

# 消泡剂对真空压力成型复合材料质量与性能的影响

Influence of Air Release Additive on Quality and Properties of Vacuum-bag Cured Composite

张宝艳, 陈祥宝, 周正刚

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Bao-yan, CHEN Xiang-bao, ZHOU Zheng-gang

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 分析了消泡剂移除树脂体系中气泡的原理, 研究了消泡剂 BYK 3-A560 对真空压力成型 VB-90/T700 复合材料质量和性能的影响。结果表明: 消泡剂 BYK 3-A560 的加入显著降低了复合材料层压板的孔隙率, 改善了复合材料层压板的质量, 提高了复合材料的基本力学性能。消泡剂对复合材料耐热性影响不大, 真空压力成型的 BYK 3-A560 改性 VB-90/T700 复合材料的长期使用温度可以达到 90℃。

**关键词:** 真空压力成型; 预浸料; 环氧; 碳纤维复合材料; 非热压罐

中图分类号: TB332      文献标识码: A      文章编号: 1001-4381(2007)12-0003-05

**Abstract:** The principle of air bubbles in the resin removed by air release additive was analyzed, and the influence of air release additive BYK 3-A560 on the quality and properties of vacuum-bag cured VB-90/T700 composite was investigated. Results indicated that the quality of VB-90/T700 composite laminates was improved significantly by incorporating BYK 3-A560, the laminates manufactured from BYK 3-A560 incorporated VB-90/T700 prepreg had autoclave cure quality with excellent mechanical properties. BYK 3-A560 had no negative influence on the heat resistance of VB-90/T700 composite, and the BYK 3-A560 incorporated VB-90/T700 composite could be serviced as high as 90℃ as a structure material. A novel vacuum-bag curable prepreg with promising characteristics is being developed.

**Key words:** vacuum-bag cure; prepreg; epoxy; carbon fiber composite; non-autoclave

先进树脂基复合材料已经广泛应用于航空、航天、汽车、电子、建筑、风力发电等各种工业领域。热压罐技术是高性能复合材料构件制造的主要手段, 但热压罐属于压力容器, 投资大, 同时大尺寸复合材料构件又受热压罐容积严重限制。近年来复合材料用量越来越高, 构件尺寸也越来越大, 各种复合材料构件数量越来越多, 不仅造成大量能源消耗, 而且复合材料生产效率低下, 不能全面满足各种任务的迫切需求, 大型复合材料构件的设计制造受热压罐尺寸严重限制。

为降低复合材料成本, 提高复合材料生产效率, 产生了所谓的复合材料“非热压罐”(Non-autoclave)制造技术<sup>[1]</sup>, 如树脂传递模塑(RTM)、电子束和射线固化、真空压力成型技术等, 但这些技术都或多或少地存在这样和那样的缺点和问题。RTM 技术存在制造效率较低、材料性能比热压罐成型材料体系性能低、预成型体制造成本高等问题, 不适于制备大型复合材料构

件。电子束和射线固化成型高性能复合材料目前也是处于发展阶段, 材料的性能水平较低。真空压力成型复合材料技术是一种低成本的复合材料技术, 可以显著降低由热压罐成型技术带来的高能耗、低生产效率和模具昂贵等问题, 并适于制备大型复合材料构件<sup>[2, 3]</sup>。但目前国内真空压力成型技术制备的复合材料孔隙率偏高、性能偏低, 具体表现在复合材料力学性能偏低、界面强度弱、韧性水平低和成型周期长等方面, 使真空压力成型复合材料构件不能全面满足飞机次承力和承力构件的全面需求。随着材料和工艺技术的不断发展, 人们对树脂原材料、树脂化学以及复合材料制造技术研究的不断深入和认识, 真空压力成型复合材料的质量可以达到或接近热压罐成型的复合材料的水平<sup>[4, 5]</sup>。

针对上述问题, 本工作在分析形成真空压力成型复合材料高孔隙率的原因的基础上, 结合消泡剂的消

泡原理,探讨了添加消泡剂对所研制的真空压力成型 VB-90 树脂以及 VB-90/T 700 复合材料质量和性能的影响,采用预浸料/真空成型技术获得了低孔隙高性能的复合材料板材,研制的材料体系具有明显的低成本高性能的特点,由于无需使用热压罐,非常适于制备大型复合材料构件,在低成本高性能复合材料领域具有良好的应用前景。

1 实验材料与方法

1.1 原料

消泡剂 BYK 3A560, BYK-Chemie GmbH; 碳纤维 T 700SG-12000 50C(简称 T 700),日本东丽公司生产;VB-90 树脂和 VB-90/T 700 预浸料由北京航空材料研究院研制,VB-90 树脂体系主要由双酚 A 环氧、热塑性树脂改性聚醚酮(PEK-C)和自制的固化剂 BC<sup>[6]</sup> 组成;在配制含有消泡剂的树脂体系时,添加固化剂之前加入 1% (质量分数)BYK 3A560。

1.2 复合材料层压板制备

复合材料层压板采用烘箱在真空压力下制备,固化工艺如下:室温抽真空以 2℃/min 左右的升温速率升至 90℃保温 1h 后升温至 125℃保温 2h,冷却至 60℃以下取出。制备的单向复合材料板材的尺寸一律为 300mm×300mm,交叉铺层的复合材料板材尺寸皆为 350mm×200mm。

1.3 表征与测试

采用 RHEOLOGY SCIENCE CORP 生产的动态热机械分析(DMA)仪测定复合材料的玻璃化转变温度,频率 1Hz,升温速率 5℃/min;超声 C 扫描采用 5MHz 聚焦探头,闸名 30%,水距 90mm;采用光学显微镜观察复合材料内部的孔隙和缺陷情况,观察前试样需要进行抛光处理;复合材料孔隙率测试参照 ASTM D 3171 进行;复合材料基本性能测试依据和标准见表 1。

表 1 VB-90/T700 复合材料主要性能测试依据和标准

Table 1 Test standards for VB-90/T700 laminates

Test	Standard
Tensile test	GB/T 3354- 1999
Flexural test	GB/T 3356- 1999
Compression test	GB/T 3856- 1983
Short beam shear test	JC/T 773- 1996

2 结果与讨论

2.1 脱泡剂的原理分析

形成复合材料内部孔隙的主要原因是预浸料在

铺贴组装过程中裹进空气和树脂内部存在挥发性物质在树脂固化凝胶前没有移除<sup>[2]</sup>。本工作首先采用光学显微镜对 VB-90/T700 复合材料的单向和交叉均衡铺层层压板内部的孔隙情况进行分析,结果发现,复合材料内部的孔隙都很小,绝大多数直径都在 1mm 以下,并且多数存在复合材料的层与层之间,如图 1 所示。由此可以联想到通过使用脱泡剂来提高复合材料体系内部气泡的移除效率。根据脱泡剂的基本脱泡原理和复合材料体系的特性,选用的脱泡剂应当具有如下特征:(1)低表面张力,从而使气泡容易破裂;(2)具有正扩散系数效应,可以使体系的气泡凝聚增大。根据斯托克斯定律, $v \propto \frac{r^2}{\eta}$ ,其中  $v$  是气泡移动速率; $r^2$  是气泡直径的平方; $\eta$  是树脂体系的黏度,因而气泡的移动速率将随气泡体积的增大而加快,同时,脱泡剂可含有低沸点溶剂,溶剂的引入将明显降低树脂体系的黏度,从而使气泡运动速度加快;(3)与基体树脂不互溶,从而便于脱气和移除溶剂,并对复合材料性能产生最小影响。图 2 给出了脱泡剂的脱泡过程示意图。树脂体系内的气泡往往由于树脂和气泡间的活性物质作用而稳定存在,脱泡剂首先要替代这些界面活性物质从而降低表面张力,同时气泡间不断进行凝聚并增大,在热和真空作用下这些气泡将在复合材料固化过程中穿过纤维层而被快速移除。根据上述分析和 VB-90 树脂体系的特点,本工作选择了德国 BYK-Chemie GmbH 的消泡剂 BYK 3A560 以改善 VB-90/T700 复合材料的质量与性能。

2.2 脱泡剂对 VB-90/T700 复合材料层压板质量的影响

本工作选用脱泡剂 BYK 3A560 添加于 VB-90 树脂体系中,并采用超声 C 扫描、光学显微镜和孔隙率测定等研究分析了 BYK 3A560 对 VB-90/T700 复合材料层压板质量的影响。超声 C 扫描无损检测结果(图 3)表明,添加 BYK 3A560 后 VB-90/T700 复合材料层压板的质量得到明显改善。为了进一步考核复合材料的质量,采用了光学显微镜对复合材料层压板的内部微观结构进行了进一步的检测分析(试样选取对应超声扫描图中的方框标记部分),图 4 给出了添加脱泡剂 BYK 3A560 后 VB-90/T700 复合材料单向层压板和交叉铺层层压板的微观结构。结果表明,和未加脱泡剂的体系相比(图 1),添加脱泡剂 BYK 3A560 后复合材料的孔隙率显著降低,通过光学显微镜很难发现孔隙的明显存在,从而验证了超声 C 扫描结果的可靠性。复合材料层压板内部孔隙率的测试结果表明,未添加脱泡剂 BYK 3A560 的 VB-

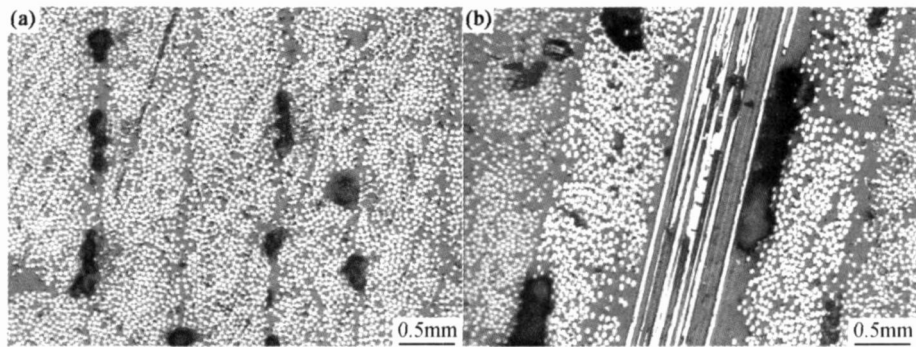


图 1 复合材料层压板的微观结构 (a) 铺层 $[0]_{16}$ ; (b) 铺层 $[-45/0/-45/90]_{4S}$   
Fig. 1 Optical photographs from VB-90/T700 laminates (a) laminate  $[0]_{16}$ ; (b) laminate  $[-45/0/-45/90]_{4S}$

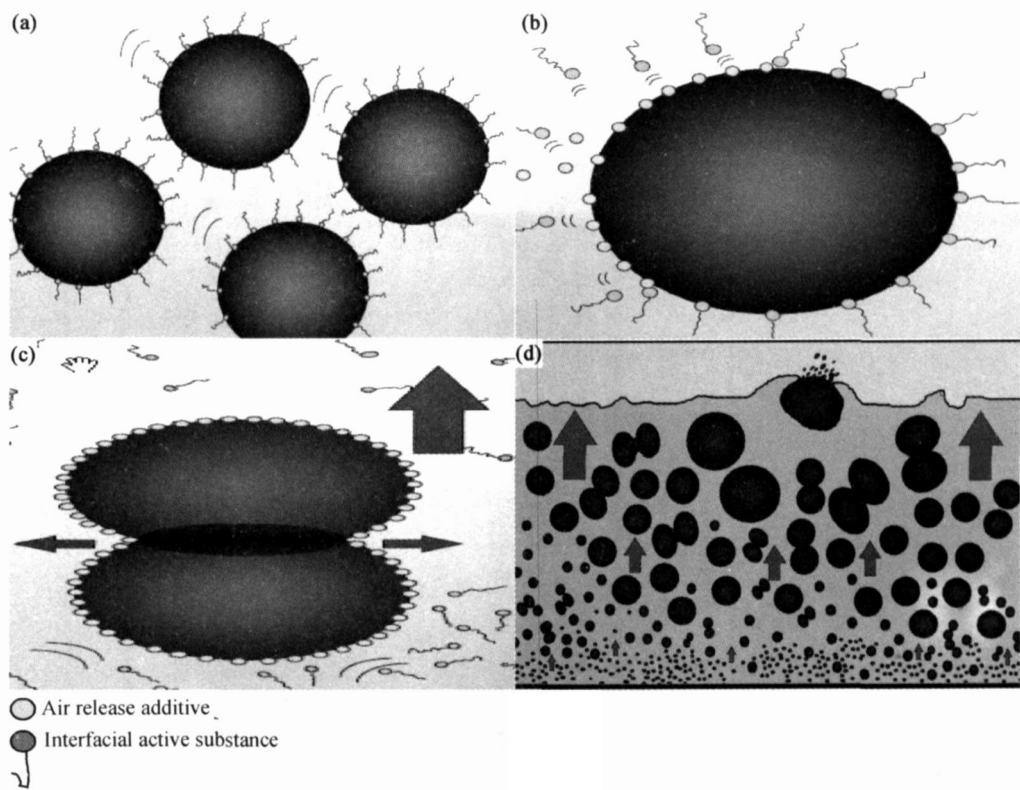


图 2 脱泡剂移除气泡过程示意图 (a) 界面活性物质稳定气泡; (b) 消泡剂取代界面活性物质; (c) 气泡积聚增大; (d) 气泡移除  
Fig. 2 Process of air bubbles removed by air release additive in resin  
(a) interfacial active substances stabilize air bubbles; (b) air release additives replace interfacial active substances;  
(c) air bubbles coalesce and form larger bubbles; (d) air bubbles release

90/T 700 复合材料层压板的孔隙率都在 2% ~ 5% 之间, 而添加 BYK 3-A560 后两种铺层形式的复合材料层压板的孔隙率都在 1% 以下, 基本接近于零孔隙, 与热压罐成型复合材料内部的孔隙率相当。上述结果证明了前面对脱泡剂在复合材料中脱泡原理分析的正确性。但需要说明的是, 树脂体系的不同和脱泡剂种类的变化可能对脱泡效果的影响不同, 这方面的研究工作有待于更深入进行。

2.3 脱泡剂对复合材料性能的影响

为了进一步确认脱泡剂 BYK 3-A560 对 VB-90/

T700 复合材料性能的影响, 本工作研究分析了 BYK 3-A560 改性前后 VB-90/T 700 复合材料的基本力学性能、韧性(以冲击后压缩强度表征)和耐热性, 结果如表 2 和表 3 所示。结果表明, BYK 3-A560 的加入使复合材料的基本力学性能有所提高, 这主要是因为 BYK 3-A560 使复合材料的内部孔隙率降低。BYK 3-A560 对复合材料冲击后压缩强度的影响不明显, 分析其主要原因如下: 复合材料冲击后压缩强度实验过程主要包括两个过程, 首先是试样受到冲击并在内部产生损伤, 然后对冲击后的试样进行压缩, 在压缩过

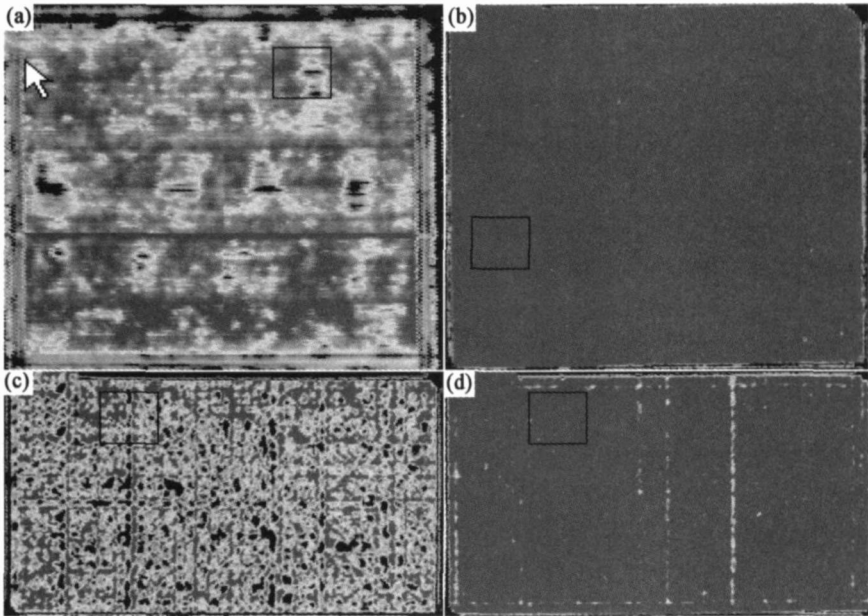


图 3 复合材料层压板的超声 C 扫描图 (a) 铺层 $[0]_{16}$ 无 BYK®-A560;  
(b) 铺层 $[0]_{16}$ 添加 BYK®-A560; (c) 铺层 $[-45/0/-45/90]_{4S}$ 无 BYK®-A560;  
(d) 铺层 $[-45/0/-45/90]_{4S}$ 添加 BYK®-A560

Fig. 3 Ultrasonic C-scanning pictures of composite laminates  
(a)laminat $e[0]_{16}$  without BYK®-A560; (b)laminat $e[0]_{16}$  with BYK®-A560;  
(c)laminat $e[-45/0/-45/90]_{4S}$  without BYK®-A560;  
(d)laminat $e[-45/0/-45/90]_{4S}$  with BYK®-A560

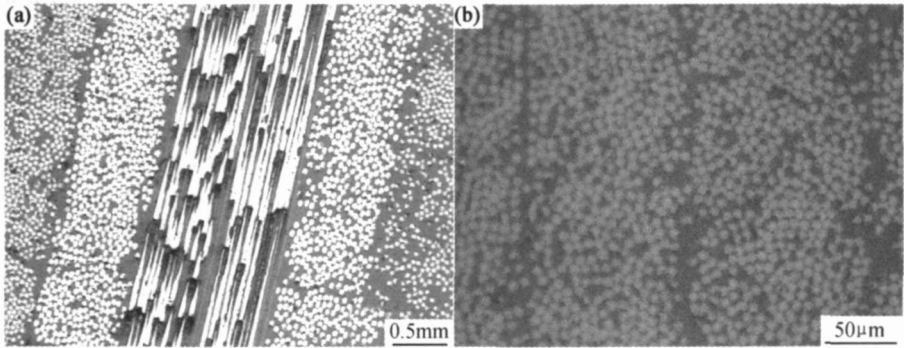


图 4 添加 BYK®-A560 后复合材料层压板的微观结构  
(a) 铺层 $[-45/0/-45/90]_{4S}$ ; (b) 铺层 $[0]_{16}$

Fig. 4 Optical micrographs of BYK®-A560 incorporated composite laminates  
(a)laminat $e[-45/0/-45/90]_{4S}$ ; (b)laminat $e[0]_{16}$

程中, 分层破坏先是进行扩展, 当损伤分层面积扩展到一定程度时发生压缩破坏, 试样被压断, 压缩的有效面积越小, 强度将越低<sup>[7]</sup>, 而微小孔隙的存在将吸收部分冲击能量, 从而可减少初始冲击后的分层损伤面积。因此, 尽管孔隙的存在可能使压缩过程中的破坏加快, 但由于微小孔隙的存在将吸收部分冲击能量而使最后测出的冲击后压缩强度值没有明显变化。

理论上分析, BYK 与 A560 内部含有聚丙烯酸酯类聚合物, BYK 与 A560 的引入可能影响复合材料的

耐热性。但湿热性能测试结果表明, BYK 与 A560 对复合材料耐热性影响不大, 这主要是因为消泡剂的用量很低(1%, 质量分数), 同时, 消泡剂的大部分是低沸点溶剂, 而溶剂在加热抽真空过程中已经移除, 另外, 消泡剂的加入降低了复合材料体系内部孔隙率而有利于降低吸水率, 上述综合原因使消泡剂改性后复合材料体系的耐热性没有降低。表 3 中的数据进一步表明, 真空压力成型的 BYK 与 A560 改性 VB-90/T 700 复合材料体系的最高长期使用温度可以达到 90℃。

表 2 VB-90/ T700 复合材料层压板的主要性能  
Table 2 Main mechanical properties of VB-90/ T700 composite laminates

Content	Test condition	With BYK 3-A560 vacuum-bag cure	Without BYK 3-A560 vacuum-bag cure
0° tensile strength / MPa	RT	2301	2093
0° tensile modulus / GPa	RT	127	125
Flexural strength / MPa	RT	1501	1497
Flexural modulus / GPa	RT	116	110
0° compressive strength / MPa	RT	1220	1080
Short beam shear strength / MPa	RT	76.5	74.5
Compression strength after impact/ MPa	RT	208	210

Note: The data are the average values from two batches of composite laminates.

表 3 VB-90/ T700 复合材料层压板的湿热性能  
Table 3 Hot/ Wet properties of VB-90/ T700 composite laminates

Content	Test condition	With BYK 3-A560	Without BYK 3-A560
Flexural strength/ MPa	RT (dry)	1501	1497
	90℃ (dry)	1241	1262
	90℃ (wet)	1081	1062
Flexural modulus/ GPa	RT (dry)	116	116
	90℃(dry)	119	119
	90℃ (wet)	120	117
Short beam shear strength/ MPa	RT (dry)	76.5	74.5
	90℃(dry)	55.6	54.0
	90℃(wet)	42.8	41.0
T <sub>g</sub> / ℃	Dry	162	162

Note: The wet coupons were immersed in 95-100℃ distilled water for 48h.

3 结论

- (1)消泡剂 BYK 3-A560 的加入显著降低了 VB-90/ T700 复合材料的孔隙率,改善了复合材料的质量,提高了复合材料基本力学性能。
- (2)消泡剂对 VB-90/ T700 复合材料的冲击后压缩强度和耐热性的影响不大,真空压力成型的 BYK 3-A560 改性 VB-90/ T700 复合材料的最高长期使用温度可以达到 90℃。
- (3)真空压力成型 BYK 3-A560 改性的 VB-90/ T700 复合材料体系具有低孔隙率、优良的力学性能、韧性和耐热性。

致谢:

非常感谢北京科拉斯有限公司提供消泡剂 BYK 3-A560 以及消泡剂工作原理分析等。

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.

[2] JACKSON K, CRABTREE M. Autoclave quality composites tooling for composite from vacuum bag only processing[ A]. 47<sup>th</sup>

SAMPE International Symposium[ C]. Long Beach: DEStech Publications Inc, 2002. 800– 807.

[3] ZHANG BY, LI BT, CHEN XB, et al. Investigation on a novel low temperature/ vacuum bag cure prepreg[ J]. Materials Science Forum, 2007, 1: 546– 549.

[4] XU GF, REPEKA L, BOYD J. Cycom X5215-an epoxy prepreg that cures void free out of autoclave at low temperature[ A]. 43<sup>rd</sup> SAMPE International Symposium[ C]. Long Beach: DEStech Publications Inc, 1998. 9– 19.

[5] REPEKA L, BOYD J. Vacuum bag-curable only prepreg that produce void-free parts[ A]. 47<sup>th</sup> SAMPE International Symposium[ C]. Long Beach: DEStech Publications Inc, 2002. 1862– 1875.

[6] 张宝艳, 陈祥宝, 李敏. 双马树脂基复合材料冲击后压缩强度探讨[ J]. 航空材料学报, 2002, 22 (1): 36– 40.

[7] 张宝艳, 陈祥宝, 刘天舒, 等. 一种环氧树脂固化剂的制备方法[ P]. 中国专利: 01101158.0, 2001-10-25.

收稿日期: 2007-03-02; 修订日期: 2007-10-15  
作者简介: 张宝艳( 1967—), 男, 博士, 研究员, 主要从事树脂基复合材料研究, 联系地址: 北京市 81 号信箱 12 分箱( 100095)。E-mail: baoyan-zhang@biam.ac.cn