

文章编号:1674-2869(2014)011-0054-05

# 复合材料板弹簧用预浸料的固化工艺

吕文丽,李再轲,王甲世,黄河,雷青

湖南株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007

**摘 要:**为了使复合材料板弹簧的力学性能达到最优,采用动态差示扫描量热法研究了复合材料板弹簧用预浸料的固化动力学特性,确定了复合材料层压板的最佳固化工艺.同时研究了在最佳固化工艺条件下制备的复合材料层压板的力学性能.结果表明:温度越高板弹簧用预浸料的固化速度越快,预浸料的最佳固化工艺为 90 ℃/1 h+125 ℃/1 h.在最佳固化工艺下复合材料层压板的固化度可达到 96.7%,且复合材料层压板的基本力学性能与优质合金钢相当,说明该预浸料可以满足板弹簧产品的性能要求.

**关键词:**动态差示扫描量热;固化动力学;固化度;力学性能

**中图分类号:**TQ323.5

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.011.010

## 0 引 言

板弹簧是车辆悬架系统的重要组成部分,在车体自重中所占比例约为 1/15~1/10<sup>[1]</sup>,起着传递车架与车轮之间力和力矩的作用.相比传统金属板弹簧质量重、寿命周期短等缺点,复合材料制备板弹簧的质量可减轻 60%~70%<sup>[2]</sup>,质量的减轻可减少车辆的油耗.同时复合材料制备板弹簧具有使用周期长、比弹性高及减震降噪优异等性能,可以提高驾驶人员的舒适性、稳定性及耐用性.

目前,美国采用缠绕工艺成功制备出了复合材料板弹簧;英国 GKN 公司也成功实现了复合材料板弹簧的产业化;德、法、日等国家也对复合材料板弹簧进行了一些基础性的研究<sup>[3]</sup>.而我国还没有汽车复合材料板弹簧固化工艺和产业化的相关报道,关于汽车复合材料板弹簧的研究还处于初步的探索与试验阶段.树脂的交联程度和固化效果对复合材料的性能起决定性作用,从而,在树脂基体和纤维增强体系都固定的前提下,进行最佳固化工艺条件的研究对获得具有高性能的复合材料显得尤为重要.学界研究结果表明,固化工艺条件最直接而有效的途径是进行预浸料的固化反应动力学研究.同时复合材料板弹簧的制造更多的利用了层压工艺,具有生产速度快、产品致密度高、质量稳定等特点,复合材料层压板性能的好坏直接决定了复合材料板弹簧的性能,为此,作者对复合材料板弹簧用预浸料进行了固化动力学分析,获得了材料的最佳固化工艺;同时研究了预浸料在最佳固化条件下用层压工艺制备的复合材料

层压板的力学性能,结果表明层压板的基本力学性能满足板弹簧在实际工况中的应用.

## 1 试验部分

### 1.1 原材料

树脂:双酚 A、酚醛环氧树脂,牌号:CYDBN-240,由中国石化巴陵石化有限公司生产;增强材料:单向 E 玻璃纤维,牌号:ECT465-2400,重庆国际有限公司;促进剂:脲衍生物,牌号:CYDBN-240,由中国石化巴陵石化有限公司生产;固化剂:双氰胺类,牌号:QJ-10B,长沙青迅剑高分子材料有限公司.

### 1.2 预浸料的制备

预浸料由纤维增强材料和树脂基体材料通过热熔法制备而成.其中树脂基体由双酚 A、酚醛环氧树脂、双氰胺类固化剂和脲衍生物促进剂组成,其按质量比 100:9:5 添加.具体制备过程是将充分混合的树脂基体加热到 80 ℃,使树脂基体熔融.然后从纱架引出纤维,调节张力,使纤维浸入树脂基体中,之后经过冷却、加 PE 膜、切边和收卷制成预浸料,制备的每块预浸料的厚度为 2 mm.

### 1.3 复合材料层压板的制备

将制备而成的预浸料裁剪为 360 mm×360 mm 的大小,然后将裁剪完的预浸料依次平铺在用脱模剂涂过的模具中,共铺 6 层,铺层时应注意保证预浸料中间无间隙、无空隙、纤维走向均匀、平齐.铺层完毕后合模按固化制度进行升温固化,当预浸料体系达到凝胶状态时加压,成型压力为 10 MPa.固化完全后脱模,清理模具.

### 1.4 测试和表征

1.4.1 拉伸性能 根据 GB/T 1447-2005 纤维

收稿日期:2014-10-16

作者简介:吕文丽(1986-),女,湖北荆州人,工程师,硕士.研究方向:树脂基复合材料.

增强塑料拉伸性能测试方法进行拉伸性能测试,采用 JYT-19CMT 5305 微机控制电子万能试验机测量;试件基本尺寸为 250 mm×25 mm×4 mm,实验加载速度 2 mm/ min. 试样个数取 5 根样条,结果取平均值.

1.4.2 弯曲性能 根据 GB/T 1449-2005 纤维增强塑料弯曲性能测试方法进行弯曲性能测试,采用 JYW-67GP-TS 2000S 电子万能试验机测量;弯曲试样尺寸为 100 mm×15 mm×4 mm,实验加载速度为 2 mm/ min,压头半径为 5 mm,支座半径为 2 mm. 试样个数取 5 根样条,结果取平均值.

1.4.3 冲击性能 根据 GB/T 1451-2005 纤维增强塑料冲击性能测试方法对带缺口 V 型冲击性能试样进行冲击性能测试. 冲击试样尺寸为 120 mm×10 mm×6 mm,带 3 mm 深的 V 型缺口,试样个数取 5 根样条,结果取平均值.

1.4.4 固化度 根据标准 GB 2576 - 81,利用索氏萃取装置测试固化后树脂粉末的固化度. 将层压板磨成的粉末试样用丙酮溶剂萃取. 使没固化的部分通过丙酮萃取而分离出来,根据萃取前后试样的质量变化计算树脂的固化度.

1.4.5 DSC 分析 采用 DSC 200 F3 型差示扫描量热仪对样品的放热情况进行动态监测,升温速率  $\beta = dT/dt$  分别为 5、10、15 和 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 测定记录 4 种状态的反应热 ( $H_u$ ),放热峰的开始温度 ( $T_i$ ),最高温度 ( $T_p$ ) 和最终温度 ( $T_f$ ). 测试时采用氮气保护,氮气流量为 40 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 DSC 曲线

图 1 所示为各升温速下预浸料放热曲线,表 1 则记录相应的热力学参数. 结合两者可看出,升温速率对体系的反应热、温度 ( $T_i$ ),温度 ( $T_p$ ) 以及温度 ( $T_f$ ) 起正相关作用.

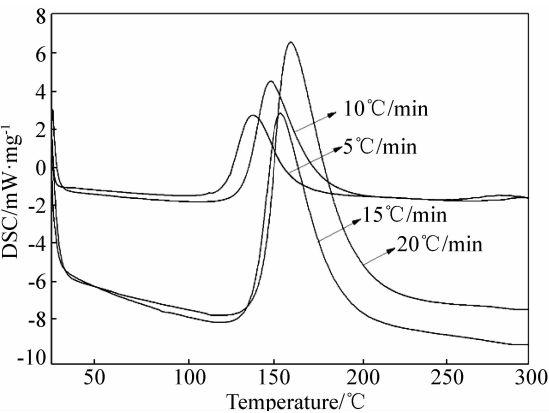


图 1 预浸料的 DSC 放热曲线  
Fig. 1 DSC curves of the prepreg

表 1 不同升温速率下的预浸料热力学参数  
Table 1 The characteristic parameters of prepreg by DSC at different heating rates

| $\beta/ (^{\circ}\text{C}/\text{min})$ | $T_i/^{\circ}\text{C}$ | $T_p/^{\circ}\text{C}$ | $T_f/^{\circ}\text{C}$ | $H_u/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 5                                      | 92.74                  | 130.86                 | 191.53                 | 72.48                                |
| 10                                     | 100.78                 | 141.53                 | 213.14                 | 71.49                                |
| 15                                     | 114.07                 | 147.12                 | 224.01                 | 76.29                                |
| 20                                     | 116.84                 | 153.30                 | 233.63                 | 78.5                                 |

2.2 固化反应动力学参数的确定

本实验根据 Kissinger 方程研究预浸料的固化动力学,对于预浸料的动态固化反应 Kissinger 方程为<sup>[4]</sup>:

$$\ln(\frac{\beta}{T_p^2}) = \ln(\frac{AR}{E_a}) = \frac{E_a}{RT_p}$$
 (1)

式(1)中: $\beta$ 表示等速升温的速率( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), $R$ 表示气体常数(8.314 J/mol), $T_p$ 表示峰值温度( $^{\circ}\text{C}$ ), $A$ 表示频率因子、 $E_a$ 表示反应的活化能.

运用 Kissinger 公式对以上 DSC 数据进行线性回归处理,  $-E_a/R = -9\,967.7$ ,  $\ln(AR/E_a) = 14.371$  可计算出活化能  $E_a$  为 82.87 kJ/mol, 频率因子  $A$  为  $1.43 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . 活化能  $E_a$  大于 40 kJ/mol, 说明需要适当的进行加热反应才能进行<sup>[5]</sup>. 图 2 是预浸料体系的  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  的关系曲线.

根据 Crane 经验方程可以确定固化反应级数, Crane 方程表示为<sup>[5]</sup>:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} \approx -\frac{E_a}{nR}$$
 (2)

式(2)中: $\beta$ 表示等速升温速率( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), $R$ 表示气体常数(8.314 J/mol), $T_p$ 表示峰值温度( $^{\circ}\text{C}$ ), $n$ 表示反应级数,  $E_a$ 表示反应活化能.

将  $\ln\beta$  对  $1/T_p$  作图, 可得图 3. 图示出体系的  $\ln\beta$  同  $1/T_p$  线性关系较为明显, 对其进行线性回归处理, 反应级数  $n$  为 0.92, 显示出固化反应是复杂反应<sup>[6]</sup>.

预浸料固化的反应机理满足于普适动力学方程, 方程表示为:

$$d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n$$
 (3)

式(3)中  $\alpha$  为固化度. 速率常数  $k(T)$  与温度的关系表示如式(4)所示:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT)$$
 (4)

将计算所得  $A$ ,  $n$  以及  $E_a$  值代入式(4)得到普适动力学方程为:

$$d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^{0.922}$$
 (5)

式(5)中  $k(T) = 1.43 \times 10^5 \exp(-9\,967.7/T)$ .

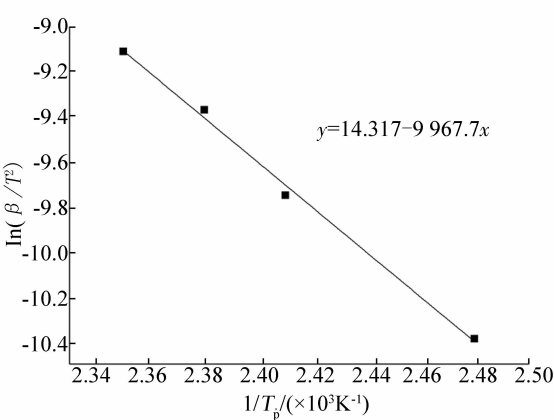


图 2 预浸料体系的  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  的关系曲线

Fig. 2 The relationship curve of  $\ln(\beta/T_p^2)$  vs  $(1/T_p)$  of prepreg

据此,推导出可计算在任一温度下的预浸料体系的固化反应速率常数方程.表 2 中给出了一系列温度下的预浸料体系的动力学参数.表 2 数据显示,

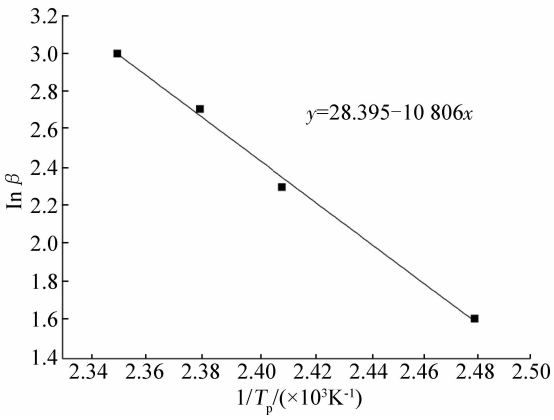


图 3 预浸料体系的  $\ln\beta$  与  $1/T_p$  的关系曲线

Fig. 3 The relationship curve of  $\ln(\beta)$  vs  $1/T_p$  of prepreg

反应温度与固化反应速率常数  $k(T)$  为正相关关系.同时常温下预浸料体系的反应活性较低,固化反应速率也较慢,室温下的储存较为便宜.

表 2 预浸料体系的动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of prepreg system

| $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $n$  | $A (\text{s}^{-1})$ | $k (25\text{ }^{\circ}\text{C})$ | $k (60\text{ }^{\circ}\text{C})$ | $k (90\text{ }^{\circ}\text{C})$ | $k (125\text{ }^{\circ}\text{C})$ | $k (140\text{ }^{\circ}\text{C})$ |
|---------------------------------------|------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 82.87                                 | 0.92 | $1.43 \times 10^5$  | $4.25 \times 10^{-10}$           | $1.43 \times 10^{-8}$            | $1.7 \times 10^{-7}$             | $1.9 \times 10^{-6}$              | $4.72 \times 10^{-6}$             |

2.3 固化工艺的确定

固化工艺是根据固化工艺的外推法来确定,外推法是放热峰的  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$  对升温速率  $\beta$  作图,然后分别对  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$  进行线性拟合处理,求出其与 Y 轴的交点,该点纵坐标值即为升温速率  $\beta=0$  时的  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$  值.这些值提供一定的预浸料固化工艺的依据.

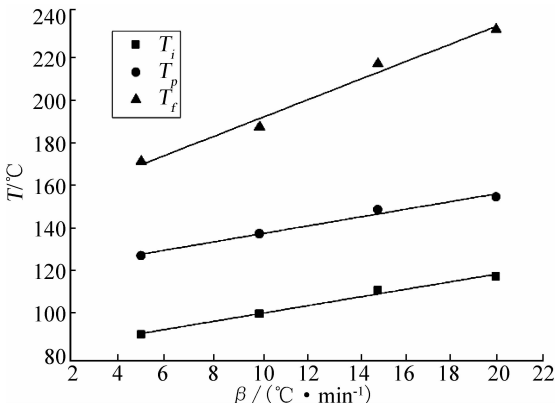


图 4 预浸料体系的固化温度随升温速率变化的  $T-\beta$  曲线

Fig. 4 Curves of  $T$  verse  $\beta$  in prepreg system

采用外推法可以得到预浸料固化反应的  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$ ,分别为 82.25  $^{\circ}\text{C}$ 、105.21  $^{\circ}\text{C}$  和 152.38  $^{\circ}\text{C}$ .后固化温度可以选择在 125  $^{\circ}\text{C}$  左右( $T_p$  和  $T_f$  之间)<sup>[7]</sup>.这些特征温度反应体系的固化反应特性,为固化工艺提供依据.为避免复合材料固化产生较大的收缩内应力,本文采用了起始温度和峰值温度的中间值(即 90  $^{\circ}\text{C}$ )作为固化温度.在 90  $^{\circ}\text{C}$  下固化 1 h,理论上固化度值可达到 95% 以上.但是事实上,当树脂体系处于凝胶状态后,固化反应转变为了扩散控制,因此在化反应后期,当温度超过固化温度后,分子链段活动能力大幅下降,固化反应急速减慢,导致 90  $^{\circ}\text{C}$  下固化 1 h 达不到理论值.在一定范围内延长固化时间可使复合材料层压板的力学性能提高,但超过 1 h 后,其作用微乎其微,只能通过升温来进一步固化.用不同固化制度制备的复合材料的固化度如表 3 所示.

表 3 不同固化制度复合材料层压板的固化度

Table 3 The solidify degree of different cure cycle for the composite laminate

| 固化制度 | 90 $^{\circ}\text{C}$ /1 h | 90 $^{\circ}\text{C}$ /2 h | 90 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+125 $^{\circ}\text{C}$ /30 min | 90 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+125 $^{\circ}\text{C}$ /1 h | 90 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+125 $^{\circ}\text{C}$ /2 h |
|------|----------------------------|----------------------------|---|--|--|
| 固化度  | 80.5%                      | 82.3%                      | 89.7%   | 96.7%  | 97.3%  |

通过反复实验验证,本文确定采用 90 °C/1 h+125 °C/1 h 的固化制度固化,复合材料层合板在 90 °C 温度下预固化 30 min 后加压(即预浸料达到凝胶状态),成型压力为 10 MPa。根据预浸料体系的固化工艺条件制备的复合材料层压板,测得固化度达 96.7%,固化度达到 90% 以上时说明复合材料层压板固化完全<sup>[8]</sup>,这进一步说明所确定的固化工艺合理。

#### 2.4 复合材料层合板的力学性能

按照最佳固化制度 90 °C/1 h+125 °C/1 h,成型压力为 10 MPa 的条件下将预浸料制备成复合材料层压板,制备成小样测试其层压板的基本力学性能<sup>[9]</sup>。测出复合材料层压板在常温环境下的拉伸强度和拉伸模量分别为 1 120 MPa 和 46.3 GPa,弯曲强度和弯曲模量分别为 1 329 MPa 和 43.47 GPa,冲击强度为 434 kJ/m<sup>2</sup>。

复合材料板弹簧层压板要求弯曲强度和拉伸强度均大于 1 000 MPa,目前复合材料板弹簧用于替代钢板簧,优质合金钢的断裂强度一般在 1 000 MPa~1 300 MPa,由测试结果可知层压板的基本力学性能满足板弹簧的产品性能要求。复合材料板弹簧层压板表现出良好的力学性能是因为选取了最佳的固化工艺条件,同时预浸料的纤维增强体和树脂基体力学性能优异。优异的树脂基体有利于开裂区应力均匀化,减少应力集中,使复合材料的力学性能提高。预浸料所使用的双酚 A、酚醛环氧树脂基体交联密度高,树脂固化产物结构紧密、缺陷少<sup>[10]</sup>,使双酚 A、酚醛环氧树脂与玻璃纤维浸润性良好,而其优异的黏结性能保证了复合材料良好密实度,层间少空隙也确保了材料力学性能优异,同时由于复合材料破坏开始于纤维层间的撕裂,树脂与纤维的良好黏结性增大载荷传递的速率,这些特征都赋予了复合材料层压板较好的力学性能<sup>[11-12]</sup>。

### 3 结 语

a. 预浸料的固化动力学方程和固化反应速率常数分别为  $da/dt=k(T)(1-\alpha)^{0.922}$ ,  $k(T)=1.43\times 10^5\exp(-9\,967.7/T)$ 。

b. 复合材料层压板按 90 °C/1 h+125 °C/1 h 的固化工艺进行固化,复合材料层合板在 90 °C 温度下预固化 30 min 后加压,成型压力为 10 MPa。

c. 按照最佳固化工艺制备复合材料层压板的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为 1 120 MPa、1 329 MPa 和 434 kJ/m<sup>2</sup>,复合材料层压板的基本力学性能满足板弹簧的实际工况要求。

### 致 谢

感谢李再轲博士,本文从项目的选定、基本性能试验、装车试验、结果的讨论与分析、该论文的撰写、以及最后板弹簧的小批量生产等过程的精心指导。感谢株洲时代新材料科技股份有限公司为我们提供了一个良好的研发平台!

#### 参考文献:

- [1] MOULEESWARAN S K, SABAPATHY V A. Analytical and experimental studies on fatigue life prediction of steeland composite multi-leaf spring for light passenger vehicles using life data analysis[J]. Materials Science, 2007, 13(2): 141-146.
- [2] GULUR SIDDARAMANNA S S, SAMBAGAM V. Mono composite leaf spring for light weight vehicle-design, end joint analysis and testing[J]. Materials Science, 2006, 12(3): 1392-1320.
- [3] KAWATA K, AKASAKA T. Composite materials [C]//. Japan-U. S. Conference. 1981:726-729.
- [4] WIELAGE B, LAMPKI Th, UTSCHICK H, et al. Processing of natural-fiber reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties [J]. J Mater Process Technol, 2003, 139,140.
- [5] GHOSH P, BOSE N R, MITRA B C, et al. Dynamic mechanical analysis of composites based on different fiber reinforcements and epoxy resin as the matrix material[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64, 2467.
- [6] BROER D J, MOL G N, CHELLA G. Temperature effects on the kinetics of photoinitiated polymerization of dimethacrylates[J]. Polym Eng Sci, 1991, 31 (9), 625.
- [7] KEENAN M R. Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate[J]. Journal of Applied Polymer Science. 1987, 33 (5), 1725-1734.
- [8] LEE J Y, SHIM M J, KIM S W. Autocatalytic cure kinetics of natural zeolite filled epoxy composites[J]. Materials Chemistry and Physics. 1997, 48(1): 36-40.
- [9] GUO Z S, DU S Y, ZHANG B M. Temperature field of thick thermoset composite laminates during cure process[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65 (3-4): 517-523.
- [10] KIUNA N, LAWRENCE C J, FONTANA Q P V, et al. A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process [J]. Composites: Part A. 2002, 33(11): 1497-1503.
- [11] Zhenkun C, Jiaoping Y, Qingqing N, et al. Rein-

- forcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties[J]. Polymer, 2009, 50(19): 4753-4759.
- [12] 鄢国平,黄思辰,班兴明,等. 多元改性酚醛树脂/玄武岩纤维复合材料的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报. 2014, 36(1):57-62.
- YAN Guo-ping, HUANG Si-chen, BAN Xing-ming, et al. Preparation and properties of modified phenolic resin/basalt fiber composite materials[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(1):57-62. (in Chinese)

## Curing process of prepreg for composite leaf spring

*LÜ Wen-li, LI Zai-ke, WANG Jia-shi, HUANG He, LEI Qing*

Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China

**Abstract:** To improve the mechanical properties of composite material plate spring, the curing kinetics of prepreg for composite leaf spring was studied using differential scanning calorimetry experiment and the optimum curing process of composite laminates was determined, then the mechanical properties of the composite laminates were tested. The results indicate that the curing rate of prepreg for composite leaf spring increases with the increasing temperature; the optimum curing process is determined as 90 °C for 1 h, and then 125 °C for 1 h. Under the optimum curing process, the curing degree of the composites laminate reaches 96.7%, and the basic mechanical properties of composite laminates are similar to those of high-quality steel, which indicates that the prepreg meets the performance requirements of leaf spring.

**Key words:** differential scanning calorimetry experiment; curing kinetics; curing degree; mechanical properties

本文编辑:龚晓宁