数可较高(40%~80%),因而型材轴向结构特性可非常好。主要缺点是模具费用较高;一般限于生产恒定横截面的制品。

3 EP/CF复合材料的应用

3.1 飞行器的轻型化

美国从F-14、F-15战斗机就开始采用EP/CF复合材料,以降低结构质量,提高推力,复合材料占总结构质量的2%~3%。F-18战斗机中先进复合材料已占总结构质量的10.3%,包括水平尾翼、方向舵、垂直稳定板、减速板等,由F-14和F-15的次承力结构材料逐步向主承力结构材料过

渡。F-22战斗机中复合材料的用量已达到24%,新一代直升飞机的复合材料用量高达65%~80%。用树脂基复合材料来代替金属材料制造飞机零部件,可使零部件质量减轻25%~50%,先进复合材料在飞机上的用量及其性能水平已成为飞机先进性的重要考核指标之一^[19]。以复合材料在飞机发动机中的应用为代表,美国通用电器-飞机发动机事业集团公司(GE-AEBG)和普惠公司等喷气发动机制造公司,以及其它一些二次承包公司都在用高性能复合材料取代金属制造飞机发动机零部件。如发动机舱系统的紧推力反向器、风扇罩、风扇出风道导流片等都复合材料制造。如发动机进口口罩的外壳是用美国聚合物公司的EP/CF预浸料(E707A)叠铺而成,它具有耐177℃高温的热氧化稳定性,且表面光滑如镜面,有利于形成层流。又如FW4000型发动机有80个耐149℃高温的空气喷口导流片也是用EP/CF预浸料制造的。

3.2 轻型机枪枪架

在轻型自动武器的研制过程中,需要实现的极其重要的战术技术指标是大幅度减轻武器系统的质量,提高武器的机动性,同时保证轻武器的射弹散布精度,尤其是连发射击精度,以满足现代战争对轻武器的战技指标要求。目前,我国在这方面做了大量的工作,已初见成效。如7.62 mm重机枪已由53式的40.4 kg减轻到67式的15.5 kg;12.7 mm大口径高射机枪已由原来的180 kg减至W85式的40 kg,从而大大缓解了武器威力与机动性之间的矛盾,改善了武器系统的战术使用性能。

目前使用的12.7 mm大口径机枪仍较笨重,特别是枪架较重,而要实现大口径机枪轻量化,提高其机动性,主要靠采用新材料取代传统材料以及改进枪架结构等措施来实现。利用EP/CF复合材料的高比强度、高弹性模量、高阻尼,以及吸振性好、材料性能的可设计自由度大等特点,可以设计出新型大口径机枪枪架,既能保持原有机枪的结构动力学特性,又可大幅度减轻质量,获得了良好的使用效果,从而开辟了树脂基复合材料在大口径机枪枪架上应用的新途径^[20]。

3.3 新型连续抽油杆

有杆泵抽油是当前国内外应用最广泛的机械采油技术,抽油杆是有杆泵系统中的关键部件,也是其中最薄弱的环节。因为抽油杆在工作过程中要承受交变载荷、振动载荷、冲击载荷以及与油管之间的摩擦等多种载荷作用,而且还要经受工作介质中的酸、碱、盐及沙砾的腐蚀与磨砺,工况十分恶劣。抽油杆失效常会引起油井事故。目前广泛使用的常规钢制抽油杆需要大量接箍连接起来才能使用,这些接箍在使用过程中与油管磨损严重,常常发生脱扣甚至断裂,同时接箍会引起活塞效应,加大了运行阻力。此外,钢制抽油杆密度大,对抽油机提升载荷要求高,而且能耗高。常规抽油杆尤其不能满足深井采油的需要。CF具有高强度、高模量、质轻和耐腐蚀的特点,且价格稳步下降,是制备新型连续抽油杆的理想材料。以CF增强EP为主要原材料,采用拉挤成

型工艺制备的新型连续抽油杆具有连续无接箍、横截面小和质轻等优点,完全克服了常规钢制抽油杆的缺点^[21]。

3.4 高精度天线

随着我国通讯业的发展,通信卫星日益显示出其重要地位。通信卫星上的通讯天线系统是其关键设备,为了提高通信卫星信号的收发效率,减少信号损失,对卫星天线的制造精度要求很高。卫星天线暴露在环境中,天线材料和天线结构必须经受住空间环境的考验。CF 复合材料因其极小的线胀系数,弹性模量与密度、线胀系数之积的比值远高于金属材料,而被天线专家们誉为理想的天线结构材料。复合材料天线反射体的结构形式有夹层结构、薄板(壳)结构两种。夹层结构天线是以一定厚度的内外蒙皮与轻质的蜂窝或泡沫材料为夹芯而形成截面较厚的均质结构,其特点是质轻、刚性好,有较好的抵御应力变形的能力,是保障天线型面精度的较佳结构形式,故多为天线设计者所采用。由于 CF 复合材料的比强度和比模量都很高,用其制备薄板式天线,强度、刚性远比铝质天线高,且薄板式结构的天线面板薄、导热快,阳光不均匀照射所造成的面、背和侧的温度梯度小,热应力变形小,更有利于恶劣环境下型面精度的保持。因此,薄板式结构也不失为抛物面天线的一种良好的结构形式。目前星载天线的结构材料已被 CF 复合材料一统天下。地面各种口径的毫米波、亚毫米波的高精度、高稳定性 CF 复合材料抛物面天线已在世界工业发达国家成功应用。CF 复合材料及其应用技术的研究已引起高精度抛物 CF 复合材料天线结构设计及成型工艺的一场变革。电子工业部第三十九研究所研制了低膨胀、高居里温度的精密合金模具材料和中温固化 EP 体系,并采用铺层设计和转移法金属化技术,最终研制出口径为 1000 mm,型面精度达到 0.131 mm 的高精度、薄板式 EP/CF 复合材料抛物面天线^[22]。西北电子设备研究所选择了具有高比刚性、高比强度、低线胀系数的 EP/CF 复合材料,用手工铺层、热压罐成型的工艺方法制得了 EP/CF 复合材料卫星天线肋条。经检测表明,肋条达到设计要求,并将应用于某星载通信天线系统^[23]。

3.5 接骨板

骨折愈合是一个极其复杂的生物学过程,在影响骨折愈合的多种因素中,以骨折局部力学环境和血液供应最为重要。接骨板内固定是治疗四肢长骨骨折的重要手段之一,但接骨板的植入势必会引起骨折环境中的生物学反应,扰乱骨折愈合所必需的生物学环境。因此,接骨板对骨折局部血供和力学环境的影响成为衡量接骨板质量及设计是否合理等的重要参数。如何既保证骨折段稳定,又能使骨折端承受一定的应力刺激,同时尽可能减少接骨板植入对骨折局部血供的损害,一直是人们对接骨板内固定研究和探索的热点。多年来,学者们围绕上述两方面对接骨板的材料、生物相容性、刚度、设计等进行了许多新的探索和尝试,并将一些成功的结果应用于临床,收到了满意的效果。

接骨板固定后,在固定骨段发生骨量丧失和骨结构紊乱

及骨力学性能下降的原因,目前看法尚不统一,可以归纳为 3 种:一是应力遮挡,即由于钢板弹性模量明显高于骨质,使内固定段骨长期得不到生理应力刺激而发生骨结构改变;二是血运破坏,包括钢板压迫手术致软组织骨膜损伤;三是预应力,即在钢板螺钉固定后,骨内产生与骨干长轴方向不同的应力。但不论哪种理论,均与钢板的刚性,钢板与骨干表面的接触面积和固定时间有关。采用 EP/CF 接骨板具有与骨弹性模量相似的特点,骨折固定后可以在骨折端产生微量活动,以刺激周围骨痂形成使骨折得到坚强的 II 期愈合^[24]。

3.6 风电叶片

洁净能源是全世界关心的问题,风力发电则是重要的洁净能源之一。据估计 2020 年世界发电总量中,风力发电要占 12%。世界风力发电进展迅速,这也为用于风力发电装置的复合材料提供了广阔市场。

风力发电装置关键、核心的部分是转子叶片,叶片的设计及其采用的材料决定着风力发电装置的性能和功率,也决定着其电力成本及价格。复合材料在风力发电上的应用,实际上主要是在风力发电转子叶片上的应用。风力发电转子叶片占风力发电整个装置成本的 15%~20%,制造叶片的材料、工艺对其成本有决定性影响。因此,材料的选择、制备工艺的优化对风力发电转子叶片十分重要。风力发电转子叶片材料根据叶片长度不同而选用不同的复合材料,目前最普遍采用的是聚酯树脂/GF、EP/GF 和 EP/CF。随叶片长度的增加,要求提高材料的性能,以减轻叶片的质量。同样是 34 m 长的叶片,采用 EP/CF 比用聚酯树脂/GF 质量降低 34%。因此,叶片材料发展的趋势是采用 EP/纤维复合材料,特别是随功率的增大、叶片长度的增加,更要求采用 EP/CF 复合材料。由于风力发电单位成本随风力发电的单机功率的增大而降低,目前世界风力发电进一步向大功率、长叶片方向发展,除了要求提高材料的性能,对转子叶片也不断提出更新设计要求,进而又对材料提出新要求。因此,EP/CF 复合材料在风力发电上的应用必将不断扩大。

3.7 导电复合材料

导电材料由电绝缘性能较好的合成树脂和具有优良导电性能的填料及其它添加剂通过混炼造粒,并采用注射成型、挤压成型等方法制得。其具有防止带电、除去静电等用途,广泛用于半导体材料、抗静电材料、导电性材料等领域。其分为结构型和填充型两种导电材料。填充型导电材料因加工简单、成本低而得以迅速发展。

CF 与其它导电填料相比,具有密度小、力学性能好、导电性能持久等优点。CF 的电磁屏蔽性能主要源于自身良好的导电性,其电导率随热处理温度的升高而增大,因此高温处理下得到的 CF 的电导率已逐步接近导体,具有较高的电磁屏蔽性能,如经高温处理后的 PAN/EP/CF 复合材料在频率 500 MHz 时其屏蔽效果可达 37 dB^[25]。

4 结语

性能优异的 EP/CF 复合材料已经获得了广泛的应用。

随着 CF 制备技术、CF 表面处理技术的进一步发展以及 EP 制备工艺和固化技术的迅速发展, EP/CF 复合材料的综合性能还将会得到提高。随着 EP/CF 成型新工艺的不断研究和开发, 采用环保、简便、快捷且价廉的成型工艺, 生产性价比更高的 EP/CF 制品, 将会极大地推动 EP/CF 复合材料的发展, 并有效地拓宽 EP/CF 复合材料的应用领域。

参考文献

- [1] 孙酣经. 化工新型材料, 1998(4): 42 - 44.
- [2] 贺福, 等. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 1 - 32.
- [3] 张健康, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(6): 12 - 15.
- [4] Paulo D J, et al. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 289 - 297.
- [5] 马青松, 等. 材料科学与工程, 2000, 18(4): 92 - 97.
- [6] Murphy M J, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(4): 361 - 371.
- [7] Sadeghian R, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(10): 1787 - 1795.
- [8] Kang M K, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(11): 1553 - 1560.
- [9] 李斌太, 等. 航空材料学报, 2006, 26(3): 222 - 225.
- [10] Raju J, et al. Composite Structures, 1999, 47(1-4): 471 - 476.
- [11] 张彦中. 纤维复合材料, 1997(1): 26 - 30.
- [12] Wingard C D. Thermochimica Acta, 2000, 357/358: 293 - 301.
- [13] Pannkoke K, et al. Cryogenics, 1998, 38(1): 155 - 159.
- [14] 赵稼祥. 高科技纤维与应用, 2000, 25(1): 33 - 38.
- [15] 黄克均, 等. 工程塑料应用, 1997, 25(3): 54 - 57.
- [16] Carlsson A, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998, 29(5-6): 585 - 593.
- [17] Creighton C J, et al. Composites Science and Technology, 2000, 60(4): 525 - 533.
- [18] 朱波, 等. 山东工业大学学报, 2002, 32(1): 10 - 12.
- [19] 陆峰, 等. 材料工程, 2003(4): 39 - 43.
- [20] 周亚明, 等. 工程塑料应用, 1998, 26(2): 18 - 20.
- [21] 刘建军, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(5): 32 - 34.
- [22] 李志君, 等. 工程塑料应用, 1999, 27(5): 16 - 18.
- [23] 靳武刚. 工程塑料应用, 1999, 27(11): 20 - 21.
- [24] 祝伟, 等. 苏州城建环保学院学报, 2001, 14(1): 85 - 87.
- [25] 陈立军, 等. 合成树脂及塑料, 2007, 24(2): 78 - 81.

APPLICATIONS AND MOLDING TECHNIQUES OF EP/CF COMPOSITE

Chen Lijun^{1,2}, Wu Fengqin³, Zhang Xinyu^{1,2}, Yang Jian¹, Li Rongxian^{1,2}

(1. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China; 2. Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Shenzhen Novel Company, Shenzhen 518054, China)

ABSTRACT Characteristic of EP/CF composite is described simply. Molding techniques of EP/CF composite are generalized and merits and drawbacks of each molding technique are pointed out. Applications of EP/CF composite are introduced in detail. It is pointed out that the prospect of EP/CF composite is to manufacture products with higher ratio of performance to price by adopting environmentally friendly, simple, fast and cheap molding technique with the development of preparation and surface treatment of CF and preparation and curing technology of EP.

KEYWORDS epoxy resin, carbon fiber, composite, molding technique, application

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1 - 802(100085)

电话: 010 - 82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A - 515(510660)

电话: 020 - 82308865 28876060

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1 - 1415 (200063)

电话: 021 - 62164991 51272622