

# 复合材料 RFI 成形用树脂膜的成膜工艺性研究

Investigation of Processing Properties of Resin Film Used in  
Composite Resin Film Infusion Technology

唐邦铭, 梁子青, 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, YI Xiao-su

(National Key Laboratory of Advanced Composites,

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 针对先进复合材料树脂膜渗透成形技术 (RFI) 中的树脂膜, 分析了其成形的基本过程, 在测定树脂体系的基本粘度-温度关系基础上, 采用树脂膜/离型纸的拉伸剪切实验方法测定了树脂膜的拉伸剪切强度, 研究了树脂膜在不同温度及速度下的剪切载荷-位移关系及内聚破坏及界面破坏的转变温度范围。结果显示, 破坏形式的转化是决定剪切强度-温度依赖性的关键。确定了实验树脂体系的成膜工艺区间的下限。

**关键词:** 复合材料; 树脂膜渗透成形; 树脂膜; 制备工艺性

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 04-0046-04

**Abstract:** The manufacturing processing of resin film used in resin film infusion technology was briefly analyzed. Based on the measurement of viscosity-temperature relationship of resin systems, tensile shear test was conducted to investigate the transition temperature range from cohesion failure to interface failure, and shear load-displacement behavior. The results showed that the transition of failure behavior from cohesion to mixture or interface was the key which dominated the relationships between shear strength and test temperature. The temperature lower limit for the resin film manufacturing was determined by results of tensile shear test.

**Key words:** composite; resin film infusion (RFI); resin film; processing property

飞机的主承力结构上应用碳纤维复合材料不仅性能得到提高, 而且相对于金属结构达到 20% ~ 30% 的减重效率。但是复合材料结构的制造成本较高<sup>[1]</sup>。因此降低复合材料的制造成本已成为航空复合材料技术发展的基本目标。为此, 以 RTM (树脂传递模塑) 为代表的复合材料液态成形技术重新受到重视。

RTM 成形大尺寸结构时闭合模具成本很高, 而缝纫及加筋类结构及预浸料/热压罐技术难以实现大厚度及型材的浸渍。为克服上述困难, 在 RTM 技术的基本原理上发展出树脂膜渗透成形 (RFI) 技术, 并首先在航空复合材料结构中得到应用<sup>[2]</sup>。在 RFI 成形技术中工装组合是前期工作的核心<sup>[3]</sup>, 其基本方式与预浸料/热压罐技术大致相同。不同之处在于树脂集中铺放在增强材料预制体下 (或间层插入增强材料铺层间)。RFI 成形过程中, 预先铺放在增强体下的树脂膜在热作用下熔融低粘度化。低粘度化的树脂在压力或毛细作用下沿增强体厚度方向渗透, 完成对增强体的浸渍后, 在热压作用下固化形成复合材料。RFI 技术由于是短程浸渍克服了长程流动, 可以缩短成形周期从而节省制造成本。同时树脂体系的粘度可以相对

较高, 这为树脂体系的高性能化提供了研究的基础。

树脂膜的制备是 RFI 成形技术应用的关键之一, 是保证复合材料性能水平的重要环节。另一方面树脂膜操作特性也影响 RFI 成形的铺覆性。树脂膜制备在制膜机上进行, 其基本过程如图 1 所示。

树脂膜的制备成形过程, 实际为树脂体在固定的刮刀与离型纸之间的狭缝运动过程, 树脂能成膜必须满足的条件为: 在一定工艺条件下 (主要为刮膜温度及刮膜速度) 树脂的内聚力小于树脂与离型纸之间的界面结合力。只有满足上述条件才能保证树脂在通过刮刀缝与离型纸之间时能形成稳定连续的树脂膜, 否则会出现树脂与离型纸之间的滑移从而树脂阻塞在刮刀缝之后, 不能稳定连续成膜。研究这种界面结合力与内聚强度的比较关系是本研究的主要工作内容。

## 1 实验方法

树脂体系为自制多官能环氧/芳香胺/热塑性树脂, 热塑性树脂在体系中的含量 (质量分数) 分别为

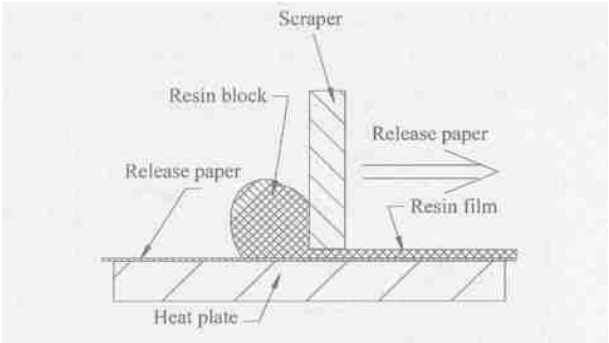


图 1 树脂膜成形基本过程

Fig. 1 Schematic diagram of resin film manufacturing

0%, 6%, 11%, 17%, 其相应体系分别标为 B0, B1, B2, B3。树脂制膜温度为 90℃, 制膜速度为 2m/min。使用条形搭接试样, 搭接面积为 25mm×25mm。拉伸剪切实验在 Instron 4442-500N 上进行。环境箱为自制。采用 Brookfield DV-I 旋转粘度仪测试粘度。

2 结果与讨论

2.1 树脂体系的基本粘度-温度关系

树脂体系的粘度-温度关系如图 2 所示。

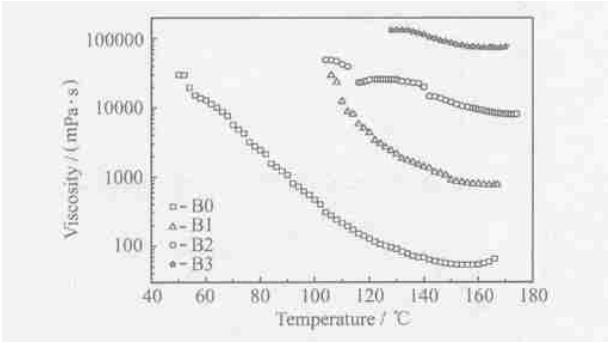


图 2 不同树脂体系的粘度-温度关系

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of resins

树脂体系中, 热固性组分的分子量一般在几百至一千左右, 而热塑性组分的分子量则在几万左右, 因此热塑性树脂含量增加时, 体系在同一温度下的粘度会大大增加。

实验用树脂体系均含有一定量的热塑性树脂 (B0 空白体系除外)。由于在粘度测定时受限于设备条件, 因而无法在较低温度下获得粘度值。按照高分子材料的流变-形变的统一性描述<sup>[4]</sup>观点, 实际上这种软固体 (或半固体) 物料在剪切载荷作用下已更接近于形变过程, 而远离流变过程。而在低温下及高粘度半固体的条件下这种剪切载荷-形变-流变关系正好反映了树脂膜成形的工艺条件范围。

2.2 树脂膜拉伸剪切实验研究

2.2.1 典型的拉伸剪切载荷-位移关系

50 时 B2 体系在不同加载速率下典型的拉伸剪切载荷-位移曲线如图 3 所示。图 3 中的载荷-位移曲线均有一致的表现形式。曲线分为三个阶段: 加载初期位移较小增加, 载荷即迅速增大, 直到出现载荷峰值。该阶段树脂膜表现出一定程度的线性刚性。达到峰值载荷的位移随加载速度增加而增大。加载速度  $V = 5, 10, 50\text{mm/min}$  峰值载荷时的位移分别是 0.326, 0.472, 0.608mm。载荷出现峰值后, 随位移增加载荷迅速下降到一定程度。该阶段, 载荷-位移的关系符合指数关系下降。当加载速度  $V = 5\text{mm/min}$  时, 位移在 0.3262mm 内;  $V = 10\text{mm/min}$ , 位移在 0.4722mm 内;  $V = 50\text{mm/min}$ , 位移在 0.6082mm 内时, 其回归系数  $R^2$  分别为 0.92, 0.98, 0.99, 表现出良好的回归关系。在该阶段后, 载荷-位移关系基本符合线性关系, 呈缓慢下降趋势。

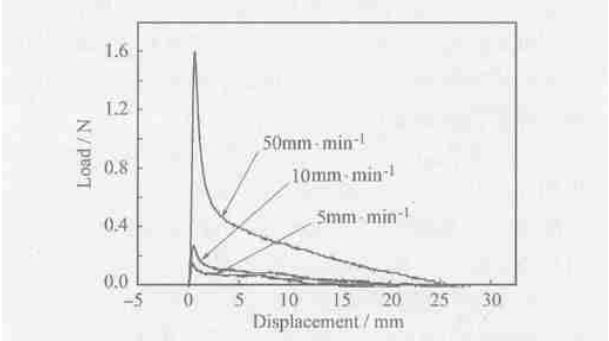


图 3 不同加载速度下 B2 体系的拉伸剪切实验载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curves of resin B2 at various loading rates

这种典型的载荷-位移关系反映出树脂膜在拉伸剪切情况下的应力-应变-时间关系。将载荷刚性上升阶段 (从初始加载点到载荷峰值) 按线性处理, 用峰值载荷 (应力) 与其对应的位移 (表观应变) 之比表示为表观刚度。加载速度提高, 树脂膜的表观刚度提高,  $V = 5, 10, 50\text{mm/min}$  时, 表观刚度分别为 18, 22, 91kPa。加载的初始阶段, 高分子材料由于有粘性滞后现象, 链段来不及随加载过程伸展, 其响应外载过程中随拉伸速度提高滞后程度越大, 应变增加速度越小, 从而表观刚度越大, 峰值载荷 (以及峰值应力) 也越大。这些均符合高分子材料的基本粘弹性特性。载荷峰值后的过程也同样如此。该过程是树脂的链段松弛过程。第三阶段的载荷稳定下降则与拉伸过程中拉伸剪切面积的减少有关。

典型拉伸剪切试样的破坏形式均是树脂膜的内聚破坏。这些峰值载荷均表现为树脂在该温度、速度条件下的树脂内聚强度。在 RFI 技术树脂膜的制备过程中, 树脂的内聚破坏条件 (而不是界面破坏条件),

是树脂体在成膜刀缝中形成连续膜的基本条件。研究拉伸剪切条件下的树脂膜的内聚破坏条件及剪切破坏条件范围, 可以提供树脂制备可成形工艺范围。

2. 2. 2 不同条件下拉伸剪切载荷-位移关系

在 24, 28, 40, 42, 50 温度下 B1, B2, B3 体系的拉伸剪切强度与加载速度关系曲线如图 4 所示。

40, 42, 50 (图 4c- e) 条件下各树脂体系显示出良好的拉伸剪切强度-加载速度依赖性。随着加载速度增加拉伸剪切强度大体呈线性关系增加。而在 24, 28 (图 4a, b) 条件下时, 则不同树脂体系的拉伸剪切强度与速度关系依赖性规律不一致。这其中最为关键的是温度。在 40 及以上时, 所有试样的破坏均是树脂膜层内聚破坏形式。而 24, 28 温度下则是树脂膜层与离型纸的界面破坏。破坏形式的不同, 使测试结果与速度的关系依赖性发生变化。在内聚破坏情况下, 高分子材料的受载变形行为符合粘弹性特征; 而界面破坏条件下, 试样的破坏不仅受到树脂膜粘弹特征的影响, 更为主要的是存在界面复杂应力状态及界面特性的影响, 规律性不明显。

图 4 表现出另一个特点, 树脂体系中热塑性含量增加 (如 B3 最大), 内聚破坏的强度增加, 而界面破坏时体系中热塑性含量增加, 界面破坏的强度反而相对较小。因为, 在内聚破坏时, 相对高分子量的高强度组分热塑性树脂含量增加 (热固环氧组分是分子量相对较低的低聚物), 在树脂体系中起更大的作用。界面破坏时, 界面强度已不是完全由树脂膜的内聚强度控制, 而是主要取决于界面的浸润性及浸润界面强度, 而高热塑性树脂含量的 B3 体系, 测试温度下浸润程度十分困难, 界面润湿效果较差导致了较低的界面结合力。

不同加载速度下拉伸剪切强度随温度的变化关系如图 5 所示。拉伸剪切强度随温度的变化, 明显地出现三个区域, 在低温时 (30 以下) 拉伸剪切试样均出现界面破坏, 而在高温时 (40 以上) 试样均出现内聚破坏。可以预见, 在这两个区域间应该能存在混合破坏的过渡区。在内聚破坏的情况下, 拉伸剪切强度随温度升高而逐渐下降; 在界面破坏情况下加载速度低于 50mm/min 时, 界面破坏强度随测试温度升高而升高。加载速度为 50mm/min 时, B3 体系仍随温度而升高, 而 B1, B2 体系则随温度升高而下降。界面破坏条件下, 界面润湿程度及润湿界面强度两个因素影响试样的界面强度。可以理解高温会促使高粘度体系对界面的润湿, 这种情况在加载速度较小时会使润湿界面强度随升温而下降的趋势体现不出来, 从而提高界面强度。较高的加载速度时, 温度对粘度相对较小的体系 B1, B2 有较大的影响, 使其总体效果表现出随温度升高而下降的趋势。而高粘度体系 B3 的强度

本身对温度敏感性较小 (分子量相对较大), 润湿界面的强度较小, 而另一方面粘度下降, 界面润湿能力增加较大, 因而界面强度随温度升高而继续升高。

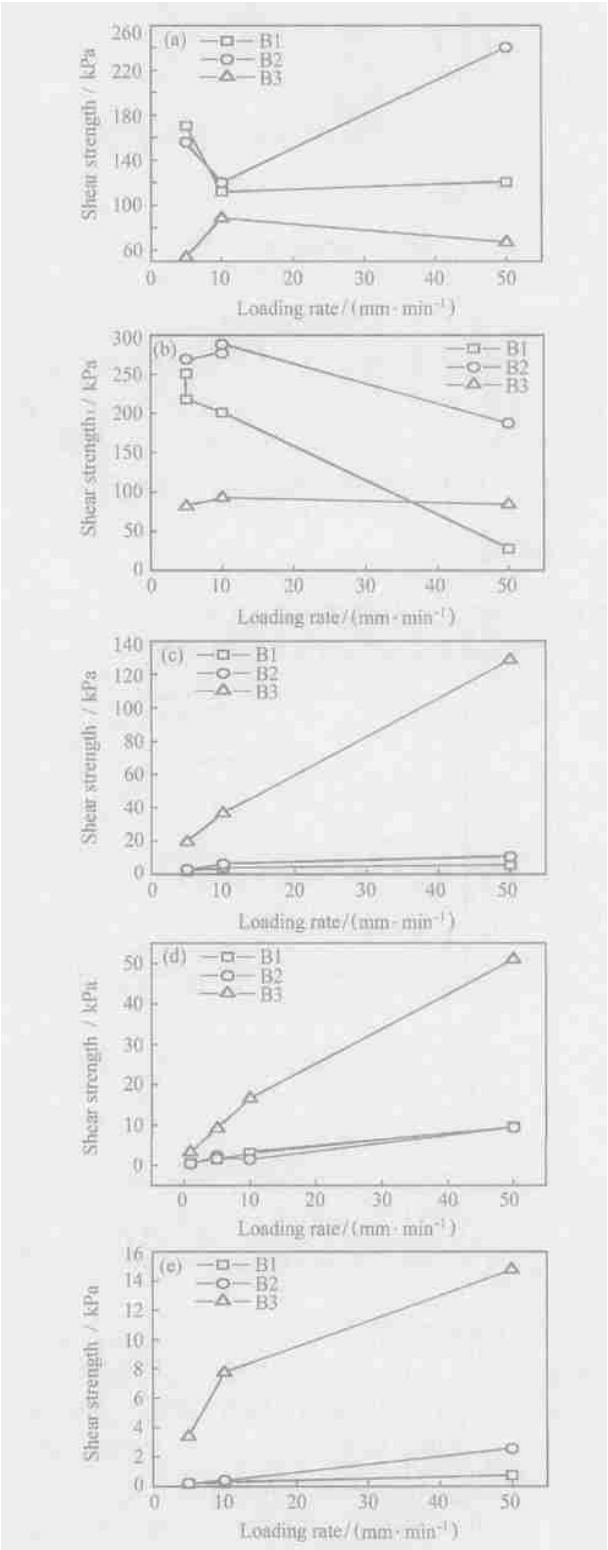


图4 不同温度下 B1, B2, B3 体系拉伸剪切强度-加载速度关系  
Fig. 4 Relationship between lap shear strength and loading rate of system B1, B2 and B3 at various temperatures  
(a) 24 ; (b) 28 ; (c) 40 ; (d) 42 ; (e) 50

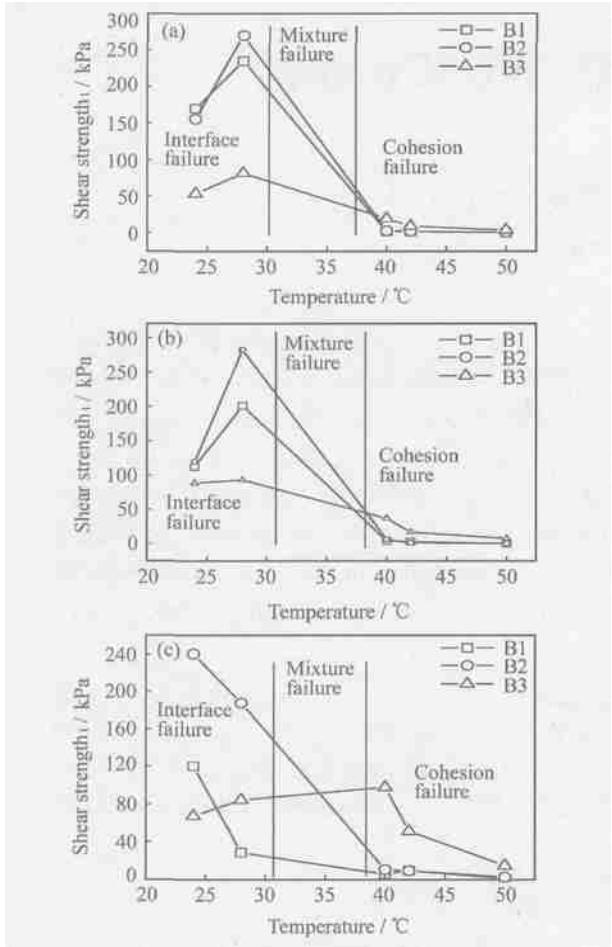


图 5 不同加载速度下拉伸剪切强度随温度的变化关系

Fig. 5 Relationship between lap shear strength and temperature at various loading rates

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

2.3 树脂膜成膜工艺区间分析

由于树脂膜的拉伸剪切实验过程与树脂膜的制膜过程十分相近，因而通过树脂膜的拉伸剪切实验确定树脂膜在剪切力作用下发生内聚及界面破坏的转变范围，可以作为树脂膜成膜工艺区间确定的下限区间。当然一般情况下，树脂膜的内聚破坏强度在提高温度后会继续下降，有利于树脂成膜过程的进行。但是，这种温度的提高必须以树脂的固化反应开始点作为理论上限。同时对于成膜工艺的要求，这种高温还必须能保证树脂的流变特性，以便在离型纸上连续成膜，不至于过度流淌而形成不连续的珠滴形态。

结合图 5 温度-拉伸剪切强度关系曲线可有如图 6 所示的关系。一般情况下内聚强度随温度升高而下降；界面强度由低粘体系的随温度升高而下降逐步转变为高粘度体系随温度升高而上升。对 RFI 工艺过程而言，树脂成膜的基本条件为树脂的内聚强度低于界面结合强度，才能使树脂膜成形过程中离型纸相对树脂无滑动，从而在离型纸上成形出连续的树脂膜。由

图 6 可知，树脂的成形温度应该跨过界面破坏区域及混合破坏区域，提高至发生树脂内聚破坏的区域。内聚破坏与混合破坏区的温度分界即为树脂膜成形温度范围的下限。实验范围内，树脂膜的成形最低温度应该在 40 以上。在粘度-强度变化趋势上，采用较低的粘度体系，有利于在成形工艺条件下降低其内聚强度，便于树脂成膜。

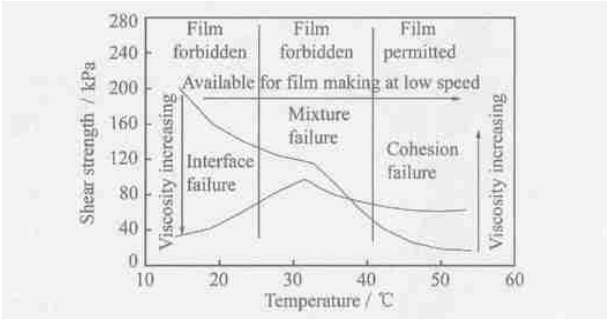


图 6 RFI 树脂膜成膜工艺条件区间分析

Fig. 6 Schematic diagram of processing condition region of resin film used in RFI

3 结论

- (1) 热塑性树脂改性的环氧体系中热塑性树脂含量的增加会大幅度提高树脂体系的粘度。
- (2) 树脂膜拉伸剪切实验的载荷-位移关系，呈现三阶段形式。加载速度对剪切强度有较明显影响。
- (3) 对实验的树脂体系而言，拉伸剪切破坏形式在 30~50 之间出现由内聚破坏向界面破坏的转变，温度越高，越易于内聚破坏。
- (4) 利用拉伸剪切实验可以确定树脂体系的成膜工艺区间的下限。

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 ] LOOS ALFRED C, FINGERSON JOHN C and MACRAE JOHN D. Verification of a three-dimensional RTM / RFI flow model [ A ] . 28<sup>th</sup> International SAMPE Technical Conference [ C ] . Seattle WA: SAMPE, 1996. 393- 403.

[ 3 ] LAZARUS PAUL . Resin infusion of marine composites [ A ] . 41<sup>st</sup> International SAMPE Symposium [ C ] . Seattle WA: SAMPE, 1996. 1447- 1458.

[ 4 ] 吴其晔，巫静安 . 高分子材料流变学 [ M ] . 北京: 高等教育出版社, 2002.

收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2005-01-13  
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)。