

碳纤维/环氧树脂超薄预浸料成型工艺及胶膜匹配性研究

张广成¹,张鸿鸣¹,徐恒元²,冯邵红²,李建川²

(1. 西北工业大学理学院,西安 710072;

2. 航空工业成都飞机工业(集团)有限责任公司复材厂,成都 610092)

[摘要] 采用 DSC 分析了超薄碳纤维预浸料 CF832/T700 所用树脂体系的固化反应动力学参数,通过正交试验研究了预吸胶工艺参数及固化工艺参数对超薄碳纤维复合材料层合板力学性能的影响规律,选用 EA9696NW、LWF-2B 和 FM73M 3 种不同胶膜对超薄预浸料面板与蜂窝芯共固化以确定最匹配的胶膜。结果表明,CF832/T700 预浸料的固化反应活化能为 85.98kJ/mol,反应级数为一级反应,固化反应较慢,前固化温度、固化温度和后固化温度分别为 115℃、135℃、171℃;通过弯曲及拉伸性能确定出的最佳预吸胶工艺参数为预吸胶温度 60℃、预吸胶压力 0.3MPa、预吸胶时间 10min,最佳固化工艺参数为固化温度 130℃、固化压力 0.4MPa、固化时间 2.5h;EA9696NW 胶膜对超薄预浸料面板及蜂窝芯的共固化效果最好。

关键词: 超薄碳纤维预浸料;固化反应动力学;预吸胶工艺参数;固化工艺参数;胶膜

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2018.14.040



张广成

教授、博士生导师,研究方向为聚合物多孔材料的制备及其结构与性能、树脂基复合材料的结构与性能、聚磷腈的合成及其功能化。主持国家自然科学基金等项目 60 多项,发表论文 200 多篇,获国家发明专利 12 项。

碳纤维/环氧树脂复合材料具有优异的力学性能、耐热性能和工艺性能,已成为当今航空航天等高新技术领域首选的树脂基复合材料^[1-4]。目前碳纤维预浸料单层厚度大多为 0.125mm 左右,近年来依靠超声波分散工艺技术可使碳纤维丝束直径减小,从而制备出厚度为 0.04~0.0625mm 的超薄碳纤维预浸料。使用超薄碳纤维预浸料制备复合材料层压板或者夹层结构复合材料的蒙皮,有利于在同等厚度前提下提高复合材料的铺层数以及铺层可设计性,进一步调控改善复合材料的力学性能^[5-7]。

超薄碳纤维预浸料是近年来新出现的预浸料品种,目前对其基本物理性能、成型工艺性能、力学性能等掌握不多。采用超薄碳纤维预浸

料制备复合材料层合板及夹层结构时,预吸胶工艺、固化工艺、胶膜匹配性对其性能的影响十分重要。热固性复合材料热压罐成型工艺中,需要在低于固化温度和固化压力条件下对预浸料铺层进行抽真空预吸胶操作,使预浸料层间中的空气或低分子挥发物排尽,以减少孔隙率,并且不至于将过多树脂排出造成贫胶^[8-9],超薄预浸料制件由于铺层数较多,因此预吸胶工艺更加重要。因此,本文通过 DSC 分析超薄碳纤维/环氧树脂单向预浸料(CF832/T700)固化反应动力学参数,目的在于获取固化反应的活化能、反应速率常数,为固化反应温度的选择提供依据^[10]。其次,通过正交试验研究预吸胶工艺参数与固化工艺参数对超薄碳纤维复合材料性能的影响

规律。最后,考虑到蜂窝夹层结构是航空航天设备中常用结构形式,复合材料面板与蜂窝芯子由胶膜在热压罐共固化胶接而成^[11],共固化中,面板与胶膜之间的匹配性是决定复合材料夹层结构性能的最关键因素,因此选用3种不同胶膜对蜂窝芯及预浸料面板共固化,通过测试夹层结构力学性能确定匹配性最优的胶膜,以期超薄碳纤维预浸料的应用提供试验依据。

试验及方法

1 原材料

超薄碳纤维/环氧树脂单向带预浸料(CF832/T700):厚度0.0625mm,树脂含量(35±3)%,纤维面密度(62.5±3)g/m²,天津汉硕高新材料有限公司。胶膜FM73M:美国Cytec公司;胶膜LWF-2B:黑龙江石化院;胶膜EA9696NW:德国Henkel公司。3种胶膜均为中温固化胶膜,厚度(0.20±0.02)mm,固化压力0.1~0.4MPa,固化温度120~135℃,固化时间110~180min。蜂窝芯YT-1-1.83-29-12:北京航空材料研究院。

2 试验

预吸胶工艺试验:将预浸料裁剪成尺寸300mm×300mm,铺层数量64层,铺层角度0°。采用三因素三水平的正交试验法对层合板进行预吸胶工艺进行优化:预吸胶温度 X 为40℃、50℃、60℃;预吸胶压力 Y 为0.1MPa、0.2MPa、0.3MPa;预吸胶时间 Z 为10min、20min、30min,试件号 X - Y - Z 。后采用统一条件进行热压罐固化,固化条件为120℃/0.3MPa/2h。

固化工艺试验:将预浸料裁剪成尺寸300mm×300mm,铺层数量16层,铺层角度0°。首先对预浸料进行预吸胶,后采用三因素三水平的正交试验法对层合板进行热压罐固化工艺优化:固化温度 X 为

110℃、120℃、130℃;固化压力 Y 为0.3MPa、0.4MPa、0.5MPa;固化时间 Z 为2h、2.5h、3h,试件号 X - Y - Z 。所有试验均在升温前开始加压。

胶膜匹配性试验:将面板进行铺层,尺寸300mm×300mm,铺层数量16层,铺层角度0°,选用优化出预吸胶及固化工艺,采用3种胶膜分别与蜂窝芯复合后在热压罐中共固化制备夹层结构。

3 测试与表征

DSC测试:采用瑞士METTLER TOLEDO公司的DSC-1型差示扫描热分析仪测定,N₂氛围,温度范围为25~300℃,升温速率分别为5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/min。

层合板性能:按照ASTM D 3171采用溶液萃取法测试层合板树脂含量;按照GB/T 3365—2008方法测试层合板孔隙率,按照ASTM D 7264、ASTM D 3039方法,采用深圳三思CMT5105型万

能试验机分别测试层合板弯曲性能和拉伸性能。

夹层结构性能测试:按照ASTM C 297、ASTM C 365、ASTM C 273及ASTM C 393方法,采用深圳三思CMT5105型万能试验机测试夹层结构平拉、平压、剪切及弯曲性能。

结果与讨论

1 超薄碳纤维预浸料固化反应动力学分析

预浸料的固化反应是个复杂的过程,动力学研究的主要目的在于求算固化反应的反应速率,了解固化反应的反应历程。表观活化能 E_a ^[12]被用来衡量树脂体系固化反应的难易程度,由Kissinger方程求得;指前因子 A 是衡量反应速率的参数,由Kissinger方程求得;反应级数 n ^[13]从表观上反映了固化反应机理的变化,由Crane方程求得。

结合图1曲线及表1数据,计算CF832/T700体系的固化反应动力学

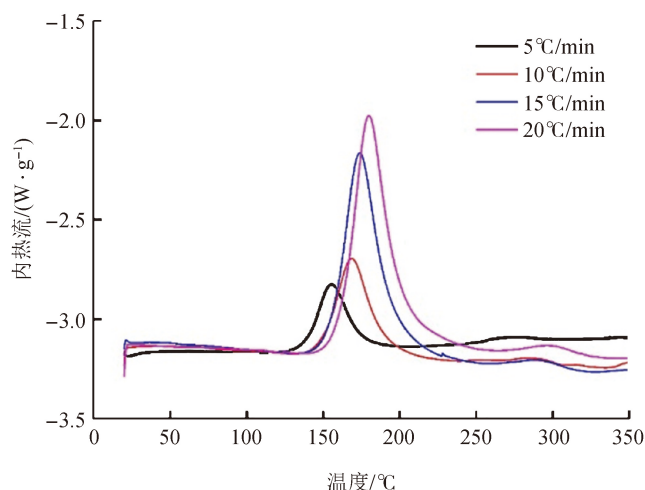


图1 CF832/T700不同升温速率下固化反应DSC

Fig.1 CF832/T700 curing reaction DSC at different heating rates

表1 各升温速率测试结果曲线的放热峰起始、峰顶、终止温度

升温速率/(℃·min ⁻¹)	起始温度 T_i /℃	峰顶温度 T_p /℃	终止温度 T_f /℃
5	118.3	145.2	183.0
10	119.5	155	205.1
15	123.5	162.8	217.0
20	126	167.3	229.2

参数。CF832/T700 体系的反应级数为 0.925, 反应接近于 1 级反应, 体系中无其他副反应; 指前因子为 $8.34 \times 10^9/s$, 活化能为 85.98kJ/mol, CF832/T700 体系在 25 °C、100 °C、120 °C、150 °C 的反应常数 k 分别为: 7.20×10^{-6} 、 7.88×10^{-3} 、 3.14×10^{-2} 和 0.2。

图 2 为预浸料的 $T-\beta$ 外推曲线图, 可见 $T-\beta$ 大致符合线性关系, 将 β 外推至零, 即可得到体系的等温固化曲线^[14]。由拟合方程可得到预浸料固化反应的起始温度、峰顶温度、结束温度, 这 3 个温度在固化过程中也称为前固化温度、固化温度和后固化温度。由拟合方程可知, 起始温度、峰顶温度、结束温度分别为 115 °C、135 °C、171 °C。因此最佳固化工艺为: 从起始固化温度 115 °C 缓慢升温到 135 °C 恒温固化一段时间, 最后升温到 171 °C 保持一段时间使树脂完全后固化。

2 超薄碳纤维预浸料预吸胶工艺研究

不同预吸胶工艺参数制备的复合材料层合板的树脂含量及孔隙率等性能测试, 结果如表 2 所示。发现在不同预吸胶工艺处理后, 9 种工艺所制备的层合板的孔隙率均在 2.5% 以下。随着预吸胶温度、压力的升高, 树脂含量逐渐降低, 但树脂含量(质量分数)均保持在 29% 以上, 未出现贫胶现象。不同预吸胶工艺对试验件弯曲强度影响较大, 对弯曲模量影响较小。选取弯曲强度进行预吸胶工艺参数的正交优化, 经过极差 R 计算, 发现预吸胶温度 A 为主要影响因素, 预吸胶时间 B 影响次之, 预吸胶压力 C 影响最小。3 个因素的优水平组合为 $A_3B_3C_2$, 即预吸胶温度 60 °C, 预吸胶压力 0.3MPa, 预吸胶时间 10min。在此条件下, 可以保证层压板具有较高的弯曲强度和弯曲模量、合理的树脂含量, 以及较低的孔隙率。

3 超薄碳纤维预浸料固化工艺研究

在优化预吸胶工艺基础上, 以试验件的拉伸性能为考核指标, 通过正交试验确定 3 大固化工艺参数的影响次序和最优数的组合, 结果如表 3 所示。对拉伸强度经过极差 R 计算, 发现固化温度 A 、固化压力 B 对层合板拉伸性能影响较大, 固化时间 C 影

响最小, 3 个因素的最优水平组合为 $A_3B_2C_2$, 即本试验的最佳工艺参数为固化温度 130 °C、固化压力 0.4MPa、固化时间 2.5h。

4 超薄碳纤维预浸料与蜂窝夹层结构的胶膜匹配性研究

本文中选用 EA9696NW、FM73M、LWF-2B 3 种胶膜, 以 NOMEX 蜂窝

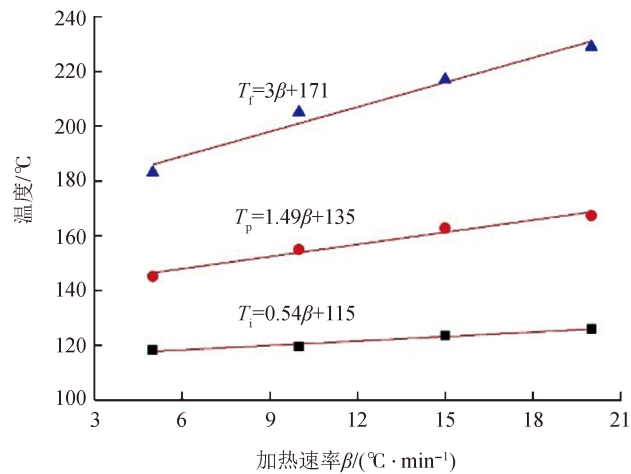


图2 CF832/T700特征温度外推曲线

Fig.2 Characteristic temperature extrapolation curve of CF832/T700

表2 不同预吸胶工艺超薄碳纤维预浸料层合板性能汇总

试验	试件号 A-B-C	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	树脂含量/%	孔隙率/%
1	40-0.1-30	1044.92	94.98	33.50	1.54
2	40-0.2-20	1050.28	95.68	33.53	1.64
3	40-0.3-10	1063.01	96.05	33.52	1.51
4	50-0.1-20	1120.56	97.50	33.07	2.53
5	50-0.2-30	1114.39	98.02	32.38	1.96
6	50-0.3-10	1100.79	96.19	32.79	1.51
7	60-0.1-30	1061.27	96.70	29.62	1.84
8	60-0.2-10	1122.84	99.23	30.62	2.41
9	60-0.3-20	1207.84	112.00	29.65	1.40

表3 不同固化工艺超薄碳纤维预浸料层合板性能汇总

试验	试件号 A-B-C	拉伸强度 /MPa	CV/%	拉伸模量 /GPa	CV/%
1	110-0.3-3.0	1819.32	3.44	107.49	3.44
2	110-0.4-2.5	2157.06	1.77	122.47	1.58
3	110-0.5-2.0	2027.27	1.54	116.86	2.42
4	120-0.3-2.5	1977.45	7.17	109.13	3.28
5	120-0.4-3.0	2200.53	4.17	117.99	1.90
6	120-0.5-2.0	2011.57	5.49	109.57	2.70
7	130-0.3-3.0	2235.03	7.07	110.95	2.14
8	130-0.4-2.0	2136.83	3.58	110.82	2.15
9	130-0.5-2.5	2130.55	2.83	116.54	2.32

为夹层材料,与超薄碳纤维预浸料面板采用真空热压罐法制备夹层结构复合材料,其力学性能测试结果如表4所示。

由表4可见,EA9696NW胶膜共固化出的蜂窝夹层结构平拉强度明显高于其他两种胶膜,破坏发生在蜂窝间,而FM73M与LWF-2B两种蜂窝夹层结构在蜂窝层和面板的黏接界面发生了脱胶,导致平拉强度下降,试样破坏照片如图3所示。EA9696NW的蜂窝夹层结构平压强度较高,且平压模量更高,说明EA9696NW对面板及蜂窝芯的黏接效果更佳。EA9696NW夹层结构剪

切强度和剪切模量较高,破坏发生在蜂窝芯间,FM73M与LWF-2B两种蜂窝夹层结构并未在芯层发生破坏,而是在胶膜接触面上脱落,如图4所示。EA9696NW的蜂窝夹层结构弯曲强度最高,弯曲刚度与FM73M夹层结构相当。综合分析表明,EA9696NW胶膜与超薄碳纤维预浸料蜂窝夹层结构的匹配性最好。

结论

(1)CF832/T700预浸料树脂体系的活化能为85.98kJ/mol,反应级数为一级反应,固化反应较慢,前固化温度、固化温度和后固化温度分别

为115℃、135℃、171℃。

(2)CF832/T700超薄预浸料的最佳预吸胶工艺参数为:预吸胶温度60℃,预吸胶压力0.3MPa,预吸胶时间10min。

(3)CF832/T700超薄预浸料的最佳固化工艺参数为:固化温度130℃,固化压力0.4MPa,固化时间2.5h。

(4)EA9696NW胶膜共固化出的蜂窝夹层结构综合性能最优秀,EA9696NW胶膜与超薄预浸料面板及蜂窝芯的匹配性最佳。

参考文献

[1] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京:国防工业出版社,2006.

YI Xiaosu. Advanced composite material technology research and development[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.

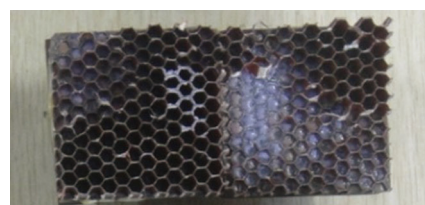
[2] 李威,郭权锋. 碳纤维复合材料在航天领域的应用[J]. 中国光学,2011,4(3):201-212.

LI Wei, GUO Quanfeng. Application of carbon fiber composites to cosmonautic fields[J]. Chinese Optics, 2011, 4(3): 201-212.

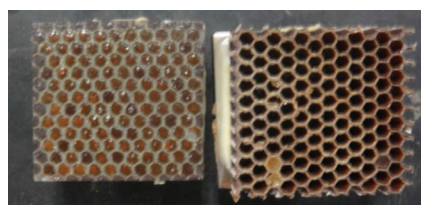
[3] 中国航空研究院. 复合材料结构设计手册[M]. 北京:航空工业出版社,2001.

表4 超薄碳纤维预浸料蜂窝夹层结构力学性能

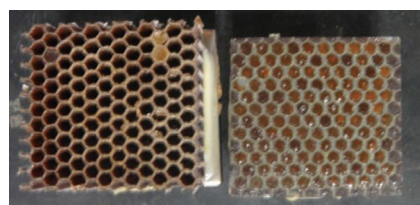
性能		EA9696NW	FM73M	LWF-2B
平拉	平拉强度/MPa	2.14	1.06	1.52
	平压强度/MPa	2.99	2.52	2.95
平压	平压模量/MPa	171.48	127.81	111.65
	剪切强度/MPa	1.61	0.77	0.94
剪切	剪切模量/MPa	51.66	48.05	47.28
	弯曲强度/MPa	23.61	19.32	17.50
弯曲	弯曲刚度/(N·mm ²)	1.08 × 10 ⁸	1.10 × 10 ⁸	9.45 × 10 ⁷



(a) EA9696NW



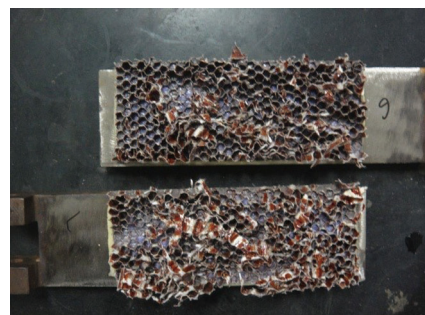
(b) FM73M



(c) LWF-2B

图3 蜂窝夹层结构平拉试验破坏照片

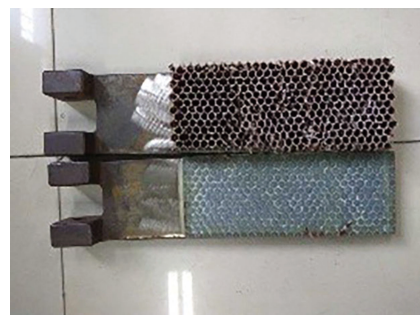
Fig.3 Destruction photo of honeycomb sandwich in flat stretch test



(a) EA9696NW



(b) FM73M



(c) LWF-2B

图4 蜂窝夹层结构剪切试验破坏照片

Fig.4 Destruction photo of honeycomb sandwich in shear test

Chinese Aeronautical Establishment. Design handbook of composites structure[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2001.

[4] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

DU shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12.

[5] 康欣然, 朱书华, 何梦临, 等. 超薄碳纤维预浸料复合材料国内外发展现状和趋势[J]. 航空工程进展, 2016(1): 7-16.

KANG Xinran, ZHU Shuhua, HE Menglin, et al. Current situation and development tendency of thin-ply laminated composites[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2016(1): 7-16.

[6] 刘军, 朱星名, 胡伯仁, 等. 基于超声引导法的薄层化碳纤维性能研究[J]. 热加工工艺, 2014(8): 108-109, 119.

LIU Jun, ZHU Xingming, HU Boren, et al. Based on the ultrasound guided method of carbon fiber ultrathin prepreg performance research[J]. Hot Working Technology, 2014(8): 108-109, 119.

[7] 姚佳伟, 贾紫娇, 牛一凡. 超薄

T700/环氧树脂预浸料力学性能研究及微观结构表征[J]. 塑料工业, 2017, 45(11): 104-106.

YAO Jiawei, JIA Zijiao, NIU Yifan. Study on mechanical properties and microstructure characterization of ultra-thin T700/epoxy resin prepregs[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(11): 104-106.

[8] 曹霞, 万喜伟, 蒋蔚, 等. 树脂基复合材料吸胶工艺研究进展[J]. 航空制造技术, 2014, 57(15): 103-105.

CAO Xia, WAN Xiwei, JIANG Wei, et al. Advance in bleeding technology of resin matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(15): 103-105.

[9] 武彬彬, 闫恩玮, 王莹. 高树脂含量预浸料工程应用研究[J]. 粘接, 2017, 38(6): 40-44.

WU Binbin, YAN Enwei, WANG Ying. Study on application of high resin content prepreg[J]. Adhesion, 2017, 38(6): 40-44.

[10] WAGIH A, MAIMÍ P, GONZÁLEZ E V, et al. Damage sequence in thin-ply composite laminates under out-of-plane loading[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2016, 87: 66-77.

[11] 陈蔚, 成理, 叶宏军, 等. Nomex蜂窝夹层复合材料的成型工艺研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(7): 70-73.

CHEN Wei, CHENG Li, YE Hongjun, et al. Study on the forming process of composites filled with Nomex honeycomb sandwich structure[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2017(7): 70-73.

[12] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

[13] KAEHLBLE D H, SMITH T. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1974, 12(8): 473-475.

[14] 陈平, 赵海林, 马峰, 等. 环氧树脂/聚酰胺体系固化工艺分析[J]. 功能材料, 2015, 46(15): 15105-15108.

CHEN Ping, ZHAO Hailin, MA Feng, et al. Analysis on curing process of epoxy resin/polyamide system[J]. Functional Materials, 2015, 46(15): 15105-15108.

通讯作者: 张广成, E-mail: zhangguc@nwpu.edu.cn.

Investigation on Molding Process and Film Compatibility of Carbon Fiber/Epoxy Ultra-Thin Prepregs

ZHANG Guangcheng¹, ZHANG Hongming¹, XU Hengyuan², FENG Shaohong², LI Jianchuan²

(1. School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China;

2. Composite Factory, AVIC Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610092, China)

[ABSTRACT] The curing reaction kinetic parameters of CF832/T700 ultra-thin carbon fiber prepreg/epoxy resin systems were studied through DSC tests. The influence laws of pre-absorbing process parameters and curing process parameters on the mechanical properties of ultra-thin carbon fiber composite laminates were investigated by orthogonal tests. The most suitable adhesive film was determined by using three different adhesive films of EA9696NW, LWF-2B and FM73M to co-cure the ultra-thin prepreg laminates and Nomex honeycomb. The results show that the curing reaction activation energy of CF832/T700 prepregs is 85.98kJ/mol, the curing reaction is a slow first-order reaction. The pre-curing temperature, curing temperature and post-curing temperature are 115°C, 135°C and 171°C, respectively. The bending and stretching experiments were carried out with the orthogonal analysis, the best pre-absorbing and curing process parameters are obtained, including pre-absorbing temperature 60°C, pre-absorbing pressure magnitude 0.3MPa and pre-absorbing time 10min. The best curing parameters of curing temperature, curing pressure and curing time are 130°C, 0.4MPa and 2.5h. The EA9696NW adhesive film presents the best co-curing performance.

Keywords: Ultra-thin carbon fiber prepreg; Curing reaction kinetics; Pre-absorbing parameter; Curing parameter; Adhesive film (责编 逸飞)