

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.012

# 非热压罐成型法制备杂环芳纶纤维增强环氧复合材料

轩立新<sup>1,2</sup>, 贾珍<sup>2</sup>, 刘月<sup>2</sup>, 曹金鹏<sup>3</sup>

(1. 南京航空航天大学, 南京 210016; 2. 中国航空工业集团公司济南特种结构研究所, 济南 250023;

3. 中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 成都 610041)

**摘要:** 采用非热压罐成型 (OOA) 法制备得到了杂环芳纶纤维增强环氧树脂复合材料, 并研究了复合材料树脂的质量分数、样品的切割方式和厚度等参数对杂环芳纶纤维增强环氧树脂复合材料的压缩强度和层间剪切强度的影响。选取 80℃ 为 OOA 环氧树脂复合材料树脂浸润温度, 并结合树脂的固化特性分析, OOA 环氧复合材料的固化工艺为 80℃ / 0.5 h + 130℃ / 3 h。通过研究不同参制样数对复合材料力学性能的影响从研究结果中发现, 结果发现在树脂质量分数为 43%、机械切割制备样品、样品厚度较厚时, 复合材料的压缩强度和层间剪切强度更高; 同时, 这样的制样条件也能更好反映杂环芳纶复合材料的性能。

**关键词:** 杂环芳纶纤维; 非热压罐成型; 复合材料

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0068-06

## The Preparation of Heterocyclic Aromatic Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites Through Out of Autoclave Progressing

Xuan Lixin<sup>1,2</sup>, Jia Zhen<sup>2</sup>, Liu Yue<sup>2</sup>, Cao Jinpeng<sup>3</sup>

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. AVIC Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composites, Jinan 250023, China; 3. China Bluesky Chengdu Research Institute of Chemical Industry, Chengdu 610041, China)

**Abstract :** The heterocyclic aromatic fiber reinforced epoxy resin composites were prepared through out of autoclave progressing method (OOA). The influence of the mass fraction of resin, the cutting mode of the samples and the thickness on the compressive strength and interlaminar shear strength of the heterocyclic aromatic fiber composites were also investigated. We selected 80 °C as the resin infiltration temperature of the OOA epoxy resin composites. The curing progress of OOA epoxy resin composites is 80 °C / 0.5 h and 130 °C / 3 h. Through the investigation of the influence of the different factors of sample preparation on the mechanical properties, the results show that when the mass fraction of resin is 43% and the samples are cut through machinery cutting, the compressive strength and interlaminar shear strength of composites are higher. Therefore, these parameters were choosed to prepare the heterocyclic aromatic fiber composites which will reflect the real performance.

**Keywords :** heterocyclic aromatic fiber ; out of autoclave ; composite

含杂环的芳香族聚酰胺纤维 (杂环芳纶, 芳纶 III) 是一种主链由芳环和杂环组成的高聚物纤维, 其除了具有优异的物理力学性能、热氧稳定性、阻燃性及优良的电绝缘性能外, 其耐高温性能甚是优良, 在 200℃ 左右的高温条件下能长期保持较好的力学性能, 在高达 300℃ 的条件下依然保持 38% 或以上强度, 比纯芳纶 (无杂环, 芳纶 II) 如 Kevlar, Twaron 具有更加突出的耐热性和更高的力学性能<sup>[1-12]</sup>。

先进树脂基复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、阻尼减震性好、性能可设计等优势, 已经成为航空航天结构用的重要材料<sup>[13]</sup>。目前航空航天用高性能树脂基复合材料成型主要使用热压罐工艺。而新兴的非热压罐成型 (OOA) 工艺<sup>[14-15]</sup> 是一种低成本复合材料制造技术。发展树脂基复合材料的非热压罐固化技术, 可以大大降低主要由热压罐成型工艺采用的高耗能设备、

**基金项目:** 2018 年产业技术基础公共服务能力提升和行业质量共性技术推广项目 (省部级) - 行业质量共性技术推广 (0714-EMTC-02-00573)

**通讯作者:** 轩立新, 研究员, 主要从事非金属复合材料研究 E-mail : 534002755@qq.com

**收稿日期:** 2020-04-02

**引用格式:** 轩立新, 贾珍, 刘月, 等. 非热压罐成型法制备杂环芳纶纤维增强环氧树脂复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):68-73.

Xuan Lixin, Jia Zhen, Liu Yue, et al. The preparation of heterocyclic aromatic fiber reinforced epoxy resin composites through out of autoclave progressing[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):68-73.

高性能工艺辅材及昂贵的成型模具等带来的高费用,而且 OOA 预浸料成型工艺不受热压罐限制,可以用于制备大结构件<sup>[16-19]</sup>。因此,非热压罐固化技术是降低树脂基复合材料制件成本的一个重要发展方向。

笔者通过 OOA 方法制备得到了杂环芳纶纤维增强环氧树脂复合材料,并研究不同参数对杂环芳纶纤维复合材料力学性能的影响,分析并确定更为适合杂环芳纶纤维复合材料的制样方案。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

杂环芳纶纤维:线密度:200 tex,中蓝晨光化工有限公司;

环氧树脂:E-51,市售;

潜伏型双氰胺固化剂:100s,宁夏泰鸿化工有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204 F1 型,耐驰集团公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F3 型,耐驰集团公司。

### 1.3 杂环芳纶纤维增强树脂基复合材料的制备

采用干法制造单向带预浸料。将配置好的树脂经过高温熔融后倒入热熔预浸机的胶槽中,通过胶辊和刮胶板后制备成均匀的树脂胶膜。另一方面,纤维经过梳子、震荡器等均匀散开后,形成一定幅宽的纤维,之后纤维与树脂胶膜进行复合后,经过一段高温烘箱和低温冷却后,得到单向复合材料预浸料。

依据 GB/T 4550-2005 进行制备。根据所需尺寸,把预浸料进行裁剪、铺叠后,通过真空泵进行抽真空(真空度 0.09 MPa)并进行压实处理。之后在烘箱中进行固化,固化程序为 80℃/0.5 h+130℃/3 h。固化处理后进行,根据相关测试标准将层压板进行加工制样。

### 1.4 性能测试

通过 TG 分析仪和 DSC 仪对树脂和复合材料的热性能进行分析。DSC 测试条件:10℃/min, 20~300℃,参照标准 GB/T 19466.2-2009, GB/T 19466.3-2004。TG 测试条件:5℃/min, 35~300℃,参照标准 GB/T 27761-2011。

层间剪切强度是衡量层合复合材料层间特性的关键指标之一,它反映了复合材料基体与增强体之间的界面强弱。由于芳纶表面和树脂的界面粘接

较其他纤维弱,因此芳纶复合材料的层间剪切强度是一个关键的考核指标。依据 GB/T 3357-1982 对复合材料的层间剪切强度进行测试。

依据 GB/T 1448-2005 对复合材料的压缩性能进行测试。

## 2 结果与讨论

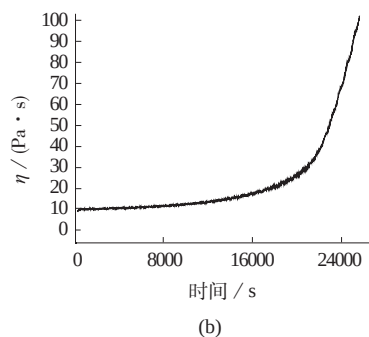
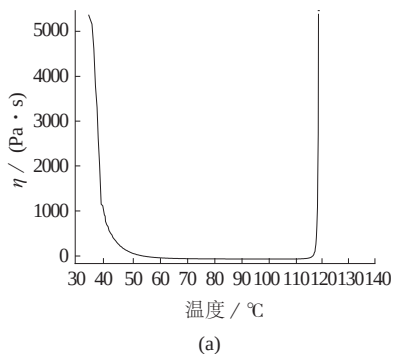
### 2.1 树脂体系基本参数的确定

#### (1) 均匀稳定的树脂膜的制备。

##### ①树脂膜的制备。

树脂膜的制备是热熔浸渍工艺最关键的一步,成膜温度是控制成膜状况的重要因素。对于一个能成膜的树脂体系,当成膜温度较低时,树脂不易流动,难以形成较薄的均匀胶膜;而当成膜温度太高时,树脂黏度大大降低,树脂离开热源后热量不能快速散去,导致树脂在可以流动的状态下收缩,制备出的胶膜厚度不均匀,这样无法满足预浸料树脂含量的均匀性。

树脂基体对预浸料的工艺性能和使用性能起决定性的作用,用于预浸料的树脂应具有较强的粘合力,为树脂和纤维的界面提供足够的粘接强度,且具有一定的工艺黏性,满足铺贴工艺的要求。树脂体系的黏度特性是表征其是否适用于非热压罐固化成型工艺的重要参数之一。图 1 为 OOA 环氧树脂体系的黏度-温度和黏度-时间关系曲线。



a—黏度-温度; b—黏度-时间(70℃)

图 1 OOA 环氧树脂体系的黏度-温度和黏度-时间关系曲线

图 1a 为环氧树脂体系的黏度-温度曲线。从图中可以看出,在 50℃以下时黏度较高,不适合进行涂膜。而温度高于 120℃,则黏度急剧增大,造成凝胶。因此预浸料制备过程中的树脂膜应该在 50~120℃之间进行。图 1b 是在 70℃下环氧树脂体系黏度-时间的关系。从图中可看出,树脂在 70℃下黏度为 11 Pa·s 左右,具有较好流动性,适于刮制树脂膜。

### ②树脂膜面密度称量和计算。

测量样品树脂膜和离型纸的总质量,并扣除离型纸的质量,可获得树脂膜的质量,可计算出树脂膜的单位面积质量,及树脂膜面密度[根据式(1)计算,树脂膜单位面积质量取不少于 5 个试样的平均值],根据树脂的质量分数来控制树脂膜面密度[根据式(3)计算]。若树脂膜重量不在范围内,根据称量结果通过手轮调节刮胶刀与离型纸之间的间隙,从而达到调节树脂膜面密度的目的。

树脂膜的面密度 = 树脂膜质量 / (树脂膜长 × 树脂膜宽) (1)

单向带纤维的面密度 = (纤维线密度 × 纤维纱支数) / 单向带纤维幅宽 (2)

树脂质量分数 = 树脂膜面密度 / 单向带纤维面密度 (3)

### (2) 树脂熔融浸渍纤维。

在设备的浸渍区,将经排纱整经后的纤维,通过热压辊挤压,温度、压力及牵引速度都会影响预浸料的质量,温度控制着树脂的黏度,在浸渍过程中必须使树脂达到适宜的温度,以便树脂能够充分浸渍纤维。之后再冷却收卷。图 2 为环氧树脂体系黏度-时间关系曲线(90℃)。

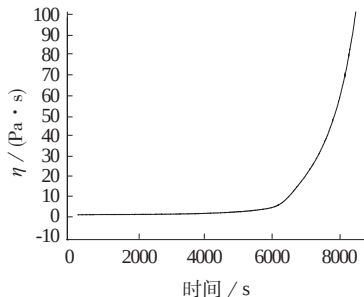
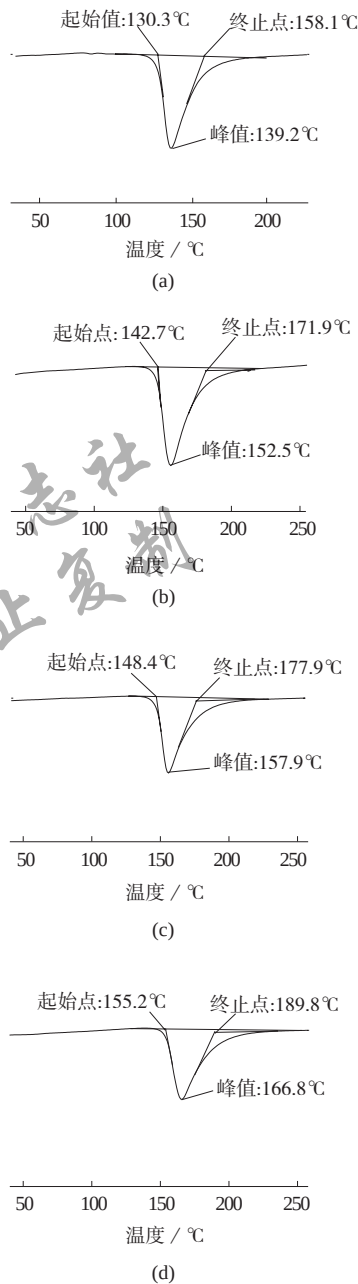


图 2 环氧树脂体系黏度-时间关系(90℃)

由图 2 可知,随着温度进一步升高,树脂黏度迅速降低,当温度升高到 90℃时,树脂体系黏度降低为 2 Pa·s,树脂流动度增大,有利于在复合材料成型过程中树脂对纤维的浸润和体系内的气体排除。

### (3) OOA 树脂固化工艺参数的确定。

对 OOA 树脂进行 DSC 测试,升温速率分别为 5, 10, 15, 20℃/min, 得到不同升温速率的反应特征温度分析结果,如图 3 所示。



a—5℃/min; b—10℃/min; c—15℃/min; d—20℃/min

图 3 OOA 环氧树脂体系在不同升温速率下 DSC 固化曲线

结合 DSC 测试结果,根据不同升温速率下固化反应峰的峰始温度  $T_i$ 、峰顶温度  $T_p$ 、峰末温度  $T_f$  对升温速率作图,见图 4 所示。应用外推法求出升温速率为 0℃/min 时的固化特征温度,结果见表 1。由表 1 可知,研制的 OOA 树脂固化反应起始温度  $T_i$  为 123℃,峰值温度  $T_p$  为 130℃,表明制备的

OOA 树脂体系可中温固化。结合树脂体系的凝胶时间,经试验优化,确定该树脂体系的固化工艺为:  $130^{\circ}\text{C} / 3 \text{ h}$ 。

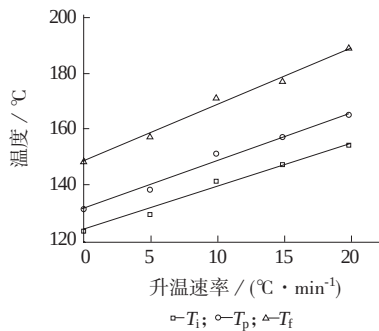


图4 OOA 环氧树脂体系固化外推温度曲线

表1 预浸料的固化温度参数

| 项目   | $T_l / ^{\circ}\text{C}$ | $T_p / ^{\circ}\text{C}$ | $T_g / ^{\circ}\text{C}$ |
|------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 特征温度 | 123                      | 130                      | 148                      |

图5为 OOA 环氧树脂体系的凝胶时间-温度曲线。

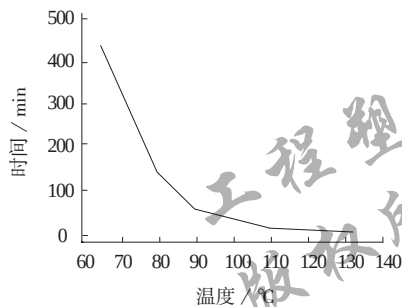


图5 OOA 环氧树脂体系的凝胶时间-温度曲线

由图5可知,树脂体系在  $65, 80, 90^{\circ}\text{C}$  时的凝胶时间分别为 7.5, 2.5, 1 h, 表明树脂体系在  $80^{\circ}\text{C}$  下的反应速度较慢,凝胶时间适中。为保证树脂在固化过程中能够充分浸润纤维织物,并将铺层中裹入的空气和挥发份排出,选取  $80^{\circ}\text{C}$  为 OOA 复合材料树脂浸润温度。结合树脂的固化工艺特性分析,最终确定 OOA 复合材料的固化工艺为:  $80^{\circ}\text{C} / 0.5 \text{ h} + 130^{\circ}\text{C} / 3 \text{ h}$ 。

## 2.2 杂环芳纶纤维增强树脂复合材料的热学性能

图6为杂环芳纶纤维复合材料的热学性能。从图6a可以看出,杂环芳纶纤维复合材料在空气气氛下在  $300^{\circ}\text{C}$  内具有较少的分解,说明具有良好的热稳定性。从图6b中可以看出,材料的玻璃化转变温度为  $168^{\circ}\text{C}$ 。从 TG 和 DSC 结果可以分析出, OOA 法制备得到的杂环芳纶纤维增强环氧树脂复合材料可在小于  $150^{\circ}\text{C}$  的条件下长期使用。

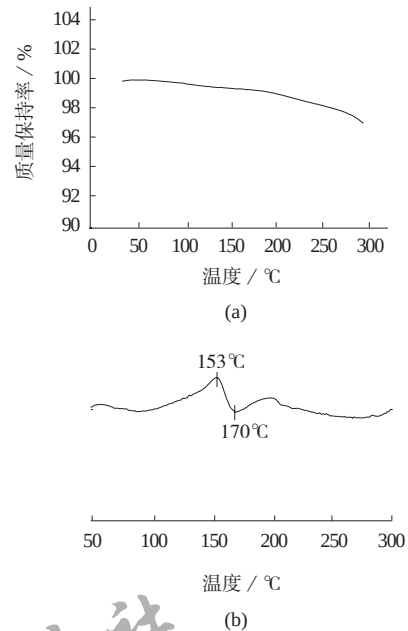


图6 杂环芳纶纤维增强树脂复合材料的 TG 曲线和 DSC 曲线

## 2.3 树脂质量分数对芳纶 III 纤维增强树脂基复合材料性能的影响

图7为环氧树脂质量分数对杂环芳纶纤维复合材料压缩性能和层间剪切性能的影响。从图7可以看出,当树脂质量分数为 43% 时,杂环芳纶纤维复合材料的压缩强度和层间剪切强度均高于树脂质量分数为 36% 的复合材料。因而,制备复合材料时采用树脂的质量分数为 43%。

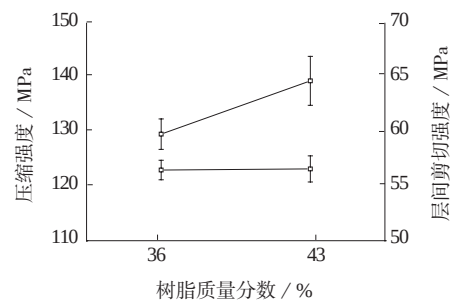


图7 不同树脂质量分数时复合材料力学性能

## 2.4 切割方式对芳纶 III 纤维增强树脂基复合材料性能的影响

图8为不同切割方式对复合材料力学性能的影响。从图8可以看出,相较于水切割而言,通过机械切割方式裁切得到的测试样条具有更高压缩强度和层间剪切强度。这可能是由于在水切割过程中,对样品进行了一定破坏,从而影响了材料力学性能。因此在实际使用过程中,杂环芳纶纤维增强环氧树脂基复合材料应尽量选择机械切割方式进行加工。

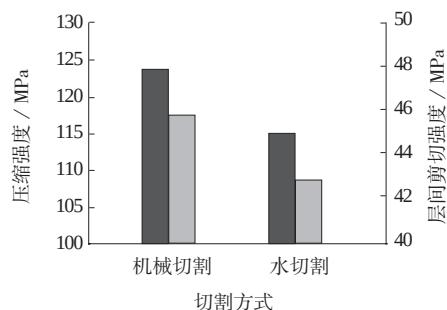
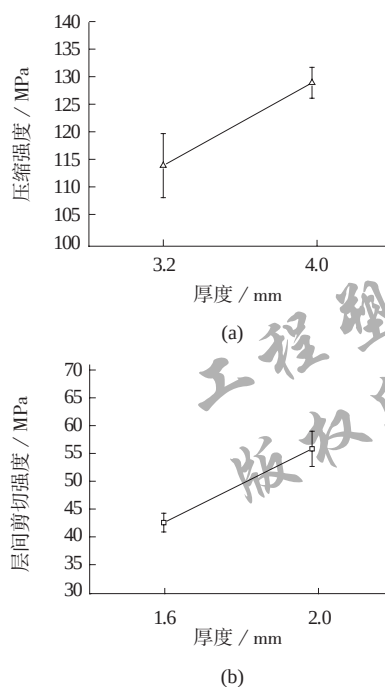


图8 不同切割方式对复合材料力学性能的影响

## 2.5 不同厚度对芳纶 III 纤维增强树脂基复合材料性能的影响

图9为不同厚度的测试样品对复合材料的压缩强度和层间剪切强度。



a—压缩强度;b—层间剪切强度

图9 不同厚度时复合材料力学性能

从图9可以看出,测试样品厚度较大时,具有更高的力学性能。这也就说明,在具体复合材料力学性能测试制样时,需要使用同样厚度的样品才可以对比的意义。

## 3 结论

通过 OOA 方法制备得到了杂环芳纶纤维增强环氧树脂基复合材料,确定了非热压罐固化环氧树脂制作预浸料过程中的工艺参数。通过对比不同的树脂质量分数、切割方式、样品厚度等参数对杂环芳纶纤维复合材料压缩性能和层间剪切性能的影响,结果发现在树脂质量分数为 43%、机械切割制备样

品、样品厚度较厚时,复合材料的压缩强度和层间剪切强度更高;同时,这样的制样条件也能更好的反映杂环芳纶复合材料较为真实的性能。

## 参考文献

- [1] 李静,杨彩云. 芳纶 II 与芳纶 III 性能测试及对比分析 [J]. 针织工业, 2012(12):24-26.  
Li Jing, Yang Caiyun. Test and analysis on performance of Aramid II and III[J]. Knitting Industries, 2012(12):24-26.
- [2] 蔡仁钦,彭涛,王凤德,等. 芳纶 II 与芳纶 III 的热解行为比较 [J]. 合成纤维工业, 2010, 33(4):14-17.  
Cai Renqin, Peng Tao, Wang Fengde, et al. Comparison of thermal decomposition behavior of aramid fibers II and III[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(4):14-17.
- [3] 刘克杰,高虹,黄继庆,等. 芳纶 III 与芳纶 II 防弹性能研究 [J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(1):40-43.  
Liu Kejie, Gao Hong, Huang Jiqing, et al. Study on bulletproof performances of Aramid III and Aramid II[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014, 39(1):40-43.
- [4] 乌云其其格,陈超峰,等. 中温固化环氧树脂芳纶 III 纤维复合材料性能研究 [J]. 高科技纤维应用, 2019(5):29-35.  
Wuyunqigige, Chen Chaofeng, Peng Tao, et al. Study on properties of medium temperature curing epoxy resin / aramid III fiber composites[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2019(5):29-35.
- [5] 彭涛,刘克杰,陈超峰,等. 芳纶 III 低成本化制备及应用工程化进展 [J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(5):21-26.  
Peng Tao, Liu Kejie, Chen Chaofeng, et al. Research progress about low-cost production and application of domestic aramid III fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2015, 40(5), 21-26.
- [6] 姚利丽,周志嵩,朱晨露,等. 芳纶纤维及其复合材料的研究进展 [J]. 橡胶科技, 2018(3):5-11.  
Yao Lili, Zhou Zhisong, Zhu Chenlu, et al. Research progress in aramid fiber and its composites[J]. Rubber Science and Technology, 2018(3): 5-11.
- [7] 李明专,王君,鲁圣军,等. 芳纶纤维的研究现状及功能化应用进展 [J]. 高分子通报, 2018(1):58-69.  
Li Mingzhan, Wang Jun, Lu Shengjun, et al. The present research and the functional improvement of the aramid fiber[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2018(1):58-69.
- [8] 廖子龙. 芳纶及其复合材料在航空结构中的应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(4):25-29.  
Liao Zilong. Application of aramid fiber and its composites in

- aircraft component[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2008, 33(4): 25-29.
- [9] 邓杰. 芳纶 / 环氧复合材料性能研究 [J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(2):6-11.
- Deng Jie. Study on the properties of aramid fibre / epoxy composites[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2008, 33(2):6-11.
- [10] 夏于旻. 芳纶复合材料的性能、制备及应用 [J]. 内蒙古石油化工, 2006(9):16-18.
- Xia Yumin. Properties and application of aramid composites[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2006(9):16-18.
- [11] 李同起, 王成扬. 影响芳纶纤维及其复合材料性能的因素和改进方法 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5):5-9.
- Li Tongqi, Wang Chengyang. Effect factors and improving methods of the properties of aramid fiber and its composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19 (5):5-9.
- [12] 王煦怡, 陈超峰, 彭涛, 等. 芳纶 III 在复合材料领域应用的优势探讨 [J]. 合成纤维, 2016, 45(1):22-25.
- Wang Xu-yi, Chen Chaofeng, Peng Tao, et al. Advantage application of aramid III in the field of composite materials[J]. Synthetic Fiber in China, 2016, 45 (1):22-25.
- [13] 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.
- [14] Repeka L, Boyd J. Vacuum-bag-curable only prepreg that produce void-free parts[C]. 47th International SAMPE Symposium, Long Beach: DEStech Publications, Inc., 2002:1 862-1 875.
- [15] 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, 2006:146-174.
- Yi Xiaosu. Research and development of advanced composite technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006: 146-174.
- [16] Centea T, Grunenfelder L K, Nutt S R. A review of out-of-autoclave prepregs-Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations[J]. Composites:Part A, 2015, 70:132-154.
- [17] Harshe R. A review on advanced out-of-autoclave composites processing[J]. Journal of the Indian Institute of Science, 2015, 95(3):207-220.
- [18] 廉伟. 非热压罐工艺在飞机复合材料低成本制造中前景广阔 [J]. 国际航空, 2011(10):64-66.
- Lian Wei. OOA, A promising process of reducing aircraft composite manufacturing cost[J]. International Aviation, 2011(10):64-66.
- [19] 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 Jianmao. Progress in the out of autoclave progress in aerospace composites[J]. Spacecraft Environmental Engineering, 2014, 31(6):577-583.

(上接第 56 页)

- [11] Fernández I, Blas F, Frövel M. Autoclave forming of thermoplastic composite parts[J]. Journal of Materials Processing Technology. 2003, 143-144(1):266-269.
- [12] 李敏, 张佐光, 仲伟虹, 等. 电子束作用下树脂体系的固化行为 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(2):54-56.
- Li Min, Zhang Zuoguang, Zhong Weihong, et al. Study of electron beam curing resins[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(2):54-56.
- [13] Abliz D, Duan Yugang, Zhao Xinming, et al. Low-energy electron beam cured tape placement for out-of-autoclave fabrication of advanced polymer composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2014, 65:73-82.
- [14] 李金良, 顾轶卓, 李敏, 等. 复合材料柔性电热膜固化方法及温度分布 [J]. 北京航空航天大学学报, 2015, 41(1):1 000-1 005.
- Li Jinliang, Gu Yizhuo, Li Min, et al. The curing method and temperature distribution of composites based on flexible electric heating film[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2015, 41(1):1 000-1 005.