

# 高柔性低面密度预浸料的制备与性能研究

刘大伟 李波 李刚 杨小平

(北京化工大学,有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

**文 摘** 考察了高韧性预浸料用环氧树脂体系黏度对预浸料加工工艺的影响,探讨了涂膜和预浸复合工艺参数对预浸料质量的影响,采用热熔法工艺成功制备了高柔性低面密度预浸料。评价了预浸料的质量参数,单层厚度达到 $(25\pm 5)$   $\mu\text{m}$ ,具有优良的粘结性和铺覆性。力学性能测试结果表明,相对于常规厚度预浸料,高柔性低面密度预浸料复合材料的层间断裂韧性、层剪强度和弯曲强度分别提高了19%、27.7%和15.3%。微观形貌观察表明高柔性低面密度预浸料制备的复合材料具有较好的界面结合强度。

**关键词** 热熔法预浸料,低面密度,断裂韧性,复合材料界面

中图分类号:TQ327.3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.010

## Preparation and Performance of Highly-Flexible Prepreg With Low Surface Density

LIU Dawei LI Bo LI Gang YANG Xiaoping

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029)

**Abstract** The effects of viscosity of high toughness epoxy resin on prepreg process technique were investigated, and the effects of process parameters during film preparation and impregnation on prepreg quality were discussed. The highly-flexible prepreg with low surface density was successfully fabricated through hot-melt method. The physical properties of high-flexible prepreg with low surface density were evaluated, which has a thickness of  $(25\pm 5)$   $\mu\text{m}$  and has stable quality and good manufacturability. Testing results showed that the mechanical properties of the composites made from the ultra-thin prepreg are enhanced especially for the interlaminar fracture toughness, interlaminar shear strength and flexural properties. Morphology observation indicated excellent interfacial properties of composites prepared from high-flexible prepreg with low surface density.

**Key words** Hot-melt prepreps, Ultra-thin, Fracture toughness, Interfacial properties

### 0 引言

碳纤维复合材料具有比强度高、耐腐蚀和可设计性好等突出优势<sup>[1]</sup>,是未来航天航空先进复合材料的重要发展方向。碳纤维预浸料是复合材料理想的中间材料,可以精确地控制树脂和纤维的含量,其质量和性能参数可以显著影响复合材料的成型过程,并最终影响复合材料制品的性能<sup>[2]</sup>。通过调整预浸料的质量和性能参数(如厚度、树脂含量等)、铺放层数、铺放位置和次序等可以实现复合材料的可设计性<sup>[3]</sup>。常规单向预浸料的单层厚度通常为0.10~0.30 mm,面密度120~300  $\text{g}/\text{m}^2$ ,由于航天航空领域对复合材料结构优化设计的需要,低面密度预浸料(超薄预浸料)的需求日益凸显,其单层预浸料厚度要达到0.03~0.04 mm,面密度小于70  $\text{g}/\text{m}^2$ ,而且对于预浸料复合材料的高柔性提出了更高的要求。鉴

于实际应用需求,本文采用热熔法工艺制备了高柔性低面密度预浸料,考察了树脂体系黏度特性对预浸料加工工艺的影响,探讨了涂膜和预浸复合工艺参数对预浸料质量的影响,评价了低面密度预浸料的质量参数,并研究了预浸料复合材料的力学和界面性能。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

碳纤维:日本东丽公司 T300-3K,预浸料用高韧性环氧树脂体系由北京化工大学先进复合材料中心自行研制。

#### 1.2 预浸料制备工艺参数

根据预浸料的树脂含量,确定树脂胶膜面密度,根据树脂粘温特性设置涂膜温度,制备环氧树脂胶膜待用。在预浸复合之前,根据预浸料厚度要求设置相应的辊筒间隙(压力)、辊筒温度、牵引速度等参数,

收稿日期:2016-04-27

作者简介:刘大伟,1988年出生,博士,主要从事碳纤维复合材料的制备及应用技术研究。E-mail:david61816@aliyun.com

然后启动预浸机,将上下两层胶膜同时和铺展的碳纤维进行热压复合,制备高柔性低面密度预浸料,确定的具体工艺参数见表1。

表1 预浸料制备工艺参数

Tab.1 Technological parameters of prepreg

设备	热板温度/°C	热辊温度/°C	牵引速度/m·min <sup>-1</sup>
涂膜机	95	85	15~30
预浸机	120~125	125	5~15

### 1.3 复合材料成型工艺

高柔性低面密度预浸料制备复合材料成型工艺: 130°C/1 h + 180°C/2 h, 130°C 开始加压 0.5 MPa, 180°C 加压 6 MPa 并保压 2 h。

### 1.4 性能测试与表征

复合材料的弯曲性能测试参照 GB/T 3356—1982, 层间剪切强度测试参照 GB/T 3357—1982, 断裂韧性  $G_{IC}$  测试参照 ASTM D5528—1994, 所有力学性能试验在 Instron 公司的 5600 型力学试验机上进行。采用 Zeiss Supra55 扫描电子显微镜观察复合材料断面的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂体系黏度特性的影响

在预浸料制备过程中,对加工工艺性和预浸料质量影响最大的因素是树脂体系的黏度和粘性。要制备高柔性低面密度预浸料,树脂的黏度不能太高,否则树脂胶膜厚度难以减小,树脂黏度小有利于制备低面密度胶膜,同时有利于复合过程中碳纤维的开纤。但树脂胶膜的粘性同时会变大<sup>[4]</sup>,在预浸复合时树脂胶膜不容易从离型纸剥离,因而预浸料的加工工艺性变差。对于本实验制备的高柔性低面密度预浸料而言,树脂体系的热压预浸黏度最好控制在 5~10 kPa·s,所研制的树脂体系在 85~125°C 时的黏度基本在上述黏度范围之内,这也是确定预浸料制备工艺中涂膜温度和预浸复合工艺参数的主要依据。图1为树脂体系的黏温曲线。

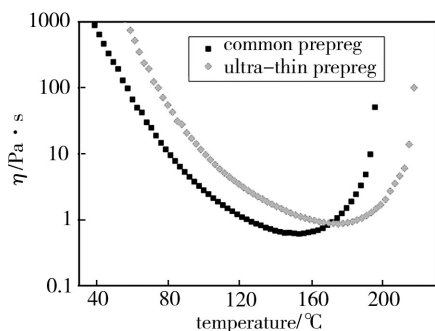


图1 高柔性低面密度与常规预浸料树脂体系的黏温曲线

Fig.1 Viscosity-temperature profile of ultra-thin and common prepregs

### 2.2 加工工艺参数的影响

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第4期

### 2.2.1 涂膜温度的影响

涂膜温度包括加热板温度和涂胶辊温度,对树脂胶膜的制备有重要影响。涂胶辊温度主要影响树脂的成膜性,如果温度太低,胶膜厚度会变大,不利于制备低面密度胶膜;如果涂胶辊温度太高,树脂黏度太小,制备胶膜过程中无法形成均匀胶膜。加热板主要起到预热树脂的作用,其影响作用与涂胶辊温度基本相同。因此,为确保低面密度树脂胶膜的厚度和质量稳定性,必须严格控制涂胶辊温度和加热板温度。本文研制的树脂体系在 150°C 下的凝胶时间为 9.5 min,因此确定最佳涂膜温度为 85°C,该温度下黏度约为 7.5 kPa·s,完全满足低面密度预浸料的工艺要求。

### 2.2.2 预浸复合工艺参数的影响

在预浸复合工艺参数中,辊筒间隙(压力)和温度是最重要的两个参数。辊筒间隙主要用来控制预浸料的厚度,从而影响预浸料中的树脂含量以及树脂对碳纤维的浸润效果。但由于辊筒温度变化时,会引起树脂体系密度和黏度等变化,对树脂的浸润效果影响更大。因而根据所研制的高韧性预浸料树脂体系,辊筒间隙和温度是需要同时调整的<sup>[5]</sup>。

对于高柔性低面密度预浸料的制备,必须从树脂涂膜和预浸复合两个工艺过程进行控制,选择最适宜的涂膜温度、辊筒间隙(压力)和温度,调控树脂体系的黏度和粘性在合理范围内,有利于提高树脂对碳纤维的浸润性,获得粘结性和铺覆性良好的低面密度预浸料。本文研制的树脂体系最佳预浸温度为 125°C。

### 2.3 高柔性低面密度预浸料的质量参数

通过控制树脂体系黏度、涂膜和预浸复合的工艺参数,成功制备了高柔性低面密度碳纤维预浸料。预浸料中碳纤维平整连续,没有明显交叉、起皱或断裂等缺陷;预浸料中树脂分布均匀,没有明显的树脂富集区和缺胶区。常规预浸料的单位面积碳纤维质量为  $(130 \pm 5)$  g/m<sup>2</sup>,低面密度预浸料的单位面积碳纤维质量为  $(30 \pm 5)$  g/m<sup>2</sup>,所制备预浸料的质量参数见表2,可见高柔性低面密度预浸料的单层厚度可以达到  $(25 \pm 5)$  μm。

表2 预浸料的质量参数

Tab.2 Physical parameters of prepregs

体系	树脂含量/%	面密度/g·m <sup>-2</sup>	单层压厚/μm
低面密度	40±5	60±5	25±5
常规	35±5	200±5	140±10

### 2.4 复合材料的力学性能

图2列出了高柔性低面密度预浸料复合材料层剪强度和断裂韧性  $G_{IC}$ ,并与常规预浸料复合材料进行了对比。常规预浸料制备的复合材料层剪强度为 70.7 MPa,断裂韧性  $G_{IC}$  为 1 666 MPa。而高柔性低面密度预浸料制备的复合材料层间剪切强度达到 90.3

MPa, 断裂韧性  $G_{1c}$  为 1 983 MPa, 分别提高了 27.7 % 和 19 %。

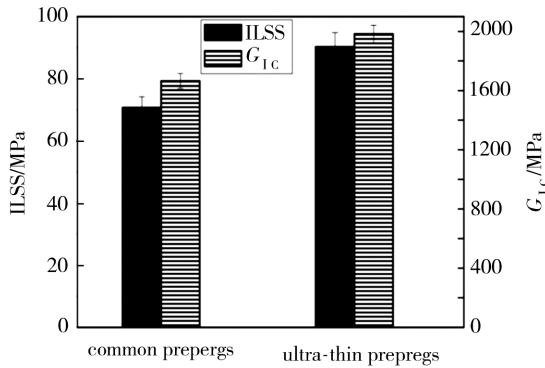


图2 高柔性低面密度与常规预浸料的复合材料层剪强度和断裂韧性

Fig.2 ILSS and  $G_{1c}$  of composites

图3是高柔性低面密度与常规预浸料制备的复合材料弯曲性能数据对比。可以看出,相对于常规预浸料,由高柔性低面密度预浸料制备的复合材料,弯曲强度和模量分别提高了 15.3% 和 5.4%。

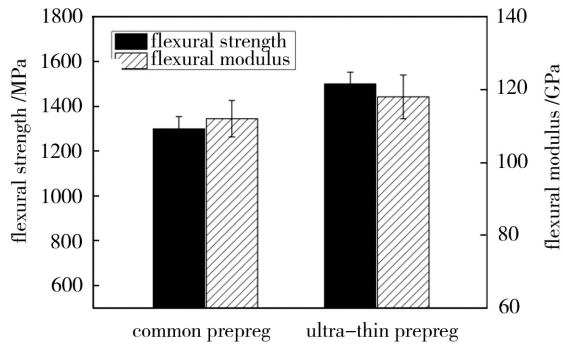


图3 高柔性低面密度与常规预浸料的复合材料弯曲性能

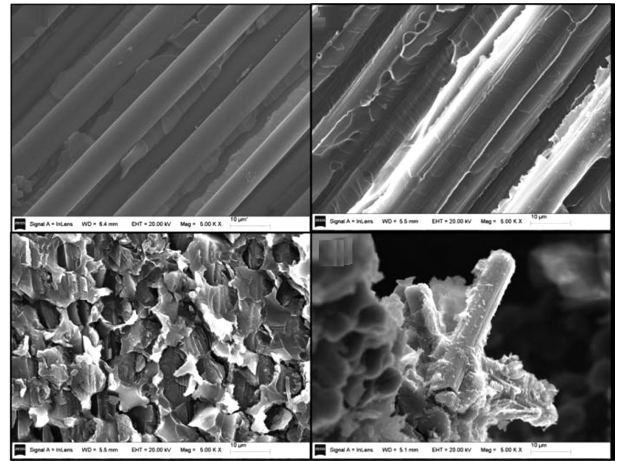
Fig.3 Flexural properties of composites

相对于常规预浸料复合材料,由高柔性低面密度预浸料制备的复合材料的层剪强度、断裂韧性和弯曲性能均有提高,一方面是由于所研制的高韧性预浸料用环氧树脂体系的渗透性和浸润性有了很大的提高,实现了复合材料的高柔性;另一方面在高柔性低面密度预浸料的制备过程中,纤维束被完全展开和拉直,对于提高碳纤维的强度效率起到了一定效果。

### 2.5 复合材料界面

复合材料  $G_{1c}$  测试样条的断面 SEM 照片如图 4 所示。从常规预浸料复合材料断面形貌可看出,纤维表明较光滑,树脂对于纤维的浸润性较差。而高柔性低面密度预浸料制备的复合材料断面处,纤维表面覆盖大量环氧树脂,纤维与树脂界面结合十分紧密,无清晰的界面层,由于纤维与树脂较强的界面结合力,部分纤维发生断裂,这在复合材料断裂时可以吸收大

量能量,从而大大的提高了复合材料的层剪强度和断裂韧性<sup>[6]</sup>。



(a) 常规预浸料 (b) 高柔性低面密度预浸料

图4 预浸料断面 SEM 照片

Fig.4 SEM images of composites

### 3 结论

通过调控高韧性预浸料用环氧树脂体系黏度、粘性和反应活性,确定了最佳的制备工艺参数,其中涂膜温度为 85℃ 预浸复合温度为 125℃,采用热熔预浸机成功制备了单层预浸料厚度小于 30 μm 的高柔性低面密度预浸料。与常规预浸料制备的复合材料相比,由高柔性低面密度预浸料制备的复合材料力学性能更高,特别是层间断裂韧性、剪切强度显著提高,分别提高了 19%、27.7%。复合材料断面形貌分析表明,相比常规预浸料,高柔性低面密度预浸料的树脂基体对于纤维的浸润性更好,纤维与树脂具有更强的界面粘结作用。因此高柔性低面密度预浸料能更好地发挥碳纤维的增强作用,从而全面提高了复合材料的力学性能。

### 参考文献

- [1] GLOVER B M. History of development of commercial aircraft and 7E7 dreamliner. AviatEng, 2004, 592: 16-21.
- [2] SIDDIQUIN A, KHAN S, MA P C, et al. Manufacturing and characterization of carbon fibre/epoxy containing carbon nanotubes[J]. Composites: Part A, 2011, 42: 1412-1420.
- [3] 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): 201-204.
- [4] 梅丽, 杨桦. 预浸料制备方法影响复合材料湿热稳定性的原因分析[J]. 航空学报, 2000(4): 81-84.
- [5] 赵渠森. 预浸料技术及其设备[J]. 玻璃钢/复合材料, 1994(1): 31-36.
- [6] 张志谦, 黄玉东, 李寅, 等. 树脂基复合材料界面及界面表征[J]. 材料科学与工艺, 1995, 3(1): 1-5.