

定型剂与树脂基体相容性的研究

Research on Compatibility of Tackifier and Resin

梁子青, 唐邦铭, 李艳亮, 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)

LIANG Zi-qing, TANG Bang-ming, LI Yan-liang, YI Xiao-su

(National Key Laboratory of Advanced Composites,

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 测试了定型剂在 RTM 树脂中的溶解性能。研究了定型剂含量对树脂浇铸体弯曲强度、弯曲模量、冲击强度及玻璃化转变温度 T_g 的影响。结果表明, 工艺用量的定型剂对树脂浇铸体不会产生劣化作用。

关键词: 定型剂; 预定型技术; RTM 树脂; 相容性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 04-0015-03

Abstract: The solubility of the tackifier in the RTMable resin was tested. The influence of tackifier contents on the bending strength, bending modulus, impact strength and glass transition temperature T_g were also studied. The results showed that the tackifier dosage in the process had no negative effect on the resin castings.

Key words: tackifier; tackification technology; RTMable resin; compatibility

复合材料具有比强度高和比刚度高的显著特点, 对于特别关注制件质量的应用场合, 如航空产品, 复合材料制件往往是最佳和首要的选择对象。在复合材料诸多加工工艺中, 树脂传递模型 (RTM) 工艺又以其低成本制造和净或近净成型能力成为先进复合材料制备的主要手段^[1]。因此, 对 RTM 技术进行系统而细致的研究对于保证复合材料制件的顺利成型具有重要意义。复合材料制件的预成型体制备技术作为其中一项核心技术无疑值得进行深入研究。

我国的复合材料制件预成型制备技术的研究虽然起步较晚, 但已取得可喜的进展^[2]。国外从 20 世纪 80 年代后期就已经开始了复合材料制件预成型体制备技术的研究, 不仅开发出与基体树脂相配套的预定型剂产品, 如 PT 500^[3], EB6^[4], Hysol XEA^[5] 等等, 对预定型后复合材料的性能也作了仔细的分析。一般情况下, 使用预定型剂的主要目的有两个: (1) 通过在层间施加少量的预定型剂, 使预成型体具有一定的整体性; (2) 对复杂外形的复合材料制件, 必须通过预定型工艺, 使其在合模之前具有与最终制品基本接近的形状。多数情况下, 预定型剂应该是一种热固性树脂^[6], 其用量约占基体树脂用量的 8% ~ 14%, 因此, 对预定型剂与基体树脂的相容性要求较高^[7]。不过, 关于这一点, 也有学者提出不同意见^[8], 他们认为, 只要预定型剂能与基体树脂发生化学键合, 并不一定要求预定型剂与基体为同一类型树脂。

本工作结合定型剂在 RTM 工艺中的应用背景,

采用模拟手段表征了在注胶过程中定型剂的溶解特点, 并研究了不同含量的定型剂对树脂浇铸体力学性能和玻璃化转变温度 T_g 的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

定型剂为北京航空材料研究院研制的 ES-T321; 树脂采用北京航空材料研究院研制的中温 RTM 树脂 3266。

1.2 定型剂在预定型过程中的交联可能性

由于预成型体在入模前需要反复经历 120 左右预定型, 为了确定该过程中定型剂的化学结构是否发生变化, 对经历预定型后的定型剂与原试样进行红外分析。

1.3 定型剂在树脂中溶解性能

在不同温度下考察定型剂与环氧树脂以一定的比例混合后的溶解特性, 目的在于了解定型剂在经过预定型温度处理后, 其在树脂注入模具过程中的变化, 以便于分析整个进程中定型剂沿树脂流动方向的迁移特点。

1.4 含定型剂树脂浇铸体制备及测试方案

为考察预定型剂含量对定型剂与树脂相容性的影响, 将定型剂分别加到中温 RTM 环氧树脂 3266 体系中, 使定型剂在体系中的含量 (质量分数) 分别为 0%, 2%, 5%, 8%, 11%。该体系先在 60 下固化

2h 后在 85℃ 下固化 8h, 然后在 120℃ 下固化 12h 后冷却至室温取出。

选择上述定型剂含量是为了覆盖实际应用过程中所采用的用量范围, 确保得出的实验结论对实际工作有指导价值。由于最终复合材料的力学性能同时受增强纤维和树脂基体以及二者界面结合强度的影响, 少量定型剂加入最主要的可能是与树脂体系的弯曲和冲击性能相关, 而受纤维性能影响较大的拉伸性能则未进行评估。

为了考察定型剂加入后是否对复合材料的使用环境特别是耐温性能和吸湿性能产生影响, 还测试了浇铸体试样的玻璃化转变温度 T_g 和水煮吸湿率。

弯曲性能测试方法参照 GB2570-81, 冲击性能测试方法参照 GB2571-81, 水煮吸水率参照 GB1034-86, 采用 PE DSC-7 型分析仪分析玻璃化转变温度 T_g , 升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

由图 1 可知, 红外分析显示定型剂在经历预定型工艺温度后不会发生自身交联反应。如果在预定型时发生了交联反应, 定型剂有可能成为导致制品缺陷的原因, 因此, 这一特点对 RTM 工艺过程中定型剂向树脂体系的扩散有参考价值。

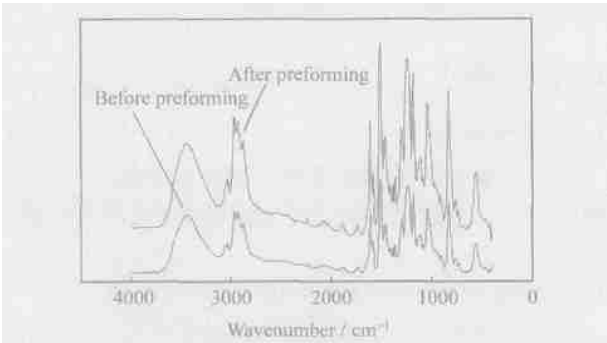


图 1 定型剂在预定型前后红外图谱
Fig. 1 Infrared pattern of tackifier before & after performing

表 1 为不同温度下定型剂在树脂中的溶解时间。可见在 RTM 工艺中, 被加热了的树脂在适用期内不会溶解定型剂。因此定型剂在树脂注入过程中不会发生因溶于树脂而导致随树脂流动而流动, 也就是说不会沿树脂流道形成定型剂的梯度分布。随着树脂温度的升高, 定型剂溶解时间缩短。从图 2 所示的树脂凝胶时间-温度曲线可以看出, 树脂在 80℃ 时凝胶时间不足 50min, 与定型剂溶解所需时间相差较大。需要指出的是, 溶解实验所用定型剂与工艺上预成型体表面获得的定型剂在尺度上有很大区别, 前者为块状颗粒、后者为涂层; 另一方面, 溶解时间中包括树脂加热平衡时间, 因此在工艺中定型剂的实际溶解时间有可能与凝胶时间接近; 除溶解因素外, 定型剂涂层在注胶、树脂升温、凝胶前甚至是凝胶以后可能存在原位扩散。进一步的评估需要对定型剂与树脂基体在固化过程中的扩散行为及复合材料的力学性能进行测试才能完成。

表 1 不同温度下定型剂在树脂中溶解时间
Table 1 Solution time of tackifier in resin at different temperatures

No.	Temperature/℃	Solution time/h
1	45	> 8
2	80	> 8
3	105	2

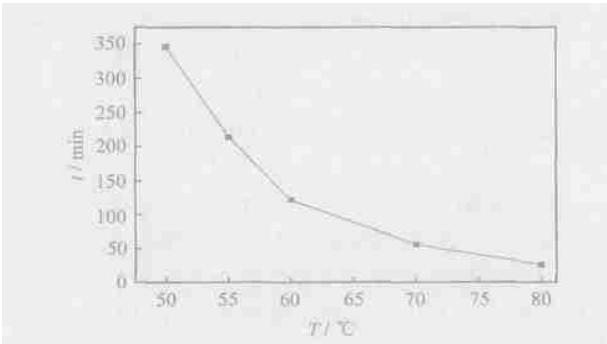


图 2 3266 树脂的凝胶时间-温度曲线
Fig. 2 Gel time vs temperature of RTMable resin 3266

通常在以溶液方式进行预定型处理时, 定型剂以涂层形式附着在纤维上, 在单丝间和纤维束间存在富集现象。因此对定型剂而言, 在基体树脂注入过程中可能存在的运动方式是, 由定型剂与纤维束界面强度决定的定型剂涂层强度不足以抵抗液态树脂的冲刷, 发生涂层破裂形成定型剂碎块并随树脂流动而流动。具体在实际工艺上是否发生定型剂的流动需要通过进一步的工作来进行评估, 由于定型剂与树脂的特征峰存在相互干扰的可能, 所以测试了不同定型剂含量的树脂的红外吸收图谱 (图 3), 发现试样间没有明显区别。这种评估很难通过在注胶口和出胶口取样并进行红外光谱分析来完成。因此定型剂在树脂注入过程中是否发生了位置的迁移可能只有通过考察纤维束上定型剂涂层抗树脂冲刷性能才能确定, 实验方法值得考虑。

树脂浇铸体力学性能测试结果如图 4-6 所示。从测试结果看, 定型剂的加入并没有对树脂浇铸体的力学性能产生明显劣化作用, 这主要得益于定型剂结

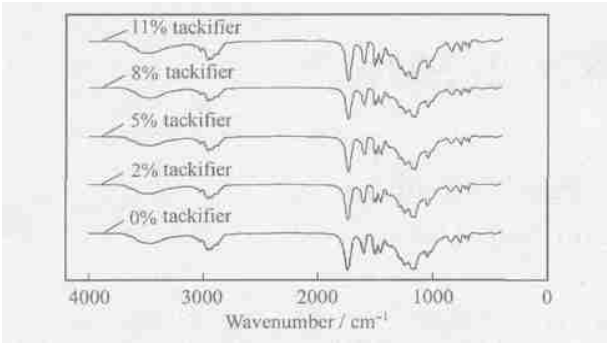


图 3 不同含量定型剂的树脂红外图谱
Fig. 3 Infrared pattern of resin with different tackifier content

构中环氧组分的贡献。在体系固化时，定型剂中的环氧基团也和主体树脂一样，在促进剂和热引发后会和定型剂及主体树脂中的环氧基团发生交联反应。当定型剂含量较少时（2%），由于定型剂大分子结构的特点，交联反应时交联点较少，树脂韧性改善，弯曲强度反而有一定程度的提高；当然由于降低了树脂的冲击性能（图 6），这个阶段的工作并不希望出现这种提高。冲击性能的影响因素比较复杂，其实验数据波动较大，最主要的原因可能与实验时采用的无缺口冲击试样导致的试样断口位置差异有关。定型剂加入的目的在这里主要是使预成型体保持与最终制品一致或接近一致的形状，并非要对树脂主体进行改性，因此它对树脂的影响越小越好。从弯曲模量来看，几乎没有受到影响。考虑到预定型的需要，综合图 4—6，可以得出结论，在定型剂含量为 5%～8% 时，定型剂对树脂的影响较少，是工艺上推荐使用的含量。

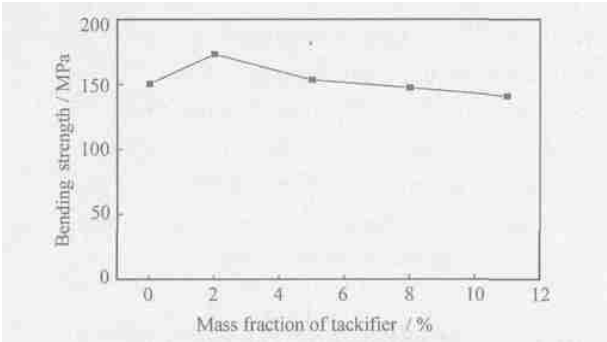


图 4 定型剂含量对树脂浇铸体弯曲强度的影响
Fig. 4 Effect of tackifier content on bending strength of resin

另外，测定不同含量定型剂的环氧树脂浇铸体玻璃化转变温度 T_g （DSC 法）和水煮 0.5h 后树脂的吸水率，结果列入表 2。从表 2 数据可以看出，随着定型剂含量的增加，树脂体系的玻璃化转变温度 T_g 从 104.82 逐渐下降，但下降幅度不大，至 11% 定型剂

含量时，树脂体系的玻璃化转变温度 T_g 保持在 101.89，从这一点上看，该定型剂与树脂基本相容。由于定型剂在常温下为固态，分子链相对较长，与常用的液态树脂相比，分子量较大，其影响结果是固化交联时交联点要少一些，交联密度较低，在树脂体系玻璃化转变温度 T_g 上表现出下降的趋势。

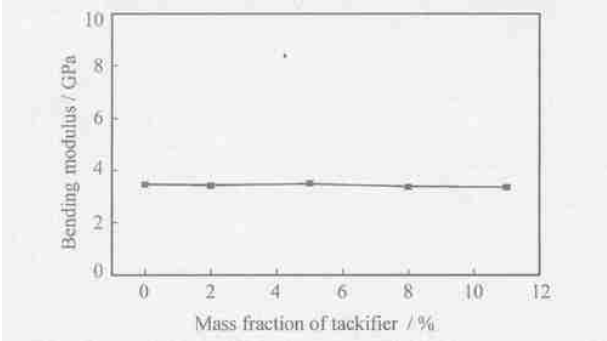


图 5 定型剂含量对树脂浇铸体弯曲模量的影响
Fig. 5 Effect of tackifier content on bending modulus of resin

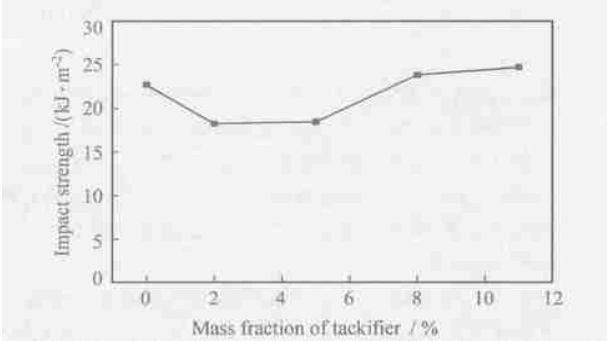


图 6 定型剂含量对树脂浇铸体冲击强度的影响
Fig. 6 Effect of tackifier content on impact strength of resin

表 2 不同含量定型剂的树脂玻璃化转变温度和吸水率
Table 2 T_g and water-absorbing ratio of resin with different tackifier content

Mass fraction of tackifier / %	0	2	5	8	11
$T_g /$	104.82	103.39	103.24	103.20	101.89
Water-absorbing / %	0.1647	0.1496	0.1557	0.1551	0.1581

从树脂吸水率上看，添加定型剂并未产生不利影响，说明无论从化学结构亲水性和物理结构吸附性上，含不同用量定型剂的树脂都没有明显的变化。

3 结论

- (1) 定型剂在预定型过程中不会发生交联反应。
- (2) 定型剂对树脂浇铸体的力学性能没有产生明显不利影响。

（下转第 41 页）

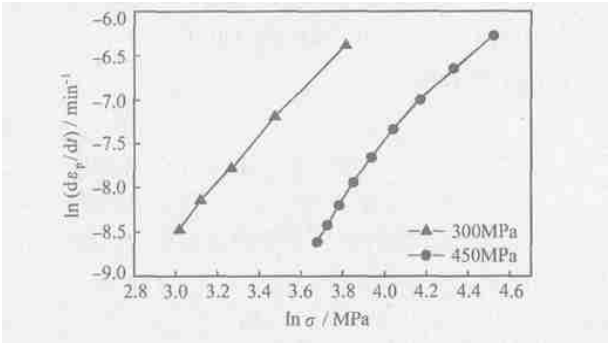


图 7 不同初应力下 600 °C 塑性应变速率与应力的关系

Fig. 7 The relationship between plastic strain rate and stress during stress relaxation in various initial stress at 600 °C

3 结论

- (1) TC4 合金应力松弛行为可以分为两个阶段，在第一个阶段，试样承受的应力 σ 下降很快，但随着时间的增加，松弛速度逐渐减慢；在第二个阶段，剩余应力下降非常慢。应力松弛行为可以用应力松弛极限和应力松弛速率两个参量进行表征。
- (2) 温度升高，TC4 合金应力松弛极限降低，应力松弛速率加快。
- (3) 不同初应力作用下，TC4 合金的应力松弛极限基本相同；但初应力高，应力松弛速率加快。

参考文献

[1] FROES F H. Titanium products and applications [J]. Journal of Metals, 1994, (3): 12- 14.

[2] 萧今声, 许国栋. 提高高温钛合金性能的途径 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7 (4): 97- 104.

[3] 陈春奎, 黄永坚, 王以王番, 等. 钛和钛合金钣金零件的热校形 [J]. 金属科学与工艺, 1985, 4 (2): 89- 100.

[4] 郝树本, 翟树森. 复杂形体钛合金叶片等温热校形工艺研究 [J]. 材料工程, 1996, (4): 40- 43.

[5] 陈明和, 高霖, 翟建军, 等. TC4 合金飞行器蒙皮零件热校形研究 [J]. 航空精密制造技术, 1999, 35 (5): 19- 21.

[6] 苏德达. 弹簧 (材料) 应力松弛及预防 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002. 17- 19.

[7] POVOLO F. Load relaxation of stainless steel type AISI 304 near 563K [J]. J Mater Sci, 1984, 19: 2373- 2377.

[8] 米格兰比 H. 材料的塑性变形与断裂 [M]. 颜鸣皋, 等译. 北京: 科学出版社, 1998. 350- 352.

[9] COBLER L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials [J]. J Appl Phys, 1963, 34 (6): 1679 - 1681.

[10] MOHAMED FA, LANGDONT G. The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys [J]. Acta Metal, 1974, 22: 779- 788.

[11] WEETMAN J. Steady-state creep through dislocation climb [J]. J Appl Phys, 1957, 28 (3): 362- 364.

[12] 金尧, 孙训方. 螺栓材料的应力松弛特性研究 [J]. 西南交通大学学报, 1999, 33 (1): 46- 50.

[13] 金尧, 魏楠. 金属高温应力松弛行为研究 [J]. 机械强度, 1997, 19 (3): 57- 60.

收稿日期: 2003-12-16; 修订日期: 2004-12-20
作者简介: 刘勇 (1975-), 男, 博士, 研究方向为钛合金性能和成形控制, 联系地址: 哈尔滨工业大学 433# (150001)。

* * * * *

(上接第 17 页)

- (3) 不同含量定型剂的树脂浇铸体玻璃化转变温度 T_g 和吸水率未有大的变化。
- (4) 定型剂与树脂的相容性基本满足要求。不过由于定型剂主要集中分布于纤维和树脂的界面处，它对界面相的影响值得研究；另一个问题是定型剂的加入可能影响树脂对纤维的浸润和流动，进而影响制品的内部质量，因此需要对其作进一步全面评估。

参考文献

[1] KRUCKENBERG T M, PATON R. Resin transfer moulding for aerospace structures [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998.

[2] 张国利, 李嘉禄, 李学明. 增粘纺织预成型工艺优化设计 [A]. 第十二届全国复合材料学术会议论文集 [C]. 天津: 天津大学出版社, 2002. 1100- 1103.

[3] SHIH C H, LEE L J. Tackification of textile fiber preforms in resin transfer molding [J]. Journal of Composite Materials, 2001, 35 (21): 1954- 1981.

[4] BYRNE K. Development of EB6- a binder for use in novel processing techniques [A]. Proceeding of the 46th International SAMPE Symposium [C]. Covina: SAMPE, 2001. 804- 813.

[5] MCKILLEN JOHN M. Process tolerant resin transfer molding products [A]. Proceeding of the 26th International SAMPE Technical Conference [C]. Atlanta: SAMPE, 1994. 423- 429.

[6] HECK, HENRY G, WHITE, et al. Preform for molding process [P]. USA Patent: 5071711, 1991- 01- 25.

[7] KITTELSON J L, HACKETT S C. Tackifier/resin compatibility is essential for aerospace grade resin transfer molding [A]. Proceeding of the 39th International SAMPE Symposium [C]. Anaheim: SAMPE, 1994. 83- 96.

[8] WHITE, WARREN D, COOK, et al. Process for resin transfer molding using a partially cured tackifier [P]. USA Patent: 5427726, 1994- 12- 02.

收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2004-01-12
作者简介: 梁子青 (1972-), 男, 博士, 工程师, 从事复合材料预成型体制备及成型工艺研究, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱 (100095)。