

碳纤维环氧预浸料前热处理及 储放老化对复材力学性能的影响

陈 萍^{1,2}, 赵月青¹, 李宏福³, 张博明¹

- (1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;
2. 上海飞机制造有限公司航空制造技术研究所, 上海 200070;
3. 北京航空航天大学交通科学与工程学院, 北京 100191)

[摘要] 基于 DSC 测试数据, 采用非模型拟合动力学方法 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 对碳纤维环氧预浸料的固化过程进行研究, 并将试验结果与模型预测进行对比。结果表明, 采用 FWO 法能很好地预测预浸料的固化行为。同时, 结合热隔膜成型工艺特点, 将预浸料分别置于 80℃ 和室温中进行分段处理, 将经不同预处理的预浸料采用相同的固化工艺制作成复合材料板并进行力学测试。结果显示, 随着 80℃ 预加热时间的延长, 层合板剪切强度逐渐降低, 试样厚度增加, 弯曲模量略微低, 弯曲强度出现小幅度波动。室温老化结果表明, 随着老化时间的延长, 层合板的层间剪切性能和弯曲性能都存在小的波动, 但无明显规律。

关键词: 非模型拟合动力学; 前热处理; 储放老化; 力学性能

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2017.16.084



陈 萍

上海飞机制造有限公司主任研发工程师、研究员, 主要从事航空复合材料结构件制造工艺研究。曾获得中国商飞和上海飞机制造有限公司科技进步三等奖各一次。

近几年来, 碳纤维环氧树脂复合材料以其轻质高强、可设计性强、易于整体成型等优点在航空航天领域获得广泛应用。传统的手工铺贴方法在制造大型结构件方面生产效率低、耗时长并且成型质量不稳定, 因此复合材料自动铺放技术得到迅速发展和广泛应用。但是, 自动铺带技术只适用于小曲率大型结构件, 如飞机蒙皮的制造, 而自动铺丝技术虽适用于大曲率复杂型面的制造, 但对于 C 型梁、L 型梁等外形复杂的梁结构, 采用自动铺放技术难以实现^[1]。目前, 国内主要采用手工弯折方法成型预成型体, 而手工操作难以保证成型质量^[2]。针对异形结构件, 可以先采用自动铺放技术高效铺放预浸料平板叠层, 然后通过热隔膜工艺完成预成型, 最后再重新封装固化, 目前这种成型方法

已经在空客公司的军机 A400M 得到应用^[3]。与传统手工铺贴方法相比, 热隔膜成型工艺提高了铺放的精度和生产效率。热隔膜成型工艺先前主要用于热塑性预浸料的成型, 国内外学者对其进行了大量研究, 但针对热固性复合材料的热隔膜工艺成型报道很少。国内, 顾轶卓等^[4-5]采用自行搭建的热隔膜成型装置制备了 C 型碳纤维复合材料预成型体, 考察了成型温度、成型速率、结构件尺寸对成型质量及层间摩擦力的影响。汪冬冬等^[6]采用热隔膜工艺制备了碳纤维复合材料梁/肋零件预成型体, 通过表征固化后零件研究成型压力、温度、时间对成型质量的影响。王永军等^[7-8]采用热隔膜成型工艺成型热固性碳纤维复合材料 C 形结构, 比较了烘箱和热压罐固化两种固化方法对结构件成型质量的

影响;同时对热固性树脂基复合材料热隔膜成型过程进行数值模拟,研究了成型过程中温度、固化度分布、层间滑移及固化变形情况。目前国内关于热隔膜成型工艺的研究局限于成型工艺参数对成型质量的影响,而成型前预浸料的质量是保证复合材料结构件成型质量的关键。为了防止预浸料储存老化,通常使其保持冷冻状态,但在实际生产过程中需要将预浸料解冻后进行裁剪和铺放,对于大厚度大尺寸结构件,预浸料的铺放往往需要几天甚至几周的时间,预浸料长时间暴露于外部环境中不可避免会对成型后的结构件造成影响^[9-10]。同时,在热隔膜成型过程中需要先将预浸料加热到一定温度再成型,对于大型结构件而言,加热和降温需要很长时间,预浸料在非热压罐环境下预加热可能对结构件的性能造成影响。为了降低预浸料储放及预成型过程中热处理对最终结构件质量的影响,有必要对成型前预浸料的固化程度进行评估和预测,同时探索预浸料储放及前热处理对成型后结构件质量的影响。

目前,国内学者普遍采用模型拟合方法研究环氧树脂固化过程,但是以模型为基础的动力学是建立在反应活化能不变的基础上,而环氧树脂的固化过程中反应机理复杂,反应活化能随着固化反应过程发生改变,因此采用模型法描述固化反应行为预测精度低。本文采用FWO非模型拟合方法,避免了模型拟合法中模型形式选择和参数选取不当对预测精度的影响,并且由于等温与非等温条件下拟合得到的动力学参数基本一致,可以通过非等温数据预测等温固化行为。同时,结合热隔膜成型工艺特点,探索预浸料在25℃环境下老化不同时间及80℃热处理不同时间对复合材料板力学性能的影响,为热隔膜成型工艺及装置改进提供指导。

试验材料及方法

1 原材料

碳纤维增强环氧预浸料 CYCOM X850[®] (Cyttec 公司),树脂含量为35%,预浸料外置使用寿命为30天,试验前预浸料存放于冰箱中。

2 材料制备及性能测试

2.1 DSC 测试

DSC 测试采用 Mettler Toledo 公司生产的示差扫描量热仪 DSC1,动态升温速率分别为 2K/min、4K/min、6K/min、8K/min、10 K/min。恒温测试温度为 160℃、180℃、200℃,升温速率 10K/min。

2.2 复合材料板制备及力学性能测试

本文研究预浸料在 25℃ 环境下储放不同时间及 80℃ (80℃ 时树脂粘度达到低粘度平衡区,利于热隔膜成型) 预加热不同时间对最终复合材料板层间剪切性能及弯曲性能的影响。对于在 25℃ 处理的试样,首先将预浸料按照相应标准规定的尺寸切割,分组放入环境箱中并控制温度为 25℃,老化时间为 1~7 周,每组预浸料经老化后取出铺成预浸料叠层;80℃ 预加热试样则结合热隔膜成型过程,将预浸料叠层封装进真空袋,控制压力 0.1MPa,置于烘箱中加热不同时间(2h/4h/6h/8h),最后将预浸料叠层封装进真空袋,在热压罐中完成固化,压力为 0.6MPa。

复合材料试样均采用长春科新 wdw-100 力学试验机进行弯曲性能和层间剪切性能测试,弯曲性能测试按照 ASTM D7264-07 测试,层间剪切根据 ASTM D2344-00 测试。以上复合材料力学性能试样件每组 5 件,性能取平均值。

结果与讨论

1 预浸料固化度预测

1.1 非模型拟合动力学分析方法

一般的固化反应动力学方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中, da/dt 为固化速率, A 为指前因子, $f(\alpha)$ 为反应速率方程,因为升温速率 $\beta = dT/dt$,所以公式(1)可转化为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

在非模型拟合方法中, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 建立了固化度与表观活化能、升温速率 3 者的关系方程^[11-13] 为:

$$\lg\beta = -\frac{0.4567E_a}{RT_i} + A' \quad (3)$$

式中, T_i 为恒速升温过程中不同固化度对应的温度,对于不同的固化度, A' 可以被定义为:

$$A' = \lg \left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 \quad (4)$$

式中, $g(\alpha)$ 为一个与转化率相关的函数。图 1 为不同升温速率下的 DSC 曲线,可以得到不同升温速率对应的峰顶温度 T_p ,结果如表 1 所示。不同升温速率时, $\lg\beta$ 与 $1/T_i$ 的关系见图 2。通过线性拟合可以得到直线斜率和截距,即可求得不同固化度对应的 E_a 和 A' 。反应活化能 E_a 与固化度的关系如图 3 所示。反应开始 E_a 先下降是因为反应初始阶段需要通过吸热才得以进行,所以开始反应活化能较高;随着反应的进行,体系放热促进反应进行,体系粘度降低,链段运动变得容易,所以反应活化能下降。 $0.3 < \alpha < 0.6$, 反应活化能基本保持不变,这是因为随着反应的进行,固化反应由化学反应控制向扩散控制转变,扩散控制效应逐渐明显;当 $\alpha > 0.6$, 反应活化能出现上升趋势,当 $\alpha > 0.8$, E_a 迅速增长,这可能是由于反应后期体系的化学反应发生了变化^[14-15]。

1.2 等温固化行为预测

通过不等温数据对等温条件下转化率和时间的关系进行预测,首先引入一个新的方程:

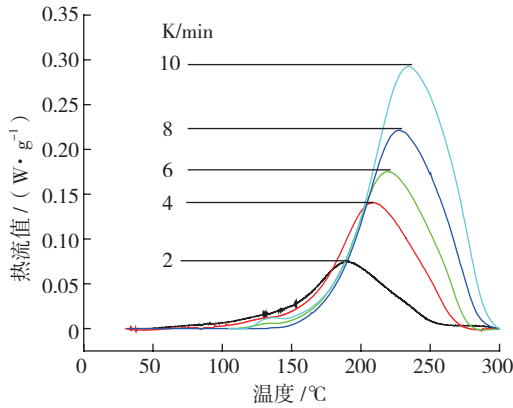


图1 不同升温速率下的DSC曲线

Fig.1 Non-isothermal DSC curing behavior of the resin

表1 不同升温速率DSC 峰顶温度和固化反应热

升温速率 $\beta / (\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	峰顶温度 $T_p / \text{°C}$	固化反应热 / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均固化反应热 / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
2	191.09	110.82	115.51
4	208.4	128.97	
6	219.19	112.46	
8	228.03	108.03	
10	234.49	117.27	

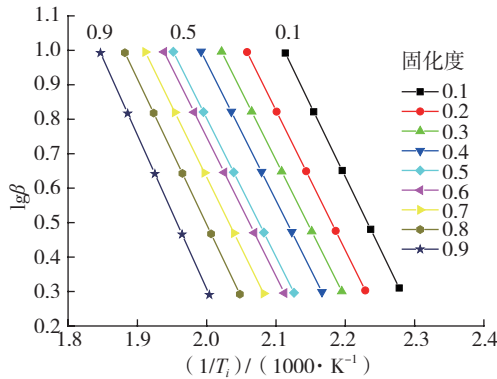


图2 $\lg\beta$ 与 $1/T_p$ 的关系

Fig.2 relationship between $\lg\beta$ and $1/T_p$

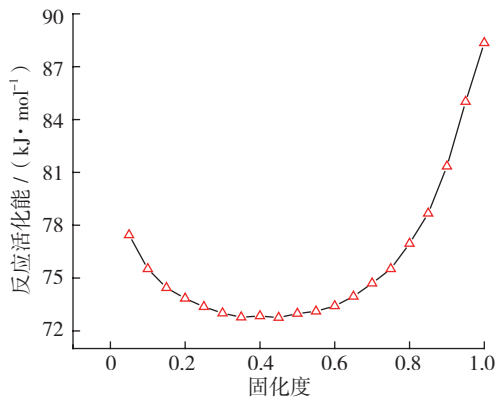


图3 反应活化能与固化度关系

Fig.3 Relationship between reaction energy and curing degree

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) \quad (5)$$

对公式(1)积分,可以得到等温条件下的积分方程:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) = t_a A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{iso}}\right) \quad (6)$$

对公式(2)积分可以得到非等温固化条件下的积分方程:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

公式(7)和(6)相除可以得到等温条件下固化度和时间的关系方程:

$$t_a = \frac{\int_{T_0}^{T_a} \exp(-E_a/RT) dT}{\beta \exp(-E_a/RT_{iso})} \quad (8)$$

通过公式(8)并借助 MATLAB 软件得到等温条件下固化度与时间的关系,如图 4 所示。从图 5 中可以看出,在 160 °C、180 °C、200 °C 条件下 FWO 方法能准确预测该体系环氧树脂的固化反应历程。利用固化度和时间的关系方程可以对预浸料在外置环境中不同时间的固化度进行预测,若外置为恒温条件,则可以根据预浸料失效的固化度预测失效时间;当预浸料的存放温度发生改变时,可以分段近似恒温,通过 MATLAB 计算累计的失效时间。对于热隔膜成型工艺而言,预浸料叠层预成型前需要将预浸料置于模具上加热一段时间,可以通过探测预浸料温度变化对树脂的固化度进行预测。

2 预浸料前处理对复合材料力学性能的影响

2.1 预浸料80°C预加热处理

文中采用 DSC 对预浸料在 80 °C 预加热处理不同时间后的树脂的固化度进行测试,并将其与预测值进行对比以验证模型在预测低温加热条件下树脂固化行为方面的准确性,结果如图 6 所示。可以看出,随着加热时间的延长,树脂的固化度逐渐增加,当热处理时间为 8h 时,树脂的固

化度仅为7%左右。从图6可以发现,预测值与试验值之间存在一定的偏差,但考虑到热处理过程中温度不稳定、热效应流失、计算固化度时数据选取不精准等因素造成的误差,此结果仍较好地验证了模型预测的可靠性。

层间剪切性能是衡量树脂基复合材料界面粘接性能的重要指标。从图7可以看出,在80℃环境下,随着预加热时间的延长,试样层间剪切强度略微下降,而试样的厚度有上升趋势。因为在0.1MPa的压力下加热处理,树脂发生交联反应,并且随着加热时间的延长,树脂的交联程度越大,树脂的交联导致后期固化树脂的流动受到限制,复合材料板的密实度降低,从而造成层间剪切性能变差以及复合材料板厚度的增加。弯曲性能的测试结果如图8所示,经过预加热处理的层合板弯曲模量比未经过处理的层合板略低,弯曲强度出现小波动,但并没有明显的规律。虽然在80℃预加热处理造成层间性能的略微下降,但是复合材料的弯曲性能主要由纤维控制,预加热处理对纤维的性能基本没有影响,所以经过不同时间处理后复合材料板的弯曲性能基本保持稳定。

2.2 预浸料室温储存老化

随着老化时间的延长,预浸料表面树脂的粘性逐渐降低,第7周时预浸料层与层之间基本上没法粘结,铺贴困难。环氧树脂内部含有大量环氧基、羟基、醚键等极性基团,很容易粘附在预浸料表面,室温老化过程中树脂产生一定程度的聚合,极性基团被消耗导致树脂粘性变差。尽管如此,从图9和图10可以看出,不同老化时间预浸料制作的层合板层间剪切性能和弯曲性能随着老化时间的变化发生一定程度的波动,但是波动幅度小。这说明预浸料中树脂基体发生的反应对纤维和树脂之间界面的影响不明显,同时纤维的性能在老化周期内比较稳定。

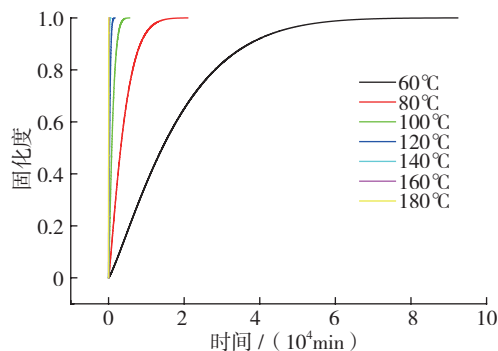


图4 不同温度固化度和时间的预测关系曲线

Fig.4 Prediction chart of relationship between curing degree and time at different isothermal cure temperatures

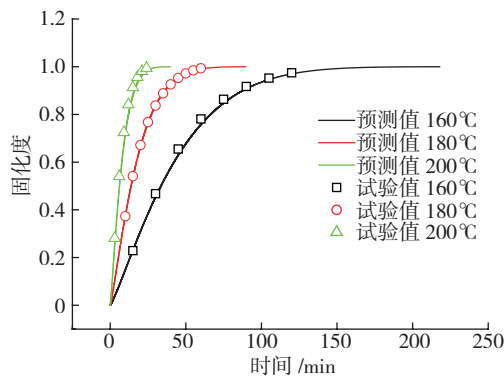


图5 不同温度试验值与预测值比较

Fig.5 Comparison of FWO prediction and experimental values at different temperatures

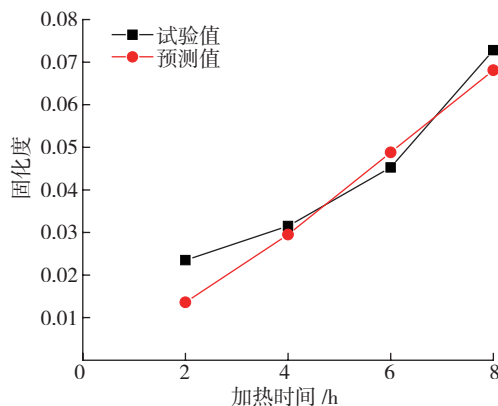


图6 预浸料经80℃处理不同时间后树脂固化度预测值与试验值比较

Fig.6 Comparison of prediction and experimental values of curing degree under different pre-heating time at 80°C

维和树脂之间界面的影响不明显,同时纤维的性能在老化周期内比较稳定。

结论

(1)采用FWO非模型拟合动力学方法得到了固化度与活化能之间的关系,并对等温固化行为进行预

测,结果表明FWO方法能准确预测该体系树脂的固化行为。

(2)将预浸料叠层装在真空袋中抽真空并置于80℃的烘箱中预加热处理,试样剪切强度降低,弯曲模量略微下降,弯曲强度发生小幅度波动,无明显的变化规律。结果表明,在80℃的环境中预加热处理会使得

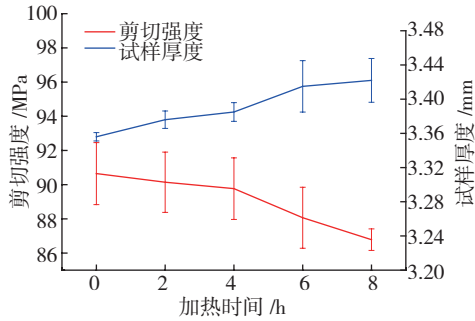


图7 预浸料80℃处理不同时间对复合材料试样层间剪切性能的影响
Fig.7 Effects of pre-heating time at 80℃ on the interlaminar shear property of composite specimens

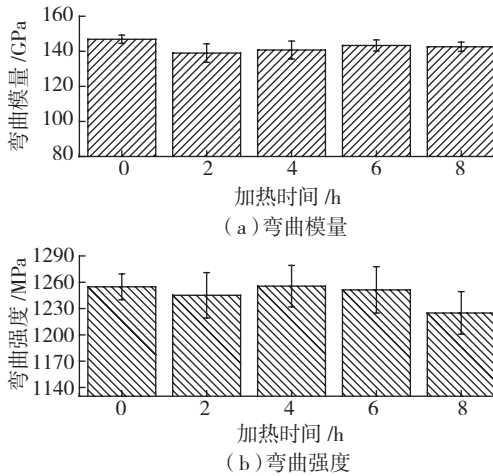


图8 预浸料80℃处理不同时间对复合材料试样弯曲性能的影响
Fig.8 Effects of pre-heating time at 80℃ on the flexural properties of composite specimens

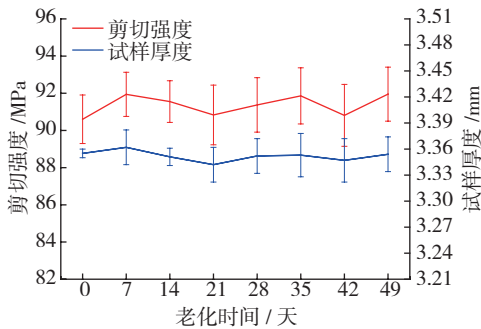


图9 室温老化对复合材料试样层间剪切性能的影响
Fig.9 Effects of aging time at room temperature on the interlaminar shear properties of composite specimens

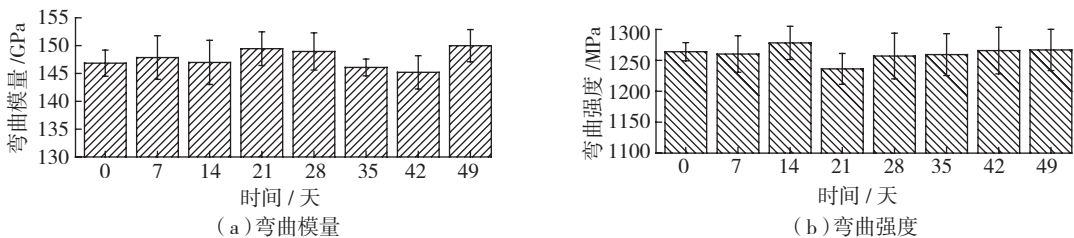


图10 室温老化对复合材料试样弯曲性能的影响
Fig.10 Effects of aging time at room temperature on the flexural properties of composite specimens

树脂流动性变差,影响制件的密实度,造成层间性能下降。应用热隔膜工艺成型大型结构件应严格控制预浸料叠层的预热时间及降温时间,采用冷却系统对预成型后的模具进行降温处理,在不影响预成型体尺寸精度及成型质量的基础上减少整个预成型的时间。

(3) 室温条件下存放不同时间的预浸料制作的层合板的层间剪切性能和弯曲性能发生一定程度的波动,但是幅度很小。尽管如此,在热隔膜成型过程中应尽量减少铺贴时间,避免预浸料长时间暴露于外界环境中造成树脂粘性的降低,影响预浸料的铺贴及最终成型件的成型质量。

参考文献

[1] 匡载平,戴棣,王雪明.热隔膜成型技术[C]//复合材料:创新与可持续发展(上册).北京:中国科学技术出版社,2010.
KUANG Zaiping, DAI Di, WANG Xueming. Technology of hot-diaphragm forming[C]// Composite materials: innovation and sustainable development (Volume I). Beijing: China Science & Technology Press, 2010.

[2] 黄莹.复合材料热隔膜预成型工艺分析[J].机械设计与制造工程,2015(9):20-22.
HUANG Ying. The analysis on the hot diaphragm preforming process for composite material[J]. Mechanical Design and Manufacturing Engineering, 2015(9):20-22.

[3] 陈亚莉.复合材料成型工艺在A400M军用运输机上的应用[J].航空制造技术,2008(10):32-35.
CHEN Yali. Application of composite forming technique in military freighter A400M[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2008(10):32-35.

[4] 姚双,李敏,顾轶卓,等.碳纤维复

合材料 C 形结构热隔膜成型工艺 [J]. 北京航空航天大学学报, 2013, 39(1):95-99.

YAO Shuang, LI Min, GU Yizhuo, et al. Hot diaphragm forming of carbon fiber composite with C-shaped structure[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2013, 39(1):95-99.

[5] 边旭霞, 顾轶卓, 孙晶, 等. 热隔膜工艺温度与成型速率对 C 形复合材料成型质量的影响 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2013(5):45-50.

BIAN Xuxia, GU Yizhuo, SUN Jing, et al. Effects of temperature and molding rate in hot diaphragm forming process quality of C-shaped composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2013(5):45-50.

[6] 汪冬冬, 徐恒元, 龚志红, 等. 碳纤维复合材料梁 / 肋零件热隔膜成型工艺研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2016(10):50-55.

WANG Dongdong, XU Hengyuan, GONG Zhihong, et al. Study on the hot diaphragm forming of carbon fiber composite with beam and rib parts[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2016(10):50-55.

[7] 王永军, 杨凯, 陈森林, 等. 热固性碳纤维编织复合材料 C 形结构热隔膜成型工艺 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015(3):59-65.

WANG Yongjun, YANG Kai, CHEN Senlin,

et al. Hot diaphragm forming of thermosetting carbon woven fabric composite with C-shape structure[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2015(3):59-65.

[8] 元振毅, 王永军, 杨凯, 等. 热固性树脂基复合材料热隔膜成型过程数值仿真 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(7):1339-1350.

YUAN Zhenyi, WANG Yongjun, YANG Kai, et al. Numerical simulation for hot diaphragm forming process of the thermosetting rein matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7):1339-1350.

[9] GRUNENFELDER L K, NUTT S R. Prepreg age monitoring via differential scanning calorimetry[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2012, 31(5):295-302.

[10] GRUNENFELDER L K, CENTEA T, HUBERT P, et al. Effect of room-temperature out-time on tow impregnation in an out-of-autoclave prepreg[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2013, 45:119-126.

[11] OZAWA T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1970, 2:301-324.

[12] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11):1881-1886.

[13] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1966, 4(5):323-328.

[14] 张竞, 蒋英, 王晓东, 等. NLV 法研究高韧性低收缩环氧树脂体系的固化行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12):84-87.

ZHANG Jing, JIANG Ying, WANG Xiaodong, et al. NLV method of a high toughness and low volume shrinkage ratio epoxy system curing kinetics[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(12):84-87.

[15] 叶晓川, 曾黎明, 张超, 等. 酚醛树脂固化的非模型拟合动力学研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(1):36-40.

YE Xiaochuan, ZENG Liming, ZHANG Chao, et al. Model-free kinetic study of phenol formaldehyde resin cure[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(1):36-40.

通讯作者: 张博明, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料界面表征与评价、树脂基复合材料及其结构的设计、复合材料工艺学、透波 / 结构一体化复合材料、碳纤维复合材料在交通运输、机电结构等领域的应用技术开发等, E-mail: zbm_666@qq.com。

Influences of Carbon Fiber/Epoxy Prepreg Pre-Heating and Storage Aging on Composite Mechanical Properties

CHEN Ping^{1,2}, ZHAO Yueqing¹, LI Hongfu³, ZHANG Boming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Institute of Aeronautical Manufacturing Technology, Shanghai Aircraft Manufacturing Corporation Ltd., Shanghai 200070, China;

3. School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

[ABSTRACT] The curing behavior was firstly characterized through different scanning calorimetry (DSC) using model-free kinetic method (Flynn-Wall-Ozawa, FWO). The results show that FWO is suitable to describe and predict the curing process. At the same time, combining with the characteristic of diaphragm forming, prepreg pre-treated at different time and temperatures were used to product composite laminates. Then the interlaminar shear and bending properties were tested. The results show that with the increase of pre-heating time at 80°C, the shear strength gradually decreases while the thickness of the specimens increases. The flexural modules decrease slightly compared with that of specimens without pre-heating. For specimens aging at room temperature, the shear strength and flexural properties show small fluctuation with no obvious regularity as the prolongation of aging time.

Keywords: Model-free kinetic method; Pre-heating; Storage aging; Mechanical property

(责编 逸飞)