



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108016106 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201610935019.4

(22)申请日 2016.11.01

(71)申请人 航天特种材料及工艺技术研究所  
地址 100074 北京市丰台区云岗北里40号  
院1-8

(72)发明人 毕向军 许亚洪

(51)Int. Cl.

B32B 27/10(2006.01)

B32B 27/12(2006.01)

B32B 37/08(2006.01)

B32B 38/08(2006.01)

B32B 9/00(2006.01)

B32B 9/04(2006.01)

B32B 27/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

## (54)发明名称

一种热塑性预浸料及制备方法

## (57)摘要

本发明提出一种热塑性预浸料及制备方法,该预浸料是由连续增强纤维和热固、热塑树脂组成,分为四种层面即纤维层、热固性树脂层、热塑性树脂层、衬纸层,本发明通过在热塑性预浸料内增加热固性树脂层,提高材料的可弯折性、贴合性,便于近直角、高曲率等复杂结构构件层组之间的铺覆,为热塑性预浸料的使用降低了技术门槛,本发明提出的制备方法未采用加热熔融步骤,避免了树脂过热氧化的过程,为保持热塑性预浸料稳定性提供了新方案。



1. 一种热塑性预浸料,其特征在于:包括纤维层、热固性树脂层和热塑性树脂层,所述纤维层两侧分别铺覆有热固性树脂层,所述一侧或两侧的热固性树脂层上铺覆有热塑性树脂层。

2. 根据权利要求1所述的一种热塑性预浸料,其特征在于,所述热固性树脂和热塑性树脂具有如下关系:热塑性树脂的熔融温度 $\leq$ 热固性树脂的固化温度 $<$ 热塑性树脂的自交联反应温度。

3. 一种热塑性预浸料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,纤维预浸:将纤维丝束预浸热固性树脂,在纤维两侧表面均形成一层连续的粘性树脂薄膜,所得材料中热固性树脂的重量为纤维重量的10%~20%;

步骤2,热塑性树脂分散:室温下将热塑性树脂粉末均匀涂刷于步骤1所得材料的一侧或两侧;

步骤3,对步骤2所得材料进行冷压覆膜、收卷后即得热塑性预浸料。

4. 根据权利要求3所述的一种热塑性预浸料的制备方法,其特征在于:热塑性树脂的熔融温度 $\leq$ 热固性树脂固化温度 $<$ 热塑性树脂的自交联反应温度。

5. 根据权利要求3所述的一种热塑性预浸料的制备方法,其特征在于:所述热塑性树脂粉末粒径为5~30 $\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求5所述的一种热塑性预浸料的制备方法,其特征在于:所述粉末粒径为10~30 $\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求3所述的一种热塑性预浸料的制备方法,其特征在于:所述热塑性树脂粉末的重量为纤维重量的30%~100%。

8. 根据权利要求7所述的一种热塑性预浸料的制备方法,其特征在于:所述热塑性树脂粉末的重量优选为纤维重量的40%~80%。

## 一种热塑性预浸料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种热塑性预浸料及制备方法,属于复合材料制造领域。

### 背景技术

[0002] 连续纤维热塑性预浸料一般是指将连续纤维或织物经过特殊过程用热塑性树脂按比例分配或充分浸渍,后预压制备而成的片状材料,是热塑性复合材料制备所需的中间材料之一,使用时,依据设计铺层形式将预浸料层叠放至模具中,经加热熔融使树脂基体软化流动、充模,冷却固结成为预想的热塑性复合材料制件,连续纤维热塑性预浸料的制备方法大致为两大类:预浸法和后预浸法,两者的不同是预浸树脂是否需要预先均匀浸润纤维;方法包括有溶液法、熔融法、聚合法(预浸法)和静电粉末法、薄膜层迭法、纤维混编法(后预浸法)(连续纤维增强热塑性树脂预浸料的研究进展,《玻璃钢/复合材料》2013年6期,田振生、刘大伟、李刚、杨小平);

[0003] 以上两种制备方法以及所制备出的预浸料存在明显的缺点和不足:

[0004] 1) 材料制备容易受热氧化:在预浸法制备预浸料过程中,需要热塑性树脂受热熔融流动浸渍纤维丝束,例如所述的静电粉末法是利用静电吸附将带静电的树脂粉末沉积到纤维上,再经过高温将树脂熔融并浸入到纤维中,要求树脂粉末粒径在 $5\sim 10\mu\text{m}$ ,而制备粒径在 $10\mu\text{m}$ 以下的树脂颗粒难度较大,并且整个过程热塑性树脂持续受热,在空气状态下,分子链受到外界影响容易发生断链、交联、再反应等化学反应,改变或降低材料的力学、功能和外观;

[0005] 2) 铺覆性差:热塑性树脂是分子链很长的大分子相互缠结、团聚并结晶,在 $T_g$ 温度以下分子链处于玻璃态,表现材料的高强高模的性质,宏观来看树脂不可流动,难以塑性变形和弯曲,不能实现自粘接等,纤维浸渍树脂后,需要加热熔融形成预浸料,而加热熔融后所得材质比较硬,在复杂结构表面如曲率大的表面、转角,难以贴实、覆形,难以实现层间紧密贴合、控制纤维铺层方向等近净预制体的要求,一般的方法是使用加热设备辅助,工序比较繁琐,不易实现;

[0006] 综上,现有的热塑性预浸料及其制备方法所存在的不足,阻碍了复合材料制件的快速制造及在航天航空领域大范围应用。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术中存在的不足,提出一种热塑性预浸料。

[0008] 本发明的技术解决方案如下:

[0009] 一种热塑性预浸料,包括纤维层、热固性树脂层、热塑性树脂层和衬纸层,其中,所述纤维层两侧分别铺覆有热固性树脂层,所述一侧或两侧的热固性树脂层上铺覆有热塑性树脂层,所述热塑性树脂层以及未铺覆热塑性树脂层的热固性树脂层上铺覆有衬纸层;

[0010] 具体地,上述热塑性预浸料各层铺覆方式如下:衬纸层-热塑性树脂层-热固性树脂层-纤维层-热固性树脂层-热塑性树脂层-衬纸层,或衬纸层-热固性树脂层-纤维层-热

固性树脂层-热塑性树脂层-衬纸层组成,所提供的后一种铺覆方式,使得预浸料还可以粘接定形,即利用热固性树脂层的一面粘接到另外一层或模具表面等,提高了热塑性预浸料贴合性。

[0011] 本发明还提供一种热塑性预浸料的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 步骤1,纤维预浸:将纤维丝束预浸热固性树脂,在纤维两侧表面均形成一层连续的粘性树脂薄膜,

[0013] 所得材料中热固性树脂的重量为纤维重量的10%~20%;

[0014] 步骤2,热塑性树脂分散:室温下将热塑性树脂粉末均匀涂刷于步骤1所得材料的一侧或两侧,使得热塑性树脂粉末均匀分散,其中所述热塑性树脂粉末的重量为纤维重量的30%~100%;

[0015] 步骤3,对步骤2所得材料进行冷压覆膜、收卷后即得热塑性预浸料;

[0016] 所述热塑性树脂粉末可根据其所制备材料的使用温度进行选择,例如常用的有PPS粉末、PEEK粉末等,所述粉末粒径为5~30 $\mu\text{m}$ ,进一步可以为10-30 $\mu\text{m}$ ;

[0017] 所述热固性树脂的种类要满足如下条件,热塑性树脂的熔融温度 $\leq$ 热固性树脂固化温度 $<$ 热塑性树脂的自交联反应温度;

[0018] 所述步骤1中,所述热固性树脂的含量低于常规控制的50%左右纤维重量,上述含量的范围保证在纤维表面仅仅形成连续的粘性树脂薄膜;

[0019] 进一步地,

[0020] 所述步骤1中的预浸方法可以为本领域常规的预浸方法,例如溶液法或熔融法,且所涉及工艺参数均采用常规的工程上的值;

[0021] 所述步骤2中,所述热塑性树脂粉末的含量范围既能保证热塑性树脂能发挥其主体作用又使得其和热固性树脂层牢固粘接,且优选为纤维重量的40%~80%;

[0022] 进一步地,

[0023] 所述步骤2中,采用粉末分散器对热塑性树脂粉末进行涂刷。

[0024] 本发明相对于现有技术的特点及优势如下:

[0025] 1、本发明在现有预浸法较低成本、较快制造、方便使用等优势的基础上,通过控制热塑性树脂的浸渍含量,以在纤维表面浸渍一层热固性树脂薄膜形成粘结层,并进一步将热塑性树脂颗粒粘附到热固性树脂预浸过的纤维表面,实现热塑性树脂的均匀分布以形成热塑性树脂层,各层易贴实,且不需要加热熔融即可实现热塑性树脂和纤维的铺覆,避免了热塑性树脂持续受热易氧化等问题;

[0026] 2、本发明可采用粒径大的热塑性树脂粉末,克服了现有热塑性预浸料的制备中,树脂粉末粒径要求小而制备难度大、成本高等缺陷;

[0027] 3、该方法也有效降低了分子链间的作用力,使得预浸料不需要经过热塑性树脂的熔融,降低了预浸料的刚度,使其更易弯折、易铺覆,且所得预浸料根据需要还可以粘接定形,利用热固性树脂层进行粘接,提高了热塑性预浸料贴合性,以及材料的可弯折性、贴合性,便于近直角、高曲率等复杂结构构件层组之间的铺覆;

[0028] 4、最终制备热塑性复合材料制件时,在熔融温度下,本发明的预浸料中处于液态的热固性树脂与液态的热塑性树脂充分混合、分相,热固性树脂增强热塑性树脂且其本身强度增大,不仅未破坏热塑性树脂的连续性还提高了单一树脂体系的刚度。

[0029] 综上,本发明降低了热塑性预浸料的铺覆难度,便于热塑性复合材料制件的制备,降低了工艺难度;还可以避免热塑性预浸料在制备过程中出现的受热氧化的问题,可在室温或低温下制备,降低了制备工艺成本,提高了生产效率,为热塑性复合材料的大量使用提供新途径。

#### 附图说明

[0030] 图1和2为本发明的热塑性预浸料的结构实例图

[0031] 图3为本发明的热塑性预浸料的工艺流程图

#### 具体实施方式

[0032] 以下结合附图及具体实例对本发明进行详细说明。

[0033] 实施例1

[0034] 步骤1,使用溶液法将面密度为 $135\text{g}/\text{m}^2$ 碳纤维预浸热固性树脂聚酰亚胺,在碳纤维两侧表面均形成一层连续的粘性树脂薄膜;所得材料中,树脂重量含量为占碳纤维的10%,加工温度为室温;

[0035] 步骤2,室温下将直径为 $20\mu\text{m}$ 的PPS粉末均匀涂刷于碳纤维两侧热固性树脂的表面,

[0036] 步骤3,将步骤2所得材料进行冷压覆膜、收卷即得;

[0037] 所述热塑性预浸料的结构实例图如图1所示。

[0038] 该预浸料在制备过程中,仅需在室温下操作,不需要热塑性树脂进行高温熔融,不仅降低了制备能耗,节约了成本,还能防止热氧化导致的树脂性能降低,有效保证树脂的原有性能,且在使用所述预浸料制备热塑性复合材料时,不需加热辅助工装,就可以弯折成 $360^\circ$ ,在铺覆小角度突变、高曲率等结构时显出良好的铺覆工艺性。

[0039] 实施例2

[0040] 步骤1,使用溶液法将面密度为 $130\text{g}/\text{m}^2$ 碳纤维预浸热固性树脂聚酰亚胺,在碳纤维两侧表面均形成一层连续的粘性树脂薄膜;所得材料中,树脂重量含量为占碳纤维的15%,加工温度为室温;

[0041] 步骤2,室温下将直径为 $10\mu\text{m}$ 的PEEK粉末均匀涂刷于碳纤维其中一侧的热固性树脂的表面;

[0042] 步骤3,将步骤2所得材料进行冷压覆膜、收卷即得;

[0043] 所述热塑性预浸料的结构实例图如图2所示。

[0044] 该预浸料在制备过程中,仅需在室温下操作,不需要热塑性树脂进行高温熔融,不仅降低了制备能耗,节约了成本,还能防止热氧化导致的树脂性能降低,有效保证树脂的原有性能,且在使用所述预浸料制备热塑性复合材料时,不需加热辅助工装,就可以弯折成 $360^\circ$ ,在铺覆小角度突变、高曲率等结构时显出良好的铺覆工艺性,还可以粘接定形,利用热固性树脂层的一面粘接到另外一层或模具表面等,提高了热塑性预浸料贴合性。

[0045] 本发明未详细说明部分为本领域技术人员公知技术。

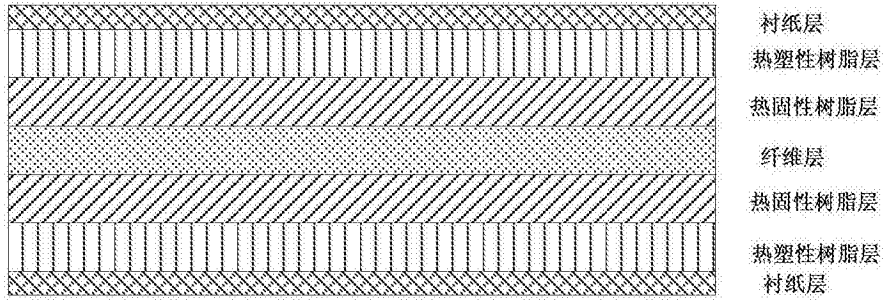


图1

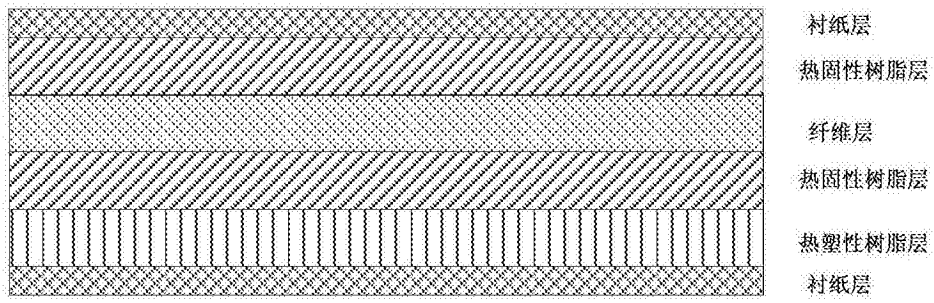


图2



图3