

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

B29B 11/06

B29C 70/40

B29C 70/48

B29C 70/06

[21] 申请号 200510075276.7

[43] 公开日 2005年10月26日

[11] 公开号 CN 1686696A

[22] 申请日 2005.6.10

[21] 申请号 200510075276.7

[71] 申请人 中国航空工业第一集团公司北京航空材料研究院

地址 100095 北京市 81 号信箱

[72] 发明人 梁子青 唐邦铭 益小苏

[74] 专利代理机构 中国航空专利中心

代理人 李建英

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种液态成型复合材料预成型体的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于液态成型复合材料预成型体的制备方法。本发明是将定型剂按工艺用量溶于某种溶剂，在预定型时预先在织物表面涂敷另一种溶剂，该溶剂不能溶解定型剂，然后将定型剂溶液涂布在织物表面，反相析出后，定型剂将主要分布在织物表面。能够大量减少定型剂用量，克服定型剂与基体树脂的相容性问题；同时又能减少有害溶剂的用量，有利于环境保护；预成型织物的铺覆性能不受影响。除满足复合材料净或近净成型要求，使预成型体获得一定程度的整体性外，还可以兼顾复合材料性能提高的要求，以热塑性树脂或含热塑性树脂的定型剂材料能够改善层间韧性，大大提高复合材料的冲击后压缩强度。

ISSN 1008-4274

1. 一种液态成型复合材料预成型体的制备方法，其特征是，制备工艺方法为，

(1) 制备定型剂溶液，将热固性树脂或热塑性树脂与相应的溶剂混合成浓度质量为 5%~30% 的溶液，备用；

(2) 织物预处理，选取不能溶解定型剂材料的溶剂浸润在织物表面；

(3) 将定型剂溶液喷洒或辊涂或刷涂在浸润了预处理溶剂的织物上，用量范围约占织物面密度的 1%~15%；

(4) 将表面分布定型剂材料的织物按设计要求裁切、铺层，采用真空袋压法成型，获得预成型体。

(5) 复合材料成型：采用已知的树脂膜渗透法或树脂传递模塑法进行复合材料成型。

2. 根据权利要求 1 所述的液态成型复合材料预成型体的制备方法，其特征是，预处理剂可以是蒸馏水或乙醇或乙醇混合物，也可以是蒸馏水或乙醇与二氯乙烷、或二氯甲烷、或四氢呋喃、或环醚、或二氧五环、或二氧六环、或丙酮、或 N-甲基吡咯烷酮、或二甲基甲酰胺、或二甲基乙酰胺的混合。

3. 根据权利要求 1 所述的液态成型复合材料预成型体的制备方法，其特征是，定型剂材料的热固性树脂为不饱和聚酯树脂、环氧树脂、氰酸酯树脂、双马树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂及视需要添加的固化剂、促进剂及其它改性剂。

4. 根据权利要求 1 要求的液态成型复合材料预成型体的制备方法，其特征是，可以结合复合材料性能改善的要求，将部分或全部功能改性剂如热塑性树脂聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酯、聚酰胺或橡胶材料或无机纳米粒子、纳米碳管等置于预成型体层间，改善复合材料层间韧性和复合材料的抗低速冲击性能。

5. 根据权利要求 1 要求的液态成型复合材料预成型体的制备方法，其特征是，预成型体织物形式可以是如下作任一织物形式：(1) 平纹或斜纹或缎纹等机织物，(2) 经编、纬编及其轴向、多向增强针织物，(3) 无纺纺织物，(3) 二维两向、二维三向编织物，织物所用纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维等常用复合材料增强纤维。

一种液态成型复合材料预成型体的制备方法

发明领域：本发明涉及一种用于液态成型复合材料预成型体的制备方法。

发明背景：在航空主承力结构中如飞机的机翼蒙皮结构由于平面尺寸大，韧性要求高，通常采用树脂膜渗透法（RFI）成型。而在飞机的梁、隔框等相对尺寸较小的结构，通常采用树脂传递模塑法（RTM）成型。纤维体在树脂膜渗透成型（RFI）过程中由于树脂所需浸渍流动的路径只在制件的厚度方向，属于短程流动，树脂的成形粘度可以较高，且成形时可以在较高的压力环境下成形，因而既可做到较高的纤维体积含量，又可以采用粘度相对高很多，因而其韧性可能达到高韧性的树脂体系成形。而树脂传递模塑法（RTM）作为是一种柔性工艺，它能够在较低的压力下制造高纤维体积含量的大型复杂构形的零件，并保持较高的结构设计效率。两种工艺具有很好的互补性。

树脂传递模塑成型和树脂膜渗透成型作为液态成型的两种典型工艺，其中一项关键工序是净或近净预成型体制备。

一般情况下，使用定型剂的主要目的有两个：1. 通过在层间施加少量的定型剂，使预成型体具有一定的整体性；2. 对复杂外形的复合材料制件，必须通过预定型工艺，使其在合模之前具有与最终制品基本接近的形状。

通常情况下，定型剂是一种热固性树脂，其用量约占基体树脂用量的2~15%，因此，对定型剂与基体树脂的相容性要求较高。定型剂分为两种形式：粉末形式和溶液形式，粉末形式的预定型回弹角大于溶液形式应用的预定型回弹角，预定型效果比后者要稍差一些，不过，粉末形式应用时定型剂能提高更大的层间粘合力，因此有可能在满足预定型效果的前提下，降低定型剂的用量。其实施方法是，在某种热固性树脂（如高分子量环氧树脂）中加入一定比例的弹性体后制得改性的定型剂，然后将不同用量的定型剂以溶液或粉末形式涂布于增强织物的一面，对织物进行加热使定型剂熔融并与织物结合；多层处理过的织物按规律铺放后在适当的温度、压力条件下保持一定时间，使预成型体成为一个整体，并具有与模腔一致的外形，最后入模、注入树脂后固化。根

据需要也可以采用热塑性树脂或橡胶材料作为定型材料实现定型剂功能化。但是无论是采用溶液法还是粉末法的定型方式，都各存在有不同的优缺点。前者需要使用大量的溶剂，而且由于溶液对预定型织物的高渗透性，大部分定型剂主要分布于纤维束内，这样虽然有利于形状保持，但层间粘结作用不够，需要提高定型剂的用量，由此将带来定型剂与基体树脂相容性所致的复合材料性能下降。而使用粉末法则需要昂贵的预定型设备，并且预成型织物的铺覆性较差，不能很好的与模具表面贴附。

由于预成型体制备的重要作用，而且预定型工艺与基体注入工艺密切相关，研究证明：除满足预定型目的以及与基体树脂较好的相容性之外，定型剂本身的玻璃化温度 T_g 也是一个重要参数。首先要求 T_g 高于室温，保证定型剂在常温下为固态，便于对预成型体进行工艺操作；同时 T_g 又不能过高，否则不利于对预成型体进行热处理以获得所需的形状。

发明内容：本发明的目的是提供一种液态成型复合材料预成型体的制备方法。这种方法兼有粉末法和溶液法的优点，能够在大量减少定型剂用量的前提下获得满意的层间粘合效果。

本发明的技术解决方案是将定型剂按工艺用量溶于某种溶剂，在预定型时预先在织物表面涂敷另一种溶剂，该溶剂不能溶解定型剂，然后将定型剂溶液涂布在织物表面，反相析出后，定型剂将主要分布在织物表面。以此为基础完成预成型体铺层和后续液态成型过程。

其成型加工工艺过程如下：

1. 定型剂溶液制备：将定型剂材料如热固性树脂（不饱和聚酯树脂、环氧树脂、氰酸酯树脂、双马树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂及视需要添加的固化剂、促进剂及其它改性剂）、或热塑性树脂、或橡胶或热固性树脂和热塑性树脂或橡胶的预聚物、或混合物等溶于相应的溶剂或溶剂系统如二氯乙烷、或二氯甲烷、或四氢呋喃、或环醚、或二氧五环、或二氧六环、或丙酮、或 N-甲基吡咯烷酮、或二甲基甲酰胺、或二甲基乙酰胺及其混合物，经搅拌或加热搅拌得到分散良好的溶液，过滤后备用；

2. 预定型织物预处理：根据定型剂材料的溶解特性，选择一种或几种不能溶解定型剂材料的溶剂作为预处理剂，可以是蒸馏水、或乙醇、

或蒸馏水和乙醇混合物、或以上述溶剂为主含少量二氯乙烷、或二氯甲烷、或四氢呋喃、或环醚、或二氧五环、或二氧六环、或丙酮、或 N-甲基吡咯烷酮、或二甲基甲酰胺、或二甲基乙酰胺及其混合物；将预处理剂以喷洒、浸轧、辊涂、刷涂等方式浸润织物，织物所用纤维为碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维等常用复合材料增强纤维，织物形式可以是平纹、斜纹、缎纹等机织物，经编、纬编及其轴向、多向增强针织物，无纺布织物，二维两向、二维三向编织物；

3. 预定型织物定型剂处理：将定型剂溶液以喷洒、或辊涂、或刷涂等方式分布在预定型织物表面，用量范围约占织物面密度的 1%~15%，视织物结构而定。以热板、或烘筒、或热风通道、或自然风干等方式除去 1 和 2 中使用的溶剂或溶剂系统；

4. 预成型体制备：将 3 得到的表面分布定型剂材料的织物按设计要求裁切、铺层，采用真空袋压法成型，获得预成型体。预定型温度要与定型剂材料熔点相当。

5. 复合材料成型：可选用如下其中之一的方法进行复合材料成型：

(1) 树脂传递模塑 (RTM) 成型：将 4 得到的预成型体按设计在模具中组合，并封闭模具。按要求加热或不加热模具及注胶系统。按树脂成形工艺要求对树脂进行混合及除气。将树脂通过浇注系统注入封闭的模腔内使树脂完全浸渍纤维预成型体，排出挥发份并充满模腔。关闭注胶系统。加热或不加热使树脂完全固化，脱模后制备出增韧改性的复合材料制件。(2) 预成型体的树脂膜渗透成型 (RFI)：将树脂膜（通常采用热熔法制备）与 4 得到的纤维预成型体组合在模具中，将组合的模具进行真空封装。将封装好的模具在抽真空条件下加热及加压，使树脂完成对纤维的浸渍并排除挥发份，排出多余的树脂，并完成固化，制得复合材料制件。

本发明的优点是：

1. 采用了对人体无害或基本无害的蒸馏水、乙醇或二者混合物或以上述溶剂为主的混合溶剂作为预处理剂；预处理剂对织物进行浸润处理后织物内部孔隙和织物表面基本被预处理剂占据，定型剂溶液对织物的渗透过程受到抑制，可以大大提高定型剂溶液的浓度，减少有害或轻微有害溶剂的用量；

2. 由于定型剂溶液覆盖在预处理剂上面，溶剂的双向扩散作用使得定型剂在织物表面反相析出，因而主要分散在织物表面，对提高预成型体织物层间的粘合作用进而保持其整体性有益；

3. 与溶液法相比，在预成型体的层间粘合作用相当条件下，采用本发明可以减小定型剂的用量，避免因定型剂用量大、相容性导致的基体树脂性能下降等问题；

4. 由于定型剂主要分布在层间，织物层内和纤维束内树脂流道较为通畅，而织物层间孔隙相对较大，定型剂对层间孔隙影响不明显，有利于树脂流动，克服因流动受阻、流道封闭所致的制品缺陷；

5. 结合复合材料性能改善的要求，可以将部分或全部功能改性剂如热塑性树脂聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酯、聚酰胺或橡胶材料或无机纳米粒子、纳米碳管等以此种方式置于预成型体层间，实现定向分布。

本发明利用定型剂在溶剂体系的溶解特性和非溶剂体系中的相反转沉淀析出的非溶解特性，巧妙将溶解和反相两个过程在增强织物的表面付诸工艺实践，能够大量减少定型剂用量，克服定型剂与基体树脂的相容性问题；同时又能减少有害溶剂的用量，有利于环境保护；预成型织物的铺覆性能不受影响。

具体实施方式

实例一

定型剂材料：环氧树脂与端羧基丁腈橡胶预聚体

织物类型：8枚缎纹碳布，织物面密度为 $370\text{g}/\text{m}^2$ ，纤维规格：T300 3K，溶剂：丙酮，织物预处理剂：95%乙醇

将定型剂配制成浓度为 $100\text{g}/\text{L}$ 丙酮溶液，以200毫升95%乙醇对织物进行预处理后，取50毫升定型剂溶液涂布于织物表面，由于织物内部孔隙为乙醇占据，织物带液量趋于饱和，因此50ml丙酮溶液可以满足涂布需要，溶剂以热风除去后，将预定型织物裁成 $200\text{mm}\times 300\text{mm}$ 大小，取6层预定型织物以真空袋压法制备板状预成型体，真空度为 $-0.08\sim -0.09\text{Mpa}$ ，工艺温度为 85°C ，2小时后冷却出模，预成型体层间粘合良好，具有一定的整体性，可以对其进行毛边修剪、装模等操作。

实例二

采用本发明和常规溶液法制备预成型体，条件同实例一。增强织物类型为 G827 单向织物，面密度为 $170\text{g}/\text{m}^2$ ，纤维类型为 T300 3K。

分别将预成型体装入封闭模具，连接好压力注射和真空系统，树脂体系为北京航空材料研究院生产的 3266RTM 环氧树脂，对树脂、模具和预成型体脱泡除气后进行压力注射，注射温度为 60°C ，完成后按 80°C 、8 小时 + 120°C 、4 小时的工艺完成固化。由于本发明制备的预成型体中定型剂主要分布在织物层间，纤维束内较少，定型剂对树脂流动的影响不明显，采用本发明制备的预成型体可以将树脂充模时间缩短为 4 小时，对比工艺为 5.5 小时。复合材料性能测试见下表。

测试项目	本发明	现有技术
弯曲强度 MPa	1608	1599
弯曲模量 Gpa	108	109
层间剪切强度 MPa	72.1	64.8

可以看出，两种方法在弯曲性能上基本相同，但采用本发明后由于定型剂主要分布在层间，对提高层间韧性有一定帮助，层间剪切强度有所提高。

实例三

定型剂材料：聚砜，溶剂：二甲基甲酰胺，预处理剂：80% 蒸馏水 + 20% 二甲基甲酰胺，织物类型为 827 单向织物，纤维为 T300 3K，RTM 树脂体系为 3266 环氧树脂。将聚砜配成 30%（质量浓度）溶液。在织物上刷涂预处理剂后（用量按每平米织物 200ml），取 50g 聚砜溶液涂敷于织物表面，由于预处理剂中含一部分二甲基甲酰胺，聚砜反相析出的速度比较缓慢，可以结合这个过程进行铺层、装模、封闭模具等操作，随即进行模具升温、抽真空、除溶剂、完成预定型工序。降温至 60°C ，开始树脂注入，固化工艺同实例二。

复合材料性能测试见下表。

测试项目	本发明	现有技术
弯曲强度 MPa	1567	1599
弯曲模量 Gpa	102	109
层间剪切强度 MPa	86	64.8
冲击后压缩强度 MPa	210	120

从实验结果看，采用本发明可以兼顾预定型和增韧改性，对复合材料的层间剪切强度和冲击后压缩强度尤其是冲击后压缩强度有大幅提高。

实例四

定型剂材料：双酚 A 环氧（环氧值 0.54N/100g）40 份+二苯甲烷四缩水甘油胺（环氧值 0.80N/100g）50 份+ 改性聚芳醚酮 20 份，溶剂：80%丙酮+20%四氢呋喃，配成 30%（质量浓度），织物预处理剂：80%蒸馏水+20%四氢呋喃，按实例三制备预成型体。树脂膜材料组成：双酚 A 环氧（环氧值 0.54N/100g）40 份+二苯甲烷四缩水甘油胺（环氧值 0.80N/100g）50 份+ 改性聚芳醚酮 20 份+二胺基二苯砜 50 份，将各组分混合均匀后以热熔法制备树脂膜。

增强材料：827 单向碳布，纤维类型：T300 3K

将树脂膜与纤维预成型体在模具中铺叠，在加热（120℃）加压（0.5MPa）下使树脂熔化并浸渍纤维预成型体（真空保持，真空度 -0.08~-0.09Mpa），在加压（0.5MPa）条件下加热至 180℃使树脂固化 2h 后冷却至 60℃下开脱模。

复合材料力学性能（ $V_f=55\%$ ）见下表。

弯曲强度 MPa	1600
弯曲模量 Gpa	132
层间剪切强度 MPa	88
冲击后压缩强度 MPa	256