

# 低温固化非热压罐成型树脂及其复合材料性能

许 皓 欧秋仁 张 帅 唐中华

(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

**文 摘** 通过DSC、红外光谱、流变仪和力学性能测试等方法,研究了3228树脂及T700/3228预浸料的性能。结果表明:3228树脂初始固化温度为67.9℃,峰值固化温度为89.5℃;在60℃时具有大于2h的低黏度平台期,黏度值在20~30 Pa·s;温度大于65℃后表现出低温快速固化的特性;采用60℃预固化1h,80℃固化3h的非热压罐成型工艺方案,制备的复合材料具有较低的孔隙率和良好的力学性能。

**关键词** 非热压罐成型树脂,非热压罐成型,孔隙率

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.01.008

## Properties of Low Temperature Curing Out of Autoclave Resin and Its Composites

XU Hao OU Qiuren ZHANG Shuai TANG Zhonghua

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

**Abstract** The performance of T700/3228 prepreg was studied by differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopic, rheometer and mechanical properties testing. The result shows that the initial curing temperature and peak curing temperature are 67.9℃ and 89.5℃, respectively. The viscosity for 3228 resin at 60℃ is between 20 to 30 Pa·s and maintains more than 2 h. When temperature is above 65℃, the rapid curing characteristics is showed. The composite with low porosity and good mechanical properties have been prepared by adopt 60℃ procuring 1 h, 80℃ curing 3 h as molding process plan.

**Key words** Out of autoclave resin, Out of autoclave technology, Porosity

### 0 引言

先进复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳等优异的性能,近年来逐渐取代铝合金广泛应用于航空航天领域。随着复合材料需求的不断增大,降低复合材料的成本越来越受到人们关注。据统计复合材料制造成本约占总成本的70%,因而降低复合材料成本的核心任务在于开发低成本的制造技术。非热压罐成型技术(简称OoA技术)是近来发展迅速的一种低成本复合材料技术,其主要优点在于避免了热压罐高昂的设备成本和运行成本,可使用木模和玻璃钢模等低成本的模具。航空航天复合材料既要实现制作的大型化或超大化,又要实现低成本化,OoA也许是目前同时兼顾两者的较为现实的选择<sup>[1]</sup>。OoA技术经过了20多年的发展,已用于全碳纤维材料飞机‘白骑士2号’的机翼和ACCA货运飞机机身等结构件<sup>[2-3]</sup>。

目前市场上已有不少商业化的OoA树脂,比较主流的产品有:ACG公司推出的MTM45-1、MTM44-

1、MTM46等,Cytec公司的CYCOM5320,Hexcel公司的HexPly M56、HexPly M21, Park公司推出的E-763, Tencate公司的TC275以及Toray公司的2511HT等产品<sup>[4]</sup>。这些树脂要达到良好的性能,成型温度一般在130~180℃,固化时间需要5h以上,需要的制造成本依然比较大。因此,开发低温快速固化的OoA树脂体系成为人们关注的重点。

航天特种材料及工艺技术研究所开发的低温快速固化预浸料树脂体系3228,具有80℃低温固化的特点,可应用于大型航天器结构件、蒙皮的低成本制造。本文采用DSC和红外光谱研究3228树脂的固化过程,通过旋转黏度计研究3228树脂流变特性,总结分析固化工艺参数,制定优化T700/3228预浸料的成型工艺方案,拟为其工程应用提出参考建议。

### 1 实验

#### 1.1 材料

3228树脂:航天特种材料及工艺技术研究所; T700碳纤维:12K,纤维体密度1.8 g/cm<sup>3</sup>; T700/3228

收稿日期:2020-06-29

第一作者简介:许皓,1991年出生,工程师,主要从事航天特种材料及工艺技术研究工作。E-mail:843768317@qq.com

预浸料:树脂含量31%~33%,挥发分小于1%。

## 1.2 试样制备

T700/3228单向预浸料,纤维面密度为(135±5) g/m<sup>2</sup>,树脂质量分数31%~33%,单层厚度为0.125 mm。将预浸料裁剪成310 mm×310 mm的下料样板,按照[0]<sub>16</sub>和[45/-45]<sub>4S</sub>的铺层顺序下料。铺层过程中,预浸料需要每隔3层或4层预压实一次,每次在真空下保持10~15 min,预压实方式如图1所示。完成铺层后将复合材料层压板转移至烘箱中加热固化成型。

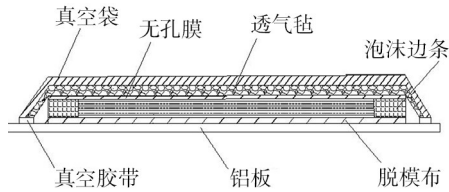


图1 OoA成型层压板制备示意图

Fig. 1 Diagram of OoA forming laminates

## 1.3 性能测试

**DSC测试:**采用瑞士梅特勒-托利多公司生产的DSC822e测试仪,测试温度范围25~250℃,测试树脂在升温速率为5、10、15℃/min时的热流率。

**黏度测试:**使用美国BrookField DV-II黏度计,测试3228树脂的流变性能,具体操作如下:(1)以5℃/min的升温速率,每10℃为一个采样点,测试树脂在40~100℃树脂的黏度值;(2)分别在50、55、60、65、70℃恒温条件下测试3228树脂黏度随时间的变化值。

**力学性能测试:**力学性能测试采用日本岛津公司生产的AG-1250 kN力学性能测试机,按照GB/T3354—2014测试拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率,GB/T3355—2014测试纵横剪切强度及模量,GB/T3856—2014测试缩强度、压缩模量,GB/T3356—2005测试曲强度、弯曲模量。

**红外光谱分析:**用Nicolet iS50红外测试仪,500~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率10 cm<sup>-1</sup>。采用研磨法制样,分别对固化时间为1、2、3、8 h的3228树脂进行测试。

## 2 结果分析

### 2.1 DSC分析

3228树脂的DSC数据如图2所示,3228树脂只有一个固化反应放热峰,随着升温速率升高,固化反应放热峰面积变大;峰位随升温速率增高而整体后移,这是由于传热滞后原因造成的<sup>[5]</sup>。

DSC曲线的初始温度 $T_0$ 、峰值温度 $T_p$ 、及终止温度 $T_i$ 如图3所示。采用外推法将升温速率外推至0,得到固化反应的初始温度 $T_0=67.9$ ℃、峰值温度 $T_p=$

89.5℃、及终止温度 $T_i=94.7$ ℃。由于T700/3228预浸料预应用于低温固化OoA工艺,因此将固化成型的预固化温度设计在60~70℃,固化反应温度设计在80℃。由于3228树脂固化反应放热峰是简单的单峰,固化反应机理比较简单,因此不考虑后固化。

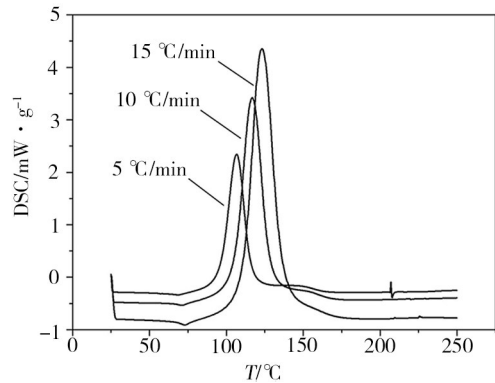


图2 3228树脂不同升温速率的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves for 3228 resin with different heating rates

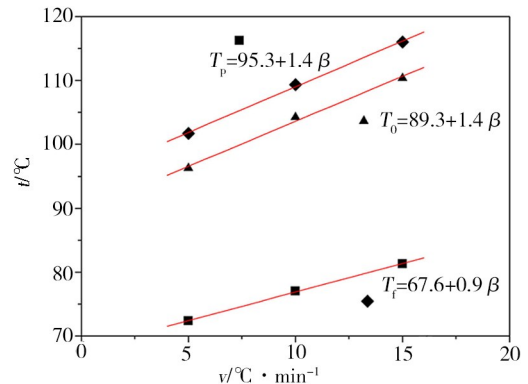


图3 3228树脂体系的等温固化温度

Fig. 3 Isothermal curing temperature of 3228 resin

### 2.2 红外光谱分析

3228树脂在80℃烘箱中固化1、2、3、8 h的红外光谱如图4所示,图中标记的波数在912 cm<sup>-1</sup>处的峰为环氧基的特征峰。

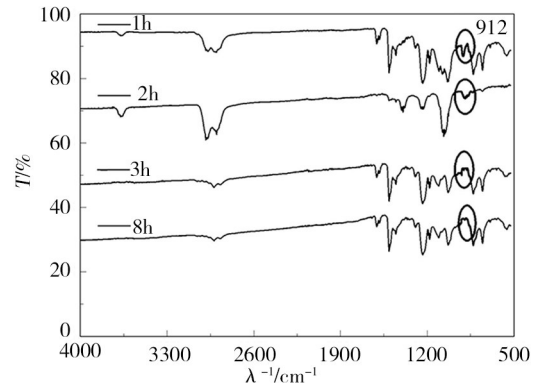


图4 3228树脂体系的红外光谱图

Fig. 4 Fourier infrared spectra of 3228 resin

可以看出80℃固化1 h和2 h后在912 cm<sup>-1</sup>处仍有明显的吸收峰,表明树脂体系中还存在没有开环的环氧基团,树脂并未完全固化。观察固化3 h的红外

外光谱可以发现环氧基的特征峰已经消失,说明3228树脂在80℃下固化3h,环氧基团已反应完全。将固化3h的红外光谱图与固化8h的红外光谱图进行对比,可以发现在912 cm<sup>-1</sup>处二者光谱图几乎一致,可以认为3228树脂在80℃固化3h已接近完全固化,因此T700/3228预浸料的固化时间可设定为3h。

### 2.3 黏度分析

OoA成型工艺需要控制和设计好预浸料在固化成型中各阶段的流变性能;在铺放预浸料阶段,需要保持于纤维处排气通道畅通,铺层时夹杂的空气、预浸料放置过程中吸收的湿气以及树脂体系中的挥发分从通道中排除。如果树脂黏度太小、流动性太强,铺层抽真空时容易阻排气,气氛尚未完全排出就封闭在树脂中,会造成成型后材料的孔隙率升高。另一方面,如果树脂的黏度太大,会无法充分浸润纤维,成型后的材料也容易存在比较高的孔隙率<sup>[6-8]</sup>。因此,需要树脂在室温下拥有足够大的黏度,在铺放预浸料时,不会阻塞排气通道;另一方面,在固化反应阶段,树脂应有足够的流动性,可以充分的浸润纤维<sup>[9]</sup>。

3228树脂的动态黏度曲线如图5所示,从图中可以看到树脂在40℃时树脂的黏度已经大于440 Pa·s,在40~60℃树脂的黏度快速的从440 Pa·s下降至20 Pa·s并进入低黏度平台期,当温度高于100℃后,树脂发生固化反应,黏度快速爬升。从3228树脂动态黏度曲线上看,室温下3228树脂拥有足够大的黏度,有利于预浸料铺放以及真空袋压时的排气;当温度到达60℃后,树脂的黏度降低至20 Pa·s,但该黏度值比较大,因此需要提供较长的时间使其充分浸润纤维。

图6为3228树脂在50、55、60、65、70℃恒温条件下测试3228树脂的等温黏度随时间的变化曲线。从图6可以看到3228树脂具有较为明显的触变性,50℃时最低黏度高达95 Pa·s左右,55℃时快速下降至39 Pa·s左

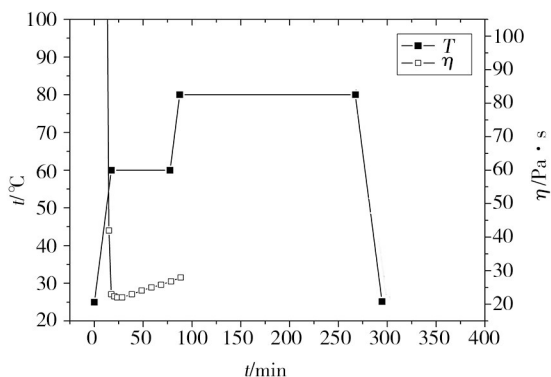


图7 60℃预固化(左)与70℃预固化(右)的T700/3228复合材料的固化方案

Fig. 7 The curing scheme of T700/3228 composites precured at 60℃ (left) and 70℃ (right)

右。这种黏度断崖式下降特性有利于OoA成型时预浸料在低温下的排气和高温下的快速浸润干纤维和填充孔隙。60℃时最低黏度为20 Pa·s,黏度随时间延长缓慢增长,低黏度平台期大于120 min,可以为树脂充分浸润纤维提供足够的浸润时间。温度超过65℃后,黏度随时间延长迅速增大,呈现出低温快速固化的特性。

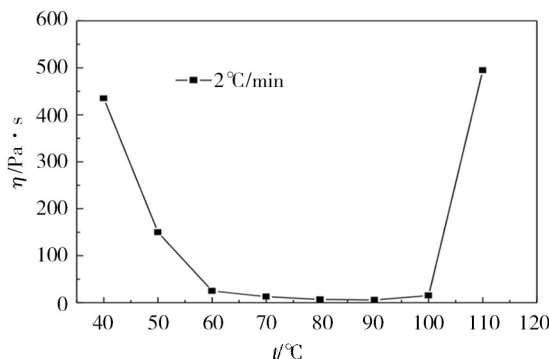


图5 3228树脂温度-黏度曲线

Fig. 5 Temperature-viscosity curve of 3228 resin

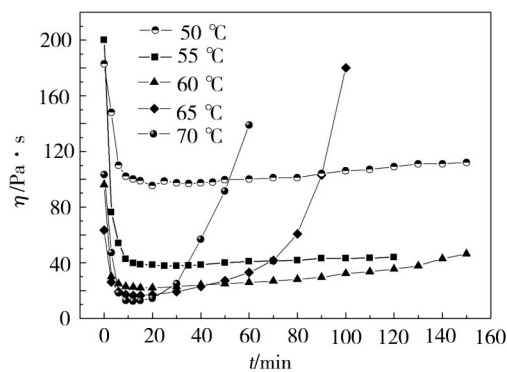
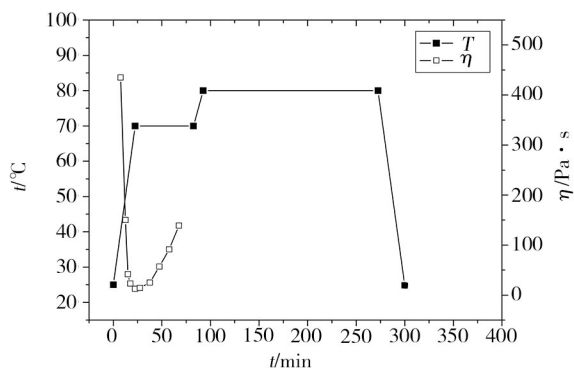


图6 3228树脂的温度-时间黏度曲线

Fig. 6 Temperature-time viscosity curves of 3228 resin

### 2.4 固化工序分析

根据3228树脂的固化特征和流变学特征,设计了两套固化工艺方案进行比较,探究预固化温度对复合材料层压板性能的影响:方案一为60℃预固化1h,80℃固化3h;方案二为70℃预固化1h,80℃固化3h,固化方案如图7所示。





分别采用方案一和方案二成型工艺制备 2 mm 厚单向复合材料样板。超声 C 扫结果如图 8 所示,从 C 扫结果看按方案一制备板成型质量好,未检测出明显的分层、疏松和气泡等缺陷。方案二制备的板中存在均匀分布的疏松、分层现象。考虑到方案一和方案二的样品制备过程中,只有预固化阶段存在差异,因此说明在 70 ℃下预固化,树脂固化速度比较快,浸润纤维的过程时间短,存在浸润不充分的情况。两种预固化方案的 T700/3228 复合材料样板金相照片中(图 9),可以看到 70 ℃预固化的材料内部存在明显的大孔隙和未浸润的干纤维,而 60 ℃预固化的材料内部孔隙相对小很多。从黏度上看,当温度升高到 70 ℃时,树脂已经开始快速固化,黏度快速从 12.5 升高至 139 Pa·s,维持在低黏度状态的时间不足 20 min;而 60 ℃预固化,树脂黏度在预固化阶段始终保持在 20~30 Pa·s 的理想范围,有利于树脂浸润纤维。按照 GB/T3365—2008 碳纤维增强塑料孔隙率和纤维体积分数试验方法,方案一制备的复合材料孔隙率为 2.3%,方案二制备的复合材料孔隙率为 5.0%,而相同的预浸料采用模压工艺,材料的孔隙率在 0.39%。因此 60 ℃是理想的预固化温度,想要进一步降低该体系材料的孔隙率,需要在 60 ℃延长保温时间,达到更好的浸润效果<sup>[10]</sup>。

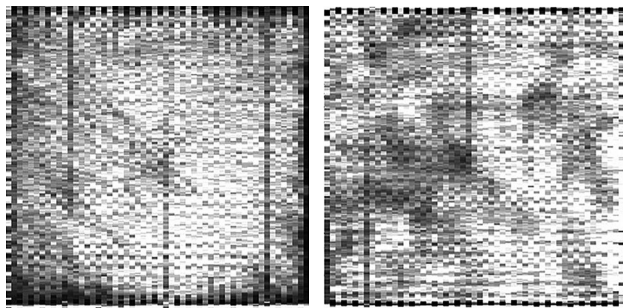


图 8 60 ℃预固化(左)与 70 ℃预固化(右)的 T700/3228 复合材料层压板的无损检测图

Fig. 8 NDT diagram of T700/3228 composite laminates precured at 60 ℃ (left) and 70 ℃(right)

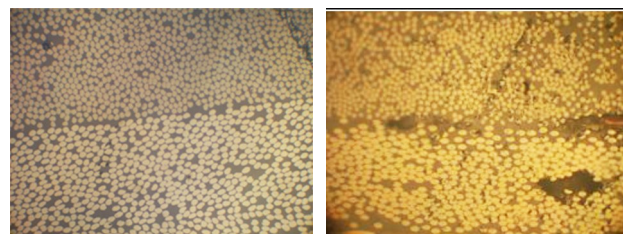


图 9 60 ℃预固化(左)与 70 ℃预固化(右)的 T700/3228 复合材料层压板的金相照片

Fig. 9 Metallographic photographs of T700/3228 composite laminates precured at 60 ℃(left) and 70 ℃ (right)

## 2.5 力学性能分析

采用 OoA 成型工艺与模压成型工艺的 T700/3228 复合材料力学性能如表 1 所示。模压工艺得到材料拉伸强度 2 013 MPa,压缩强度 1 189 MPa,弯曲强度 1 648 MPa,层间剪切强度 93 MPa。OoA 工艺得到的复合材料拉伸强度为 1 923 MPa,压缩强度为 983 MPa,弯曲强度为 1 432 MPa,层间剪切强度 78 MPa,与模压成型复合材料的相应性能相比,保持率拉伸强度为 95.5%、压缩强度 82.7%、弯曲强度 86.9%、层间剪切强度 83.9%。可以发现 T700/3228 复合材料体系 OoA 成型的复合材料力学性能比模压成型要略低,但依然具有比较好的力学性能,最低保持率在 82.7% 以上。上述结果表明 T700/3228 为适合非热压罐成型工艺低温固化预浸料。

表 1 T700/3228 复合材料 OoA 成型力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of T700/3228 composites by OoA molding

成型方法	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	压缩强度 /MPa	压缩模量 /GPa
模压	2013	125	1189	120
OoA	1923	120	983	115
保持率/%	95.5	96	82.7	95.8
成型方法	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa	孔隙率 /%
模压	1648	120	93	0.39
OoA	1432	120	78	2.3
保持率/%	86.9	100	83.9	-

## 3 结论

(1)通过分析 DSC 放热曲线采用外推法得到 3228 树脂的理论预固化温度为 70 ℃,固化温度为 80 ℃,后固化温度为 95 ℃,考虑到预研究 T700/3228 预浸料的低温固化 OoA 工艺,因此将固化成型的预固化温度设计在 60~70 ℃,固化反应温度设计在 80 ℃。

(2)通过分析 3228 树脂的红外光谱,发现 3228 树脂在 80 ℃下固化 3 h 可以完全固化,因此将 3228 树脂的固化时间设定在 3 h。

(3)通过分析 3228 树脂等温黏度曲线和动态黏度曲线发现:3228 树脂在室温下具有高黏度,40 ℃黏度值大于 440 Pa·s;当温度升高至 60 ℃时,树脂的黏度下降至 20 Pa·s,并可以长时间稳定在该值附近;当温度升高到 65 ℃,树脂固化活性增高,黏度快速升高,具有低温快速固化的特性。

(4)通过设计两组试验,对比发现 60 ℃预固化 1 h、80 ℃固化 3 h 是比较理想的固化方案,得到的复合

材料板孔隙率2.3%,通过分析认为要进一步降低孔隙率,需要延长预固化时间。

(5)通过与模压成型的试样相比,发现采用OoA工艺制备复合材料具有理想的力学性能,与模压试验对比各项力学性能的保持率都在82.7%以上。因此可以得出结论,T700/3228是一种适合OoA工艺的低温固化预浸料。

#### 参考文献

[1] 唐见茂. 航空航天复合材料非热压罐成型研究进展[J]. 航天器环境工程,2014,31(6):577-583.

TANG J. Progress in the out of autoclave process in aerospace composites [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2014,31(6):577-583.

[2] 刘善国. 国外飞机先进复合材料技术[J]. 航空制造技术,2014(19):26-31.

LIU S. Advanced Composite technology of foreign aircraft [J]. Aviation Manufacturing Technologies,2014(19):26-31.

[3] 刘代军,陈亚莉. 美国先进复合材料货运飞机研究进展[J]. 航空制造技术,2010(7):68-71.

LIU D, CHEN Y. Research progress of American advanced composites cargo aircraft [J]. Aviation Manufacturing Technologies,2010(7):68-71.

[4] 罗云烽,彭公秋,曹正华,等. 航空用热压罐外固化预浸料复合材料的应用[J]. 航空制造技术,2012(18):26-31.

LUO Y, PENG G, CAO Z, et al. Application of composites manufactured with out-of-autoclave prepreg for aviation industry [J]. Aviation Manufacturing Technologies,2012(18):26-31.

[5] 欧秋人,嵇培军,肖军,等. 适于RTM的氰酸酯树脂制备及性能[J]. 宇航材料艺,2015,45(4):79-82.

OU Q, Ji P, XIAO J, et al. Properties of modified cyanate ester for RTM [J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45 (4):79-82.

[6] RIDGARD C. Out-of-autoclave composite technology for aerospace, defence and structure [C]. SAMPE09 Spring Symposium Conference Proceeding. Baltimore, MD: Society for the Advancement of Material and Process Engineer, 2009.

[7] THOFFINSON B, BIERMANN T. Production of void free composite parts without debulking [C]. 31<sup>st</sup> International SAMPE Symposium. Las Vegas NV: Society for Advancement of Material and Process Engineering, 1986:480-490.

[8] THOFFINSON B, BIERMANN T. Degree of impregnation od prepregs-effects on porosity [C]. 32<sup>nd</sup> International SAMPE Symposium. Anaheim, CA: Society for Advancement of Material and Process Engineering, 1986:1500-1509.

[9] 杨茂伟,刘建,刘振濮,等. 非热压罐成型低孔隙率复合材料技术研究进展[J]. 宇航材料工艺,2016,46(6):21-25.

YANG M, LIU J, LIU Z, et al. Research progress of out-of-autoclave technology for porosity composite [J]. Aerospace Materials & Technology,2016,46(6):21-25.

[10] 陈超,张娅婷,顾轶卓,等. 碳纤维/环氧复合材料孔隙率缺陷的工艺影响因素研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2014(5):51-55.

CHEN C, ZHANG Y, GU Z, et al. Study on process influencing factors of void defects in carbon fiber/epoxy composites[J]. FRP/Composites,2014(5):51-55.