

真空导入工艺参数对复合材料孔隙含量的影响

Influence of Processing Parameters on Void Content in VARI Manufacturing Techniques

郭明恩¹, 孙祖莉¹, 边文凤², 宋小然¹, 栾桂卿³

(1 烟台大学, 山东 烟台 264005; 2 哈尔滨工业大学(威海) 复合材料与结构研究所, 山东 威海 264209; 3 威海中复西港船艇有限公司 工程技术中心, 山东 威海 264209)

GUO Ming-en¹, SUN Zu-li¹, BIAN Wen-feng², SONG Xiao-ran¹, LUAN Gui-qing³

(1 Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China; 2 Center for Composite Materials & Structures, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai 264209, Shandong, China; 3 Engineering Technology Center, Weihai Zhongfu Xigang Ship Co., Ltd., Weihai 264209, Shandong, China)

摘要: 以舰船构件为对象, 通过玻璃纤维/乙烯基酯树脂复合材料的真空导入成型实验, 研究了真空度、树脂温度参数对制件孔隙含量的影响规律。结果表明: 真空度大小对孔隙率含量有显著影响, 当真空度为 80~90kPa 时孔隙含量较低; 低于 20℃ 时, 温度对孔隙含量有明显的影响, 温度高于 20℃ 时孔隙含量变化不大; 沿树脂流动方向, 试件孔隙含量由低到高变化; 沿试件从上到下的厚度方向, 孔隙含量也呈由低到高增加的趋势。

关键词: 玻璃纤维/乙烯基树脂; VARI; 工艺参数; 孔隙含量

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0054-04

Abstract: Through the experiments of VARI for making E-glass/vinyl ester composites, the influence of processing parameters on the content of voids in composite laminates was investigated and the condition of void formation was analyzed. The processing parameters including the temperature condition and vacuum pressure were studied. The result showed that the influence of vacuum pressure level on the content of voids in composite laminates was obvious, and the content of voids is lower at 80~90kPa. The influence of temperature level on voids content was notable below 20℃. Two trends are clear from experiments for the VARI process. First, the percentage of voids is higher near the vent as compared to the inlet. The second trend is that the void percentage increases through the thickness, being low near the plastic vacuum bag side and high near the mold tool side.

Key words: E-glass/vinyl ester; VARI; processing parameter; voids content

真空辅助树脂导入 (Vacuum Assisted Resin Infusion, VARI) 是一种复合材料液体模塑 (Liquid Composites Molding, LCM) 工艺技术, 其特点是模腔由刚性型面与真空薄膜组成, 在室温和真空负压下, 树脂完成浸润增强材料并固化成型。VARI 工艺较适合大型和带有夹芯、加筋复合材料构件的成型, 在船舶、风电等行业迅速发展^[1,2]。

经 VARI 工艺制备的复合材料构件, 不同程度地存在各种缺陷, 如孔隙、干斑、树脂富集等, 其中孔隙和干斑是最常见的一类缺陷, 也是影响重复性生产的主要因素。缺陷对复合材料的质量、可靠性和抗腐蚀

性能有着严重影响^[3]。Ghiorse^[4] 研究认为孔隙含量增加 1%, 构件的力学性能, 如层间抗剪强度、抗弯强度和弯曲模量下降将超过 5%。因此, 针对各种复合材料制备工艺, 研究孔隙形成机理和消除与控制方法吸引着众多研究者^[5,6]。

VARI 实施过程的三个阶段都存在影响孔隙形成与含量的因素, 如: 增强材料铺放质量、固化时间等^[7]。Afendi 等^[8] 发现在配制树脂时带入的空气, 以及树脂挥发的气泡附着于纤维束间, 并在固化后形成孔隙, 通过导入前对树脂进行除气处理而显著减小了制件的孔隙含量。Jinlian H 等^[9] 认为, 孔隙形成的主要机理是

受真空压力和毛细作用力的共同影响,树脂在纤维层间、纤维束间和纤维束内纤维丝间的渗透率有差异,导致树脂流动速度不匹配而形成树脂浸润空隙。张宝艳等^[10]研究了消泡剂对复合材料质量和性能的影响,取得了消泡剂显著降低复合材料层压板孔隙含量的效果。

现有资料对 VARI 工艺参数影响孔隙缺陷的情况研究较少。本工作以制备舰船构件为背景,探究 VARI 工艺参数对构件孔隙含量的影响规律,以期优化工艺过程。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用如下原材料:基体材料为 430LV 乙烯基树脂;增强材料为 EKB600 玻璃纤维缝编布,1100g/m²;M50 固化剂;DY7-3 环烷酸钴促进剂;R90HA 脱模布,90g/m²;VI250 导流网,250g/m²;VACFILM 400Y 真空袋膜;TUBE21-18 注胶管,φ21~18mm;SW21-18 螺旋管,φ21~18mm;SM9151 密封胶带。

1.2 实验仪器

ZX-25 旋转真空泵;BX51 光学显微镜;NDJ-8S 旋转黏度计;SCANDISONIC 9903 超声波清洗机;SCANDIMATIC 抛光机。

1.3 实验方法

1.3.1 复合材料制备

将缝编布裁成 700mm×400mm 的矩形,按 3×(MR2+MR1)+15MR1+M1+15RM1+3×(RM1+RM2)的顺序由下至上铺放在玻璃板上,形成增强体。其中 MR1 连续纤维方向 0°/90°,毡面铺层向下;MR2 连续纤维方向±45°,毡面铺层向下;RM1 连续纤维方向 0°/90°,毡面铺层向上;RM2 连续纤维方向±45°,毡面铺层向上;M1 为 300g/m² 短切毡。增强体上铺放

脱模布、导流网、树脂注入管和真空袋膜,用胶带密封完成预成形体系,抽真空并保压。实验系统如图 1 所示。

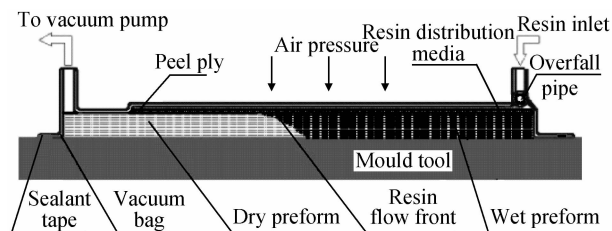


图 1 VARI 实验系统示意图

Fig. 1 Sketch map of vacuum assisted resin infusion process

树脂加入 1.5% 固化剂和 0.3% 促进剂,搅拌均匀,静置 10min 后导入预成形体中,充模结束后继续室温保压固化,脱模完成复合材料制作。

1.3.2 工艺参数

方案(1):研究真空度与孔隙含量关系时的工艺参数为,树脂温度 20℃、环境湿度 60%、环境温度 18℃,真空压力分别为(60±2),(70±2),(80±2),(90±2),(100±2)kPa。对应各真空压力,充满模腔后关闭导流管,继续保压(80±2)kPa 并于室温下固化 24h。

方案(2):研究温度与孔隙含量关系时的工艺参数为,在真空压力 80kPa、环境湿度 60%、环境温度 18℃的条件下,选择树脂温度分别为(15±1),(25±1),(30±1)℃,充模浸润保压固化条件同方案(1)。

实验中,对每种考察条件分别重复制作三块复合材料板材。

1.3.3 试样制备

取样位置沿树脂的流动方向和厚度方向。树脂流动方向的取样如图 2(a)所示,离树脂注入线的距离为 150,350mm 和 550mm;试件厚度方向的取样如图 2(b)所示,分别为软模下 3,11,19,27,35mm。每个取样部位沿宽度方向均匀制备 3 个试样,如图 2(a)所示。

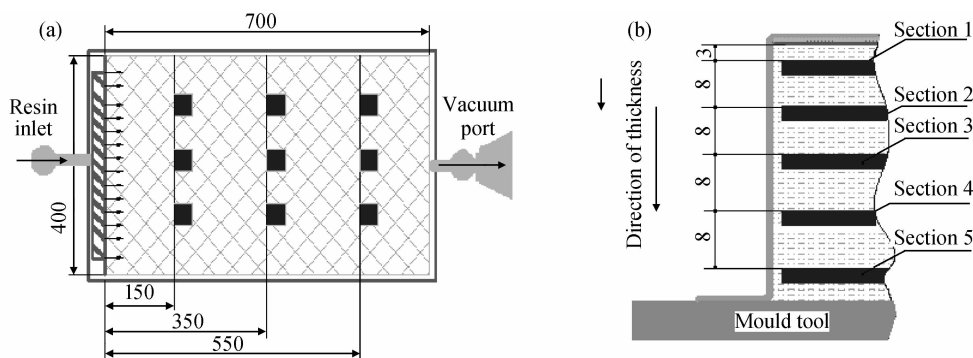


图 2 取样示意图(单位:mm) (a)沿树脂流动方向取样位置;(b)沿试件厚度方向取样位置

Fig. 2 Sketch map of taken sample(unit:mm) (a)positions of taken sample along resin flow direction;

(b)positions of taken sample along thickness direction of test sample

试样剖面逐级用粗到细粒度的水砂纸进行粗磨和细磨,并用金刚石研磨膏抛光,最后用超声波清洗试样。在光学显微镜下观察拍照后,磨去一定厚度再次进行表面处理并对新的截面观察拍照。

1.3.4 孔隙测定方法

本工作采用数字图像处理方法测定孔隙面积百分率。孔隙面积百分率即为一个图像的黑色像素数与全部像素数的百分比。计算时根据图像强度设置一个阈值,像素灰度小于或等于该阈值者为孔隙,高于阈值者视为树脂或纤维。试样每个剖面采集 6 幅图像用于进行孔隙面积百分率计算。

2 结果与讨论

方案(1)的实验结果列于表 1。表中数据为各真空压力下各取样位置的平均孔隙含量和标准偏差值。取样位置为沿树脂注入线到真空口方向的 3 个位置的第一层剖面。

实验结果表明,随着真空度的提高,复合材料孔隙含量先降低,90kPa 后又稍微增加,但标准偏差值继续降低。对这种现象可作如下分析,模腔中预成型体内

树脂在真空压力和毛细作用力的共同驱动下浸润流动,纤维束内的流动主要受毛细作用力支配,而纤维束间的流动则主要取决于真空压力,如果两种驱动力的大小不匹配,则树脂流动前沿形态易于形成孔隙。说明真空压力低于 80kPa 时,真空驱动力局部低于毛细作用力,纤维束内的流动较之纤维束间的流动快,有较大的微孔隙形成,孔隙含量波动较大;而当真空压力高于 90kPa 时,真空驱动力局部高于毛细作用力,纤维束间的流动较之纤维束内的流动快,易于形成较小的微孔隙,但微孔隙分布较均匀。80kPa 左右的真空压力较适合本研究增强纤维的铺层设计及材料渗透性能,使纤维束间与纤维束内的流动前沿基本同步。

表 1 中数据表明沿树脂流动方向,试件越靠近树脂注入线的部分孔隙含量越低,反之越高,离散度也越大。主要由于在充模过程中,模腔内靠近树脂注入线部分局部压力梯度大于树脂溢出口区域,局部压力梯度沿树脂流动方向逐渐减少。压力梯度大,树脂浸润增强材料相对充分,气泡及挥发成分向前迁移容易。压力梯度减小,树脂流动变缓,气泡及挥发成分迁移变慢,部分驻留下来。树脂溢出口附近树脂含量提高,基体内孔隙含量增多。

表 1 沿树脂流动方向第一层剖面平均孔隙含量及标准偏差

Table 1 Average void content and standard deviation values on the first section along resin flow direction

Locations from the resin inlet line/mm	60kPa		70kPa		80kPa		90kPa		100kPa	
	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation
150	2.08	0.95	1.56	0.92	1.04	0.41	1.06	0.37	1.33	0.32
350	2.71	1.02	2.47	1.32	1.56	0.86	1.47	0.47	1.63	0.42
550	2.57	1.12	2.32	1.31	1.32	1.03	1.68	0.78	1.76	0.63

Note: Resin temperature 20℃, ambient humidity 60%, ambient temperature 18℃

试件厚度方向孔隙含量的实验结果示于图 3。图 3(a)~(e)分别对应于 60,70,80,90,100kPa 真空压力下,距离树脂注入线分别为 150,350,550mm 处的自上而下 5 层剖面孔隙含量比较。由图可见,各真空压力下孔隙含量变化规律基本一致,即随着考察位置的下移,孔隙含量呈逐渐变大趋势,而中剖面空隙含量接近于上剖面。这种变化规律说明,随着剖面的下移,树脂流动阻力变大,真空压力梯度减少,预成型体渗透性能变差,树脂填充预成型体空间及树脂挥发物迁移困难所致。预成型体中间的短切毡具有导流作用,因此厚度方向的中间剖面孔隙含量较少。

方案(2)的实验结果列于表 2。表中数据为各树脂温度下的各取样位置的第一层剖面平均孔隙含量和标准偏差值。取样位置为沿树脂注入线到真空口方向

的 3 个位置。

结果表明,温度的提高对孔隙含量的减少有积极的影响。当温度由 15~20℃时孔隙含量减少显著,如 150,350mm 和 550mm 处分别减少了 0.27%,0.76%和 2.31%。而当温度高于 20℃时孔隙含量变化不大,如 150,350mm 和 550mm 处分别增加了 0.02%,−0.12%和−0.04%,但偏差值有较明显的降低。这说明温度低时,树脂黏度高不利于流动和渗透,提高温度树脂渗透性能改善,浸润预成型体充分。

试件厚度方向孔隙含量示于图 4。图 4(a),(b),(c)分别对应于 15,25℃和 30℃。厚度方向孔隙含量的变化规律与实施方案(1)时的厚度趋势相似。在树脂流动方向各考察位置上,第二层剖面孔隙含量基本高于第一层,第三层最低,后续剖面孔隙含量逐渐变

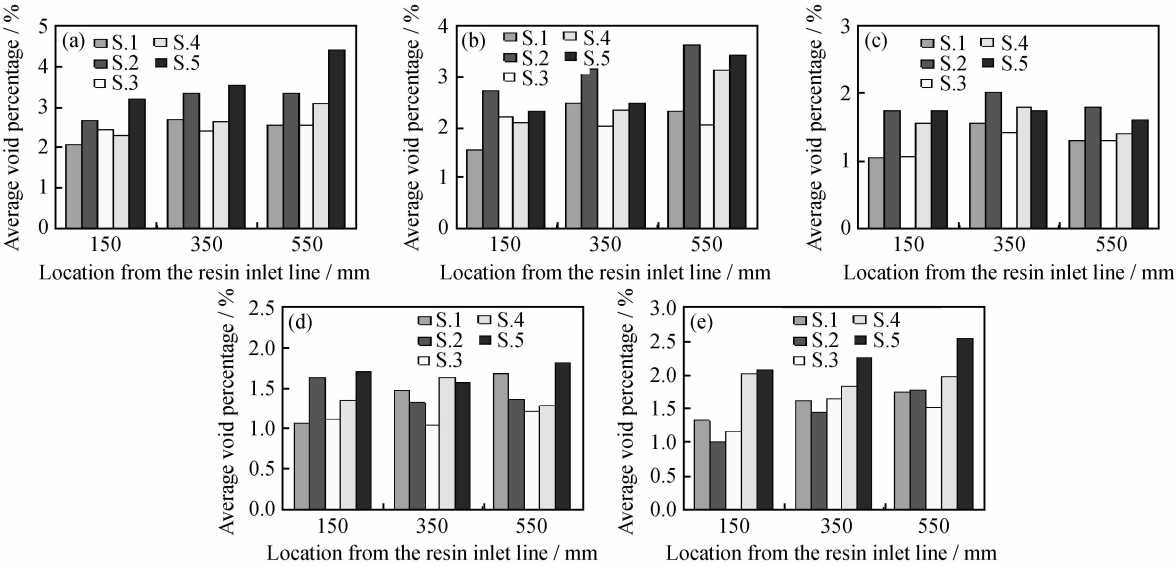


图 3 不同真空压力下试件 3 种位置的 5 层剖面孔隙含量比较 (a)60kPa;(b)70kPa;(c)80kPa;(d)90kPa;(e)100kPa

Fig. 3 Comparison of void contents at different vacuum pressures on the five sections at three locations

(a)60kPa;(b)70kPa;(c)80kPa;(d)90kPa;(e)100kPa

表 2 沿树脂流动方向第一层剖面平均孔隙含量及标准偏差

Table 2 Average void percentage and standard deviation values on the first section along resin flow direction

Locations from the resin inlet/mm	15℃		20℃		25℃		30℃	
	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation	Average void/%	Standard deviation
150	1.31	0.71	1.04	0.41	1.03	0.57	1.02	0.48
350	2.32	1.75	1.56	0.86	1.65	0.81	1.68	0.78
550	3.63	2.92	1.32	1.03	1.42	0.69	1.36	0.62

Note: Vacuum pressure 80kPa, ambient humidity 60%, ambient temperature 18℃

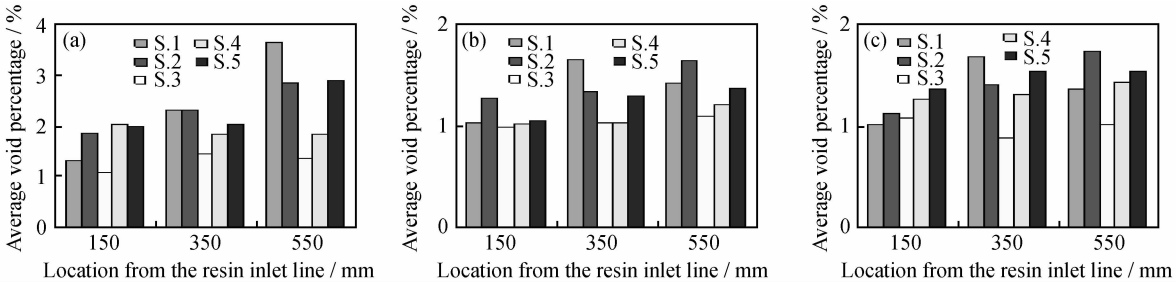


图 4 不同温度下试件 3 种位置的 5 层剖面孔隙含量比较 (a)15℃;(b)25℃;(c)30℃

Fig. 4 Comparison void contents at different temperatures on the five sections at three locations (a)15℃;(b)25℃;(c)30℃

高。这种变化规律说明,除温度和压力参数外,增强材料结构、铺层设计和树脂特性等参数对复合材料孔隙含量也有一定的影响。

3 结论

(1)复合材料平均孔隙含量随着真空度的提高而降低,当真空度达到 80~90kPa 范围内时孔隙含量变化不显著,真空度为 100kPa 时孔隙含量略有增加但

标准偏差值继续减小。
(2)温度的提高对孔隙含量的减少有积极的影响。当温度由 15~20℃时孔隙含量减少显著,而当温度高于 20℃时孔隙含量变化不大,但偏差值有较明显的降低。

(3)沿树脂流动方向(由注入线到真空口),孔隙含量呈由低到高的增加趋势;沿试件上表面到模具厚度方向,孔隙含量也由低到高变化,但在中部剖面间断。
(下转第 62 页)

(3)将此聚合物微球负载到亲水性的硅片上,使硅片具有了疏水的性质,水接触角增大到 137.86° ,所制备的可控性聚磷腈微纳球具有潜在的疏水性能。

参考文献

- [1] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1—8.
- [2] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] FENG X J, JIANG L. Design and creation of superwetting/anti-wetting surfaces[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(23): 3063—3078.
- [4] SUN T L, FENG L, GAO X F, et al. Bioinspired surfaces with special wettability[J]. *Acc Chem Res*, 2005, 38(8): 644—652.
- [5] LI X M, CALAMA M C, REINHOUDT D N. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(8): 1350—1368.
- [6] ZHANG X, SHI F, NIU J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(6): 621—633.
- [7] ROACH P, SHIRTCLIFFE N J, NEWTON M I. Progress in superhydrophobic surface development[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(2): 224—240.
- [8] SINGH A, STEELY L, ALLCOCK H R. Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] superhydrophobic nanofibers[J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 11604—11607.
- [9] ALLCOCK H R, PUCHER S R, SCOPELIANOS A G. Poly[(a-amino acid ester)phosphazenes] as substrates for the controlled release of small molecules[J]. *Biomaterials*, 1994, 15(8): 563—569.
- [10] ALLCOCK H R, KWON S. An ionically crosslinkable polypho-

(上接第 57 页)

参考文献

- [1] 祝颖丹, 李新华, 王继辉, 等. 高渗透介质型真空注射成型工艺的研究[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(4): 136—140.
- [2] 高彦涛, 李炜, 罗永康. 工艺中多层玻纤织物渗透规律研究与工艺优化[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2009, (6): 54—57.
- [3] ZHU H Y, WU B C, LI D H, et al. Influence of voids on the tensile performance of carbon/epoxy fabric Laminates[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(1): 69—73.
- [4] GHIORSE S R. Effect of void content on the mechanical properties of carbon/epoxy laminates[J]. *SAMPE Quarterly*, 1993, 24(2): 54—59.
- [5] LIU L, ZHANG B M, WANG D F, et al. Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates[J]. *Composite Structures*, 2006, 73: 303—309.
- [6] 汪赫男, 张佐光, 顾铁卓, 等. 环氧复合材料层板热压成型孔隙缺陷影响因素[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(5): 55—60.
- [7] LABORDUS M, PIETERS M, HOEBERGEN A, et al. The causes of voids in laminates made with vacuum injection[A]. *Proceedings of the 20th International SAMPE Europe Conference*

sphazene: poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] and its hydrogels and membranes[J]. *Macromolecules*, 1989, 22(1): 75—79.

- [11] ALLCOCK H R, STEELY L, SINGH A, et al. Hydrophobic and superhydrophobic polyphosphazenes[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2009, 23(3): 435—445.
- [12] ZHU L, ZHU Y, PAN Y, et al. Fully crosslinked Poly[cyclotriphosphazene-co-(4, 4'-sulfonyldiphenol)] microspheres via precipitation polymerization and their superior thermal properties[J]. *Macromol React Eng*, 2007, 1(1): 45—52.
- [13] FU J W, HUANG X B, ZHU Y, et al. Rapid fabrication and formation mechanism of cyclotriphosphazene-containing polymer nanofibers[J]. *Eur Polym J*, 2008, 44(11): 3466—3472.
- [14] ZHU L, XU Y Y, YUAN W Z, et al. One-pot synthesis of poly(cyclotriphosphazene-co-4, 4'-sulfonyldiphenol) nanotubes via an *in situ* template approach[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(22): 2997—3000.
- [15] SHIM S E, YANG S, CHOE S. Mechanism of the formation of stable microspheres by precipitation copolymerization of styrene and divinylbenzene[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42(16): 3967—3974.

基金项目: 吉林省科技厅应用基础研究项目资助(20090516)

收稿日期: 2011-12-05; 修订日期: 2012-05-08

作者简介: 蔡丹(1981—), 女, 工程师, 现从事航空发动机控制系统的研究, 联系地址: 湖南省株洲市 215 信箱 5 分箱, 中航工业航空动力机械研究所(412002), E-mail: caidan_427@tom.com

通讯作者: 牟建新(1976—), 男, 副教授, 现从事功能有机硅杂化材料和聚磷腈弹性体的研究, 联系地址: 吉林省长春市朝阳区前进大街 2699 号, 吉林大学化学学院, 特种工程塑料教育部工程研究中心(130012), E-mail: jianxin_mu@jlu.edu.cn

[C]. Puteaux: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1999. 433—441.

- [8] AFRNDI M D, BANKS W M, KIRKWOOD D. Bubble free resin for infusion process[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(6): 739—746.
- [9] JINLIAN H, YI L, XUEMING S. Study on void formation in multi-layer woven fabrics[J]. *Compos Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(5): 595—603.
- [10] 张宝艳, 陈祥宝, 周正刚. 消泡剂对真空压力成型复合材料质量与性能的影响[J]. *材料工程*, 2007, (12): 3—7.

基金项目: 国家 863 资助项目(2007AA03A229); 国家自然科学基金资助项目(11072069)

收稿日期: 2011-11-15; 修订日期: 2012-04-15

作者简介: 郭明恩(1960—), 男, 副教授, 博士, 主要从事材料制备工艺和模式识别方面的研究, 联系地址: 山东省烟台大学高校先进制造及控制技术重点实验室, E-mail: guo_ming_en@163.com

通讯作者: 孙祖莉(1961—), 女, 副教授, 联系地址: 烟台大学化学生物理工学院(264005), E-mail: sunzuli98 @163.com