

预浸料——高性能复合材料用原材料

丕 扬译 王者友校

(上海玻璃钢研究所)

摘 要

对性能、材料鉴定和产品一致性有极高要求的行业,如航空航天、国防、船舶、海上油井、公交交通工具和可再生能源诸部门,预浸料已得到公认。George Mash 对预浸料的材料和制作方法做出了评论。

木工不想亲自由纤维(纤维素)和树脂(木质素)组织原材料来作为产品制造过程的一部分。而事实上复合材料制造商(他们中许多都使用增强塑料连续生产模塑件)却希望如此。难怪,对高性能复合材料来说,获得要求的稳定的高质量是一个难题。有待控制的大量变数,如树脂的选择和含量,纤维增强材料的铺放和含量,催化剂和促进剂类添加剂,浸润和避免空气裹入的程度,真空、温度和压力对固化的程度影响、放热和正确填充模具(闭模工艺时)等是很难同时满足的。

这就是为什么材料供应商要开发一种更有生命力的“原材料”的原因。“预浸料”织物成卷筒状并可直接铺进模具内,不需要进一步浸润,而且避免了操作工人与液态树脂的接触。在该系统中,纤维用预催化树脂预浸渍使其处于稳定的等待期或称“B”阶段,因此,只需在产品模塑阶段将材料提高到引发温度而进行固化即可。随着预浸料的变迁,材料供应商担负的重任是保证:高的纤维体积含量、最佳树脂/纤维组合、低空隙(通常小于 2%)以及高重复性地达到这些要求。预浸料在对性能、材料评定和产品一致性要求极高的行业中的应用已得到认可,如航空航天、国防、船舶、海上油井、公共交通工具和可再生能源诸部门。

为了防止在室温下缓慢发生的交联聚合反应,大多数材料必须保存在-18℃左右的冷藏库内,所以预浸料的储存便成了一个问题。冷藏的预浸料好几年仍可使用。供应商对其产品确定的“外放置寿命”是该材料能在冰柜外保持仍可用的累加时间。超过其最大外放置寿命的材料不可使用,并应该废弃。

对各种应用都有相应的预浸料。树脂可以是聚酯(邻苯或间苯二甲酸酯)、乙烯基或氰酸酯、环氧、酚醛、双马来酰亚胺和聚酰亚胺诸热固性树脂;或热塑性树脂如聚酰亚胺醚 PEI、聚醚砜 PES、聚醚酮 PEK 和聚醚醚酮 PEEK,而增强材料可以是聚乙烯、玻璃纤维(E、S、R 等)、芳纶(Kevlar、Twaron)、碳纤维(沥青、聚丙烯腈,即 PAN 或纤维素)、硼和陶瓷等纤维以单向带、纤维束或带的形式或作为一多向的(双轴的、三轴的)、编织的、针织的或交织的二维或三维织物。织物可根据所期望的样式(指定的形状)、粘着性以及重量和机械性能来选择。选择树脂是按照其韧性、玻璃化温度(其耐热性的度量)和固化时的

其它性能如其预固化粘度、聚合所需的温度和放热量（由固化化学反应产生的热）。预浸料生产商可使用比其相竞争的工艺（例如树脂灌注工艺）所用树脂更粘稠具有增粘功能的树脂，这样就减少了为了增加流动性而损失机械性能的问题。用这种方法生产预浸料可获得高的纤维体积含量，并可从最终产品的机械性能上得到反映。

1 制 造

预浸料可这样制作：用溶剂稀释树脂；使稀释的树脂浸透所指定的纤维；然后蒸发掉浸渍纤维上的溶剂并使之干燥。这种典型的第一代预浸料溶剂浸渍的生产方法包括：干纤维通过张力辊到一浸胶槽，然后经过诸辊筒压紧此胶液成等厚度，并从那里进入一溶剂槽（典型的用于环氧树脂的溶剂是丙酮或二氯甲烷）。从溶剂槽出来后把材料拉过一干燥塔（基本上是一垂直炉），迅速蒸发掉溶剂并使树脂固化到“B”阶段。一定要注意保证不留溶剂，因为溶剂的残留物会使最终制成品固化时产生空隙。此浸渍材料铺上一涂有脱模剂的纸，然后整个儿被捲成产品，进行储存、冷冻，其储存周期可持续几个月或几年。

自动化溶剂加工工艺在连续生产中可产生一致的结果。但其缺点包括：对溶剂的环境关注，环保法规日益严谨；对敞槽浸胶工艺需提供安全、防爆的车间，以及溶解有些坚韧的树脂体系而不损害其机械性能的困难（尽管化学配方的进展已改善了后面的问题）。这些障碍激励了最近采用的另一种替代体系——热熔浸渍。

在这种方法中，一硅酮脱模纸被涂覆上树脂膜（通常是在两面）。干纤维和双面膜组合在一起形成预浸渍单元生产出三组分的层板。这时通过加热的压紧辊筒把粘性的树脂压进纤维以浸透它。然后层合的预浸料通过冷却辊筒并从那里捲上大辊筒供储藏及运输。

树脂膜重量、纤维密度、压紧加热和加压压力、冷却速率和其它参数均数控控制以保证生产重复地达到要求的质量。运行速度高达 170m/min 的精密涂胶机控制树脂膜的重量接近到可在 12~120g/m² 之间进行设定。树脂供应商已调整化学成份以使其适应热熔浸渍的需要，减少了早先对热熔工艺会不象溶剂工艺那样能彻底浸透纤维的担心。包括β射线测量的尖端在线监测使树脂的诸参数能迅速调整从而保证质量。把纤维和树脂集合在精确测定的数量范围内使废料减至最少，并且用少量试验生产即能迅速被优化。

因为热熔工艺比溶剂工艺生产速度快（例如 Century Design 公司制造的有些机器高达 30m/min），所以逐渐降低了成本。热熔工艺的产品首先瞄准了运动器材和其它需要价格上可竞争的高纤维体积含量的领域，但现在正被航空航天和其它高性能领域所采用。在某些情况下为完成在现有（溶剂）工艺中投资的全部效益的需要抑制了对热熔理解的步伐，可是主要的供应商 Hexcel Composites、SP Systems、Toray 和 Cyttec Fiberite 诸公司已大多在热熔设备方面进行了投资。

2 发 展

新近发展趋势的考虑说明材料供应商正一如继往地扩大预浸料工艺的范围。

非常清楚的是，如果其生产、储存和加工的费用能降低的话，预浸料会得到较大的市

场认可。对此贡献最大的是固化温度的降低。Hexcel Composites 公司的一位预浸料专家 Neil Howard 说, 如果温度能降低到足以不需目前在航空航天中通常所用的热压釜固化, 它将产生极大的影响。除了免掉加工管理费用外, 能减少模具成本, 还在复合材料成品中减少弹性后效。Hexcel 的化学家已通过使用 M21, 朝这一方向迈进了一步。M21 是一种第三代韧性环氧基体, 它具有航空航天应用所需的机械强度、刚度和其它性能, 但可在 130℃ 时(而非通常的 180℃) 固化。M21 在湿热老化后在冲击及开孔压缩试验中表现出高的压缩强度。在温度高达 130℃ 还保留湿热性能。此树脂流动性能良好, 而且固化简单不需后固化。M21 可与单向带和多轴织物一起使用作为适用于大型航空航天结构件的预浸料。

M36 这种空中客车公司认可的材料是另一 130℃ 时固化的基体配套材料, 被作为厚膜应用。有趣的是, M36 同样地瞄准树脂灌注工艺, 此工艺与“标准的”航空航天用热压釜预浸料工艺(作为推荐应用单向带和机织织物的预浸料领域) 竞争。因为密度比标准 180℃ 固化基体的约低 10%, 此树脂可节省重量, 优于第二代(增韧的) 环氧树脂, 有着同等的机械性能(例如 Hexcel 的 8552 和 M72, 后者在 Cytec 许可下生产)。其粘度状况和低放热特征使其可与在“半预浸”方法中树脂膜和干纤维层交错的厚铺层共同使用。

通常对预浸料的批评是其生产的难度。铺层法因在层间常需压实使得操作缓慢, 这阻碍了大规模批量生产。预浸料也不大适合复杂的小半径的 3D 几何形状。在这方面预浸料跟 SMC 和 BMC 形成了对照, SMC 和 BMC 因其易于制造而受到汽车工业的青睐。但 SMC 和 BMC 因其纤维短及纤维含量低而缺乏预浸料具有的高方向性机械强度。为了把 SMC 的制造能力和接近预浸料的性能结合起来, Hexcel 开发了一种单向玻璃纤维和碳纤维预浸料的变体。凭借较长(但非连续的) 纤维和不小于 57% 的纤维含量, Hex MC™ 在机械性能方面甚至优于强度最高的 SMC, 从而被推荐用于必须批量生产的刚性、几何形状复杂、重量控制严格的产品。与在碳纤维 SMC 中实际最大纤维束为 3K 或 6K 相比较, 碳纤维变体有 24K、48K 和 60K 的纤维束。和标准的预浸料一样, 产品含有脱膜纸成卷包装, 并有足够的柔韧性和粘性易于堆放和捲放进压缩模具中。

另一家大规模预浸料供应商 SP Systems 同样坚持改进其系列产品, 目前包括在 80℃ 的低温下也能固化的材料。SE 84 是一族能在此温度时固化的多用途的热熔环氧, 但是为了加速模塑也可采用 120℃ 固化。在 21℃ 下长达 8 个星期的外放置寿命, 使其具有其增粘体系扩大了使用范围。因其压缩强度高, 大量用于大型的重负荷构件, 例如高性能快艇船壳和翼梁。同样可在 80~120℃ 固化的 SE 85 是抗微裂纹的橡胶增韧体系。高流动特征使其适用于用真空袋模塑工艺生产厚达 25mm 的层板。另一级别的 SE 90 推荐用于更厚的部件。作结构应用如赛车、桅杆、运动器材和飞行器最理想的体系是 SE 135。据说该材料在 175℃ 的固化体系中提供机械性能的水平相当于一种可在低于 110℃ 时固化的高强度预浸料。

美国预浸料制造商 Fiber Cote 有一设计在 120℃ 固化的增韧环氧体系。最近其 E-765 系列预浸料增加了 6K5HS-T300, 该产品满足了美国联邦航空局的设计许可。80℃ 的湿态工作温度是针对 370g/m² 环氧体系而言的。

固化温度仍可降低, 尽管可能需要恒温箱后固化, 但完全省去了热压釜操作过程。蒙

特利尔的 Simex Technologies 公司生产的 Simprex 乙烯基酯预浸料不仅可在 85℃ 时快速固化, 还能在室温下储存达一年之久。Cytec Fiberite 公司的 Cycom5215 环氧预浸料可用真空袋压法在 65℃ 时固化, 只需随后在 175℃ 的温度下进行后固化。不仅如此, 据说此产品性能还与传统的 175℃ 时固化的环氧树脂相似。

Advanced Composites Group 生产的高性能预浸料能在 65℃ 开始固化。尽管如此低的固化温度不可避免地会损失一些“机械性能”, 但这种预浸料可用于模具、船舶以及其它对结构荷载要求不是很高的领域。

另外值得注意的趋势是大丝束碳纤维在高性能商业化应用上的日益增长。例如美国运动器材专业公司 Aidida Golf 生产几百吨基于 50K 纤维束的碳纤维预浸料并用于每天多达 2.5 万根高尔夫球杆的制造。每根高尔夫球杆大约使用碳纤维/环氧 90g, 高尔夫球杆在恒温箱中于 120℃ 时固化。此固化材料的模量从标准的 33Msi 到最高的 57Msi 范围之间。因价格远低于航空航天级小丝束碳纤维 (典型的 1.2 万根单纤维), 大丝束碳纤维 (48~320K) 在基础设施、电子附件和管件应用上的需求日益增长, 例如自行车架、转向柱和车辆悬置。例如密支根的 Creative Composites 公司大丝束碳纤维/环氧用于雪上汽车的悬置装配。

专用生产预浸料的 Primco 公司在管件产品方面 also 具有很强的能力。它有一系列基于不同的树脂和织物的产品。和一些合伙公司一起生产复合材料管用于电信 (桅杆和天线)、运动器材 (钓鱼杆、高尔夫球杆) 和其它领域。该公司于二、三年前建立了一单向带和织物热熔浸渍的预浸料车间。生产线中的一条是彩色预浸料, 将玻璃纤维、芳纶纤维或碳纤维和着色的工程纤维纱结合在一起, 后者起到了装饰效果, 吸引了运动、休闲和汽车领域消费者的注意。固化的体系可用于操作温度高达 200℃ 的场合。

Bryte Technologies 公司供应的先进复合材料之中有织物预浸料、单向带和两年前开始的一种低温固化的模具用预浸料。TP-200 为 65℃ 固化的增韧环氧, 在后固化后可用于 135℃ 重复循环而无微裂纹。

更值得注意的发展是热塑性预浸料的不断增长的可能性。例如在航空航天、海上油井和基础设施市场上活跃的 Gurit Suprem (其前身是 Sulzer Innotec) 提供一系列用热塑性聚合物如聚酰胺 (PA)、聚酰亚胺 (PI)、聚苯硫醚 (PPS)、聚醚醚酮 (PEEK) 浸渍的单向带、条板和织物。最近其 SUPreme 商标的新增产品包括碳纤维增强 PA 和聚烯烃 (PVDF、PP) 以及以超高强碳纤维和 PBO 纤维为主的变体。Primco 对其 Primsheet™ 热塑性预浸料的美观和机械性能做了大肆宣传, 该材料可用于从单层厚度到几毫米厚的板材。Cytec Fiberite 公司用几种热熔工艺制造其 APC 族热塑性预浸料。法国的 Schappe Techniques 公司生产适用于短周期压缩模塑、气囊模塑和隔板成型的干的热塑性预浸料。

Phoenix TPC 公司提供用 PPS、PES、PEEK、PP 和 PC 树脂浸渍的玻璃纤维 (E 和 S)、芳纶纤维和碳纤维的一系列热塑性预浸带供发电、油和气、航空航天、国防以及工业市场使用。其大量预浸带还用于运动和娱乐商品。SEAL SpA 公司的单向织物和多轴预浸料的 Texipreg® 系列中包括热塑性预浸料。

最后, 目前引起更多注意的是前面提到过的“半预浸”方法已经发展成为一种特殊且合格的材料体系。目前由先进复合材料集团推出的 Hexcel 公司的 HexFIT™、SP Resin Infusion

Technology 的 SPRINT®和 ZPPREG 都是最有名的。这些新材料体系有预催化的树脂膜夹进干纤维织物叠层内,以使加热时树脂横向渗入纤维并固化,与普通预浸料的主要不同是固化阶段前纤维保持干的和未浸渍的状态。

和普通预浸料一样,材料铺入模具并真空袋压;当抽真空时空气通过干的纤维层排出。这时加热时熔融的树脂充分渗入纤维。在固化的复合材料中空隙含量可低到 $\leq 0.5\%$ 。此体系对传统的和低温的环氧均适合,同时可把各种各样的纤维用于单向和多轴的不同形式。用此体系制造的产品在接触模具的一面可获得极高的光洁度,汽车制造商只需要很小的后处理便可获得 A 级表面。制造商们所用方法的差别倾向于根据树脂膜是单面的还是双面的以及从此体系排出空气的方法(在某些情况下借助于分布媒介)。此体系被提出作为一种可行的替代热压釜预浸料,以生产大型复合材料部件(包括厚铺层),此方法快速并具有竞争力。

如前面所提醒的,尽管目前预浸料市场供大于求以及因此产生的价格下降的压力,生产商还是不断改进其产品,在进一步扩大其商品品种和商业领域的同时,为传统的高性能应用提供革新新材料。

(《RP》, 2002, 10: 24~28)

(上接第 44 页)

6 防火消烟的表面毡

美国 Hollinee 玻纤公司与 Avtec 工业公司联合研制出一种新型的玻纤表面毡。该毡经一种不含溴、锑、三水合铝和镁的防火消烟聚合物 TSWB™ 浸渍,用于复合材料表面,在接触明火和强辐射热时,能发挥防火、绝热和消烟作用。该毡在美国复合材料制造者协会(CFA)举办的 2002 年展览会上展出时,反响强烈,展出方被“淹没在样品索取声中”。

该毡品名为 FR Surmat™,适用于多种热固性树脂和热塑性塑料基体,据称可与它们形成优良的力学结合,实现完善的表面增强。

产品特点:

外观:白色连续玻璃纤维,背面为白垩色。

pH 值: 8.7~8.9。

重量: 30g/英尺², 其中毡重 7.4g/英尺², TSWB™ 比重 1.81g/cc。

耐蚀性:耐水,耐气候,耐化学品侵蚀。

耐热性:适应于多种模塑成型、热成形和热固化过程。最高使用温度 245℃。

环境协调性:无毒,生态无害,可抑制树脂产生烟雾,无任何毒素产生。

使用性能:

- 拉伸强度高,易引入拉挤模具。
- 可用于缠绕制件的内表面和外表面。
- 易于树脂传递模塑和真空辅助树脂传递模塑成型工艺。
- 可压入多种热塑性塑料板材或膜材。