

# 预浸料用 BA9916-II 高温环氧胶膜制备工艺研究

## Research on Manufacture Process of BA9916-II High-Temperature Epoxy Film for Prepreg

中航复合材料有限责任公司 马建忠 曹正华 孙占红 李小兵

**[摘要]** 介绍了热熔同步转印法、热熔逗号刮延法、热熔差速刮延法 3 种制膜方式的原理及应用情况,并采用上述 3 种方式对 BA9916-II 树脂进行了制膜工艺研究。结果表明:差速刮延法更适合于具有中高粘度、过滤易分相的 BA9916-II 树脂制膜,其成膜质量高,其碳纤维/BA9916-II 型预浸料力学性能稳定。

**关键词:** 热熔法 树脂胶膜 制备工艺 预浸料

**[ABSTRACT]** The principle and application of three kinds of hot-melt resin film manufacture modes is briefly reviewed, such as synchronous transfer printing, comma scraping extension and differential rotating scraping extension. The three kinds of modes are used to manufacture BA9916-II high-temperature epoxy film, the features of three kinds of modes are compared and analyzed comprehensively. The result indicates, that to use differential rotating scraping extension can efficiently solve the problem in the process of manufacturing resin film, such as high viscosity and easily phase separation, it is beneficial to maintain the stability of mechanical properties of carbon fiber / BA9916-II prepreg, more suitable for manufacturing BA9916-II high-temperature epoxy film.

**Keywords:** Hot melt method Resin film Manufacture process Prepreg

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.S1.065

随着高温环氧增韧型预浸料在航空主承力结构上的推广和应用,高温环氧增韧型预浸料的研制技术已成为航空复合材料制备领域的重点研究课题之一<sup>[1]</sup>。目前高温环氧增韧型预浸料主要采用热熔两步法工艺研制,首先通过胶膜机制备增韧型树脂胶膜,然后再将树脂胶膜与增强纤维通过预浸机热压含浸复合制备出预浸料。该技术具有制备效率高、产品质量稳定、缺陷率低等特点<sup>[2-4]</sup>,胶膜质量将直接决定预浸料树脂含量与树脂均匀性分布,因此制备与精确控制树脂胶膜已成为成功制备高性能预浸料的前提和关键。本文选用同步转印法、逗号刮延法、差速刮延法 3 种热熔制膜方式制备 BA9916-II 高温环氧树脂胶膜,分析了 3 种制膜方式

的结构原理和制膜影响因素,并探讨了不同制膜方式对 BA9916-II 胶膜质量及对碳纤维/BA9916-II 预浸料复合材料力学性能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料及辅料

BA9916-II 高温环氧增韧树脂,中航工业北京航空制造工程研究所研制;CCF300 3K 碳纤维,威海拓展生产;双面离型纸,幅宽 1060mm,法国加斯科尼公司生产。

### 1.2 主要仪器设备

PPM-380 型胶膜机,国产;HT-1000 型胶膜机,国产;KW-30 型胶膜机,国产;SL-8R 型预浸机,国产;SMA-3000 型红外在线测厚仪,国产;TDI8000/IG710 型红外在线测厚仪,美国 NDC 公司研制;Z01B 型圆形取样器,取样面积 0.01m<sup>2</sup>,国产;JA3003N 型电子天平,国产。

### 1.3 胶膜制备流程

将一定量热熔后的 BA9916-II 树脂分别倒入 PPM-380 型、HT-1000 型、KW-30 型胶膜机胶槽内,调整制膜工艺参数,将树脂均匀地转移到离型纸上,经过红外在线测厚检测胶膜面密度,检测合格后冷却覆膜收卷待用。制膜温度为(83±1)℃,离型纸张力控制为(20±3)N,胶膜幅宽为 1000mm,胶膜面密度控制精度为(33±2)g/m<sup>2</sup>,胶膜制备流程见图 1。

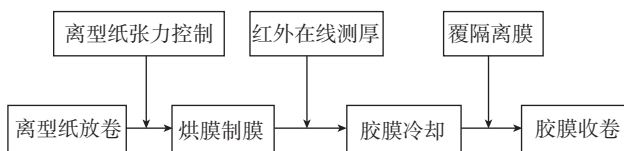


图1 BA9916-II 树脂胶膜制备流程

Fig.1 Technological process drawing of BA9916-II film manufacture

## 2 结果与讨论

### 2.1 制膜结构原理分析

热熔法胶膜机制膜单元主要有涂胶辊、调整辊、贴合辊(送纸辊)3 大部分组成。主要工作原理是将熔融态的树脂放置在由涂胶辊与调整辊之间形成的胶槽中,

附着在涂胶辊表面的树脂随着涂胶辊的转动经由涂胶辊与调整辊之间的间隙被挤出形成胶膜,胶膜随涂胶辊转动再与贴合辊上的离型纸接触摩擦,将胶膜涂敷转移到离型纸上完成制膜,胶膜厚度(胶膜面密度)通过光栅尺调节制膜间隙(涂胶辊和调整辊之间的缝隙)实现。目前国内热熔法制膜方式按照结构原理主要有同步转印法、逗号刮延法、差速刮延法等。图2(a)~(c)分别为同步转印法、逗号刮延法、差速刮延法制膜结构示意图。本试验中 PPM-380 型胶膜机属于同步转印法, HT-1000 型胶膜机属于逗号刮延法、KW-30 型胶膜机属于差速刮延法。

(1)同步转印法结构简单,是一种广泛应用的转印方法,其调整辊、涂胶辊、贴合辊为3辊同步转动,胶膜厚度与制膜间隙成线性关系,制膜间隙是胶膜厚度的主要影响因素。该制膜工艺受到三辊同步转动制约,实际应用表明,涂膜线速度一般不超过 5m/min。

(2)在逗号刮延法中,涂胶辊和贴合辊独立转动,逗号调整辊只做上下移动,用于调整与涂胶辊之间的间隙,使胶膜厚度可在一定范围内变动。由于逗号调整辊自身不转动且上下移动范围有一定的限制,会影响树脂体系中颗粒物或团聚物的通过性。在一般情况下,胶膜厚度  $\delta$  与制膜间隙  $\sigma$  存在以下关系式:

$$\delta = \frac{\omega_2 D_2}{\omega_1 D_1} \cdot \sigma \quad (1)$$

式中,  $\omega_1$  为贴合辊角速度,  $D_1$  为贴合辊辊轮直径,  $\omega_2$  为涂胶辊角速度,  $D_2$  为涂胶辊辊轮直径。从式(1)可看出,当  $\delta$  不变时,如需增大  $\sigma$  可通过降低  $\omega_2/\omega_1$  比率来实现,而  $D_2/D_1$  为定值,通常  $\omega_2/\omega_1$  比率调整范围为 0.7~1。

(3)在差速刮延法中,调整辊、涂胶辊、贴合辊可独立转动,调整辊不但可以调节与涂胶辊之间的间隙,而且可以独立转动,此设计方式可提高中高粘度树脂及颗粒物的通过性。一般情况下,制膜厚度  $\delta$  与制膜间隙  $\sigma$  存在以下关系式<sup>[5]</sup>:

$$\delta = \frac{(\omega_2 D_2)^2}{\omega_1 D_1 (\omega_2 D_2 + \omega_3 D_3)} \cdot \sigma \quad (2)$$

式中,  $\omega_1$  为贴合辊角速度,  $D_1$  为贴合辊辊轮直径,  $\omega_2$  为涂胶辊角速度,  $D_2$  为涂胶辊辊轮直径,  $\omega_3$  为调整辊角速度,  $D_3$  为调整辊辊轮直径。从式(2)可看出,当  $\delta$  不变时,如需增大  $\sigma$  可通过降低  $\omega_2/\omega_1$  比率或提高  $\omega_3/\omega_1$  比率来实现,而各辊轮直径为定值,通常  $\omega_2/\omega_1$  比率调整范围为 0.6~1,  $\omega_3/\omega_1$  比率调整范围为 0~0.5。

当制备低克重胶膜(胶膜面密度  $\leq 40\text{g/m}^2$ ) 时,在胶膜面密度不变的条件下,如能通过调整工艺参数来扩大制膜间隙,可有效减少熔融态树脂分相过滤现象,有

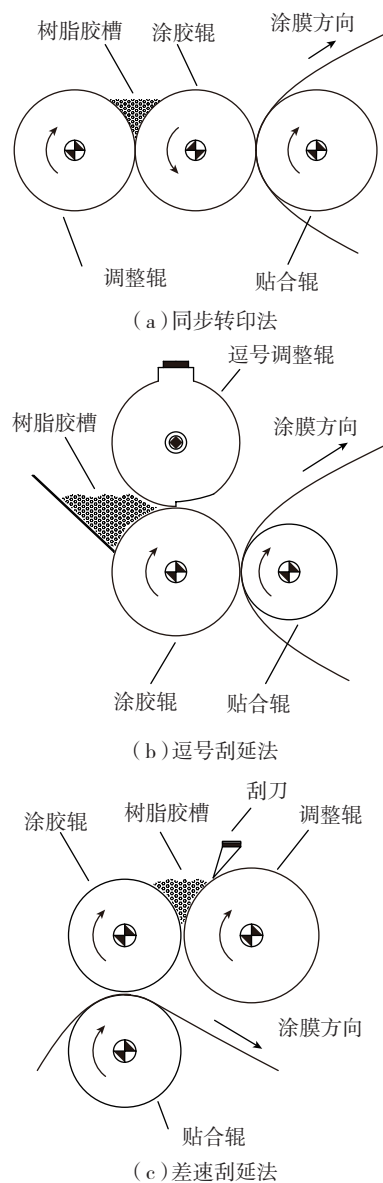


图2 热熔法制膜结构示意图

Fig.2 Diagram of resin film structure manufactured by hot-melt method

利于树脂基体均匀制膜。从表1可看出,采用同步转印法的 PPM-380 型胶膜机制膜效率最低,同时制膜间隙最小;而采用逗号刮延法的 HT-1000 型胶膜机和采用差速刮延法的 KW-30 型胶膜机制膜效率较高,同时, KW-30 型胶膜机比较 PPM-380 型胶膜机制膜间隙可扩大 45%,这正是充分利用了  $\omega_2/\omega_1$  比率和  $\omega_3/\omega_1$  比率的调整关系。

## 2.2 制膜方式对胶膜质量的影响

制膜方式的差异会对胶膜质量产生较大影响。从表2结果可看出, PPM-380 型胶膜机制备出的 BA9916-II 胶膜均匀性较差,树脂基体分相严重,并且转印不完全,这是由于 PPM-380 型胶膜机为同步转印

表1 胶膜机制膜速度及制膜间隙对比

胶膜机型号	结构原理	制膜面密度 / ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ )	制备线速度 / ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ )	制膜间隙 / $\mu\text{m}$
PPM-380	同步转印法	$33 \pm 2$	3.5	23
HT-1000	逗号刮延法	$33 \pm 2$	10	36
KW-30	差速刮延法	$33 \pm 2$	10	42

表2 制膜方式对BA9916-II胶膜质量的影响

胶膜机型号	制备数量 / m	制膜效果
PPM-380	500	树脂基体分相严重,转印不完全,均匀性差
HT-1000	500	树脂基体无明显分相,胶膜表面有较多划痕
KW-30	500	树脂基体无明显分相,胶膜表面均匀

制膜,胶膜被动涂敷转印到离型纸上,此方式适用于中低粘度树脂制膜,制膜粘度范围在  $1.5 \sim 4.5 \text{Pa} \cdot \text{s}$  之间,当制膜树脂粘度超过  $5.5 \text{Pa} \cdot \text{s}$  时,将出现转印不完全,控制精度下降等问题,同时由于制膜间隙较小,致使树脂组份易分相过滤,不利于均匀制膜。HT-1000 型与 KW-30 型胶膜机采用主动刮延涂敷,转印完全,适用于中高粘度树脂制膜,制膜控制精度较高,但由于 HT-1000 型胶膜机逗号调整辊不能旋转,树脂基体内如有较大颗粒物或团聚物时,颗粒物或团聚物容易将制膜间隙阻塞或卡死,制备出的胶膜表面就会出现划痕缺陷,所以 HT-1000 型胶膜机对树脂基体质量要求较高。

图3为本试验采用的3种制膜方式下 BA9916-II 胶膜幅宽方向均匀性分布图。从图中可见,PPM-380 型胶膜机制备出的 BA9916-II 胶膜均匀性较差,胶膜中间厚两侧薄呈凸形趋势,波动范围在  $29 \sim 36 \text{g}/\text{m}^2$  之间,超出胶膜面密度控制精度为  $(33 \pm 2) \text{g}/\text{m}^2$  的要求。HT-1000 型与 KW-30 型胶膜机制膜精度符合指标要求,其中 KW-30 型胶膜机制膜精度可达  $(33 \pm 1) \text{g}/\text{m}^2$ 。

### 2.3 制膜方式对预浸料力学性能的影响

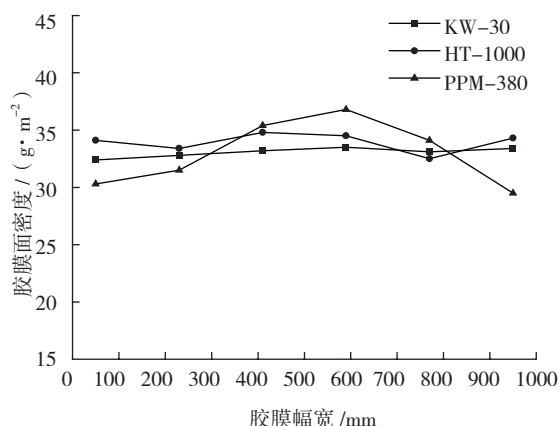


图3 BA9916-II 胶膜幅宽方向均匀性

Fig.3 Uniformity of BA9916-II film in width direction

分别将 PPM-380 型、HT-1000 型、KW-30 型胶膜机制备出的 BA9916-II 胶膜记为第 1、2、3 组,将 3 组胶膜分别与 CCF300 碳纤维预浸复合制备 CCF300/BA9916-II 型预浸料,考察制膜方式对复合材料力学性能的影响,试验结果见表 3。

表3 制膜方式对CCF300/BA9916-II预浸料力学性能的影响

组批	0° 弯曲强度 (常温/干态)/MPa	层间剪切强度 (常温/干态)/MPa	冲击后压缩强度 (常温/干态)/MPa
1	1638	99	252
2	1757	104	271
3	1749	105	279

从表 3 结果可看出,第 1 组力学性能数据要明显低于第 2、3 组力学性能数据,而第 3 组力学性能稳定性最好。造成第 1 组力学性能过低的原因是由于 PPM-380 型胶膜机在制备  $33 \text{g}/\text{m}^2$  BA9916-II 胶膜时,制膜间隙仅为  $23 \mu\text{m}$ ,间隙过小,致使树脂基体分相过滤现象严重,再者被动式转印造成胶膜转印不完全,破坏了树脂基体原有的组分配比,而造成复合材料力学性能下降。第 2、3 组复合材料力学性能稳定可靠,属于 CCF300/BA9916-II 预浸料典型力学性能值。因此,不同制膜方式将对预浸料力学性能产生较大影响,选取 KW-30 型胶膜机制备  $33 \text{g}/\text{m}^2$  BA9916-II 胶膜更有利于保持复合材料力学性能的稳定性。

### 3 结论

热熔同步转印法适合制备中低粘度无增韧型树脂体系胶膜,中高粘度无增韧型树脂体系胶膜适合用热熔逗号刮延法,增韧型中高粘度树脂体系采用热熔差速刮延法成膜质量较高。在本试验选取的 3 种制膜方式中,热熔差速刮延法更适合 BA9916-II 胶膜的制备,更有利于保持碳纤维/BA9916-II 预浸料复合材料力学性能的稳定性。除制膜温度,离型纸张力外,制膜间隙、各辊轮转速配比等工艺参数将对热熔法制膜质量产生较大影响。

### 参考文献

- [1] 梁宪珠,孙占红,张敏,等.航空预浸料-热压罐工艺复合材料技术应用概况.航空制造技术,2011(20):26-28.
- [2] 张凤翻.复合材料用预浸料.高科技纤维与应用,2000,25(3):35-38.
- [3] 赵渠森.先进复合材料手册.北京:机械工业出版社,2003.
- [4] 赵渠森.预浸料技术及其设备.玻璃钢/复合材料,1994,(1):31-36.
- [5] 杨涛,高殿斌,杨公源.宽幅预浸料用胶膜制备技术研究.玻璃钢/复合材料,2008(4):33-35.

(责编 一帆 亿霖)