

复合材料用国产中温固化结构胶膜性能研究

王伟翰* 张 思 张宝艳 石峰晖 李 栓

(中国航空制造技术研究院复合材料技术中心, 北京 101300)

摘 要: 研制了一种新型国产中温固化结构胶膜 ACTECH® 1206F, 通过 DSC、流变、挥发分和单位面积重量等测试表征其理化性能, 通过单搭接剪切强度、滚筒剥离强度、平面拉伸强度等测试表征其对不同基材的粘接性能, 并与目前常用的进口胶膜 FM-73 进行对比试验。结果显示, 与 FM-73 相比, ACTECH® 1206F 胶膜在室温下 Al-Al 单搭接剪切强度、室温下碳纤维复合材料单搭接剪切强度、室温下蜂窝夹层结构平面拉伸强度等方面表现较好, 室温下 Al-Al 单搭接剪切强度可达 37.7 MPa, 室温下碳纤维复合材料(BA3202W)单搭接剪切强度可达 28.8 MPa, 室温下蜂窝夹层结构平面拉伸强度可达 10.32 MPa。同时, 通过 SEM 观察了 ACTECH® 1206F 胶膜树脂浇铸体的断口形貌, 断口较为粗糙, 具有明显的曲折裂痕, 是典型的韧性断裂, 表明 ACTECH® 1206F 胶膜树脂具有良好的韧性。整体来看, ACTECH® 1206F 胶膜整体性能与 FM-73 大致相同, 可以基本满足民机复合材料领域对中温固化结构胶膜的需求。

关键词: 环氧胶膜; 单搭接剪切强度; 滚筒剥离强度; 平面拉伸强度

中图分类号: TB332

文献标志码: A



OSID:

0 引言

随着复合材料在航空领域的大量应用, 复合材料的整体化程度日益提高, 通过胶膜材料将复合材料构件一体化, 有效避免机械连接中引入的材料损伤问题并且减少紧固件的使用, 显著改善飞机疲劳性能、减轻复合材料构件的结构重量、降低制造成本、提高结构效率, 已经成为复合材料构件制造的发展趋势^[1-2]。中温固化结构胶膜作为复合材料胶接构件制备的重要材料, 可以减少复合材料结构件翘曲变形和内应力, 提高复合材料胶接构件外形精度及胶接构件的整体使用性能^[3-4]。随着胶接层板结构在运输机、客机上的应用逐渐增多, 铝合金与复合材料膨胀系数相差悬殊造成的多层板结构产生翘曲变形的问题越来越突出, 中温固化结构胶膜在保证多层板结构高性能上展示出明显的优越性。

目前, 在国外民用客机的机翼、蒙皮、操纵面等

诸多结构中都采用了胶接结构, 随着复合材料在新一代大型客机上用量的增加, 以及胶接技术在国外民用客机制造中已获得的广泛应用^[5-8], 必将推动复合材料结构胶膜的市场需求进一步提高。在国内民机领域, 国产复合材料在大飞机的研制和生产过程中已获得初步应用, 复合材料构件的大量使用对结构胶膜提出明确需求, 因此研制出可用于民用飞机的中温固化结构胶膜产品对我国民机复合材料构件的制造意义重大。当前, 国产大飞机的研制和生产过程中所使用的中温固化环氧结构胶膜基本依赖进口, 其中, 以索尔维公司的 FM-73 胶膜为代表, 该胶膜在力学性能、工艺稳定性、质量稳定性等方面均有较好表现, 广泛应用于国内外中温复合材料胶接中。

本文对制造院复材中心自行研制的 ACTECH® 1206F 中温固化结构胶膜进行了理化分析测试、对不同基材的粘接性能进行了单搭接剪切测试、滚筒剥离测试以及平面拉伸测试, 并与 FM-73 在力学与

* 通信作者: E-mail: buctwangweihaan@qq.com

引用格式: 王伟翰, 张思, 张宝艳, 等. 复合材料用国产中温固化结构胶膜性能研究[J]. 民用飞机设计与研究, 2023(4): 43-49. WANG W H, ZHANG S, ZHANG B Y, et al. Study on properties of domestic medium temperature curing structural adhesive film for composite materials[J]. Civil Aircraft Design and Research, 2023(4): 43-49 (in Chinese).

理化性能等方面进行了对比,为后续中温固化结构胶膜的相关研究和推广应用奠定了基础。

1 试验部分

1.1 试验原料

ACTECH® 1206F 中温环氧树脂:自制;

FM-73 中温固化胶膜:索尔维化工集团;

J-95 胶膜:黑龙江省石油化学研究院;

BA3202W 碳纤维预浸料:中航复合材料有限责任公司;

SW-220A/3218 玻璃纤维预浸料:中航复合材料有限责任公司;

HRP-3/16-8.0 玻璃钢蜂窝:Hexcel 公司;

NH-1-2.75-72(12) 芳纶纸蜂窝:中航复合材料有限责任公司;

YF-20 载体:珠海市华纶无纺布有限公司。

1.2 胶膜制备

采用热熔两步法制备面重为 (292 ± 24) g/m²的胶膜,制备时热板温度为 (60 ± 5) °C,幅宽 400 mm,胶膜牌号为 ACTECH® 1206F。

1.3 力学试样制备

1.3.1 被粘基材制备

使用 BA3202W 碳纤维预浸料和 SW-220A/3218 玻璃纤维预浸料,按照 $[0]_{10}$ 的铺贴要求制备复合材料层压板备用。

1.3.2 单搭接剪切试样制备

将复合材料层压板和铝板,按照 GB/T 7124 要求的尺寸机加后,制备单搭接剪切试样,如图 1 所示。

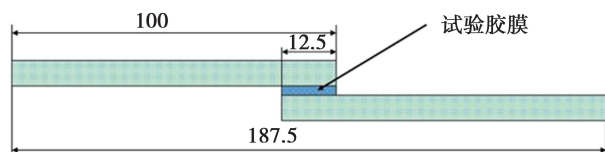


图 1 单搭接剪切试样示意图(单位:mm)

1.3.3 滚筒剥离试样制备

滚筒剥离试样面板采用 SW-220A/3218 玻璃纤维预浸料,按照 $[0]_3$ 铺层,如图 2 所示。放置蜂窝时,蜂窝条带方向应与预浸料径向平行,铺贴结束后,按照图 3 所示封装,进热压罐固化。固化后,按照 ASTM D1781 进行机加,机加后尺寸如图 4 所示。

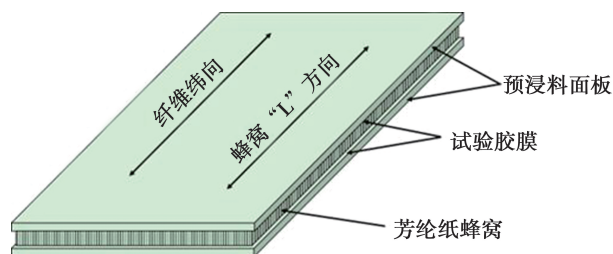


图 2 蜂窝夹层结构铺贴示意图

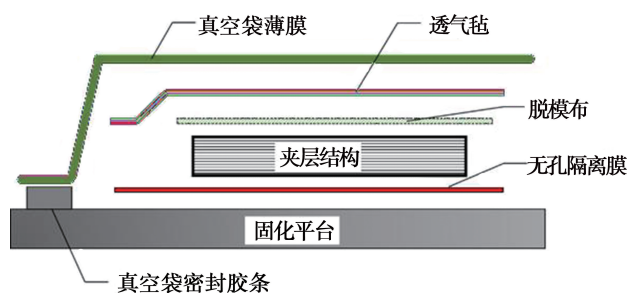


图 3 夹层结构封装示意图

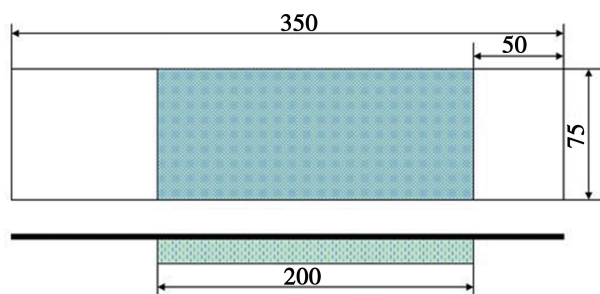


图 4 滚筒剥离试样机加示意图(单位:mm)

1.3.4 平面拉伸试样制备

平面拉伸试样中的夹层结构采用 SW-220A/3218 玻璃纤维预浸料,夹层结构按照 $[0]_3$ 铺层,如图 5 所示,放置蜂窝时,蜂窝条带方向应与预浸料纬向平行,铺贴结束后,按照图 3 封装,进热压罐固化。之后将蜂窝夹层结构机加为 50 mm×50 mm 的方块,使用 J-95 胶膜将蜂窝夹层结构与加载块粘接,如图 6 所示,固化后,即为平面拉伸试样。

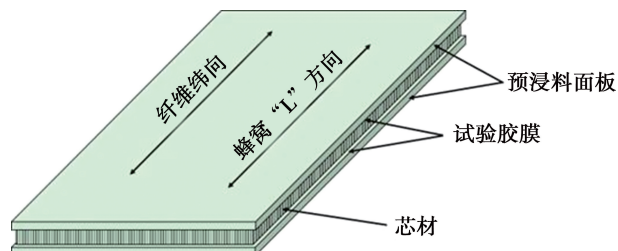


图 5 平面拉伸夹层结构铺贴示意图

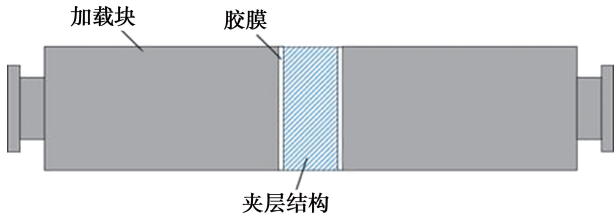


图 6 平面拉伸试样示意图

1.4 分析与测试

树脂热力学性能测试:TA 公司,DSC200 差示扫描量热仪。

树脂流变性能测试:TA 公司,HR10 流变仪。

力学性能测试:单搭接剪切强度测试使用 Instron 5982 万能拉力机,按照 GB/T 7124 进行测试,每组试样不少于 5 根;滚筒剥离强度测试使用 Instron 5982 万能拉力机,按照 ASTM D1781 进行测试,每组试样不少于 5 个;平面拉伸强度测试使用 Instron 5982 万能拉力机,按照 ASTM C297 进行测试,每组试样不少于 5 个。

微观形貌测试:Thermo Fisher Scientific 公司,Quattro S111230 场发射扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 胶膜目视状态与物理性能

ACTECH® 1206F 胶膜表观为淡黄色薄膜,表面状态均匀平整,名义厚度为 0.25 mm。对 FM-73 与 ACTECH® 1206F 沿胶膜宽度方向依次取样,按照 HB7736.2 测量胶膜单位面积克重,按照 HB 7736.4 测量胶膜挥发分,结果如表 1 所示,ACTECH® 1206F 胶膜面重、挥发分和储存期均与 FM-73 基本相同,ACTECH® 1206F 胶膜均匀性较好,且胶膜挥发分较低,在真空热压成型的过程中,不易产生由胶膜树脂中小分子挥发形成的气泡、孔隙,有利于

表 1 ACTECH® 1206F 胶膜物理性能对照表

类 别	ACTECH® 1206F	FM-73
外 观	淡黄色胶膜	黄色胶膜
单位面积克重/(g·m ⁻²)	293±24	300±30
挥发分	≤1%	≤1%
室温操作期/天	30	30
储存期/年	1	1

胶接构件质量稳定性的控制。在实际应用铺贴过程中,发现 ACTECH® 1206F 胶膜与 FM-73 相比,室温下的自黏性稍低,铺贴工艺性有待进一步改进提升。

2.2 固化性能分析

采用 DSC 对 ACTECH® 1206F 胶膜的树脂进行固化过程的热性能测试分析,测试升温速率为 10 ℃/min,ACTECH® 1206F 树脂的固化放热峰如图 7 所示。

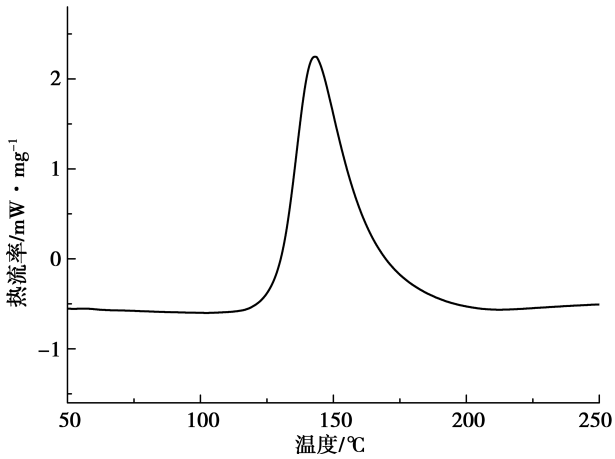


图 7 ACTECH® 1206F 胶膜 DSC 曲线

固化放热峰起始温度为 129.1 ℃,终止温度为 167.9 ℃,峰值温度为 143.2 ℃,反应放热焓为 226.5 J/g。在中温预浸料常规的固化温度 125 ℃ 下,已有固化放热反应发生,并且此时热焓较低,表明在此温度下固化放热较为温和,不易发生爆聚现象,适用于热压罐成型工艺。并且在整个固化反应中未出现其他放热峰,表明该树脂在固化反应较为均匀,未发生明显相分离现象。

2.3 流变性能分析

树脂的黏温曲线可以反应出树脂固化时黏度随温度的变化关系,为胶膜及粘接构件的制备工艺提供参考。在 60~140 ℃ 的温度范围内,升温速率为 2 ℃/min 时,图 8 为 ACTECH® 1206F 的黏温曲线。

随着树脂温度逐渐升高,加剧了内部分子的热运动,这会导致链段间的自由体积增大,并且此时体系内交联反应程度较低,树脂体系表现为黏度下降;当温度升高至 104 ℃ 附近时,整体黏度达到最低,此时继续升高温度,固化反应程度进一步增大,

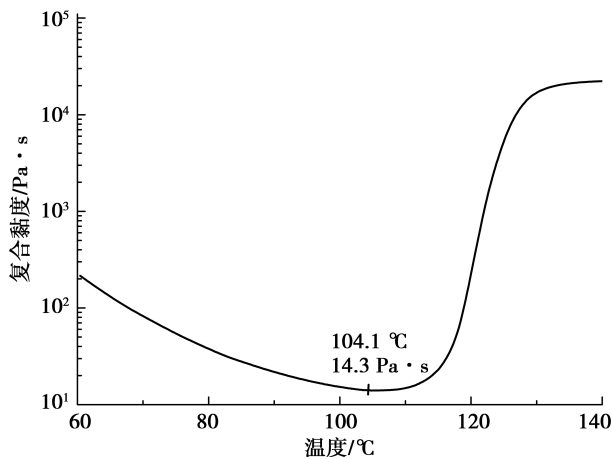


图 8 ACTECH® 1206F 胶膜树脂流变曲线

尚未参与反应的分子或链段的运动被初步形成的

交联网络限制,自由体积减小,宏观表现为胶膜树脂体系黏度增大。从图中可以看出树脂最低黏度为 14.3 Pa·s,黏度适中,既可以保持一定的树脂流动度,较好地浸润被粘基材表面的缝隙,形成物理锚固,又可以在板芯胶接时,在蜂窝网格处形成胶瘤,起到加强粘接效果的作用^[9]。

2.4 力学性能分析

2.4.1 单搭接剪切强度

根据使用场景不同,单搭接的被粘基材选择了铝板、玻璃纤维层压板(SW-220A/3218)和碳纤维层压板(BA3202W),玻璃纤维层压板和碳纤维层压板按照上述方式制备,层压板待胶接表面均使用可剥布,以保证被粘基材表面形貌一致性。强度测试结果如表 2 所示。

表 2 ACTECH® 1206F 胶膜单搭接剪切强度

项 目	被粘基材	试验温度 /℃	FM-73		ACTECH® 1206F	
			测试结果/MPa	破坏模式	测试结果/MPa	破坏模式
单搭接 剪切强度	铝 片	23±5	35.2	内聚破坏	37.7	内聚破坏
		-55±3	17.4	界面破坏	15.8	界面破坏
	玻璃纤维层压板	23±5	24.3	界面破坏	22.8	界面破坏
		82±3	18.3	界面破坏	17.0	界面破坏
	碳纤维层压板	23±5	26.5	界面破坏	28.8	界面破坏

单搭接剪切强度测试是测试粘接性能最简单直接的测试手段,其胶接区端部应力集中明显,可以反应出在胶接接头典型应力集中的情况下胶接性能的好坏。从测试结果可以看出,对于粘接表面活性较强的金属铝基材,破坏模式为胶膜的内聚破坏,主要是由于金属表面经酸处理后,会产生较多含氧活性基团,加之金属铝表面本身会含有一些活性基团,造成铝板表面活性较高,在胶接固化过程中与胶膜产生化学键接,增强了界面的粘接强度,因此破坏发生在胶膜内部的树脂与增强载体上,整体表现为胶膜内聚破坏;当被粘基材为表面活性稍差的复合材料层压板时,由于其已经过固化成型,活性基团大多已经参与反应,形成交联网络,表面残留的可以与胶膜树脂发生化学键接的活性基团

很少,胶膜与复合材料基材的界面强度主要依靠范德华力与氢键维持,故破坏发生在胶膜与基材的界面上。对比 ACTECH® 1206F 与 FM-73 胶膜的单搭接剪切粘接结果,可以发现两者的粘接强度基本一致,均可以对各种基材形成有效胶接。

2.4.2 滚筒剥离强度

复合材料与蜂窝芯材的板-芯胶接是中温胶膜的主要应用场景之一,主要采用共固化的胶接方式,通过胶膜将预浸料和蜂窝按照规定工艺铺贴、固化制备复材板-芯胶接构件。由于此时的预浸料还未固化,通过共固化可以与胶膜形成有效的化学键接,从而有效增加胶接构件的可靠性和稳定性,提高构件结构强度。测试结果如表 3 所示。

表 3 ACTECH® 1206F 胶膜滚筒剥离强度

胶膜牌号	预浸料牌号	蜂窝芯材牌号	滚筒剥离强度/(N · mm · mm ⁻¹)	破坏模式
FM-73	SW-220A/3218	NH-1-2. 75-72-(12)	107. 8	混合破坏
ACTECH® 1206F	SW-220A/3218	NH-1-2. 75-72-(12)	105. 6	混合破坏

复合材料与蜂窝芯材进行板-芯胶接时,由于蜂窝的特殊结构,导致其与胶膜的接触面积很小,粘接强度主要依靠胶膜在蜂窝孔壁形成有效胶瘤。通过滚筒剥离试验可以测量胶黏剂在粘接刚性被粘基材和柔性被粘基材时的剥离阻抗,从而有效表征胶膜与蜂窝芯材、面板的粘接强度。

从表 3 的测试结果可以看出,在均使用 SW-220A/3218 预浸料和 NH-1-2. 75-72-(12) 蜂窝,并使用相同固化工艺的情况下,FM-73 与 ACTECH® 1206F 胶膜的滚筒剥离强度分别为 107.8 N · mm/mm 和 105.6 N · mm/mm,破坏模式均为界面破坏与蜂窝本体破坏的混合破坏模式,强度几乎一致。ACTECH® 1206F 胶膜测试后的试样断口形貌如图 9 所示,将夹层结构从中切开,可以看到在胶膜与蜂窝粘接的网格处有形状规则的胶瘤形成,如图 10 所示。由此可以认为,ACTECH® 1206F 在对蜂窝夹层结构进行粘接时,可以达到与 FM-73 相同的强度和效果。

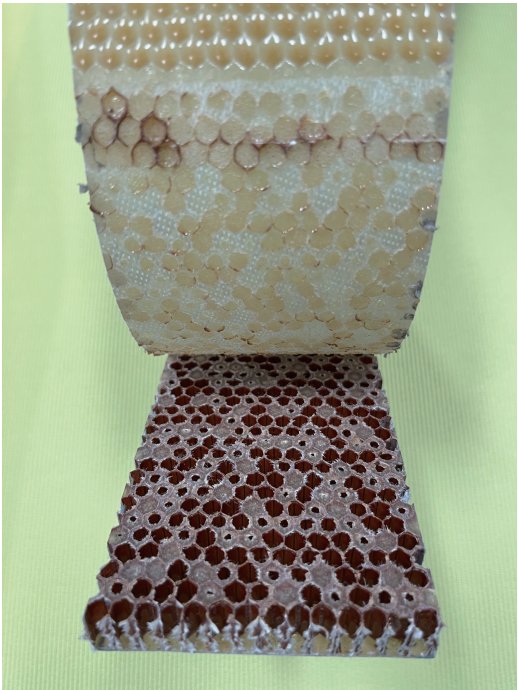


图 9 ACTECH® 1206F 胶膜滚筒剥离断口照片

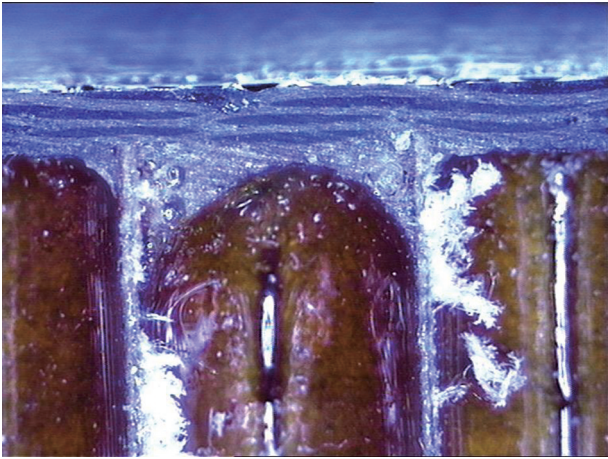


图 10 ACTECH® 1206F 胶膜滚筒剥离试样胶瘤照片

2.4.3 平面拉伸强度

平面拉伸强度测试是加载块与夹层结构通过胶黏剂固定,使蜂窝夹层结构承受垂直于夹层平面的单轴拉力,力通过具有一定厚度的加载块传递到夹层结构,最终出现夹层结构内部的破坏,从而表征夹层结构的抗拉强度。测试结果如表 4 所示。

根据使用场景不同,分别选取了两种芯材进行制样测试。使用 HRP-3/16-8.0 玻璃钢蜂窝作为芯材时,在测试温度为 $-55 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $23 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ACTECH® 1206F 与 FM-73 平面拉伸强度基本一致,在测试温度为 $82 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ACTECH® 1206F 强度更高;使用德固赛泡沫作为芯材时,ACTECH® 1206F 与 FM-73 平面拉伸强度均为 1.5 MPa 左右,造成平面拉伸结果较低的主要原因是泡沫芯材自身的强度较低。使用不同芯材进行测试时,两种胶膜发生的破坏模式并不相同,使用 HRP-3/16-8.0 玻璃钢蜂窝时,为胶膜与复材胶接界面破坏,这是由于为了测试出胶膜与蜂窝的粘接强度,选取了强度较大的玻璃钢蜂窝进行制样,蜂窝自身强度大于胶接界面处的强度,故出现界面破坏;而泡沫芯材自身强度较低,小于胶接界面强度,出现芯材破坏。平面拉伸强度测试表明 ACTECH® 1206F 胶膜可以对各种不同的芯材形成有效的粘接,制备粘接强度可靠的夹层结构。

表 4 ACTECH® 1206F 胶膜平面拉伸强度

项 目	芯材牌号	面板预浸料牌号	试验温度/℃	FM-73		ACTECH® 1206F	
				测试结果 /MPa	破坏模式	测试结果 /MPa	破坏模式
平面拉伸强度	HRP-3/16-8.0 玻璃钢蜂窝	SW-220A/3218	-55±3	11	界面破坏	10.6	界面破坏
		SW-220A/3218	23±5	10.83	界面破坏	10.32	界面破坏
		SW-220A/3218	82±3	6.92	界面破坏	9.27	界面破坏
	德固赛泡沫	SW-220A/3218	23±5	1.54	芯材破坏	1.52	芯材破坏

2.5 胶膜树脂微观形貌分析

对胶膜制备树脂浇注体,在液氮中浸泡并进行淬断后,使用 SEM 观察样品断面形貌,如图 11 所示。可以看到试样断口较为粗糙,具有明显的曲折裂痕,是典型的韧性断裂,其可能是由于树脂中的增韧改性物质在固化过程中发生反应诱导的相分离引起的^[10],可以有效防止裂纹扩展,起到增加树脂韧性的作用。

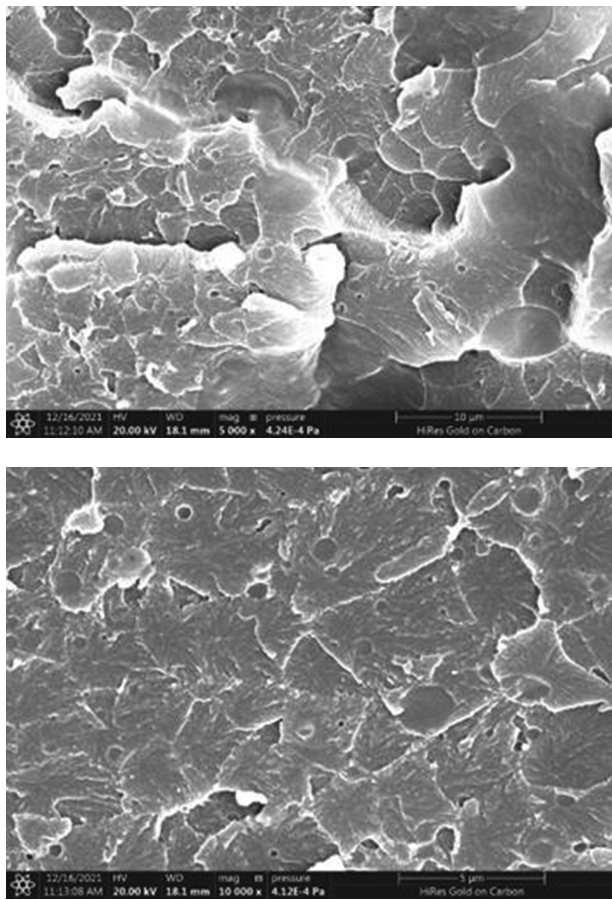


图 11 ACTECH® 1206F 树脂浇注体断口 SEM 图

3 结论

通过对胶膜的理化性能测试分析及单搭接剪切强度、滚筒剥离强度和平面拉伸强度等力学性能测试,可以得出如下结论:

1) ACTECH® 1206F 与 FM-73 在目视状态和物理性能上表现相当,但 FM-73 在室温下的自黏性稍好;

2) 通过 DSC 和流变测试分析了 ACTECH® 1206F 胶膜的固化性能,胶膜固化时黏度适中,放热温和,适用于热压罐成型工艺;

3) 使用标准固化工艺,ACTECH® 1206F 与 FM-73 在不同的测试温度下,单搭接剪切强度基本一致,并且对不同基材都可以形成良好的粘接;

4) ACTECH® 1206F 与 FM-73 在以 SW-220A/3218 预浸料为面板,以 NH-1-2.75-72-(12) 蜂窝或泡沫为芯材共固化制备夹层结构时,滚筒玻璃强度与平面拉伸强度基本相同,表明 ACTECH® 1206F 可以对各种不同的芯材形成有效粘接,制备出强度可靠的夹层结构。

在现有材料体系及固化工艺条件下,ACTECH® 1206F 与 FM-73 的各项性能无明显差异,而且 ACTECH® 1206F 使用全国产原材料制备,原材料来源稳定,具备一定的在民机中温复合材料胶接构件应用的基础。

参考文献:

[1] 益小苏,张明,安学锋,等. 先进航空树脂基复合材料研究与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (10): 72-76.

[2] 关志东. 现代大型客机复合材料应用及技术发展[C]//中国力学学会. 第十五届全国复合材料学术

- 会议论文集(上册).北京:国防工业出版社,2008:19-23.
- [3] 曲春艳,王致禄.石化院胶黏剂研究开发的回顾与展望[C]//2000年中国粘接学术论丛.中国粘接学术研讨会及产品展示会.[S.l.:s.n.],2000.
- [4] 匡弘,付刚,于昕,等.中温固化结构胶黏剂现状与发展趋势[C]//2000年中国粘接学术论丛.中国粘接学术研讨会及产品展示会.[S.l.:s.n.],2000.
- [5] 马海全.胶接结构加速试验及寿命可靠性评估技术[D].南昌:南昌航空大学,2010.
- [6] 张新建,吴宏亮,陈洁,等.民用飞机胶接技术应用分析[J].航空制造技术,2014(17):46-49.
- [7] 李欣,张晓妮,徐晓沐.胶接结构和复合材料用于航空航天技术的发展[J].化学与黏合,2006,28(3):172-175.
- [8] 王起.国外民用客机连接技术发展概况[J].航空工艺技术,1997(3):21-22,25.
- [9] 梁滨,刘清方,赵升龙,等.可控流动性胶膜的研究[C]//2004北京国际粘接技术研讨会论文集.[S.l.:s.n.],2004.
- [10] 罗华健.环氧苯氧树脂增韧耐高温环氧树脂的研究[D].广州:华南理工大学,2019.

作者简介

王伟翰 男,硕士,助理工程师。主要研究方向:聚合物基复合材料及胶黏剂。E-mail: buctwangweihan@qq.com

张思 女,硕士,高级工程师。主要研究方向:聚合物基复合材料及胶黏剂。E-mail: gatx8686@163.com

张宝艳 男,博士,研究员。主要研究方向:聚合物基复合材料。E-mail: zhangbaoyan0916@126.com

石峰晖 男,博士,研究员。主要研究方向:聚合物基复合材料。E-mail: fenghuishi@126.com

李栓 男,硕士,工程师。主要研究方向:聚合物基复合材料。E-mail: lishuan1015@163.com

Study on properties of domestic medium temperature curing structural adhesive film for composite materials

WANG Weihang* ZHANG Si ZHANG Baoyan SHI Fenghui LI Shuan

(AVIC Manufacturing Technology Institute Composite Technology Center, Beijing 101300, China)

Abstract: A new type of domestic medium temperature curing structural adhesive film ACTECH® 1206F was developed. Its physical and chemical properties were characterized by DSC, rheology, volatilization and weight per unit area, and its bonding properties to different substrates were characterized by single lapping shear strength, roller stripping strength and plane tensile strength, and were compared with the current commonly used imported adhesive film FM-73. The results showed that compared to FM-73, ACTECH® 1206F film performs well in terms of Al-Al single lap shear strength at room temperature, carbon fiber composite single lap shear strength at room temperature, and plane tensile strength of honeycomb sandwich structure at room temperature. Al-Al single lap shear strength at room temperature can reach 37.7 MPa, the single lap shear strength of carbon fiber composite (BA3202W) at room temperature can reach 28.8 MPa, and the plane tensile strength of honeycomb sandwich structure can reach 10.32 MPa at room temperature. At the same time, the fracture morphology of ACTECH® 1206F resin casting body was observed by SEM. The fracture is rough and has obvious zigzag cracks, which is typical ductile fracture, indicating that ACTECH® 1206F resin has good toughness. On the whole, the overall performance of ACTECH® 1206F film is roughly the same as that of FM-73, which can meet the demand for medium-temperature curing structural film in the field of civil aircraft composites.

Keywords: epoxy film; single lap shear strength; drum peeling strength; plane tensile strength

* Corresponding author. E-mail: buctwangweihan@qq.com