



干法缠绕用预浸纱制备工艺优化及其性能

余木火 王昊 余许多 戚亮亮 张辉 孙泽玉

Preparation process optimization and performance of pre-impregnated yarn for dry winding

YU Muhuo, WANG Hao, YU Xuduo, QI Liangliang, ZHANG Hui, SUN Zeyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211213.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热熔法预浸料用氰酸酯树脂的性能

Properties of cyanate ester resin for hot melt prepreg

复合材料学报. 2020, 37(12): 3071–3078 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200506.001>

双马来酰亚胺-聚醚砜复相树脂固化与相行为

Curing reaction and phase behavior of bismaleimide–polyethersulfone multi–phase system

复合材料学报. 2019, 36(7): 1640–1649 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181108.002>

SiO₂-苯并噁/双马来酰亚胺树脂的固化反应动力学

Curing reaction kinetics on SiO₂ contained benzoxazine/bismaleimide composites system

复合材料学报. 2021, 38(2): 536–544 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200630.001>

复合材料固化工艺的直热模具温度场均匀性分析

Analysis on the uniformity of temperature field of direct heating mold for composite material curing process

复合材料学报. 2021, 38(9): 2954–2963 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201222.003>

基于灰色关联分析和响应面法的复合材料缠绕成型多目标工艺参数优化

Multi–response parameter optimization for the composite tape winding process based on grey relational analysis and response surface methodology

复合材料学报. 2019, 36(12): 2822–2832 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190304.003>

室温潜伏性中温固化环氧树脂体系的制备与性能

Preparation and properties of latent moderate–temperature curing epoxy resin system

复合材料学报. 2017, 34(10): 2150–2155 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161219.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211213.001

干法缠绕用预浸纱制备工艺优化及其性能



分享本文

余木火¹, 王昊¹, 余许多², 戚亮亮¹, 张辉¹, 孙泽玉^{*1}

(1. 东华大学 材料学院, 上海市轻质结构复合材料重点实验室, 上海市高性能纤维复合材料省部共建协同创新中心, 上海 201620;
2. 上海华渔新材料科技有限公司, 上海 201610)

摘 要: 干法缠绕是缠绕成型工艺的重要分支, 其缠绕过程含胶量均匀、缠绕效率高、环境污染小, 更容易实现工业自动化生产。开发具有良好加工性能的预浸纱, 对干法缠绕的推广应用具有重要意义。通过动态 DSC 和恒温 DSC, 结合流变测试, 研究了所用环氧树脂体系固化特性, 基于自催化模型建立树脂固化反应动力学方程, 并与实测固化度对比验证。搭建预浸纱制备平台, 采用改进热熔法制备干法缠绕用预浸纱, 分析制备过程中不同固化度对预浸纱表面质量的影响。在此基础上通过响应面法分析不同工艺参数(纱架张力、收卷速率、烘道温度)对预浸纱含胶量的影响。结果表明: 自催化模型与实验结果基本吻合, 适用于干法缠绕预浸纱最佳固化度范围为 5%~10%, 对含胶量影响最大的因子是收卷速率, 其次是放纱张力, 烘道温度影响最小。综合考虑各工艺参数影响规律, 获得优化的制备工艺参数: 烘道温度为 180℃, 收卷速率为 8 m/min, 放纱张力为 6 N, 此时树脂含胶量为 30.1wt%。NOL 环拉伸强度可达 2 536.1 MPa, 拉伸模量为 162.3 GPa, 层间剪切强度为 57.3 MPa。

关键词: 干法缠绕; 预浸纱; 热熔法; 含胶量; 固化动力学

中图分类号: TB332; V214.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)12-5688-11

Preparation process optimization and performance of pre-impregnated yarn for dry winding

YU Muhuo¹, WANG Hao¹, YU Xuduo², QI Liangliang¹, ZHANG Hui¹, SUN Zeyu^{*1}

(1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai Key Laboratory of Lightweight Structural Composites, Shanghai High Performance Fiber Composite Materials Collaborative Innovation Center, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Huayu New Materials Tech. Inc, Shanghai 201610, China)

Abstract: Dry winding is an important branch of the winding forming process. The winding process has uniform glue content, high winding efficiency, low environmental pollution and easier industrial automation production. The development of prepreg yarn with good processing properties is of great significance to the promotion and application of dry winding. Through dynamic DSC and constant temperature DSC, combined with the viscosity test, the curing characteristics of the epoxy resin system used were studied. Based on the autocatalytic model, the resin curing reaction kinetic equation was established and verified by comparison with the measured curing degree. A prepreg yarn preparation platform was set up, an improved hot-melt method to prepare dry winding prepreg yarn was adopted, and the influence of different curing degrees on the surface quality of prepreg yarn during the preparation process was analyzed. On this basis, the response surface method was used to analyze the influence of different process parameters (creel tension, winding speed, drying tunnel temperature) on the glue content of the prepreg yarn. The results show that the autocatalytic model is basically consistent with the experimental results, and the best curing range for dry winding prepreg yarn is 5%-10%. The factor that has the greatest influence on the glue con-

收稿日期: 2021-10-28; 修回日期: 2021-11-23; 录用日期: 2021-12-03; 网络首发时间: 2021-12-13 17:57:45
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211213.001>
基金项目: 上海市“科技创新行动计划”高新技术领域项目(19511106703; 19511106601); 中央高校基本科研业务费专项资金(2232020G-12); 国家新材料生产与应用示范平台建设项目(CLPT-2019-0016)
通信作者: 孙泽玉, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为碳纤维复合材料低成本制造 E-mail: sunzeyu@dhru.edu.cn
引用格式: 余木火, 王昊, 余许多, 等. 干法缠绕用预浸纱制备工艺优化及其性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5688-5698.
YU Muhuo, WANG Hao, YU Xuduo, et al. Preparation process optimization and performance of pre-impregnated yarn for dry winding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 5688-5698(in Chinese).

tent is the winding rate, followed by the unwinding tension. The temperature of the drying tunnel has the least influence. Considering the influence law of various process parameters, the optimized preparation process parameters are obtained: The temperature of the drying tunnel is 180℃, the winding speed is 8 m/min, the yarn unwinding tension is 6 N, and the resin mass fraction is 30.1wt% at this time. The tensile strength of the NOL ring can reach 2 536.1 MPa, the tensile modulus is 162.3 GPa, and the interlaminar shear strength is 57.3 MPa.

Keywords: drying winding; prepreg yarn; hot-melt process; resin content; curing reaction kinetics

缠绕成型的应用广泛，如汽车传动轴，储氢气瓶等。缠绕成型方式分为湿法、半干法和干法。干法缠绕作为缠绕成型工艺的重要分支，相比湿法缠绕和半干法缠绕，干法缠绕过程含胶量均匀，缠绕效率高，环境污染小，所制备的产品结构性能稳定，更容易实现工业自动化生产^[1]。但由于干法缠绕所用关键原材料预浸纱对粘性 & 性能有较高需求，且制造工艺复杂，成本高昂，目前在国内应用较少^[2]。针对汽车轻量化用复合材料对干法缠绕成型工艺及其原材料预浸纱的应用需求。发展制备高效率、能够大批量生产、适用于干法缠绕成型工艺的预浸纱十分必要。

目前对于预浸纱，常见的制备方法有自动分切法、溶液浸渍法、热熔浸渍法、树脂薄膜法和粉末涂层法^[2-4]。预浸纱制备是在传统预浸料制备工艺上发展起来的，从干法缠绕到自动铺丝用预浸纱，从溶液浸渍法、热熔法对热塑性、热固性预浸纱制备进行研究^[5]。其中邱伟娟^[6]采用溶液浸渍法制备了用于航空发动机风扇的耐高温预浸纱，研究其干法加热缠绕工艺。其制备设备工艺较简单。欧汉文^[7]采用溶液浸渍法，设计开发了具有阻燃特性的环氧树脂及其预浸纱，但未对预浸纱的表面质量进行控制，也未对其力学性能进行研究。上述方法制备过程中由于使用丙酮、酒精等有机溶剂，易挥发、污染较大、且浸渍过程不稳定，纤维与树脂浸润性较差。陈浩然^[8]采用粉末悬浮法制备热塑性预浸纱，使用超声辅助丝束浸胶，最终制得孔隙率低于 5% 的 T700/PEEK 预浸纱，但此方法导致预浸纱树脂含量不均匀，且生产效率较低。

Irfan 等^[9]采用热熔法制备玻纤预浸纱。研究了杆的数量、角度和它们之间的距离及它们的相对几何形状对纤维铺展程度和浸润性的影响。Hopmann 等^[10]采用热熔法拉挤成型制备热塑性单向预浸带，发现除了降低树脂黏度外，尤其是在模具中增加重定向辊的数量会提高树脂浸渍的均匀性。热熔法克服了以上几种方法的缺点，所制备的预浸纱宽度、树脂含量稳定，效率有所

提高^[11]。

但传统热熔法仍存在弊端，一般热熔法所选用的室温下树脂黏度高，需在浸渍阶段对树脂加热降低其黏度，以便与纤维浸渍，且树脂与纤维浸润性取决于浸胶槽加热温度。而在收卷过程中，树脂会在擦胶辊上冷凝，黏度提升，易造成断丝和与设备粘连，还需要增加覆膜装置，设备复杂，清洁困难，制备成本较高。

本工作基于树脂自催化模型及响应面分析方法，提出改进热熔法制备干法缠绕用预浸纱，以制备性能稳定的干法缠绕用预浸纱为目标，搭建预浸纱制备平台，采用低黏度、适用于树脂传递模塑成型 (RTM) 和湿法缠绕工艺的树脂，对制备过程中处于不同固化度下树脂对预浸纱表面质量的影响进行分析。在此基础上通过分析不同工艺参数 (纱架张力、收卷速率、烘道温度) 对预浸纱含胶量的影响，为预浸纱制备研究提供借鉴。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

预浸纱制备一般选用小丝束纤维 (6K 或 12K)，便于树脂浸润^[12]。选用东丽 T70012K 碳纤维纱线作为基体，树脂选用耐高温，室温黏度较低的双组分环氧树脂 HY230，上海华渔新材料公司生产。

1.2 树脂固化特性测试

采用差示扫描量热仪 (TAQ100，美国 TA 公司) 对树脂以不同升温速度 (5、10、15、20℃/min) 进行动态 DSC 测试。等温 DSC 试验则是先通过仪器最大升温速率达到指定温度后保持恒温，在 140、150、160、170、180℃ 5 种温度进行等温固化反应，当热流曲线平行于水平基线时，认为反应结束。

1.3 树脂流变特性测试

使用旋转流变仪 (Discovery HR-20，美国 TA 公司) 在动态加热曲线下通过小振幅振荡剪切研究环氧树脂的胶凝点。使用直径为 25 mm、间隙为 1 000 μm 的平行板，应变为 2%，应变速率为 10 rad/s。以 3℃/min 升温速率从室温升至 160℃。测试树脂的黏度随温度变化的曲线。

采用凝胶化时间测试仪 (GT-III, 长春乐镁科技有限公司) 对预浸纱基体树脂进行凝胶化测试。测试仪控温精度在±0.5℃, 分别设置温度为 100、110、120、130 和 140℃, 取适量树脂持续搅拌直至树脂凝胶。

1.4 预浸纱制备

预浸纱制备平台由东华大学民用航空复材协同创新中心自行研制, 如图 1 所示, 包含 5 个部分: 放纱系统、浸胶系统、烘道系统、五辊牵引系统和收卷系统。其中放纱系统由放纱辊、张力辊组成, 调节范围 0~18 N; 浸胶装置和高温烘道系统由实验室自制, 浸胶槽通过多道上下交错辊轮设计辅助浸渍, 增设刮胶板和挤胶辊控制树脂含量, 烘道通过红外加热, 温度调节范围为 0~220℃; 牵引收卷速率 0~30 m/min。具体设备如图 2 所示。

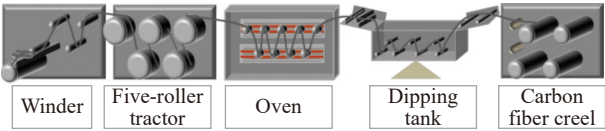


图 1 预浸纱制备流程图
Fig. 1 Schematic diagram of prepreg preparation facility

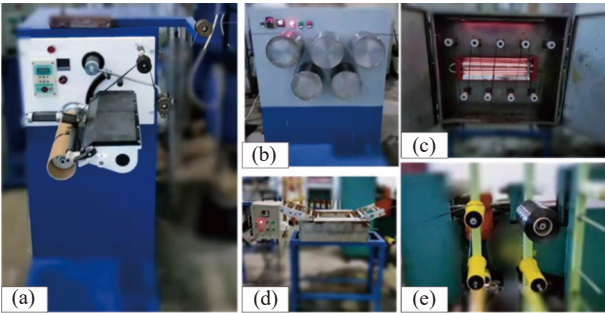


图 2 预浸纱制备所用设备: (a) 收卷机; (b) 五辊牵引机; (c) 烘道; (d) 浸胶槽; (e) 放纱架
Fig. 2 Equipment for prepreg preparation: (a) Winder; (b) Five-roller tractor; (c) Oven; (d) Dipping tank; (e) Carbon fiber creel

改进热熔法制备预浸纱基本流程为: 将碳纤维依次穿过浸胶槽、烘道、五辊牵引机, 最后收卷到卷绕机纸筒上。将热固性树脂倒入浸胶槽内, 等待烘道温度加热至预定温度。依次启动五辊牵引机和卷绕机, 开始预浸纱制备收卷。

通过响应面法分析不同工艺参数 (如纱架张力、收卷速率和烘道温度等) 对预浸纱含胶量的影响。

1.5 预浸纱质量表征

由于干法缠绕用预浸纱没有统一标准, 参照商品化热固性预浸料标准, 设计多组实验来研究

不同工艺参数对于预浸纱质量的影响规律。

预浸纱含胶量采用称重法测量, 计算公式为

$$\omega = \frac{m - l\rho}{m} \tag{1}$$

式中: ω 为预浸纱的含胶量 (%); m 为预浸纱的质量 (mg); l 为预浸纱长度 (mm); ρ 为碳纤维的线密度 (g/m)。

1.6 试样制备及性能测试

使用四轴数控缠绕机 (CRJ-12, 西安龙德公司) 制备 NOL 环。对预浸纱进行环向缠绕制备圆筒, 由机械加工得到 NOL 环。并在万能实验机 (LD26.10, 深圳兰博三思公司) 上拉伸与层间剪切测试。NOL 环拉测试按照标准 GB/T 1458—2008^[13] 进行。

2 结果与讨论

2.1 HY230 环氧树脂固化动力学特性分析及建模

在不同升温速率下测得 HY230 树脂固化体系的 DSC 曲线如图 3 所示。可知, HY230 树脂体系是一个固化放热的过程, 且随着固化过程升温速率的增加, 固化反应释放能量的峰值也趋向高温区域^[14]。不同升温速率下的特征温度值如表 1 所示。

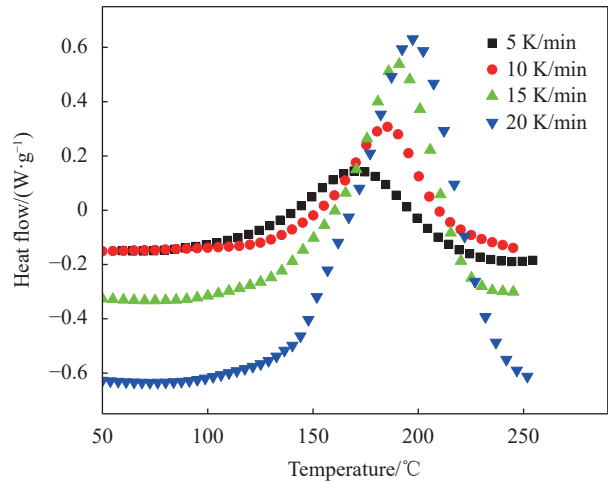


图 3 HY230 环氧树脂体系非等温 DSC 曲线
Fig. 3 Isothermal DSC curves of HY230 epoxy resin mixture systems

DSC 测量的是样品与参比之间的热流与时间或温度的关系, 应用模型拟合法对环氧树脂固化的 DSC 信号进行动力学分析基于以下假设^[15]:

假设转化速率与热流速率成正比, 即

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{dH}{dt}}{\Delta H} = \varphi \Delta H \tag{2}$$

其中: α 为转化率; t 为时间; $d\alpha/dt$ 为固化速率;

φ 为热流速率； ΔH 为总固化反应放热焓，可由DSC的热流-时间曲线得到。根据式(2)得到了环氧树脂体系在不同升温速率下的固化度 α 与时间 t 的关系，如图4所示。初始阶段反应较慢，随后快速反应，随着固化度的增大反应速率逐渐降低，直至反应结束，符合自催化反应的规律^[16]。

表 1 HY-230 树脂不同升温速度下特征温度
Table 1 Parameters for the non-isothermal curing reaction thermogram of HY230

Heat rating $\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{\text{onset}}/\text{°C}$	$T_{\text{p}}/\text{°C}$	$T_{\text{end}}/\text{°C}$
5	123	162	199
10	129	185	214
15	141	189	227
20	149	197	235

Notes: T_{onset} —Temperature at onset point; T_{p} —Temperature at peak point; T_{end} —Temperature at end point.

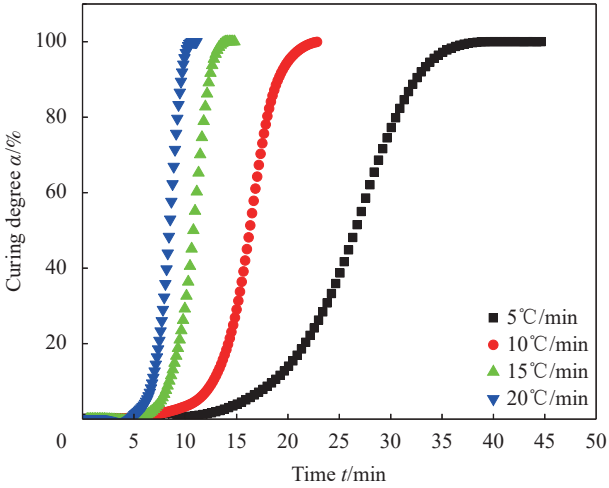


图 4 HY230 环氧树脂体系在不同升温速率下的固化度 α 与时间 t 的关系
Fig. 4 Relationship between curing degree α and curing time t of HY230 epoxy resin system at different heating rates

根据动态 DSC 实验数据，由式(2)也可以得到 HY230 树脂体系在不同升温速率下的转化率 α 与温度 T 的关系，如图5所示，与固化度-时间曲线类似，呈明显的 S 型，并随着升温速率的升高向高温方向移动，具有明显的自催化反应特征。

固化动力学研究是研究树脂固化反应的一个重要手段，通过 DSC 试验可以对树脂或预浸料进行等温固化和动态固化，得出材料的固化度-温度曲线^[17]。利用得到的固化速率、温度及固化时间等因素可以预测和控制预浸纱制备过程中的固化程度。在针对固化动力学的研究中，有多种固化动力学方程被研究使用， n 级反应动力学模型对固化反应过程描述较简单，与实验误差较大。而

自催化模型对本文所使用的酸酐类固化剂的非等温反应具有较强的适用性^[18]。

自催化模型公式如下所示：

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha)^n\alpha^m \tag{3}$$

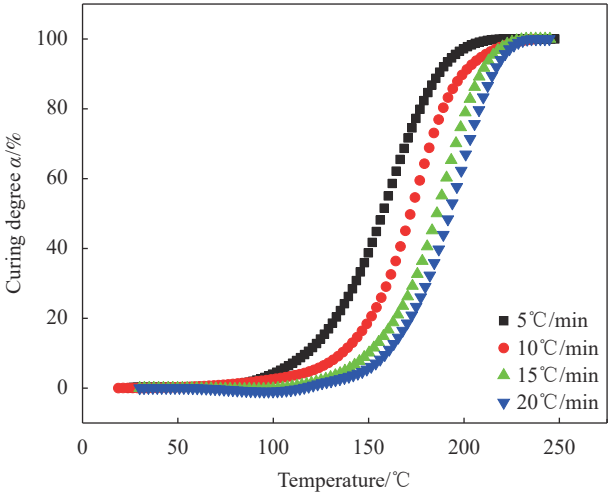


图 5 HY230 环氧树脂体系在不同升温速率下
固化度 α 与温度 T 的关系
Fig. 5 Relationship between curing degree α and temperature T of
HY230 epoxy resin system at different heating rates

其中： m 、 n 为模型反应级数； R 为普通气体常数； A 为指前因子； E 为模型反应活化能。指前因子和模型反应活化能可由 Kissinger 方程求得，即

$$\ln \frac{\beta}{T_{\text{p}}^2} = -\ln \left(\frac{AR}{E} \right) \frac{E}{RT_{\text{p}}} \tag{4}$$

其中： β 为升温速率； T_{p} 为峰值温度，以 β/T_{p}^2 的对数 $\ln(\beta/T_{\text{p}}^2)$ 为纵坐标， $1/T_{\text{p}}$ 作图进行线性拟合，得到直线的斜率即为 $-E/R$ ，进而计算出反应活化能 E 为 58.3 kJ/mol，指前因子 A 为 $1.77 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，如图6所示。

对式(3)变形可得到下式：

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E}{RT} = \ln A + m \ln(1-\alpha) + n \ln \alpha \tag{5}$$

取 $\ln(d\alpha/dt) + E/RT$ 为因变量， $\ln(1-\alpha)$ 和 $\ln \alpha$ 为自变量，代入式(5)中，利用 origin 进行多重线性回归分析得到 $\ln A$ 、 m 、 n ，列于表2。

将表2数据取平均值代入式(2)中，得到 HY230 树脂自催化模型固化动力学方程，如下式：

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.59 \times 10^6 \exp \left(-\frac{7\,006}{T} \right) \alpha^{0.89} (1-\alpha)^{0.08} \tag{6}$$

对式(6)进行分析绘制可得到固化度与时间、

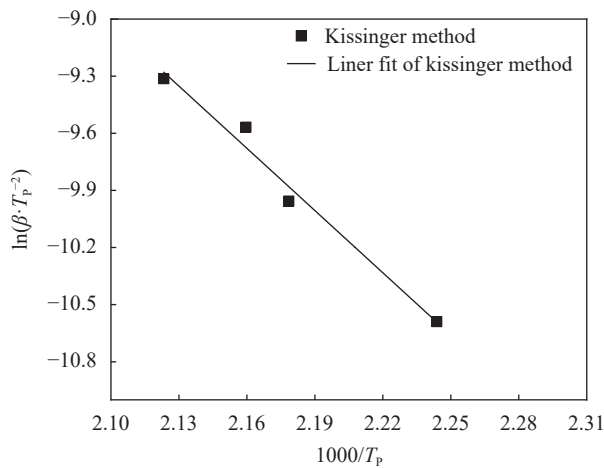


图 6 HY230 环氧树脂体系 Kissinger 方程的线性回归图
Fig. 6 Plot for determining the activation energy of the curing reaction by Kissinger equation of HY230 epoxy resin system

温度的三维关系图，如图 7 所示。可看出，在恒定温度下，固化度随时间延长而增加，温度越高，反应速率越大，在高温 180℃ 下，树脂在 13 min 已基本固化完全。

表 2 HY230 环氧树脂体系多重线性回归参数 Table 2 Multiple linear regression parameters of HY230 epoxy resin system			
Heat rating/(℃·min ⁻¹)	<i>m</i>	<i>n</i>	ln <i>A</i>
5	1.03	0.09	14.01
10	0.95	0.05	14.14
15	0.74	0.10	14.40
20	0.84	0.06	14.48

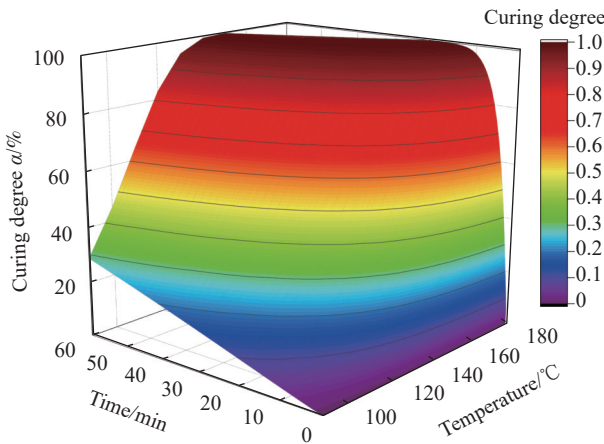


图 7 HY230 环氧树脂体系固化度-温度-时间三维关系图
Fig. 7 Three-dimensional relationship diagram of curing degree-temperature-time of HY230 epoxy resin system

图 8 显示了不同升温速率下自催化模型固化反应速率与实验结果的对比。可以看出，前中期模型与实验数据有较好的吻合，在固化度达到 60%

之后存在一定的误差。由于本模型的目的是为了研究在预浸纱在具有一定固化度下 (一般不超过 30%) 的表面质量，因此误差可以接受。

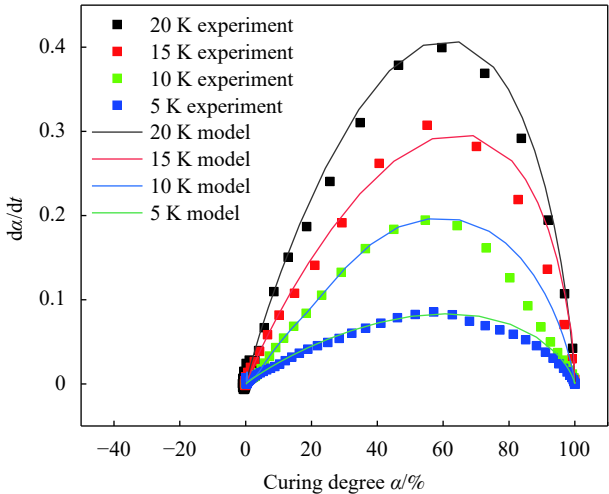


图 8 不同升温速率下 HY230 环氧树脂体系固化速率模型拟合曲线与实验值对比
Fig. 8 Comparison of the calculated reaction rate (lines) and experimental data (symbols) for the epoxy HY230

通过等温试验结果对选取的固化动力学模型进行进一步的验证。利用固化动力学方程对等温固化过程进行模拟计算，为方便对比试验数据和模型数值，取首次达到恒温温度的时刻作为横坐标的起始点，如图 9 所示。图中散点代表不同温度下的试验数据，实线为模型拟合数据，可以看到试验值与预测值基本吻合，说明该模型可以较为准确的预测等温固化过程。

在预浸纱制备过程中，树脂有两个关键的黏度点：(1) 树脂浸润黏度：树脂在浸胶槽内与纤维

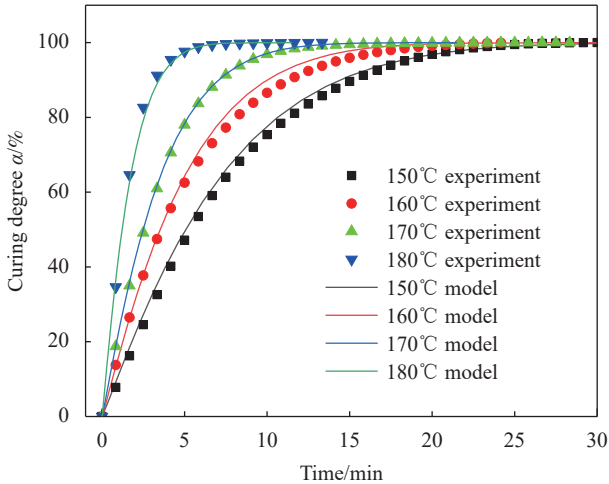


图 9 HY230 环氧树脂体系等温固化实验结果与自催化模型预测对比
Fig. 9 Comparison of the autocatalytic model fitting curves and observed data for the isothermal curing of the epoxy HY230

浸润时黏度需在 1 Pa·s 下，以保证树脂与纤维的充分浸润；(2) 预浸纱收卷时黏度：预浸料在涂膜时的黏度在 10 Pa·s 左右，而对于干法缠绕工艺来说，过高黏度也会导致粘结力大大增强，而在 5 Pa·s 以下缠绕较稳定^[19]。HY230 树脂体系黏度-温度曲线如图 10 所示。可以看出，HY230 树脂室温下黏度低于 1 Pa·s，25℃ 时树脂黏度为 0.65 Pa·s，说明树脂在浸胶槽内与纤维浸润良好。升高温度树脂黏度进一步降低，低于 0.5 Pa·s，烘道内树脂与纤维充分浸渍，并可通过烘道后挤胶辊挤出多余树脂。

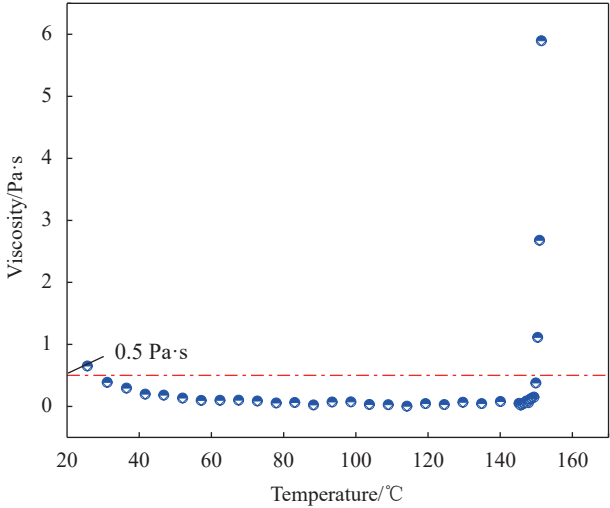


图 10 HY230 环氧树脂体系黏度-温度曲线

Fig. 10 Viscosity-temperature curve of HY230 epoxy resin system

选用凝胶化时间测试仪进行恒温下树脂凝胶时间测试。结果如图 11 所示。

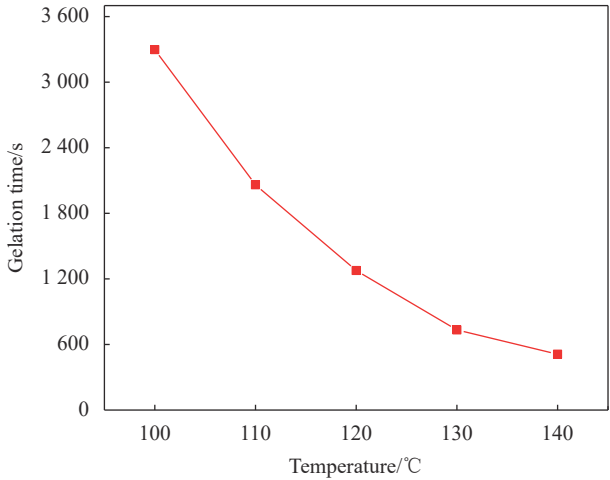


图 11 HY230 环氧树脂体系凝胶时间与温度的关系

Fig. 11 Relationship of gel time and temperature of HY230 epoxy resin system

预浸纱的储存条件和贮存期限十分重要，通过恒温下树脂凝胶时间测试，确定 100、110、120、

130 和 140℃ 下所对应的预浸纱树脂凝胶时间，以凝胶时间 t 为纵坐标，温度倒数 $1/T$ 为横坐标进行线性拟合，即可得到室温下预浸纱树脂的凝胶时间，可以确定后期所制备预浸纱的贮存期限。最终计算得到的树脂温度和凝胶时间的经验公式如下所示：

$$t = 1.6 \times 10^{-7} e^{\frac{7344.6}{T}} \tag{7}$$

据式 (7) 可以计算得到树脂在不同温度下的凝胶时间，如表 3 所示。本文拟定预浸纱基体树脂凝胶时间的一半为干法缠绕的适用期。从表中得知，室温下树脂适用期约为 3 天，而如果在 -18℃ 冷库中保存，可以存放 3 个月。同样对后期制备的预浸纱而言，固化程度增大，预浸纱储存期限还要缩短。

表 3 HY230 环氧树脂适用期
Table 3 HY230 epoxy resin pot life

Temperature/℃	Gel time/h	Shelf life/d
-18	8 383.9	174.6
0	1 257.8	26.2
25	131.9	2.7

2.2 不同固化度下 T700/HY230 预浸纱质量分析

在干法缠绕过程中，预浸纱的黏性对干法缠绕工艺能否大批量高效率生产有着十分重要的作用。预浸纱黏性过大，在缠绕过程中易发生毛丝现象，造成退绕困难。黏性过小，造成树脂流失严重，在层与层之间分布不均匀。

预浸纱制备平台中的烘道系统长 1000 mm，采用五辊牵引机和收卷机来控制预浸纱制备时的收卷速率，控制收卷速率来改变树脂在烘道中的停留时间，并通过烘道电子控制元件来调节烘道温度，最后基于自催化模型绘制的 HY230 环氧树脂固化度-温度-时间三维关系变化图(图 7) 设计试验方案，确定制备不同固化度预浸纱时所需要的工艺参数，评价其表面质量。实验方案如表 4 所示。

目前对于预浸纱的黏性评价没有一个明确的测试方法与指标^[20]，在实际干法缠绕工艺中，希望预浸纱表面较干燥，不粘手，退绕顺利。表 5 为不同工艺参数下制备的不同固化度预浸纱的表面情况。从实验结果来看，固化度在 10%~15% 范围内预浸纱的表面质量是可以接受的，能够用于干法缠绕。固化度在 10% 以下，树脂较湿润，有轻微滴胶现象产生，固化度大于 15%，预浸纱粘结力增强，制备过程易断丝，且也不适用于干法缠绕应用。

表 4 不同固化度预浸纱制备实验方案

Table 4 Preparation experiment plan of prepregs with different curing degrees		
Curing degree/%	Pulling speed/(m·min ⁻¹)	Temperature/℃
0	2	0
5	0.5	130
10	2	170
15	0.5	150
20	1	170
25	0.5	160

表 5 不同固化度预浸纱表面情况

Table 5 Surface quality of prepregs with different curing degrees		
Curing degree/%	Wetness index	Glutinosity
0	Serious	Low
5	Slightly moist	Slightly adhesive
10	Moderate	Moderate
15	Slightly dry	Relatively adhesive
20	Relatively drier	Seriously adhesive
25	Tow curing	Not sticky

取制备不同固化度预浸纱时由烘道后挤胶辊溢出的树脂，待冷却到室温后进行 30~80℃ 升温流变测试，结果如图 12 所示。可发现，随着固化度的增加，预浸纱树脂室温下的黏度也在增加，从 2.25 Pa·s 上升至 10.10 Pa·s，且与表 5 中预浸纱表面情况呈对应关系。其原因在于加热后树脂内部由于发生部分交联固化，即使收卷冷却后也会生成很多线性结构，使黏度升高，使制备的预浸纱湿润程度减轻，同时黏性增加。

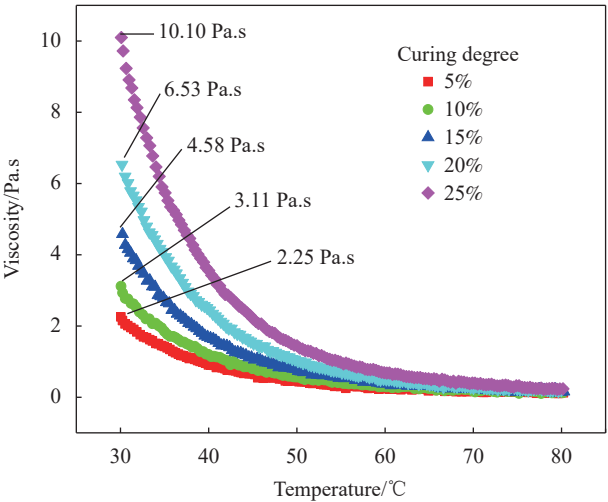


图 12 不同固化度环氧树脂黏度-温度曲线

Fig. 12 Viscosity-temperature curves of resin system with different curing degree resin system

2.3 响应面法 T700/HY230 预浸纱含胶量工艺参数优化

除却预浸纱表面质量外，预浸纱含胶量也是影响最终干法缠绕工艺复合材料制品性能的重要因素。因此，在 2.2 节实验基础上，缩小工艺参数范围，如表 6 所示，采用响应面分析法研究预浸纱制备平台不同工艺参数(放纱张力、收卷速率、烘道温度)对预浸纱含胶量的影响。

表 6 预浸纱制备工艺参数

Table 6 Process parameters of prepreg yarn preparation			
Parameter	Payoff tension/N	Pulling speed/(m·min ⁻¹)	Temperature/℃
Range	4-12	2-8	140-180

依据 Box-Behnken 试验设计原理^[21]，考察放纱张力、烘道温度、收卷速率三因素之间的交互作用，以含胶量为响应值，将各影响因素最低值、中间值和最高值转换为编码-1、0、1，设计三因素三水平的实验见表 7。

表 7 预浸纱制备工艺 Box-Behnken 实验设计因素与水平

Table 7 Levels of factors by Box-Behnken design of prepreg yarn preparation				
Code	Factor	Level		
		-1	0	1
A	Payoff tension/N	4	8	12
B	Pulling speed/(m·min ⁻¹)	2	5	8
C	Temperature/℃	140	160	180

Notes: -1—Code of minimum value of process parameter range; 0—Code of middle value of process parameter range; 1—Code of maximum value of process parameter range.

Box-Behnken 实验结果见表 8，采用 Design expert 软件对各试验因素进行数据分析，得出回归方程为

$$\omega = 31.21 - 1.14A + 2.28B - 0.79C - 0.03AB - 0.42AC - 0.34BC + 0.22A^2 - 0.68B^2 - 0.90C^2 \quad (8)$$

对上述回归模型进行方差分析，结果见表 9。其中 $P < 0.0001$ 表示差异极显著； $P < 0.05$ 表示差异显著； $P > 0.05$ 表示不显著。由表 9 可知，模型显著 ($P = 0.0005 < 0.01$)，模型失拟性不显著 ($P = 0.4118 > 0.05$)，表示该模型方程拟合较好，具有统计学意义。由 P 值可知，对含胶量影响最大的因素为收卷速率 (B)，其次为放纱张力 (A)，烘道温度 (C) 影响最小。这也从侧面说明了含胶量对树脂固化度及表面黏性影响不大，树脂固化度更重要的是取决于温度。

表 8 预浸纱制备工艺 Box-Behnken 实验结果
Table 8 Results of Box-Behnken experiment for prepreg yarn preparation

Number	Payoff tension/N	Pulling speed/ (m·min ⁻¹)	Tempera- ture/℃	Resin content/%
1	0	0	0	30.62
2	1	0	1	27.77
3	0	0	0	32.08
4	-1	0	1	30.97
5	-1	0	-1	32.46
6	1	1	0	31.71
7	0	0	0	31.58
8	1	0	-1	30.92
9	1	-1	0	27.58
10	0	-1	1	27.10
11	0	0	0	30.75
12	0	1	-1	32.85
13	0	-1	-1	27.26
14	0	0	0	31.00
15	0	1	1	31.33
16	-1	1	0	33.98
17	-1	-1	0	29.73

表 9 T700/HY230 含胶量模型方差分析
Table 9 Variance analysis of regression equation of T700/HY230 prepreg yarn

Source	Sum of squares	<i>D_f</i>	Mean square	<i>F</i> - value	<i>P</i> - value	Signifi- cance
Model	63.70	9	7.08	17.29	0.0005	**
<i>A</i>	10.49	1	10.49	25.63	0.0015	**
<i>B</i>	41.41	1	41.41	101.17	<0.0001	***
<i>C</i>	4.99	1	4.99	12.20	0.0101	*
<i>AB</i>	0.0036	1	0.0036	0.0087	0.9279	-
<i>AC</i>	0.69	1	0.69	1.68	0.2356	-
<i>BC</i>	0.46	1	0.46	1.13	0.3231	-
<i>A</i> ²	0.20	1	0.20	0.50	0.5041	-
<i>B</i> ²	1.92	1	1.92	4.69	0.0669	-
<i>C</i> ²	3.38	1	3.38	8.25	0.0239	*
Residual	2.86	7	0.41	-	-	-
Lack of fit	1.37	3	0.46	1.22	0.4118	-
Pure error	1.50	4	0.37	-	-	-
Cor total	66.56	16	-	-	-	-

Notes: *D_f*—Degree freedom; *F*-value—Ratio of the mean square to the residual term; *P*-value—Influence degree value of each factor; ***—Significant in $[-\infty, 0.0001]$; **—Significant in $[0.0001, 0.01]$; *—Significant in $[0.01, 0.05]$.

响应面设计预测值与实验值对比如图 13 所示。可以看出实验结果与预测结果表现较好的一致性，表明该回归模型拟合程度高。在此基础上，通过响应面分析可以获得更精确的优化结果，以各影响因素为 *X*、*Y* 轴坐标，响应值即含胶量为 *Z* 轴坐标，绘制三维响应曲面图，如图 14 所示。图 14(a) 揭示了收卷速率和放纱张力对预浸纱含胶量的影响。可以看出，曲面较陡峭，随着收卷速率的上

升，含胶量快速增加，这是由于在制备过程中，收卷速率的增加使挤胶辊未充分发挥作用，仍有过量树脂浸渍于纤维中。放纱张力的增加对含胶量的影响并不明显，这是由于放纱张力主要影响纤维在浸胶槽内展宽程度，以便纤维与树脂充分浸润，而 HY230 树脂在室温下黏度较低，具有很高的流动性，因此影响不大。图 14(b) 揭示了烘道温度与放纱张力对预浸纱含胶量的影响，在收卷速率一定的情况下，温度越高，放纱张力越大，含胶量越低。这是由于在烘道内高温下树脂流动性更好，在较大张力下，有更多树脂被挤胶辊去除。在张力一定情况下，不同烘道温度对含胶量的影响相差不大，含胶量在±2% 波动。图 14(c) 反映了在放纱张力为 6 N 时，收卷速率与烘道温度对含胶量的影响。可以看出收卷速率对含胶量的影响极显著，相比于图 14(a)，坡度较平缓，也从侧面说明了放纱张力比烘道温度对含胶量的影响更显著。

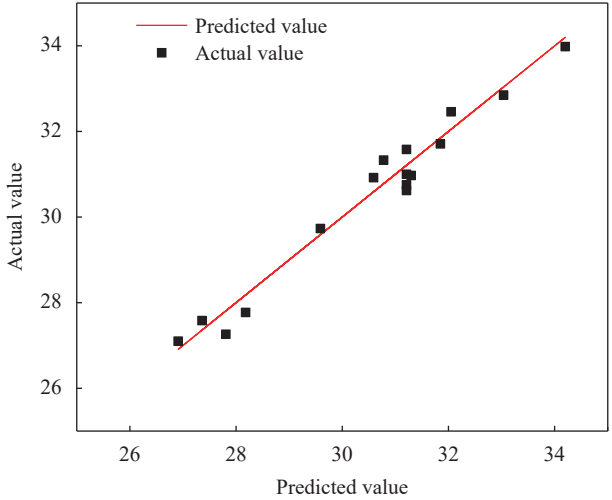


图 13 T700/HY230 预浸纱含胶量实验值与预测值对比
Fig. 13 Comparison of the experimental and predicted values of resin content in T700/HY230 prepreg yarn

以丝束湿润程度、含胶量和黏性情况作为评价指标，以含胶量 30wt%，预浸纱光滑表面黏性，不粘手，湿润程度适中作为最佳预浸纱制备工艺参数，对不同工艺参数制备预浸纱量化评价，结果如图 15 所示。放纱张力稳定在 8 N，收卷速率在 6 m/min，烘道温度在 180℃ 时，预浸纱质量评分最高，同时，收卷速率在 2~4 m/min，烘道温度在 170℃ 时，所制备的预浸纱质量也是可接受的。以优化后的加工工艺参数(放纱张力 8 N，收卷速率在 6 m/min，烘道温度 180℃)制备的预浸

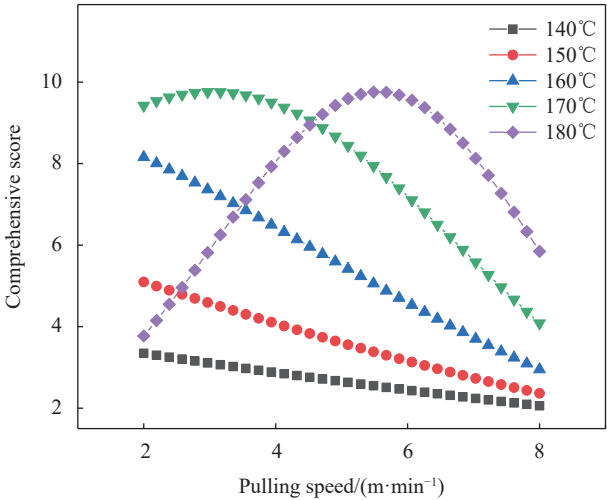
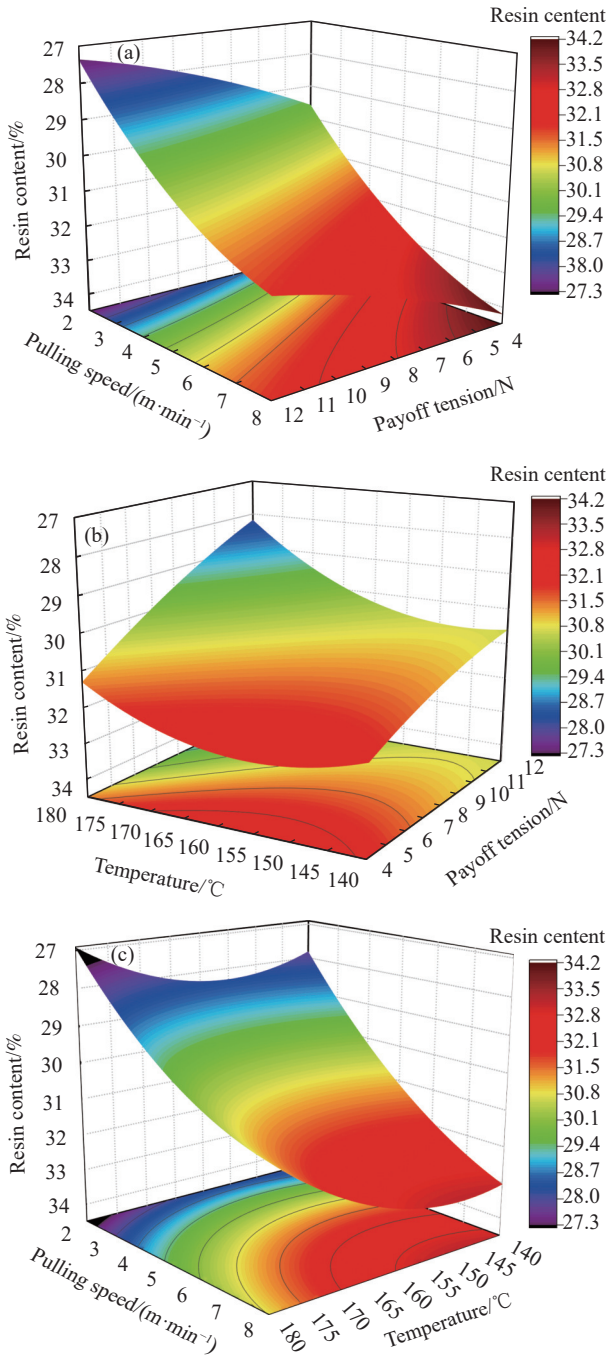


图 15 不同工艺参数所制备的 T700/HY230 预浸纱量化评价
Fig. 15 Quantitative evaluation of T700/HY230 prepreg yarn prepared with different process parameters



图 16 长度 2 000 m 的自制 T700/H230 预浸纱
Fig. 16 Actual picture of the T700/HY230 prepreg yarn with a length of 2 000 m

图 14 T700/HY230 预浸纱含胶量三维响应曲面图
Fig. 14 Three-dimensional response surface of resin content in T700/HY230 prepreg yarn

纱如图 16 所示。制备了长 2 000 m 左右的预浸纱，并卷绕成卷。预浸纱表面光滑干燥，不粘手。固化度约为 12.4%，制备过程未发生断丝、粘辊问题。

2.4 T700/H230 预浸纱干法缠绕 NOL 环力学性能

对于使用干法缠绕工艺制备的 T700/HY230 复合材料 NOL 环层间剪切性能及拉伸性能如表 10 所示。层间剪切强度达到 57.3 MPa，略高于文献 [22]

中 T700/HY230 湿法缠绕工艺制备的 NOL 环层间剪切强度 56.7 MPa。拉伸强度达到 2 536.1 MPa，高于文献中 T700/HY230 体系的 NOL 拉伸强度 2 393.1 MPa。对于 NOL 环拉伸强度，由于干法缠绕过程中所用预浸纱具有一定的固化度，干法缠绕树脂含量为 30.1wt%，湿法缠绕树脂含量在 40.0wt%~45.0wt% 左右，干法缠绕 NOL 环中作为主要承载相的碳纤维含量较高，使拉伸强度提高。

表 10 T700/H230 预浸纱 NOL 环力学性能测试结果
Table 10 Interlaminar shear strength and tensile strength of T700/HY230 prepreg yarn NOL rings

Parameter	Resin content/wt%	Ring shear strength/GPa	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa
Average value	30.1	57.3	2 536.1	162.3
Standard deviation	0.9	4.3	76.6	41.1

3 结论

(1)采用自催化固化模型计算得到的模型曲线与实验曲线较为接近,并得到环氧树脂固化动力学模型。通过该模型得到碳纤维/环氧树脂固化体系在等温固化条件下的达到不同固化度所需要的固化时间,在此基础上通过改进热熔法研究不同固化度对预浸纱表面质量的影响,得出适用于干法缠绕预浸纱最佳固化度范围为10%~15%。

(2)基于响应面法探讨改进热熔法制备预浸纱过程中放纱张力、收卷速率、烘道温度与含胶量的关联规律。并基于Box-Behnken实验设计建立预浸纱含胶量多元回归模型。研究结果表明,收卷速率是影响含胶量的关键性因素,其次是放纱张力,烘道温度影响最小。获得优化的制备工艺参数是:烘道温度为180℃,收卷速率为8 m/min,放纱张力为6 N。

(3)利用干法缠绕工艺制备的T700/HY230体系NOL环,相比于湿法缠绕,层间剪切强度可达57.3 MPa,拉伸强度可达2 536.1 MPa。

参考文献:

[1] PARK Y, HWANG T K, CHUNG S, et al. Recent research trends in carbon fiber tow prepreg for advanced composites[J]. *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, 2017, 21(2): 94-101.

[2] 谢飞. 热熔法制备自动铺丝预浸纱的展开技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.

XIE Fei. Research on spreading technology in preparation of prepreg for automated fiber placement by hot-melt method[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015(in Chinese).

[3] VANHATTUM F, NUNES J P, BERNARDO C A. A theoretical and experimental study of new towpreg-based long fibre thermoplastic composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(1): 25-32.

[4] POULADVAND A, MORTEZAEI M, JAHANI M. Carbon-epoxy towpreg: Challenges, advantages and disadvantages[C]. ISFAHAN: The 5th National Seminar on Polymer, 2019.

[5] MIKITINSKIY A P, LOBOV B N, VALYUKEVICH Y A, et al. Selecting the engine power while the dry winding of the composite material[J]. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1029(1): 12113.

[6] 邱伟娟. M46J/QY8911-II复合材料预浸纱制备与缠绕技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2002.

QIU Weijuan. Study on preparation of prepreg strands and

filament winding technology of M46J/QY8911-II composite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2002(in Chinese).

[7] 欧汉文. 阻燃改性环氧树脂的研究及其预浸纱的开发[D]. 上海: 东华大学, 2020.

OU Hanwen. Research on the flame retardant modified epoxy resin and the prepreg yarn[D]. Shanghai: Donghua University, 2020(in Chinese).

[8] 陈浩然. T700/PEEK预浸纱制备的浸渍机理及工艺优化[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.

CHEN Haoran. Impregnation mechanism and craft optimization of T700/PEEK prepreg processing[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018(in Chinese).

[9] IRFAN M S, MACHAVARAM V, MAHENDRAN R S, et al. Lateral spreading of a fiber bundle via mechanical means[J]. *Journal of Composite Materials*, 2011, 46(3): 311-330.

[10] HOPMANN C, WILMS E, BESTE C, et al. Investigation of the influence of melt-impregnation parameters on the morphology of thermoplastic Ud-tapes and a method for quantifying the same[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 34(9): 1299-1312.

[11] 蔡志强, 肖军, 文立伟, 等. 基于预浸纱自动铺放缺陷的分割算法[J]. *航空材料学报*, 2017, 37(2): 21-27.

CAI Zhiqiang, XIAO Jun, WEN Liwei, et al. Lgorithm of defect segmentation for AFP based on prepregs [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2017, 37(2): 21-27(in Chinese).

[12] 文立伟, 王若舟, 谢飞. 通过调节工艺参数控制热熔法制备的自动铺丝预浸纱的展开质量[J]. *材料导报*, 2019, 33(S2): 599-603.

WEN Liwei, WANG Ruozhou, XIE Fei. Improving lateral spreading quality by adjusting hot-melt process parameters applied in automated fiber placement[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(S2): 599-603(in Chinese).

[13] 中国国家标准化管理委员会. 纤维缠绕增强塑料环形试样力学性能试验方法: GB/T 1458—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for mechanical properties of ring of filament-winding reinforced plastics: GB/T 1458—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[14] 陶雷, 闵伟, 戚亮亮, 等. 增韧改性环氧树脂固化动力学研究及TTT图绘制[J]. *复合材料科学与工程*, 2020, 321(10): 21-29.

TAO Lei, MIN Wei, QI Liangliang, et al. Study on curing kinetics of toughened modified epoxy resin and drawing of TTT diagram[J]. *Composite Materials Science and Engineering*, 2020, 321(10): 21-29(in Chinese).

[15] 胡建华. 含DOPO阻燃环氧树脂的固化动力学研究[D]. 广州:

华南理工大学, 2015.

HU Jianhua. Curing kinetics of flame retardant epoxy resins with DOPO[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015(in Chinese).

[16] NEUNKIRCHEN S, SCHLEDJEWSKI R. Tack measurement of bindered rovings for the dry fiber winding process[J]. Polymer Composites, 2021: 42(9): 4607-4616.

[17] 高腾龙, 余建虎, 许英杰. 碳纤维/环氧树脂预浸料固化动力学建模研究[J]. 机械科学与技术, 2022, 41(7): 1128-1137.

GAO Tenglong, YU Jianhu, XU Yingjie. Dynamic modeling of curing process of carbon/epoxy prepreg [J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2022, 41(7): 1128-1137(in Chinese).

[18] 毕全瑞. 特高压电气设备用环氧树脂/氧化铝复合绝缘材料的固化动力学研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.

BI Quanrui. Curing kinetics of epoxy resin/alumina insulation composites for ultra high voltage electrical equipment[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020(in Chinese).

[19] POULADVAND A R, MORTEZAEI M, FATTAHI H, et al. A novel custom-tailored epoxy prepreg formulation based on epoxy-amine dual-curable systems[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 132: 105852.

[20] POULADVAND A, MORTEZAEI M. Tack of prepreg: Effective factors, methods of measurement and failure mechanism[J]. Composites Science and Technology, 2019, 74(4): 173-178.

[21] 燕夏婧. 热塑性复合材料自动铺放设备工艺及曲面铺放研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

YAN Xiajing. Research on automatic placement equipment and process and surface placement of thermoplastic composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019(in Chinese).

[22] 宋涛. 变刚度碳纤维/环氧树脂复合材料薄壁圆管轴向压溃响应与吸能特性研究[D]. 上海: 东华大学, 2021.

SONG Tao. Axial compression response and energy absorption characteristics of thin-walled circular tubes containing variable stiffness carbon fiber/epoxy resin composite materials[D]. Shanghai: Donghua University, 2021(in Chinese).