



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104130549 B

(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201410376695.3 *C08L 63/02*(2006.01)
(22)申请日 2014.08.01 *C08L 63/04*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08L 77/00*(2006.01)
申请公布号 CN 104130549 A *C08K 13/04*(2006.01)
(43)申请公布日 2014.11.05 *C08K 7/04*(2006.01)
(73)专利权人 上海海事大学 *C08K 7/14*(2006.01)
地址 201306 上海市浦东新区临港新城海 *C08K 5/12*(2006.01)
港大道1550号 *C08J 5/04*(2006.01)
C08J 9/34(2006.01)
(72)发明人 张福华 董丽华 尹衍升 吴新锋
周云 王莉萍 周桐 刘景榕
(74)专利代理机构 上海三和万国知识产权代理
事务所(普通合伙) 31230
代理人 陈伟勇
(51)Int.Cl.
C08L 63/00(2006.01)

审查员 项睿

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

纤维增强树脂复合材料空心球及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纤维增强树脂复合材料空心球及其制备方法,所述纤维增强树脂复合材料空心球的外径为5-15 mm,壁厚为0.3-2.0 mm,密度为0.18-0.40 g/cm³,破坏强度为2-10 MPa,壳体材料为纤维增强树脂,其中纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维中的一种或两种或三种,树脂为环氧树脂,且采用发泡聚苯乙烯球作为芯材模板。本发明具有破坏强度高、密度低的特点,可用于深海固体浮力材料、轻质复合材料和保温材料的密度调节介质,生产工艺能耗低,满足深水固体浮力材料的需求。

1. 一种纤维增强树脂复合材料空心球,其特征在于,所述纤维增强树脂复合材料空心球的外径为5-15mm,壁厚为0.3-2.0mm,密度为0.18-0.40g/cm³,破坏强度为2-10MPa,壳体材料为纤维增强树脂,其中纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维中的一种或两种或三种,树脂为双酚A型环氧树脂、酚醛型环氧树脂或脂肪族环氧树脂,且采用发泡聚苯乙烯球作为芯材模板,所述纤维增强树脂复合材料空心球的组份及其质量份数如下:

环氧树脂:100份

固化剂:30-80份

纤维:10-80份

芯材:20份

偶联剂:0.5-3份

增韧剂:3-8份;

所述增韧剂为邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯中的一种。

2. 如权利要求1所述的纤维增强树脂复合材料空心球,其特征在于,所述固化剂为与环氧树脂配套的环氧树脂,固化剂的种类包括酸酐类固化剂、胺类固化剂。

3. 如权利要求1所述的纤维增强树脂复合材料空心球,其特征在于,所述纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维中的一种或两种或三种,为粉末状态,长度为5-100 μ m。

4. 如权利要求1所述的纤维增强树脂复合材料空心球,其特征在于,所述芯材为发泡聚苯乙烯球,直径为3-12mm,芯材作为模板,空心球成型后芯材收缩成小颗粒。

5. 如权利要求1所述的纤维增强树脂复合材料空心球,其特征在于,所述偶联剂为KH550型硅烷偶联剂。

6. 一种如权利要求1~5任意一项所述的纤维增强树脂复合材料空心球的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

步骤一,以树脂、固化剂、增韧剂、偶联剂为原料配制树脂溶液,在真空脱泡搅拌机上混合均匀;

步骤二,将芯材模板放入滚球机,均匀加入纤维和树脂溶液,直至芯材形成未发生粘连的独立的纤维增强树脂球;

步骤三,将步骤二形成的纤维增强树脂球在鼓风干燥箱中预固化,再放入滚球机中重复步骤二,然后经高温固化形成纤维增强树脂复合材料空心球。

7. 如权利要求6所述的纤维增强树脂复合材料空心球的制备方法,其特征在于,所述滚球机中的成型条件为转速200-600r/min,滚筒轴线仰角为10-40°,树脂溶液加入速度为10g/min,纤维加入速度为5g/min;所述预固化条件为60°C、2小时,高温固化条件为120°C、3小时。

纤维增强树脂复合材料空心球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种空心球及其制备方法,特别是涉及一种纤维增强树脂复合材料空心球及其制备方法。

背景技术

[0002] 复合材料轻量化技术可以降低制品重量和能耗,提高运行效率,因而受到广泛重视。尤其是作为深海开发工程装备的重要基础配置材料的固体浮力材料,其轻质高强度可以为深海水下作业装置提供尽可能大的净浮力,起到浮力补偿、增大有效载荷和作业水深的作用。目前用作固体浮力材料密度调节介质材料的主要是空心玻璃微珠、陶瓷空心球等,如专利CN 201310051104.0、专利CN201110292306.5报道了空心玻璃微珠的制备方法,专利CN 102557594 A报道了一种高强度低密度陶瓷空心球及其制备方法。但低密度、高强度空心玻璃微珠生产技术主要由3M、Emerson、PQ等少数厂家垄断,国内高性能空心玻璃微珠完全依赖进口,导致轻质高强固体浮力材料价格昂贵,难以实现自主工业化生产。而陶瓷空心球一般密度较大,结构均匀性差,且生产工艺能耗高,很难满足深水固体浮力材料的需求。

[0003] 纤维增强树脂复合材料具有强度高、密度低、耐腐蚀等优异性能,但目前为止,我国尚未有可用于固体浮力材料的纤维增强树脂空心球的专利报道。而随着海洋技术的发展,海洋工程装备如海洋石油勘探系统、水下运载系统、海洋观测系统、海底空间站等应用领域对于高性能固体浮力材料需求量不断增大,其应用前景极为广阔。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种纤维增强树脂复合材料空心球及其制备方法。

[0005] 本发明是通过下述技术方案来解决上述技术问题的:一种纤维增强树脂复合材料空心球,其特征在于,所述纤维增强树脂复合材料空心球的外径为5-15mm,壁厚为0.3-2.0mm,密度为0.18-0.40g/cm³,破坏强度为2-10MPa,壳体材料为纤维增强树脂,其中纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维中的一种或两种或三种,树脂为环氧树脂,且采用发泡聚苯乙烯球作为芯材模板。

[0006] 优选地,所述纤维增强树脂复合材料空心球的组份及其质量份数如下:

[0007] 环氧树脂:100份

[0008] 固化剂:30份-80份

[0009] 纤维:10-80份

[0010] 芯材:20份

[0011] 偶联剂:0.5-3份

[0012] 增韧剂:3-8份。

[0013] 优选地,所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂、酚醛型环氧树脂或脂肪族环氧树脂。

[0014] 优选地,所述固化剂为与环氧树脂配套的环氧树脂,固化剂的种类包括酸酐类固

化剂、胺类固化剂。

[0015] 优选地,所述纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维中的一种或两种或三种,为粉末状态,长度为5-100 μm 。

[0016] 优选地,所述芯材为发泡聚苯乙烯球,直径为3-12mm,芯材作为模板,空心球成型后芯材收缩成小颗粒。

[0017] 优选地,所述偶联剂为KH550型硅烷偶联剂,目的为改善纤维与环氧树脂之间的浸润性。

[0018] 优选地,所述增韧剂为邻苯二甲酸二辛脂和邻苯二甲酸二辛脂中的一种。

[0019] 本发明还提供一种纤维增强树脂复合材料空心球的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

[0020] 步骤一,以树脂、固化剂、增韧剂、偶联剂为原料配制树脂溶液,在真空脱泡搅拌机上混合均匀;

[0021] 步骤二,将芯材模板放入滚球机,均匀加入纤维和树脂溶液,直至芯材形成未发生粘连的独立的纤维增强树脂球;

[0022] 步骤三,将步骤二形成的纤维增强树脂球在鼓风干燥箱中预固化,再放入滚球机中重复步骤二,然后经高温固化形成纤维增强树脂复合材料空心球。

[0023] 优选地,所述滚球机中的成型条件为转速200-600r/min,滚筒轴线仰角为10-40°,树脂溶液加入速度为10g/min,纤维加入速度为5g/min;所述预固化条件为60℃、2小时,高温固化条件为120℃、3小时。

[0024] 本发明的积极进步效果在于:本发明纤维增强树脂复合材料空心球具有破坏强度高(2-10MPa)、密度低(0.18-0.40g/cm³)的特点,可用于深海固体浮力材料、轻质复合材料和保温材料的密度调节介质,生产工艺能耗低,满足深水固体浮力材料的需求。本发明纤维增强树脂复合材料空心球为闭孔结构,力学性能突出,可作为固体浮力材料、轻质高强度材料、保温材料等材料的新型密度调节介质材料。

具体实施方式

[0025] 下面给出本发明较佳实施例,以详细说明本发明的技术方案。

[0026] 实施例1:

[0027] 称取环氧树脂(双酚A型环氧树脂)100份,聚酰胺50份,KH550型硅烷偶联剂2份,邻苯二甲酸二辛脂3份,碳纤维粉末10份,常温下在真空脱泡搅拌机中搅拌至均匀状态,配制成混合溶液。称取20份发泡聚苯乙烯球和108份碳纤维粉末,将30份碳纤维粉末和20份发泡聚苯乙烯球按先后顺序放入滚球机滚筒,开动滚球机至200r/min,然后将配好的混合溶液及剩余78份碳纤维粉末加入滚筒,混合溶液加入速度为10g/min,纤维加入速度为5g/min。原料全部加完后将转速升至500r/min,直至芯材形成未发生粘连的独立的碳纤维增强树脂球,停止滚球机,取出放至鼓风干燥箱于60℃干燥2h,完成第一层滚涂。固化剂为与环氧树脂配套的环氧树脂,固化剂的种类包括酸酐类固化剂、胺类固化剂。胺类固化剂可以是聚酰胺。酸酐类固化剂可以是苯酮四羧酸二酐。

[0028] 将制备的碳纤增强树脂球替代发泡聚苯乙烯球重复上述步骤,完成第二层滚涂,并在鼓风干燥箱中于120℃下固化3h,取出测试其破坏强度,若强度不满足要求,则重复上

述步骤,若满足要求,即获得碳纤维增强环氧树脂复合材料空心球制品。

[0029] 实施例2:

[0030] 称取环氧树脂(酚醛型环氧树脂)100份,聚酰胺30份,KH550型硅烷偶联剂3份,邻苯二甲酸二辛脂5份,玻璃纤维粉末55份,常温下在真空脱泡搅拌机中搅拌至均匀状态,配制成混合溶液。称取20份发泡聚苯乙烯球和125份玻璃纤维粉末,将35份玻璃纤维粉末和20份发泡聚苯乙烯球按先后顺序放入滚球机滚筒,开动滚球机至200r/min,然后将配好的混合溶液及剩余90份玻璃纤维粉末加入滚筒,混合溶液加入速度为10g/min,纤维加入速度为5g/min。原料全部加完后将转速升至500r/min,直至芯材形成未发生粘连的独立的玻璃纤维增强树脂球,停止滚球机,取出放至鼓风干燥箱于60℃干燥2 h,完成第一层滚涂。

[0031] 将制备的玻璃纤维增强树脂球替代发泡聚苯乙烯球重复上述步骤,完成第二层滚涂,并在鼓风干燥箱中于120℃下固化3h,取出测试其破坏强度,若强度不满足要求,则重复上述步骤,若满足要求,即获得玻璃纤维增强环氧树脂复合材料空心球制品。

[0032] 实施例3:

[0033] 称取环氧树脂(脂肪族环氧树脂)100份,聚酰胺80份,KH550型硅烷偶联剂0.5份,邻苯二甲酸二丁酯8份,碳纤维粉末80份,常温下在真空脱泡搅拌机中搅拌至均匀状态,配制成混合溶液。称取20份发泡聚苯乙烯球和108份碳纤维粉末,将30份碳纤维粉末和20份发泡聚苯乙烯球按先后顺序放入滚球机滚筒,开动滚球机至200r/min,然后将配好的混合溶液及剩余78份碳纤维粉末加入滚筒,混合溶液加入速度为10g/min,纤维加入速度为5g/min。原料全部加完后将转速升至500r/min,直至芯材形成未发生粘连的独立的碳纤维增强树脂球,停止滚球机,取出放至鼓风干燥箱于60℃干燥2h,完成第一层滚涂。

[0034] 再称取环氧树脂100份,聚酰胺50份,KH550型硅烷偶联剂2份,邻苯二甲酸二丁酯5份,玻璃纤维粉末15份,常温下在真空脱泡搅拌机中搅拌至均匀状态,配制成混合溶液。称取125份玻璃纤维粉末,将35份玻璃纤维粉末和上述制备的碳纤维增强树脂球按先后顺序放入滚球机滚筒,开动滚球机至200r/min,然后将配好的混合溶液及剩余90份玻璃纤维粉末加入滚筒,混合溶液加入速度为10g/min,纤维加入速度为5g/min。原料全部加完后将转速升至500r/min,直至芯材形成未发生粘连的独立的玻璃纤维增强树脂球,停止滚球机,取出放至鼓风干燥箱于120℃固化3h,完成第二层滚涂。取出测试其破坏强度,若强度不满足要求,则重复上述步骤,若满足要求,即获得(碳纤维和玻璃纤维)混合纤维增强环氧树脂复合材料空心球制品。

[0035] 本发明纤维增强树脂复合材料空心球具有破坏强度高(2-10MPa)、密度低(0.18-0.40g/cm³)的特点,可用于深海固体浮力材料、轻质复合材料和保温材料的密度调节介质,生产工艺能耗低,满足深水固体浮力材料的需求。本发明纤维增强树脂复合材料空心球为闭孔结构,力学性能突出,可作为固体浮力材料、轻质高强材料、保温材料等材料的新密度调节介质材料,其性能指标见表1。

[0036] 表1纤维增强树脂复合材料空心球性能指标表

[0037]

| 项目 | 外径(mm) | 壁厚(mm) | 密度(g/cm ³) | 破坏强度(MPa) |
|----|--------|---------|------------------------|-----------|
| 指标 | 5-15 | 0.3-2.0 | 0.18-0.40 | 2-10 |

[0038] 本领域的技术人员可以对本发明进行各种改型和改变。因此,本发明覆盖了落入

所附的权利要求书及其等同物的范围内的各种改型和改变。