

复合材料 RFI 成形的树脂膜揭取性研究

Investigation of Separability of Resin Film Used in Advanced Composite Resin Film Infusion Technology

唐邦铭, 梁子青, 蔡 杉, 张子龙, 益小苏

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

TANG Bang-ming, LIANG Zi-qing, CAI Shan, ZHANG Zi-long, YI Xiao-su

(National Key Laboratory of Advanced Composites,

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用树脂膜/离型纸的 T 型剥离实验方法来表征 RFI 树脂膜操作过程中的揭取特性, 实验研究了几种基本 RFI 树脂膜的 T 形剥离载荷-位移关系在不同加载速度及不同实验温度下的表现形式。结果显示内聚破坏与界面破坏情况下载荷位移曲线有明显不同的形式。提高温度有利于出现内聚破坏, 而提高实验速度则易于出现界面破坏。进一步从实验数据总结出树脂膜揭取的工艺范围应当在出现界面破坏的温度范围内。

关键词: 复合材料; 树脂膜渗透成形; 树脂膜; 揭取特性; 工艺范围

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)03-0043-05

Abstract: T-peel test is used to characteristic the separation processes of resin film from release paper. Load-displacement behavior of some elementary resin films in T-peel test processes used in RFI technology are investigated at various loading rates and test temperatures. The results show that the load-displacement curves of cohesive failure differ much from that of interface failure. It prefers cohesive failure at high temperature, otherwise it tend to interface failure at high loading rate. It is deduced that the available processes for resin film separated from release paper is limited in the temperature range which appears as interface failure at T-peel test.

Key words: composite; resin film infusion; resin film; separability; processing range

复合材料的 RFI 成形技术最先应用在航空结构中, 这种低成本的制造技术十分适宜于大型织物缝合的壁板结构^[1]。在 RFI 成型过程中可使用单面模具, 从而避免闭合模具要求的高成本。另一方面, 这种技术的物理过程不同于通用的闭模 RTM 过程^[2]。在 RFI 成形过程中^[3], 树脂主要是以膜的形态首先铺覆在模具表面上, 并完全覆盖模具的成型面。纤维织物或预成型体则铺覆在树脂膜上。成形过程中树脂膜在热作用下熔融, 其树脂的粘度降低。进而在热和压力作用下, 主要沿增强体的厚度方向渗透并完全浸渍增强体。其后在热压作用下完成树脂复合材料的固化成形。RFI 的基本物理过程不同于常规 RTM 技术的关键在于, RFI 成形是短程流动, 树脂体在成形过程中流动距离短, 因而树脂可能具备较高的粘度, 也可以缩短成形时间, 有利于成形的降低。

RFI 成形的物理过程同其它的技术相似, 需要解决树脂的浸渍流动, 气泡的排除及抑制, 温度压力下

的固化过程控制, 制品内应力控制, 制品尺寸塑造精度等问题。而其不同之处在于 RFI 涉及树脂膜的制备及铺覆操作过程以及树脂膜本身的物理特性, 工艺特性。而这些过程及特性则是 RFI 的独特性所在。树脂膜涉及的这些过程及特性影响 RFI 成形的复合材料的最终性能。因而对 RFI 成形用树脂膜的成形特性研究及树脂膜的操作特性研究无疑有助于对整个 RFI 成形技术的了解与掌握, 并促进技术的发展。

1 实验部分

树脂体系: 多官能环氧/芳香胺固化体系/热塑性树脂体系(自制)。

树脂膜制备: 制膜温度 90℃, 制膜速度 2m/min。

试样: T 形剥离试样, 粘接面积 25mm × 25mm。

实验设备: T 形剥离实验在 Instron 4442-500N 上

进行。环境箱(自制)。

2 结果与讨论

RFI 成形的树脂膜是成形技术中十分重要的要素。树脂的物理化学特性,在热压下的流变特性决定成形技术的固化制度及树脂对增强材料的渗透浸渍效果以及最终的复合材料性能。RFI 成形过程中,树脂一般情况下均以膜的形态使用。在树脂膜的使用过程中,树脂一般均处于 A 或 B 阶,树脂体系完全未固化或仅有少量固化度。未固化的树脂膜不具有 too 高的强度,同时树脂体具有一定的表面粘性,难于直接进行接触操作及移动转运。因而在一般情况下树脂膜的上下两面均覆有离型纸为载体,以便于树脂膜的贮存,以及操作过程中的计量、剪裁和铺贴。因而在树脂膜在模具上铺覆时,必须揭取树脂膜表面的离型纸。同时树脂膜的成形制膜过程,也常是直接刮膜在离型纸上。因此离型纸与树脂膜的相互关系不仅决定树脂膜的成膜特性,同时也影响树脂膜的操作揭取特性。

在实际的树脂膜操作过程中,树脂膜与离型纸的分离过程(本研究定义为树脂膜的揭取特性)近似于一

种剥离过程。实验中采用 T 型剥离实验来反映树脂膜/离型纸的分离过程。实验操作中的树脂膜剥离过程与 T 型剥离过程在物理上十分相似。因而采用 T 型剥离方法来研究揭取过程在力学上有一定的相似性。对 RFI 树脂膜的揭取特性的研究尚少见报道。研究这一过程的基本出发点在于建立一种表征树脂膜揭取特性(可树脂膜/离型纸的分离特性)的基本方法,通过这种基本方法来研究树脂膜在树脂体系,揭取过程要素发生变化时的效果,有助于对树脂膜的操作性的了解。

2.1 T 型剥离实验

实验研究的树脂体系为高温固化环氧体系。命名为体系 B。B1, B2, B3 体系中热塑性树脂含量逐渐增加。树脂在热熔预浸机上制膜。T 型剥离试样的粘接面积为 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 试样载体采用成型时的离型纸。制作成条样试样。实验在 Instron 4442 拉力机上进行。高低温实验在自制加热和低温箱中进行,实验过程温度波动在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内。

2.1.1 典型的 T 型剥离载荷-位移关系

B2, B3 体系不同加载速度下典型的 T 型剥离载荷-位移关系曲线见图 1。

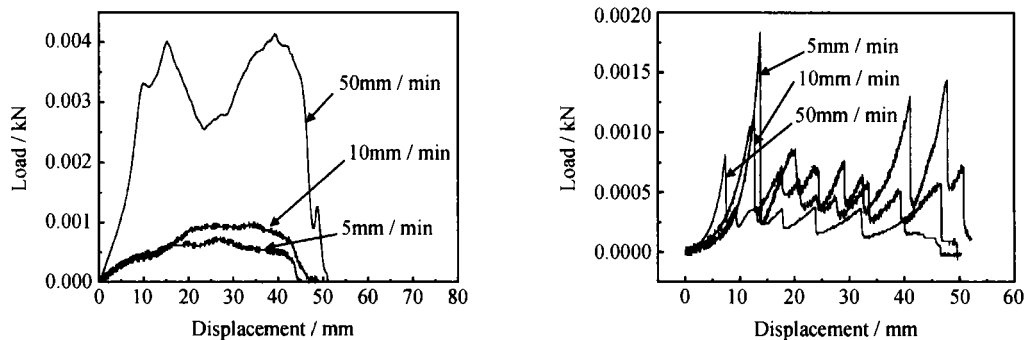


图 1 T 型剥离典型的载荷-位移关系

(a) 50 下 B3 体系内聚破坏载荷-位移曲线; (b) 28 下 B2 体系界面破坏载荷-位移曲线

Fig. 1 Typical T-peel load-displacement curves

(a) load-displacement curve of B3 at 50 ; (b) load-displacement curve of B2 at 28

T 型剥离实验的载荷-位移曲线大致出现两类典型的形态。一类为内聚破坏的形态(图 1a)同搭接实验的载荷-位移曲线相比,T 型剥离的树脂膜离型纸试样的载荷-位移曲线不够规整,曲线出现多重峰值的机会较大。但总体上在 50 时(试样均呈内聚破坏)曲线呈宽峰形状。可粗略地分为三个区域。加载初期位移增加载荷迅速增加,随后进入载荷发展稳定期,位移较大增加而载荷波动,形成一个粗略的平台区。在试样后期位移小幅增加,载荷迅速下降。定义曲线上的载荷-位移比值为表观刚度时,实验初期阶段,树脂膜

的表观刚度粗略地随加载速度的上升而增加。

内聚破坏试样(50)出现这种情况主要有下述几种原因:在初期载荷增加位移增大不多,试样处于变形而未破坏(剥离破坏)和少量破坏阶段,主要体现树脂膜的刚性。在平台区,树脂膜内已产生较稳定的内聚破坏。该阶段中树脂的破坏是线受载情况下的破坏与试样的粘接面积无关。体系出现相对稳定的破坏过程,而其中的波动主要由于平均性相对较差的线受载特征造成的。而后期试样的边界条件及树脂粘弹性滞后特征导致存在载荷软化过程,而难于出现脆性破坏

特征(不同于固化物的脆性急速下降特征)。

T 型剥离实验的载荷-位移曲线形态的另一类如图 1b, 在低温下(27)为界面破坏的情况。与内聚破坏情况不同, 载荷-位移曲线没有明显的后期载荷软化过程。其中初期阶段与内聚破坏时特征相同。在载荷达到峰值后, 立即有载荷陡降, 然后进入中后期。中后期载荷-位移关系不断出现接近指数方式上升后垂直下降的周期性振荡峰。这一过程中峰值包络线逐渐下降, 周期长度逐渐增加, 直至试样断裂。而不同的加载速度的影响十分明显, 加载速度提高, 界面破坏的最大峰值载荷下降, 峰谷载荷振荡幅度减小。

低温下 T 型剥离的界面破坏过程决定了载荷-位移曲线的特征。初期峰值前主要是以树脂的形变为主, 界面强度超过应力水平。树脂膜的粘弹性决定其加载响应的滞后特征^[4,5], 产生近似于指数关系的载荷-位移(变形)关系。峰值载荷时试样的内聚强度依然超过应力水平, 而试样界面的应力水平达到界面强度, 从而界面发生破坏。这种界面破坏相对内聚破坏有更高的界面刚性从而表现出载荷突降。扩展的界面裂纹产生的新生面吸收部分断裂能, 界面的应力水平下降至低于界面强度时断裂终止。余下的界面重新承载, 应力重新逐渐增加, 至超过界面强度后又发生破坏。这种过程不断产生, 构成了上述的振荡式的破坏

特征。而其中包络线峰值的下降及周期增长的现象, 则主要可能是由于树脂的粘弹性滞后过程中, 余下的断裂能未能完全松弛而叠加在后续的实验过程中, 从而导致后期振荡峰值载荷有下降的趋势。而振荡周期的加长则主要是由于在加载过程中, 随裂纹的位置逐渐远离加载轴线, 恒定加载速度下, 加载位移需增大才能达到同前期相同的裂纹长度, 因而表现上有更长的振荡周期。界面破坏条件下这种周期振荡特征及振荡周期的逐渐加长及峰值包络线下降的过程与复合材料的 G_{IC} 测定过程十分相近。不同加载速度下体系 B2 振荡周期比较, 加载速度越大则对应的周期越短, 这也是由于轴向加载位移转化为近水平方向裂纹扩展的几何关系确定的。而加载速度增加总体上试样的破坏载荷下降, 则主要是由于界面应力积累在高速度下比低速下更快, 由于树脂粘弹性而松弛去除的应力部分小, 从而界面破坏在更低的载荷水平下发生。由于 T 型剥离过程的线受载特征, 应力集中程度较高, 因而数据的分散性相对较大, 但上述变化趋势及特点则是同一的。

2.1.2 加载速度对 T 型剥离的影响

对树脂体系 B1, B2, B3 在 24, 28, 40, 42, 50 下采用不同的加载速度进行 T 型剥离实验研究。结果见图 2。

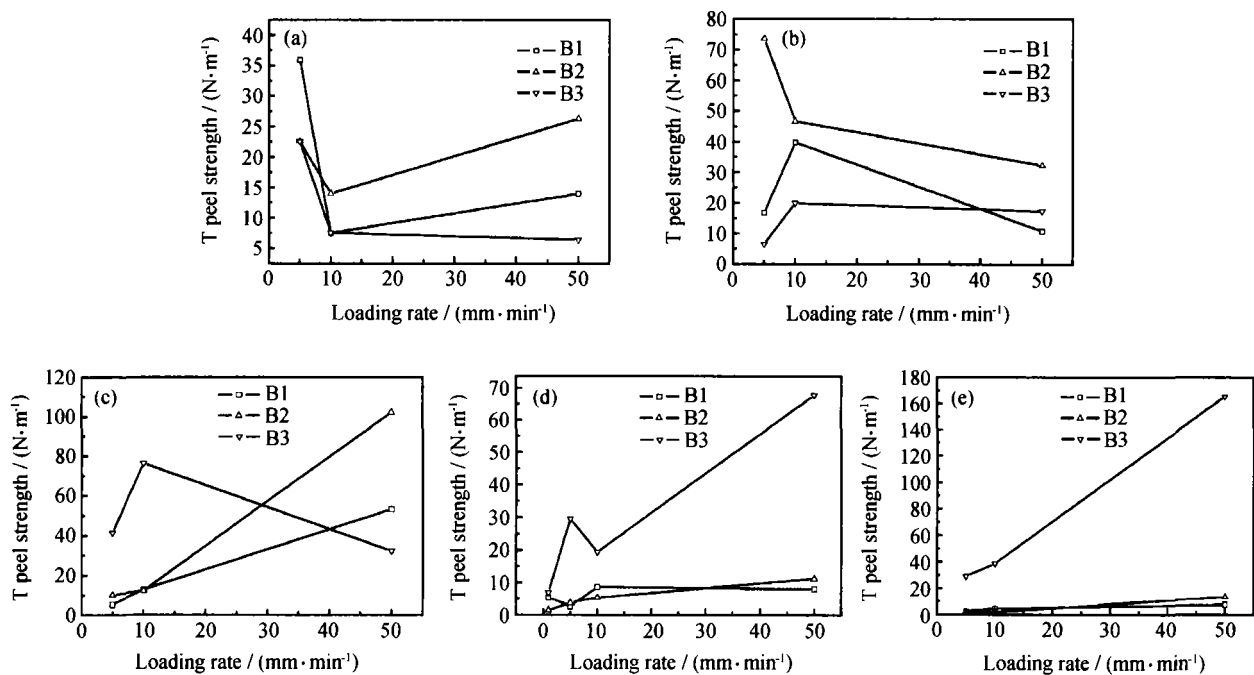


图 2 不同温度下 T 剥离强度-加载速度关系

Fig. 2 T-peel strength-loading rate curves at various temperatures

(a) 24 ; (b) 28 ; (c) 40 ; (d) 42 ; (e) 50

温度高于 40℃ 时 T 型剥离试样大都以内聚形式破坏(B3 体系略有不同)。而在 24, 28℃ 时试样都呈界面破坏形式。

在内聚破坏条件下, B1, B2 体系(40, 42, 50℃)基本上有剥离强度随加载速度增加而增加的趋势。B3 高粘度体系在不同的温度条件下有不一致的加载速度/剥离强度关系。40℃ 时, 在低加载速度下, 试样呈内聚破坏。此时提高加载速度(从 1 到 5mm/min), T 型剥离强度提高, 进一步提高加载速度到 50mm/min 时, 呈现界面破坏, 剥离强度下降。在更高温度(42, 50℃)时则提高加载速度出现剥离强度提高的趋势。

在界面破坏条件下(24, 28℃), 加载速度的变化对 B1, B2 体系的影响略大, 对高粘度体系 B3 影响不大。低温时 B1, B2 剥离强度与加载速度变化关系规律不明显, 而 B3 体系变化不大。

上述不一致的强度速度依赖性的根本原因在于不同温度下实验破坏形式的不同。体系的粘弹性本质及差别也是一个重要原因。在树脂膜的粘性差别上, B1, B2, B3 体系顺序提高室温粘性。在内聚破坏情况下, 提高加载速度等效于降低测试温度, 因而高分子断

裂响应滞后从而导致表面断裂强度较高。B1, B2 在 40℃ 及以上温度所表现出来的相对一致的规律性正是这种情况的反映。B3 体系在 40℃ 时出现跨越三种情况的破坏形式, 5mm/min 加载速度时是内聚破坏, 10mm/min 加载速度时是混合破坏(其中内聚成分占大部分), 50mm/min 加载速度时是完全的界面破坏。在三种速度下出现了破坏模式的转化, 而其破坏强度变化不大。

2.2 温度对剥离强度的影响

树脂膜 T 型剥离强度随温度的变化关系见图 3。以 30~40℃ 作为过渡区。可以发现, 在界面破坏区(低温), 剥离强度大致有随温度提高的趋势。出现这种现象的可能原因在于界面的强度不仅取决于界面的结合强度, 同时界面有效粘接面积也是重要影响因素。当低温下提高温度(但仍保持界面破坏)时, 一方面降低了有效结合界面的强度, 同时也提高了界面有效结合面积。前者不利剥离强度的提高, 后者有利于提高剥离强度。总体上提高温度时界面有效结合面积增加的影响超过了结合界面的强度, 从而表现出总体上剥离强度大致随温度升高而略为提高的现象。

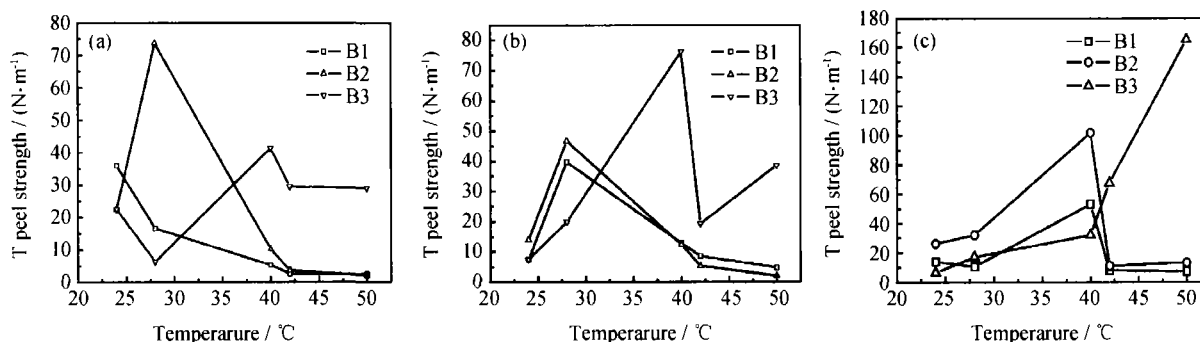


图 3 不同加载速度下 T 型剥离强度-温度关系

Fig. 3 T-peel strength-temperature at various loading rates

(a) 5mm/min; (b) 10mm/min; (c) 50mm/min

在内聚破坏区(40℃以后)低粘体系(B1, B2)则有剥离强度随温度提高而下降的基本趋势。B3 体系则随温度提高而提高。其原因在于温度提高降低了高分子材料的内聚强度, 从而在 B1, B2 体系中表现出来。B3 体系含有较多的高温热塑性树脂, 体系的粘度很大, 在升高温度时树脂中热塑性组分与相对低分子的环氧组分的混溶性提高, 减少了树脂混配制膜过程中引入的不均匀性, 从而提高了树脂的内聚破坏强度。

2.3 不同因素对剥离强度影响强度分析及揭取工艺区间

树脂膜体系中, 低粘体系的高分子量组分相对较

少, 体系对速度、温度的敏感性较大, 而高粘体系 B3 对速度、温度敏感性不大。这些结果如图 4 所示。

图 4a 为 B1, B2, B3 体系在实验加载速度范围内, 测试温度对剥离强度变化范围影响。而图 4b 为实验温度范围内加载速度对剥离强度变化的影响。从这些图中进行极差分析, 将实验结果以界面破坏及内聚破坏分为两部分, 在界面破坏可以发现, 体系的组分变化对 T 剥离强度的影响最为显著(极差为 135), 其次为测试温度(极差为 106), 而加载速度影响相对较小(极差为 70)。当为内聚破坏时, 同样是树脂的组分影响最为显著(极差为 395)加载速度的影响其次(极差为

333), 而测试温度的影响相对较小(极差为 175)。内聚破坏及界面破坏条件下的影响比较, 界面破坏时组分、

温度及加载速度等因素对剥离强度影响较小(平均极差为 40), 而内聚破坏时则影响较大(平均极差为 100)。

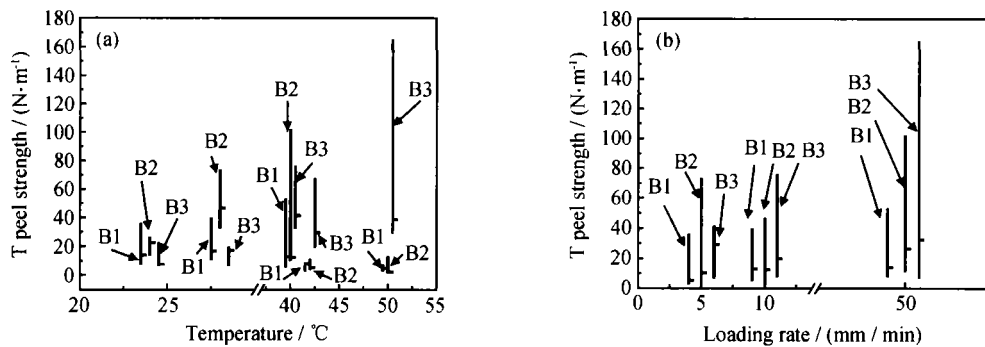


图 4 不同体系剥离强度影响因素分析

(a) T 型剥离强度-温度变化关系; (b) T 型剥离强度-加载速度变化关系

Fig. 4 Effects of various resins on T peel strength

(a) T-peel strength-temperature curve; (b) T-peel strength-loading rate curve

依据上述的 T 型剥离实验结果, 总结出树脂膜揭取操作的工艺范围如图 5。

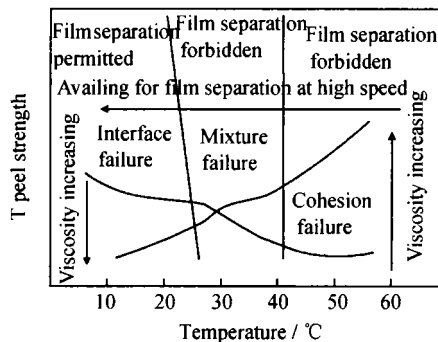


图 5 树脂膜揭取工艺区间分析

Fig. 5 Available processing range for resin film separating from release paper

由图 5 可见, 提高树脂的粘度在内聚破坏时会提高内聚破坏强度, 而在界面破坏时其剥离强度会降低, 因此从树脂膜的揭取角度, 提高体系粘度有利揭取操作。提高剥离速度(快速揭取)有利于出现界面破坏, 从而树脂膜易于从离型纸上剥离下来。降低温度有利于出现界面破坏从而易于树脂膜的剥离。在本实验范围内, 30 是树脂膜揭取操作的温度上限。

3 结论

(1) 树脂膜的 T 型剥离过程在界面破坏与内聚破坏时其载荷-位移曲线有完全不同的形式。内聚破坏时粗略呈中段近似为平台的三阶段的模式。而界面破

坏则呈现周期性振荡模式。

(2) 树脂组分变化对剥离过程有最显著的影响, 提高树脂体系的粘度有利于揭取过程中的界面破坏。

(3) 降低揭取剥离的温度有利于界面破坏, 从而易于揭取。提高温度有利于出现内聚破坏形式, 不利于树脂膜与离型纸的分离。

(4) 在内聚破坏时, 粘度增加会提高剥离强度。而在界面破坏时, 粘度增加则会降低剥离强度。

(5) 同一树脂体系提高揭取速度有利于树脂膜出现界面破坏, 从而易于揭取。

参考文献

- [1] KARAL MICHAEL. AST composite wing program executive summary [R]. NASA / CR-2001-210650, Hampton, Virginia: NASA Langley Research Center, 2001.
- [2] KEVIN POTTER, Resin Transfer Moulding [M]. London: Chapman & Hall, 1997. 2.
- [3] KRUCHENBERG TERESA M, ROWAN PATON, Resin transfer moulding for aerospace structures [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 14.
- [4] 日本高分子学会. 朱洪法, 张权, 金日光, 耿群等译. 塑料合金 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990. 119.
- [5] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 8.

收稿日期: 2004 11-08; 修订日期: 2004 12-20

作者简介: 唐邦铭(1965-), 男, 高级工程师, 从事树脂基复合材料研究, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱(100095)。