

# 一种中温定型剂及其 RTM 预制体性能

A Medium-temperature Tackifier and  
Tackification Behavior

乌云其其格, 益小苏  
(北京航空材料研究院, 北京 100095)  
Wuyunqiqige, Yi Xiao-Su  
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了 ES-T321 定型剂及其配对的 RTM 专用环氧树脂 3266 的混合使用性能(如相容性、流变性和热性能等)。ES-T321 可以制备成丙酮溶液或粉末定型材料,使用方便。ES-T321 的熔点比 3266 树脂的 RTM 注射温度窗口高, 具有较好的抗流动冲刷性能,能够保证定型织物在树脂注射时不被冲散。ES-T321 在 3266 树脂的固化温度下能溶解在树脂中, 并与 3266 的固化剂反应。加入定型剂对树脂混合体系的热性能几乎没有影响。定型处理的预成型体的回弹效应小, 溶液法定型的预成型体的回弹比粉末法更小。

关键词: 定型剂; 预制体; 复合材料; RTM  
中图分类号: TB332      文献标识码: A      文章编号: 1001-4381(2006) 03-0037-03

**Abstract:** Fiber preforming is critical to RTM process in several aspects, such as thermal properties, preform dimension control, and tackifier compatibility with the matrix resin. These issues were investigated based on a medium-temperature tackifier (ES-T321) and its compatibility with the RTM matrix resin (epoxy 3266). ES-T321 can be applied in form of solution or powder. Its melting point is higher than the injection temperature of 3266, guaranteeing the dimensional stability of tackified preform. At the curing temperature of 3266, ES-T321 can be dissolved and reacted with the hardener of 3266. It is general compatible with processing conditions with 3266 without sacrificing the thermal properties.

**Key words:** tackifier; perform; composite; RTM

近 10 年来, 复合材料的 RTM (Resin Transfer Molding) 成型技术成为航空航天复合材料结构低成本技术的主流<sup>[1]</sup>, 特别是 RTM 成型技术与复合材料复杂结构整体制造技术的结合, 如美国 F-22 的机翼中至少约有 350 个零件用 RTM 方法制造, 不仅尺寸精度高, 成本低, 而且使原设计的 600 件复合材料结构整合成 200 件左右, 135000 个紧固件减少为 600 个, 大大提高了结构完整性和服役性能。其他如 F/A 18-E/F 的襟翼整流罩, RAH-66 直升机的传动系统等也采用 RTM 技术制造, 其性能与预浸料复合材料结构性能相当, 降低了成本<sup>[2,3]</sup>。

对于复合材料复杂结构整体制造技术, 复合材料构件形状精度和尺寸精度的近净形性是现代制造技术水平的重要标志, 其中的关键就是预制技术、预定型技术和定型剂技术等, 而 RTM 工艺是其中的一个重要环节。只有采用合适的 RTM 专用树脂的同时对织物及其结构进行预制, 才能得到近净形的预成型体。所

谓“预制”就是将干态蓬松态的织物结构借助特殊的定型材料进行预定型处理(Tackification Technology), 而用于这种“定型”处理的材料就是定型剂(Tackifier)。这个技术系统在国内尚未得到充分的重视, 其研究工作刚刚开始。

本实验作为复合材料复杂结构整体制造技术系统研究的一个基础, 主要研究一种中温定型剂 ES-T321<sup>[4]</sup> 及其定型效果(回弹效应), 以及它与 RTM 用中温固化环氧树脂 3266<sup>[5]</sup> 的相容性、流变性、热性能等, 其中的定型剂材料 ES-T321 和 RTM 专用中温固化环氧树脂 3266 为北京航空材料研究院研制。

### 1 实验部分

定型剂 ES-T321<sup>[4]</sup> 可以采用溶液法(湿法)或粉末法(干法)。定型剂溶于丙酮, 可配制成所需浓度的溶液, 均匀喷涂于织物上; 也可粉末状态使用, 把定型剂

均撒在织物的单面或双面。定型处理工艺无特殊说明为从室温升温至 80℃, 加压 0.085~0.1MPa, 保温 1h, 然后冷却到常温下脱模。3266 树脂<sup>[5]</sup>的固化工艺为 80℃/2h+120℃/4h。织物 G803 的单位面积质量为 285g/m<sup>2</sup>, 为 T300-40 碳纤维编织的 5 级纹碳布。

材料热性能采用 DSC 测试仪(DSC Q10 型, 美国 TA 公司)和热重分析仪(2050 TGA 型, 美国 TA 公司)测试, 升温速率 10℃/min。流变性能采用 Brookfield DV- 型旋转粘度仪测试, 动态测试的速率 2℃/min。定型处理后定型剂分布情况采用扫描电镜(SEM, Philips XL-30)观察。

试样制备: 将织物按一定的尺寸裁剪, 铺放在 U 形模具里, 层数为 8 层, 限制厚度为 2mm。从室温升温至 80℃, 在 80℃/ 加压/ 保温 30min 后自然冷却到室温脱模, 得到预制体试样, 测量 U 形预成型体的开口尺寸变化。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 热性能研究

纯定型剂 ES-T321 的 DSC 法测试结果见图 1, 它在 54.7℃时有一个吸收峰, 为 ES-T321 的熔点。

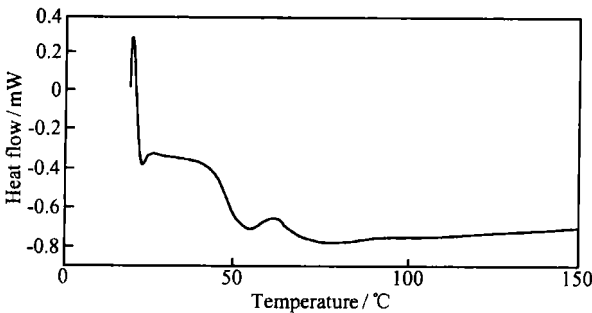


图 1 纯 ES-T321 定型剂 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of pure ES-T321 tackifier

按一定的比例混合定型剂和 3266 树脂的固化剂, DSC 分析结果见图 2。从图 2 可见定型剂与 3266 树脂固化剂反应的放热峰, 峰顶温度在 150℃左右, 说明 ES-T321 定型剂在 3266 树脂的固化过程中能够与其固化剂进行反应, 在一定程度上影响原 3266 树脂体系的固化反应化学计量比, 也说明定型剂与 3266 树脂固化剂的反应不会在纤维界面造成弱界面而影响性能。

定型剂的加入量对 3266 树脂玻璃化转变温度和热分解温度的影响见表 1。从表 1 可见, 随着定型剂加入量的增加, 3266 树脂固化物的玻璃化转变温度和热分解温度基本没有降低, 说明定型剂的加入对 3266 树脂本身热性能并没有明显影响。

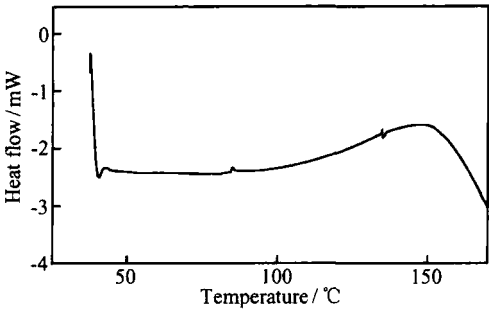


图 2 ES-T321 定型剂与 3266 树脂固化剂反应的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of the reaction of ES-T321 tackifier with cure agent for 3266 resin

表 1 定型剂的用量对热性能影响

Table 1 Influence of tackifier dosage on thermal properties

Mass fraction of tackifier dosage/ %	0	2.7	5.1	10.1	14.6	19.9
Glass transition temperature/ °C	103.99	103.91	101.44	100.64	100.73	104.55
Thermal decomposition temperature/ °C	355.55	353.06	351.84	353.32	354.33	357.26

### 2.2 粘度性能研究

纯定型剂 ES-T321 和 3266 树脂的粘度-温度曲线见图 3。从图 3 可知, 在较宽的温度范围内, 定型剂的粘度高于 3266 树脂, 从而保证定型剂在 3266 树脂的注射温度(45℃左右)下为固态, 具有较好的抗冲刷性, 并在 3266 树脂的固化温度(80℃/2h+125/4h)下完全溶于 3266 树脂, 可以与树脂一起固化。由于定型剂内不含固化剂, 因此它的粘度曲线上没有拐点。

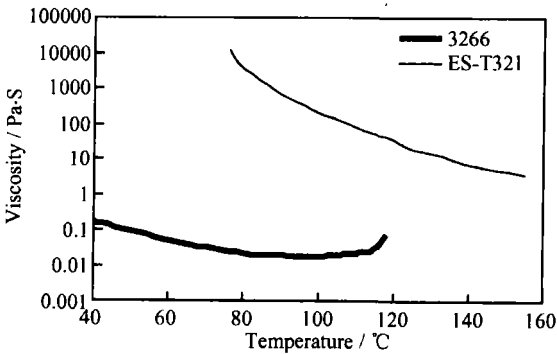


图 3 ES-T321 定型剂和 3266 树脂的粘度-温度曲线比较

Fig. 3 Viscosity-temperature curve comparison between ES-T321 tackifier and 3266 resin

在 3266 树脂里分别加入 5.12% (质量分数, 下同), 9.0%, 14.3% 的定型剂, 测量这个混合体系的粘度, 结果见图 4。从图 4 可见, 加入定型剂的混合体系的粘度高于纯 3266 树脂的粘度。随着定型剂加入量的增加,

树脂混合体系的粘度增加,但增加到约 14.3% 时,在一定温度范围内,体系粘度可以小于 200cPa。实际应用中,定型剂在 3266 树脂的注射温度下应几乎不溶于树脂,其定型作用保证预成型体的整体性。

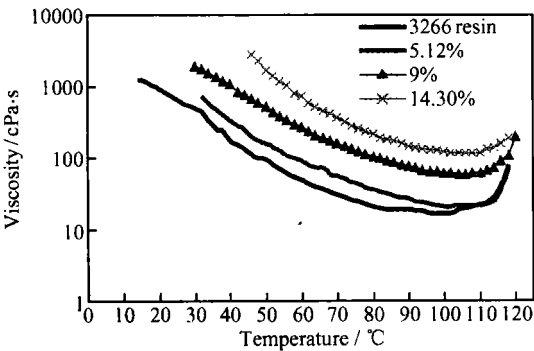


图 4 EST-321/3266 树脂混合体系的粘度-温度关系  
Fig. 4 Viscosity-temperature curves of EST-321/3266 system

3266 树脂的成型固化温度为 80℃,为了了解在成型温度下树脂混合体系的粘度变化,测试在 80℃保温下的粘度-时间关系见图 5。当温度提高到 80℃左右时,定型剂能够溶于基体树脂,但随着定型剂加入量的增加,混合体系在 80℃下的粘度增加,这会对 RTM 工艺造成一定的影响,是需要注意的。其次还发现,当定

型剂加到 15% 时,在一定时间范围内,混合体系粘度还是可以小于 200cPa,而加入量小于 10% 时,在整个使用温度范围内,混合体系的粘度都小于 200cPa。拐点过后树脂开始反应,随着时间的增加粘度提高,经 40min 左右后,几条曲线汇合在一起。从图 5 还发现 4 种曲线的拐点一致,说明定型剂的加入对反应活性没影响。

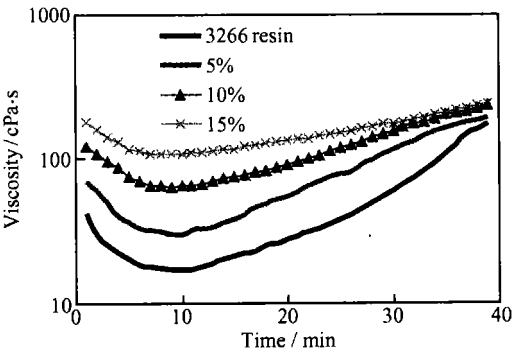


图 5 EST-321/3266 树脂混合体系的粘度-时间关系曲线  
Fig. 5 Viscosity-time curves of EST-321/3266 system

2.3 定型处理的织物表面形貌

对未处理的织物(G803)、溶液处理的织物(定型剂为织物质量的 5%)和粉末处理的织物(定型剂为织物质量的 2%)表面进行 SEM 分析,结果见图 6。

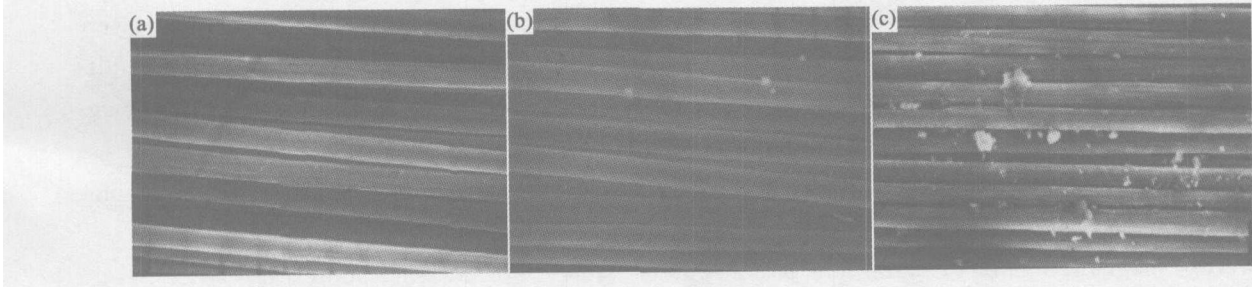


图 6 RTM 成型用织物表面及其定型处理的表面形貌  
(a) 未处理的织物; (b) 溶液处理的 5% 定型剂的织物; (c) 粉末法处理的 2% 定型剂的织物  
Fig. 6 Surface morphologies of RTM fabric without/ with tackification treatment  
(a) untreated fabric; (b) fabric treated with 5% tackifier solution; (c) fabric treated with 2% tackifier powder

图 6 的结果表明,未处理的纤维表面很光滑,没有颗粒物,而定型剂处理的纤维表面有定型剂的痕迹。粉末处理的织物中的定型剂大部分在织物外表面的纤维束表面(80℃/30min),而溶液法处理的织物中定型剂在织物的纤维束内外都有。

2.4 预成型体的回弹效应

采用溶液法和粉末法分别定型织物,制备出不同定型剂含量的 U 型预成型体。分别测定开口的大小来评定回弹效果,结果见图 7。

可见随着定型剂加入量的增加,预成型体的回弹量减少,说明定型效果增加。即控制回弹时,定型剂加入量越多越好,不过还要考虑定型剂加入量对流动性

能的影响。定型剂的加入量小于 10% 时,溶液法定型

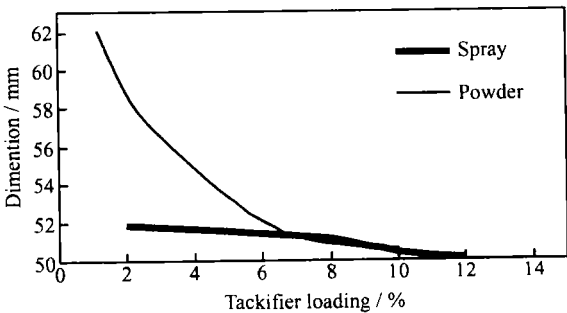


图 7 定型剂的加入量对回弹的影响  
Fig. 7 Influence of tackifier dosage on spring-back

(下转第 43 页)

衡。弹性变形均匀发生在整个试件长度范围内。拉伸载荷的作用使得磁场强度矢量的方向逐渐转向平行于张力的方向,使得试件表面加载前波动较大的初始漏磁信号逐渐趋向一致,曲线变平缓。载荷的继续加大,铁磁材料进入塑性变形阶段后,原子错动距离加大,变形开始集中于拉伸距离段的某一部位。位错的滑移在晶界产生位错塞积,使晶体内应力增加。施加的轴向载荷做功为试件继续变形提供所需能量,同时使磁畴结构改变,逐渐形成磁有序的平衡排列。当载荷达到其强度极限时,试件断裂,断口处有序排列的磁极被拉断,该部位形成正负磁极,磁信号发生激变。

3 结论

- (1) 试件受载前的初始磁状态对断裂后的试件信号有影响,初始磁信号不同的试件拉断后断口处磁信号亦有较大差别。
- (2) 初始磁信号中的过零点在拉伸过程中发生漂移汇聚,最终集中在断口处。磁记忆信号的过零点对判断缺陷具有一定意义。
- (3) 试件拉伸过程中磁信号相比较初始磁状态信号变平缓。塑性变形阶段内表面磁信号变化很小,而断裂后信号激变,两侧改变极性。

参考文献

[ 1 ] 任吉林,林俊明.金属磁记忆检测技术[ M ].北京:中国电力出版社,2000.

[ 2 ] DUBOV A A. Study of metal properties using the method of magnetic memory [ J ]. Metal Science and Heat Treatment, 1997, 39 ( 9- 10 ): 401- 402.

[ 3 ] DUBOV A A. Express method of quality control of a spot resistance welding with usage of metal magnetic memory [ J ]. Welding in the World, 2002, 46( SPEC ): 317 - 320.

[ 4 ] DUBOV A A. Diagnostics of Metal Items and Equipment by Means of Metal Magnetic Memory[ A ]. Proceedings of NDT' 99 and UK Corrosion' 99 Conference[ C ]. Poole, Dorset, 1999. 287- 293.

[ 5 ] 任吉林,高春法,宋凯.电站铁磁构件的磁记忆检测[ J ].仪器仪表学报. 2003, 24( 5 ): 470- 476.

[ 6 ] DUBOV A A. A Technique for monitoring the bends of boiler and steamline tubes using the magnetic memory of metal [ J ]. Thermal Engineering, 2001, 48( 4 ): 289 - 295.

[ 7 ] 张卫民,刘红光,孙海涛.中低碳钢静拉伸的磁记忆效应的试验研究[ J ].北京理工大学学报, 2004, 24( 7 ): 571 - 574.

[ 8 ] 周克印,张静,姚恩涛,等.构件隐性损伤的磁记忆检测方法研究[ J ].南京航空航天大学学报, 2004, 36( 6 ): 713 - 717.

[ 9 ] 陈玉玲,葛森,关森.应力集中引起的金属磁记忆现象的研究[ J ].中国矿业大学学报, 2004, 33( 5 ): 592 - 595.

基金项目: 自然科学基金资助项目( 50235030 );“十五”预先研究项目( 41327030202 )

收稿日期: 2005-03-28; 修订日期: 2005-07-15

作者简介: 董丽虹( 1972- ),女,讲师,博士研究生,研究方向为焊接冶金及无损检测,联系地址:北京装甲兵工程学院再制造国家重点实验室( 100072 )。

( 上接第 39 页 )

的预成型体的回弹比粉末法的回弹小,因溶液法定型时,织物纤维都被定型剂浸润、固定。但采用粉末法定型时,只是织物表面的一部分被定型剂固定,大部分纤维束内的纤维并没受影响,因此回弹较大,定型效果较差。

3 结论

- ( 1 ) ES-T321 可以制备成丙酮溶液或粉末定型材料,定型使用方便。ES-T321 的熔点比 3266 树脂的 RTM 注射温度窗口高,因此具有较好的抗冲刷性能,能够保证定型织物在树脂注射时不被冲散。
- ( 2 ) ES-T321 在 3266 树脂的固化温度下能溶解在树脂中,并与 3266 的固化剂反应。加入定型剂对树脂混合体系的热性能几乎没有影响。
- ( 3 ) 粉末处理的织物中的定型剂大部分在织物外表面的纤维束表面,而溶液法处理的织物中定型剂在织物的纤维束内外都有。

- ( 4 ) 采用定型剂定型处理的预成型体的回弹效应小,并且溶液法定型的预成型体的回弹比粉末法更小。

参考文献

[ 1 ] HASKO G, DEXTER H B, LOOS A. Application of science-based RTM for fabricating primary aircraft structural elements [ J ]. Journal of Advanced Material, 1994, ( 10 ): 9- 15.

[ 2 ] 继植. 新技术在 RAH-66 设计和制造中的应用[ J ]. 航空制造工程, 1994, ( 6 ): 6- 9.

[ 3 ] SAMUEL P GARBO, KENNETH M ROSEN. Composites usage on the RAH-66 comanche[ J ]. Vertiflite, 1992, 38( 2 ): 8- 13.

[ 4 ] Q/6S 1963- 2004, EST- 21 低成本用定型剂[ S ].

[ 5 ] 许亚洪,邢军,益小苏. RTM 工艺用环氧树脂 3266 固化工艺的研究及其应用[ A ]. 第十三届全国复合材料学术会议论文集[ C ]. 北京: 航空工业出版社, 2004. 483- 487.

收稿日期: 2005-06-07; 修订日期: 2005-11-20

作者简介: 乌云其其格( 1969- ),女,博士研究生,主要从事先进复合材料树脂基体及预浸料方面的研究.联系地址:北京 81 信箱 12 分箱( 100095 )。