

RTM 专用混合型树脂体系研究* ——反应特性与工艺特性研究

梁志勇 段跃新 林云 赵大涌 张佐光

(北京航空航天大学 104 教研室 100083)

摘要: 本文采用乙烯基酯树脂和环氧树脂体系共混改性的方法,研究和开发具有良好工艺性、耐热性和力学性能的低成本 RTM 用树脂体系。研究表明,乙烯基酯树脂和环氧树脂体系具有良好的共混特性。DSC 及粘度分析研究表明,混合型树脂体系中的乙烯基酯组份分散了环氧树脂的反应放热,有效降低了 711 环氧树脂的反应速率和改善了树脂的工艺特性。使混合型树脂具有较好的 RTM 工艺低粘度平台工艺性能。所研究的混合型树脂体系可用于 RTM 结构复合材料构件。

关键词: 复合材料 RTM 树脂 共混改性

1 前言

由于污染小、成型效率高、成本低、适宜批量成型复杂构件等特点,RTM 工艺(Resin Transfer Molding)成为目前复合材料成型工艺发展的热点,并广泛应用于航空、航天、汽车、建筑等多个领域^[1,2]。RTM 工艺是闭模成型工艺。纤维/树脂浸润为一步浸润机理(One-step-wetting),与传统成型工艺的二次或多次浸润机理(Multiple-step-wetting)不同。因此 RTM 工艺对树脂的要求比较高,不但要求树脂有好的综合力学性能,而且要有好的工艺性能。特别是树脂应具有满足 RTM 工艺的低粘度平台特性,既在工艺注模阶段,树脂应有一个低粘度(<800cP)的工艺窗口,以保证树脂充模过程的顺利进行和纤维/树脂的浸润质量^[3~6]。为满足 RTM 工艺低粘度平台特性要求,需要合成新型树脂或者对原有的树脂体系进行改性。合成和研究新型树脂体系是一项费用昂贵而周期较长的工作。采用树脂改性的方法具有低成本、周期短和见效快的特点。这一方法广泛用于 RTM 专用树脂体系的研究和开发。

不同树脂体系的共混改性是研究和开发 RTM 工艺专用树脂体系的有效途径。国外采用两种或多种树脂体系相互混合的方法对树脂体系进行改性,所得到的树脂体系称为混合型树脂体系。国外混和型树脂体系比较多,例如氨基甲酸乙酯和不饱和聚酯组成的混合型树脂。由于价格便宜、工艺性好,它已经广泛地应用于 RTM 工艺中。国内也研究了一些混合型树脂。如西北工业大学在双马树脂中加入 TDE-90 环氧树脂的 4503A 树脂体系,它是一种较典型的混合型树脂体系。但是国内混合型树脂的研究仅局限于军用高性能和功能型复合材料的应用领

域,价格仍然比较高(如 4503A 树脂体系国内售价为 600 元/kg)。随着复合材料应用的扩展,民品对性能(如机械性能、热性能)要求也越来越高。传统的 RTM 工艺专用不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂已不能满足民品的需要,而国产 RTM 工艺专用环氧树脂体系尚未成熟。因此研制一种价格便宜、工艺性能和使用性能较好的结构用混合型树脂体系对国内 RTM 工艺的发展和应用具有重要的意义^[7~10]。

2 实验

2.1 实验材料

实验用两种树脂材料分别为含双酚 A 型环氧链段的 992 乙烯基酯树脂体系(美国 Ashland 公司)和国产缩水甘油酯类 711 环氧树脂体系,其配方,① 992 乙烯基酯树脂体系配比(重量比)为 992 乙烯基酯 100 份 6% 环烷酸钴 0.3,过氧化甲乙酮 1.5。② 711 环氧树脂体系配比(重量比)为 711 环氧树脂 100 份,胺类固化剂 20。

2.2 实验仪器

① NDJ-1 型旋转粘度计,上海天平仪器厂;② 差示扫描量热仪(DSC SP),美国科学流变仪器公司;③可控温油浴设备,自制。

2.3 实验内容

(1)树脂相溶性实验。将不加固化剂的 992 乙烯基酯树脂与 711 环氧树脂按 1:9 到 9:1 各种配比均匀混合。放置 48h 后观察混合溶液是否发生明显的分层现象。

(2)树脂共固化实验。将两种树脂组分按配方比例(见 2.1)配合,再按混溶性实验后选择出的混合树脂比例配成混合型树脂体系。利用差示扫描量热仪(DSC),分析动态升温条件下混合型树脂体系的固化

* 本研究为航空基金 97G51064 及自然科学基金 No. 59833110 资助项目。

行为,获得混合树脂的起始反应温度和峰值温度后,再根据 DSC 实验确定的固化工艺对混合型树脂加热固化,观察固化产物性状。

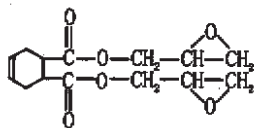
(3) 工艺性能测试。采用 DSC 和动态升温粘度分析方法确定等温粘度测试的温度,并测试对应温度下树脂等温粘度。

3 结果与讨论

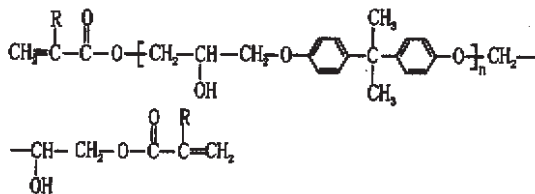
3.1 RTM 用混合型树脂体系选择原则

选择 RTM 用混合型树脂体系的基本组份的原则有以下几个方面,① 混合型树脂体系的组份必须在一定条件下相互均匀混溶,且可以共固化;② 混合型树脂的工艺性能必须满足 RTM 工艺的低粘度平台特性要求;③ 混合型树脂应具有较好的综合力学和耐热性能。RTM 工艺使用的混和型树脂一般包括两个基本组份,低粘度组份和高性能组份。低粘度组份提供工艺性能而高性能组份提供力学性能或其它特殊性能。低粘度组份一般价格低廉、性能相对较低,如不饱和聚酯类树脂和乙烯基酯树脂等,而高性能组份可采用环氧、双马类树脂体系。基于上述考虑,研究选取 992 乙烯基酯树脂和 711 环氧树脂为混和型树脂的两个基本组份。992 树脂是美国 Ashland 公司生产的适合于 RTM 工艺和拉挤工艺的树脂体系,广泛用于汽车、建筑、体育用品等领域。711 环氧树脂是一种航天工业用的树脂体系,具有较高的耐热性和力学性能,且在室温下为液态。711 环氧树脂价格较其他航空航天用结构型环氧树脂和双马来酞亚胺树脂便宜,但价格远高于 992 乙烯基酯树脂。

(1) 分子结构分析。711 环氧树脂(四氢苯二甲酸二缩水甘油酯)属缩水甘油酯类环氧树脂。分子式为:



992 乙烯基酯树脂是主链含有双酚 A 环氧链段的不饱和聚酯类树脂,分子式的通式可示意如下:



对比 711 环氧树脂与 992 乙烯基酯树脂的分子结构,乙烯基酯树脂的分子主链中含有双酚 A 环氧链段,与 711 环氧树脂分子结构部分相似;711 环氧树脂分子与 992 乙烯基酯树脂的分子均为极性分

子。根据相似相溶原理,711 环氧树脂与 992 乙烯基酯树脂应具有较好的相溶性。

(2) 共固化分析。两种树脂都可以在室温下固化。固化时间没有太大差别,固化反应不会有大的先后次序,应该可以同时固化。(3) 性能分析。992 乙烯基酯树脂体系是工艺性能良好的 RTM 用树脂体系。它具有 RTM 工艺所必须的低粘度工艺窗口,但是其耐热性和力学性能相对较低;711 树脂具有较好的耐热性和力学性能,但其反应速率较高,反应速率难于控制,因而对 RTM 工艺性能很差。两种树脂混合而成的混合型树脂体系可以在工艺性能和力学性能方面互补,以提高树脂的综合性能。根据以上对两种树脂体系的分析,两种树脂应该可以作为混合型树脂的两种组份。

3.2 树脂相溶性及共固化特性研究

(1) 相溶性

不加入固化剂,将 711 环氧树脂和 992 乙烯基酯树脂按不同比例混合。混合树脂为清澈透明液体,证明两种树脂可以均匀混合。将不同配比、混合均匀的树脂静置 48h,观察发现环氧树脂与乙烯基酯树脂混合比例(重量比)在 1:9 至 5:5 之间的试样仍保持澄清,未发现分层现象;在混合比例大于 5:5 的样品中,如 7:3 试样,其底部略有沉积,用玻璃棒搅动,在分层处有再混合现象出现。主要原因应为两种树脂体系的比重略有不同而造成的分层现象。以上实验现象表明 711 环氧树脂与 992 乙烯基酯树脂在混合比例 1:9 至 5:5 之间有较好的相溶性,而混合比例大于 5:5 后,相溶性下降。本文在以后的的研究中,只选择 711 环氧树脂与 992 乙烯基酯的混合比例为 3:7、4:6 和 5:5 的情况进行研究。

(2) 共固化研究

711 环氧和 992 乙烯基酯树脂按不同配比混合后进行动态 DSC 实验(见图 1),得到如表 1 的反应特征温度分析结果。

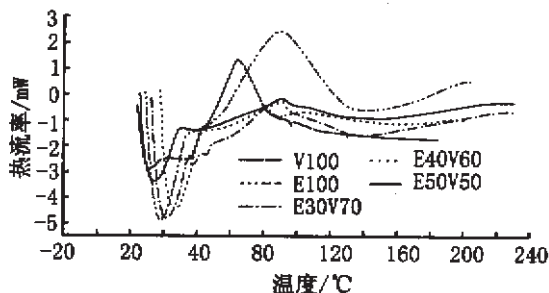


图 1 混合树脂体系的动态 DSC 曲线(5°C/min)

注: E 代表环氧树脂, V 代表乙烯基酯树脂。数字代表各组份所占的重量比。如 E30V70 代表环氧树脂为 30 重量份,乙烯基酯树脂为 70

重量份。

表 1 纯树脂和混合树脂体系的反应特征温度

混合树脂类型	起始温度/℃	峰值温度/℃	终止温度/℃
V100	58	84	105
E100	56	108	159
E30V70	57	100	159
E40V60	57	108	158
E50V50	56	111	157

注：该温度代表第一峰值温度。

比较环氧树脂、乙烯基酯和不同配比混合树脂的动态 DSC 曲线,可以看出:E100 和 V100 只有一个反应峰,而 E30V70、E40V60、E50V50 混合树脂体系都有两个相互叠加的反应峰,其位置与 E100、V100 反应峰的位置相当。混合树脂体系对应于环氧反应的第二反应峰的温度基本没有改变,但是随着环氧树脂组份的增加,对应于乙烯基酯反应的第一反应峰的温度越来越向第二反应峰方向靠拢。其原因是随着乙烯基酯含量的减少,乙烯基酯的反应放热量变少,同时大量的环氧树脂有效分散了反应放热,从而减缓了乙烯基酯反应的自加速特性,使乙烯基酯的反应移向高温。无论对于纯树脂还是混合树脂体系,其反应起始温度都在 57℃ 左右,说明混合型树脂中的两个组份可以在相同温度下同时发生固化反应;根据 DSC 曲线可以初步确定混合树脂体系的固化工艺为 100℃ 下固化 2h,120℃ 后处理 2h。

按不同的树脂体系配方分别配制各种混合型树脂,按照 DSC 曲线确定的固化制度分别固化。发现固化后的产物呈棕红色,透明,质地坚而韧,未发现明显的相分离现象,可以基本确定两种树脂具有较好的共固化特性。

3.3 树脂粘度特性研究

(1)动态粘度。环氧树脂、乙烯基酯和不同配比混合型树脂升温状态下的粘度曲线如图 2。

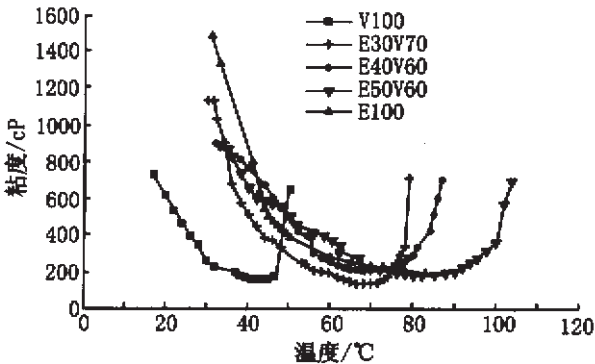


图 2 混合型树脂动态粘度曲线(5℃/min)

温度的上升对树脂的粘度有以下两方面的影响。一方面由于温度升高,分子运动活性增大,使粘度下降;另一方面由于固化反应形成交联网络,限制分子的运动而使粘度上升。在低温阶段,由于没有达到固化反应所需的活化能,所以升温导致粘度下降的影响是主要的;当升温 and 固化交联对粘度的影响相等时,粘度达到最低;温度再升高,固化交联使粘度迅速上升,使树脂迅速固化成为固态。从图中可以看出,992 乙烯基酯树脂(V100)在室温 25℃ 左右粘度即可降至 400cp 以下,40℃ 左右达到最低粘度(约 130cp),47℃ 左右树脂发生交联固化反应,粘度迅速上升。从粘度曲线可以看出 992 乙烯基酯树脂是一种室温使用、快速固化的低粘度树脂体系,非常适合 RTM 工艺的使用。

711 环氧树脂体系(E100)随着温度的上升粘度迅速下降,70℃ 时达到最低粘度(约 200cp),但是在很短时间内发生暴聚,暴聚时树脂发泡变为黑色,体积迅速膨胀,同时放出大量浓烟。暴聚的原因是 E100 在反应过程中大量放热,形成自加速现象。由于 711 环氧树脂极易暴聚(室温下也会经常发生),其工艺的可控性极差,又因为其室温粘度较高(大于 2000cP),不能满足 RTM 工艺要求。

三种混和型树脂起始粘度均在 E100 与 V100 之间,随着温度的上升,粘度迅速下降,下降趋势与 E100 相似。E30V70、E40V60 和 E50V50 的最低粘度分别出现在 70℃、75℃ 和 82℃,随固化反应的发生粘度升高,固化过程中没有发生暴聚,固化速率较 E100 要低。DSC 分析说明环氧树脂固化反应的放热量明显比乙烯基酯大。随乙烯基酯含量的增加,混合型树脂的 DSC 曲线总放热峰峰面积逐渐减小。这说明由于乙烯基酯的加入稀释了环氧树脂,分散了反应热,有效降低了 711 环氧树脂的反应速率 and 改善了树脂的工艺特性。通过升温粘度的研究可以看出,混合型树脂降低了环氧树脂的室温粘度。其最低粘度与乙烯基酯和环氧树脂的最低粘度基本相同。有效降低了 711 环氧树脂的反应速率,延长了树脂的低粘度活性期,使工艺性得到了很大的改善。混合型树脂具有良好的工艺特性。

(2)恒温粘度。V100、E100 和三种混合型树脂的恒温粘度曲线如图 3。

从图中可以看出,V100 的工艺性能最好。在本文指定的配方下,树脂起始粘度在 400cp 以下,可保持约 30min,然后粘度迅速上升,在 45min 左右固化,固化速度比较快。E100 在室温 25℃ 下起始粘度为 1500cp 左右。加入固化剂后树脂就开始反应,在反应

的起始阶段,反应放热导致温度上升,粘度下降;当反应放热和分子链的交联对粘度的影响相等时,树脂粘度达到最低;当分子链的交联对粘度的影响占主导地位时,粘度迅速上升,迅速聚合成为固态。由于 E100 室温下反应放热量大、反应速度快,所以 RTM 的工艺性较差。这一结论与前面的动态粘度分析完全一致。

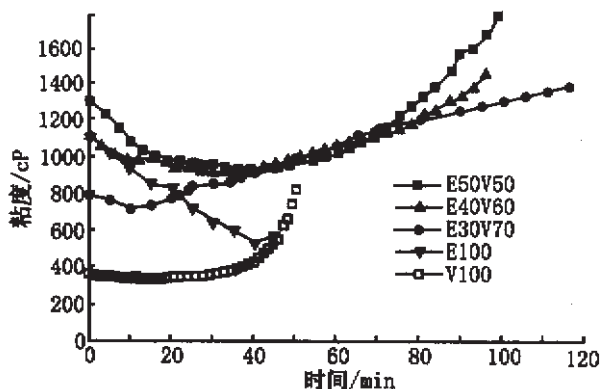


图 3 混合型树脂和纯树脂室温恒温粘度曲线(25℃)

混合型树脂的初始粘度在 1100cp 至 1400cp 之间,随着时间的推移,粘度首先略微下降,然后开始缓慢地上升,直至固化。粘度曲线前端的下降同样是反应放热造成的,乙烯基酯的加入稀释了环氧树脂,降低了总反应热,从而也降低了环氧树脂的反应速度,使混合型树脂的低粘度保持时间延长,有效改善了工艺性能。从粘度曲线的对比还可以看出, E30V70 的工艺性能比 E40V60 好, E40V60 工艺性能比 E50V50 好。这说明乙烯基酯的含量越高,工艺性能越好,因此在满足使用性能的要求下,可以适当提高乙烯基酯组份的百分比,降低粘度,提高工艺性能。不仅如此,由于乙烯基酯的低粘度保持时间还可以通过固化剂和促进剂的用量进行调节,所以混合型树脂的低粘度保持时间也可以通过乙烯基酯组份的固化剂和促进剂的用量进行一定程度的调节。

4 结 论

研究表明,用 992 乙烯基酯树脂和 711 环氧树脂体系共混改性的方法可得到具有良好工艺性和低成本 RTM 用树脂体系。乙烯基酯树脂和环氧树脂体系具有良好的共混特性。研究系统地揭示了两种树脂的混合比例对混合树脂体系的共混特性、反应特性和工艺特性的影响规律。DSC 及粘度分析研究表明,混合型树脂体系中的乙烯基酯组份分散了环氧树脂的反应放热,有效降低了 711 环氧树脂的反应速率和改善了树脂的工艺特性,使混合型树脂具有较好的 RTM 工艺低粘度平台工艺性能。所研究的混合型树脂体系可用于 RTM 结构复合材料构件。

参考文献

- 1 Scott W. Beckwith and Craig R. Hyland. Resin Transfer Molding, A Decade of Technology Advances, SAMPE Journal 34, (6): 1998
- 2 L. Bersuch, R. Benson and S. Owens. Affordable composite structure for next generation fighters, Proc. of 43th International SAMPE Symposium, May, 1998: 56 ~ 65
- 3 T. G. Gutowski. Advanced composites manufacturing, New York, John Wiley & Sons Inc., 1997
- 4 C. D. Rudd, A. C. Long, K. N. Kendall and C. G. E. Mangin. Liquid moulding technologies, London, Woodhead Publishing Ltd., 1997
- 5 梁志勇 段跃新等. RTM 工艺技术及应用研究技术报告. 北京航空航天大学, 1994
- 6 A. C. Loos and G. S. Springer. Curing of epoxy matrix composites, Journal of composite materials, 1983, 17, (3): 135 ~ 167
- 7 林云. RTM 工艺树脂体系及实时监控技术研究. 北京航空航天大学硕士论文, 2000. 3
- 8 仲伟虹 梁志勇等. RTM 工艺及其在我国航空工业中的应用. 材料工程, 1995, (1): 24 ~ 27
- 9 McCarthy R F J, Haines G H and Newley R A. Polymer composites applications to aerospace equipment, Composites Manufacturing, 5, (2): 1994
- 10 Djurner K and Palmqvist K. structure RTM for automotive parts, Reinforced Plastics, May 1993

STUDY OF MIXED RESIN SYSTEMS FOR RESIN TRANSFER MOLDING CHEMICAL REACTIVE CHARACTERIZATION AND PROCESSING PROPERTIES

Liang Zhiyong Duan Yuexin Lin Yun Zhao Dayong Zhang Zhuoguang
(Beijing University of Aero. & Astro.)

Abstract: The mixture modification of 992 vinyl ester resin (Ashland product) with 711 epoxy resin has been carried out in the study in order to develop the new resin systems with good processing properties for RTM process. The two resin systems can be well mixed. The chemical reactive characterization and viscosity behaviors of the mixed resin were also well illustrated by the DSC analysis and viscosity experiments. The low viscosity processing window for RTM processing of the developed resin systems was presented in the research. It is shown that the developed mixed resin systems can be used to fabricate RTM structural composite parts.

Keywords: composites resin RTM modification