

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.013

环氧树脂/玻纤复合材料 VIPR 成型工艺研究

于然^{1,2},白龙斌^{1,2},张彦飞^{1,2},赵贵哲^{1,2},刘亚青^{1,2}

(1. 山西省高分子复合材料工程技术研究中心,太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:以玻璃纤维为增强材料,环氧树脂为基体,采用一种对真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺的改进型成型工艺——真空室辅助 VARTM(VIPR)工艺制备了环氧树脂/玻纤复合材料。VIPR 工艺是在 VARTM 工艺的基础上附加了一个真空室,以增大纤维预成型体的渗透率。结果发现,存在附加真空室的情况下,树脂在纤维间的渗透率更高,最终得到的复合材料的力学性能更加优异。并且发现,附加真空室压强为 50 kPa 时,渗透率达到最大值,附加真空室的压强为 30 kPa 时综合力学能最佳。

关键词:环氧;玻纤;VIPR;渗透率;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0058-04

Research of Vacuum Induced Preform Relaxation Process Epoxy Resin/GF Composites

Yu Ran^{1,2}, Bai Longbin^{1,2}, Zhang Yanfei^{1,2}, Zhao Guizhe^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, Taiyuan 030051, China;

2. School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Epoxy/GF composites was prepared with glass fiber as reinforcing material, epoxy resin as matrix by using a vacuum assisted liquid molding (VARTM) improved molding process—vacuum induced preform relaxation(VIPR) technology. VIPR technology is based on VARTM technology added to a vacuum chamber to increase the permeability of fiber preform. The results show that the additional vacuum chamber causes the compressive forces compacting the fabric to decrease allowing the resin to flow faster in the effected region under the chamber, the mechanical properties of composites are more excellent. What is more, when the vacuum pressure is 50 kPa, permeability is the largest and when the vacuum pressure is 30 kPa, comprehensive mechanical properties are the most excellent.

Keywords: epoxy resin; glass fiber; vacuum induced preform relaxation; permeability; mechanical property

真空辅助树脂传递模塑(VARTM)成型工艺在复合材料制备领域中被大量使用。但是在制作大型或复杂复合材料制件时,VARTM 工艺的制备效果不尽如人意。真空室辅助 VARTM(VIPR)工艺就是为了解决这些问题而诞生的一种 VARTM 的改进型工艺。这种工艺能够改变预制体纤维束之间的压力,从而起到改变纤维预制体渗透率的作用。真空室通常由一块平板和一些泡沫橡胶构成,真空室能改变处于其下端的增强材料的压实程度。这个平板上面加工有两个开口,用于放置真空传感器和真空源。这个真空室内的压强通常控制在 0~20 kPa 之间,与驱动树脂注入模具的真空源无关。通常附加真空室的面积小于模腔面积,仅仅在需要的地域使用它。

VIPR 工艺与洪流溢流室工艺(FCC)相似^[2]。两者之间最大的区别在于 VIPR 工艺中,真空室直

接置于高分子薄膜上面,织物得到松弛,可提高树脂在纤维之间的渗透率而不需要通过薄膜和顶层纤维的大通道。附加真空室能够较为明显地改变纤维之间的压力,增加渗透率,并且得到材料的孔隙率也小于目前通过其它成型方式得到材料的孔隙率^[3]。VIPR 工艺平台的剖面图见图 1^[1]。

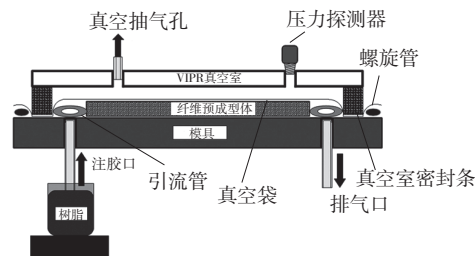


图1 VIPR 工艺平台的剖面图

联系人:刘亚青,教授,博导,主要从事高分子复合材料的研究
收稿日期:2015-04-06

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂 E-44 : CYDF-175, 巴陵石化环氧树脂事业部;

环氧树脂固化剂: 工业级, 巴陵石化环氧树脂事业部;

双向布 ($-45^{\circ}/+45^{\circ}$): E-BX800, 浙江振石集团股份有限公司;

丙酮: 工业级, 天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

旋片式真空泵: 2XZ-4 型, 椒江宏兴真空泵制造厂;

万能试验机: CMT5105 型, 美斯特工业系统有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 型, 承德试验机有限责任公司;

VIPR 辅助真空室: 自制。

1.3 复合材料 VIPR 成型工艺

与 VARTM 成型工艺类似^[4-7], VIPR 成型工艺的模具只有一层硬质模板 (为方便计算渗透率通常为玻璃板), 纤维增强材料按实验所需的尺寸及厚度铺设在模具上, 然后用真空袋包覆, 并用密封胶条封闭四周。模具两端设置注胶口与排气口, 排气口与真空泵相连。封闭好模具后, 启动真空泵抽真空。在达到所需真空度关闭真空泵, 确认装置是否保压。如果一切正常, 再开启真空室所连接的真空泵, 待 VIPR 真空室内的真空度稳定在所需数值时, 进行树脂灌注, 固化成型^[8-10]。

1.4 性能测试

(1) 渗透率。

准备干净无缺陷的玻璃模具, 用丙酮清洗干净, 然后每隔 10 min 涂脱模剂一次, 一共涂 2 次; 铺设纤维预制体与真空袋、导流网并设置好模具两端的排气口与注胶口。在装置上方加装 VIPR 真空室, 真空室与模具分别抽真空。然后进行密闭性检测, 5 min 内真空度百分之二以内衰减就视为合格。然后开始注胶, 把 VIPR 真空室控制在所需真空度。注胶开始后, 当树脂完全将要开始浸润纤维预制体时开始计时, 并标出树脂流动前沿, 计算渗透率^[11]。

(2) 力学性能。

拉伸性能测试: 复合材料拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 在万能试验机上进行检测。对试样施加沿轴向匀速静态拉伸载荷, 在达到预定的伸长或断

裂时停止, 测量在试样上施加的载荷以及试样伸长率, 用以计算拉伸应力。

弯曲性能测试: 复合材料弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 在万能试验机上进行检测。检测使用三点弯曲进行检测, 以恒定加载速率使试样达到预定的挠度值或断裂。测量在试样上施加的载荷以及试样的挠度, 用以计算弯曲弹性模量、弯曲强度。

冲击性能测试: 复合材料冲击性能按照 GB/T 1451-2005 在万能试验机上进行检测^[12]。

2 结果与讨论

以下分析的实验结果是不同真空室压力下的 VIPR 工艺与 VARTM 工艺的数据对比, 从而验证 VIPR 工艺对于 VARTM 工艺的改进与优化。

2.1 渗透率分析

实验开始的时候, 树脂在纤维预成型体间的渗透率不稳定。这是因为在开始注胶时, 流进纤维预制体的树脂只是流入树脂的一部分, 其余树脂则进入了模具的空闲部分。所以当模具的空闲部分被树脂填满后, 渗透到纤维预制体的树脂流量才可以用于计算渗透率。渗透率的测量是在渗透率平稳后取平均值, 才是纤维预制体的实际渗透率^[13]。不同真空压力下渗透率 (k) 的结果见图 2。真空压力为 100 kPa 时, 真空室的压力为正常大气压即 VARTM 工艺 (下同)。

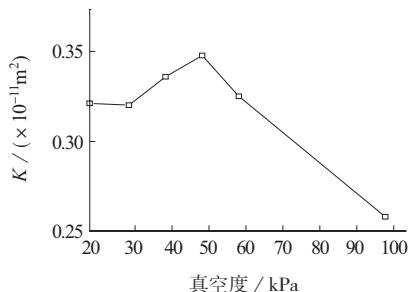


图2 不同真空压力下的渗透率

由图 2 可知, 附加真空室的加入, 使得树脂在纤维间的渗透率提高了。主要原因是玻璃布纤维束与纤维束之间排列紧密, 树脂的流动主要是靠树脂沿着纤维束与纤维束之间的缝隙以及纤维单丝之间的间隙向前流动, 进而浸润周边纤维束。柔性模具表面的压力较小时, 纤维束受到的挤压力较小, 纤维束之间的间隙就更大, 从而树脂的流动通道更大, 渗透率因而提高。随着真空压力的不同, 渗透率也呈现一定的变化, 在附加真空室的真空压力为 50 kPa 时, 渗透率达到最大值。而真空压力继续增加时, 纤维被压得越密实, 纤维的体积含量增加。因此, 渗透率

随着纤维体积分数增加会呈现下降的趋势。

2.2 力学性能分析

(1) 拉伸性能。

实验过程中,试样受到沿着纤维方向的拉伸力,当加载力达到最大时,位移有一个微小幅度的增加,然后停止。这是因为复合材料试样在拉伸破坏时,在断裂面分离前,可发生纤维与树脂的开裂,两断裂面由纤维黏在一起。在纤维束之间黏性减小时,真正拔出纤维所需要的应力并不等于零,这是因为当纤维被拔出时,还有摩擦力存在,它阻止了纤维从树脂基体中滑出。在力-位移曲线上出现一个峰值,此后,力陡然下降。这个摩擦力一般是在固化的过程当中,树脂热收缩和化学反应收缩造成的残余应力。纤维发生断裂时,基体即刻断裂,这样可以说明纤维的体积含量比较高。不同真空压力下制备试样的拉伸强度和拉伸弹性模量见图 3。

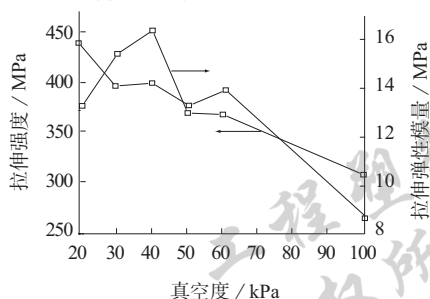


图3 不同真空压力下制备试样的拉伸强度和拉伸弹性模量

从图3可以看出, VIPR 真空室的存在明显地提高了复合材料的拉伸强度。并且当附加真空室的压力为 40 kPa 时,复合材料的拉伸强度达到最大值,此时的拉伸强度为 456.12 MPa。同等条件下 VARTM 工艺成型条件下试样的拉伸强度为 309.93 MPa。拉伸强度的最大值提高幅度为 146.19 MPa。拉伸弹性模量在 20 kPa 下达到最大,最大值为 14.865 GPa。VARTM 工艺下拉伸弹性模量为 8.431 GPa。拉伸弹性模量的最大提高幅度为 6.434 GPa。主要原因如下: VARTM 工艺中,树脂充模流动时,真空袋表面承受一个大气压强,树脂充模流动不顺畅,材料的孔隙率、缺陷较多。VIPR 工艺中,附加真空室使得树脂充模流动更加顺畅,复合材料板材的孔隙和缺陷更加少,纤维的体积含量越高,故拉伸强度越大。

(2) 弯曲性能。

不同真空压力下制备试样的弯曲强度见图 4。由图 4 可知, VIPR 工艺条件下,材料的弯曲强度有了显著提高。最大弯曲强度发生在 30 kPa 条件下,

此时弯曲强度值为 737.45 MPa。VARTM 工艺条件下,试样的弯曲强度为 632.17 MPa。弯曲强度增加了 105.28 MPa。弯曲强度增加的原因如下: VIPR 工艺条件下,树脂充模流动更加完全和充分,纤维的体积含量更高,材料的弯曲性能更加好。

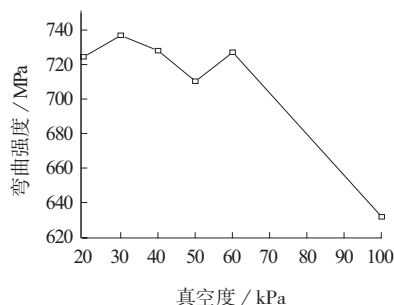


图4 不同真空压力下制备试样的弯曲强度

不同真空压力下试样的弯曲弹性模量见图 5。从图 5 可知, VIPR 真空室的附加使得弯曲弹性模量反而降低。其原因除了和测试方法有关以外,还因为 VIPR 工艺也会提高复合材料的含胶量,从而造成弯曲弹性模量下降。

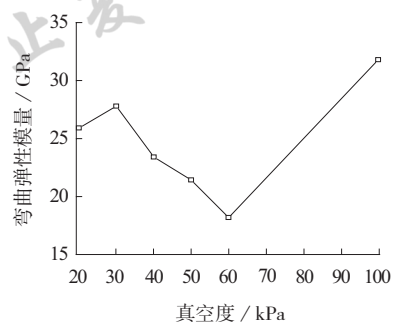


图5 不同真空压力下制备试样的弯曲弹性模量

(3) 冲击性能。

不同真空压力下试样的冲击强度见图 6。

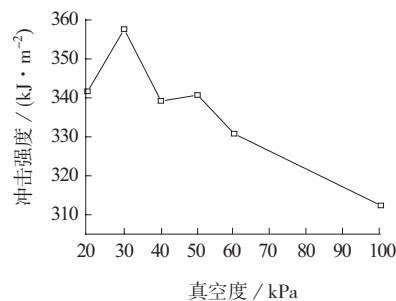


图6 不同真空压力下制备试样的冲击强度

由图 6 可知,真空度不同,试样的冲击强度也有明显变化。其中,真空度为 30 kPa 时,试样的冲击强度为 357.62 kJ/m²。真空度为 100 kPa(一个大气压)时,冲击强度为 312.34 kJ/m²,增加幅值为 45.28 kJ/m²。附加真空室条件下,试样的冲击韧性有所提高。原因如前面拉伸性能一节所述, VARTM

工艺中材料的孔隙率、缺陷较多, VIPR 工艺中材料的孔隙和缺陷较少,纤维的体积含量较高。故材料的韧性更加优异。

3 结论

(1) 通过观察对比各工艺参数下树脂的充模流动情况发现,较 VARTM 工艺而言, VIPR 工艺中,树脂充模流动更快、更加均匀。

(2) 按照图片与实际尺寸的比例,根据已知公式,将渗透率值进行曲线拟合,最终得到各个压强下的平均渗透率。发现 VIPR 工艺条件下,树脂在纤维间有更好渗透率。当附加真空室的真空压力为 50 kPa 时,渗透率最大。

(3) 对不同真空压力下 VIPR 工艺成型的材料以及 VARTM 工艺条件下成型的材料进行了拉伸试验、冲击试验、三点弯曲试验。结果发现: VIPR 成型工艺下的材料在拉伸、弯曲、冲击强度上有个明显的提高;施加不同的真空压力,材料的力学性能提高幅度也不同。因为这种特性,可以通过控制 VIPR 真空室对材料施加不同的真空压力,使材料某方面性能有针对性的增强。

参考文献

- [1] Justin B A, Suresh G A, James L G. Liquid composite molding control methodologies using vacuum induced preform relaxation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011(1):57-65.
- [2] Justin B A, James L G, Suresh G A. Mechanical properties of compo-site structures fabricated with the vacuum induced preform relaxation process[J]. Composite Structures, 2010(12):2 811-2 816.
- [3] Justin B A, Suresh G A, James L G. Development of computer con-trolled flow manipulation for vacuum infusion process[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010(2):34-41.
- [4] Johnson R J, Pitchumani R. Enhancement of flow in VARTM using localized induction heating[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(15):2 201-2 215.
- [5] Zhang Kaomin, Gu Yizhuo, li Min, et al. Effect of rapid curing process on the properties of carbon fiber / epoxy composite fabricated using vacuum assisted resin infusion molding[J]. Materials & Design, 2014, 54(3): 624-631.
- [6] Matsuzaki R, Kobayashi S, Todoroki A, et al. Control of resin flow / temperature using multifunctional interdigital electrode array film during a VARTM process[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(7):782-793.
- [7] Gupta N, Sundaram R. Fiber optic sensors for monitoring flow in vacuum enhanced resin infusion technology (VERITY) process[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(8):1 065-1 070.
- [8] Grujicica M, Chittajallua K M, Shaven W. Non-isothermal preform infiltration during the vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM) process[J]. Applied Surface Science, 2005, 245:51-64.
- [9] Lindgren M, Skrifvars M, Sandlund E, et al. Styren emissions from the spray-up and vacuum injection processes-A quantitative comparison[J]. American Industrial Hygie Association Journal, 2002, 63(2):184-189.
- [10] Jeffrey M L, Mathieu D, Suresh G A. Design and testinlg of a new injection approach for liquid composite molding[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2004, 23(15):1 625-1 638.
- [11] 史德军, 卢红, 胡福增. RTM—一维径向流动模型的理论概况及研究[J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2004(3): 39-40.
Shi Dejun, Lu Hong, Hu Fuzeng. Survey and research on RTM theory of one-dimensional radial flow model[J]. FRP / Composites, 2004(3):39-40.
- [12] 李岩, 孙震. 玻璃 / 苧麻纤维混杂复合材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2009(S2):70-74.
Li Yan, Sun Zhen. Study of mechanical properties of glass / ramie fiber hybrid[J]. Materials Engineering, 2009(S2):70-74.
- [13] Nina K, Pavel S, Suresh G A. Correlation of void distribution to VARTM manufacturing techniques[J]. Composites, 2007, 38(3):802-813.

中材科技膜材料公司承担的国家科技支撑项目 通过验收

中国建筑材料联合会受国家科技部委托,组织行业专家在南京对中材科技膜材料公司(中材科技股份有限公司内设机构)承担的国家“十二五”科技支撑计划“玻璃纤维 / 高分子复合高性能滤料制备关键技术与示范应用”课题(2011BAE29B04)进行了验收。专家组认真审阅了验收资料,听取了课题组的汇报,高度评价项目所取得的成就,一致同意该课题通过验收,并建议国家相关部门进一步加大覆膜滤料产品的推广应用力度。

国家“十二五”科技支撑计划“玻璃纤维 / 高分子复合

高性能滤料制备关键技术与示范应用”由中材科技膜材料公司具体承担实施,历时 3 年,研制开发了特种结构玻璃纤维布和复合毡基材的覆膜滤料,发明了高均匀性小孔径、高强度 ePTFE 滤膜制备技术,攻克了滤膜微观网状结构的控制难题,为我国大力治理 PM2.5 工业粉尘提供了技术支撑,同时,为节能降耗提供有力的材料保障。

课题组建成了具有完全自主知识产权的年产 400 万 m² 覆膜滤料生产线,研制的覆膜滤料产品打破了国外技术垄断,性能指标先进,产品已在国内外水泥行业成功推广应用。在多条 5 000 t/d 新型干法水泥熟料生产线示范应用中,课题成果的各项性能指标达到国际领先水平。(中塑在线)