

复合材料 RTM 模具的制备

王海文

范建礼

[ 中国石油大学( 华东) 石油工程学院, 东营 257062] ( 胜利石油管理局井下作业二公司, 东营 257000)

**摘要** 根据树脂传递模塑( RTM) 模具对基体树脂的基本要求, 选用双酚 A 环氧乙烯基酯树脂为基体, 聚乙酸乙酯为低收缩添加剂, 玻璃纤维经编织物为增强材料, 并加入相应的助剂, 制备了复合材料 RTM 模具。该模具具有成本较低、开发周期短、精度较高等优点, 但表面强度和热效率较低。

**关键词** 树脂传递模塑 双酚 A 环氧乙烯基酯树脂 低收缩添加剂 复合材料 模具

树脂传递模塑( RTM) 工艺是成型纤维增强塑料( FRP) 的重要工艺之一。该工艺对成型模具的要求较高, 既要求模具具有优异的强度和刚度、良好的尺寸稳定性和较高的耐热性, 又要求模具具有优良的耐化学药品性、耐磨损性和平整度。RTM 模具可以由金属制造, 也可以采用树脂基复合材料制造, 因复合材料模具成本相对较低、开发周期短而得到广泛应用。

1 复合材料 RTM 模具对基体树脂的要求

根据 RTM 模具的使用要求, 制备复合材料 RTM 模具用基体树脂应具备的特性为: ( 1) 低收缩特性, 甚至达到零收缩; ( 2) 良好的工艺性; ( 3) 固化后能提供足够的力学强度和刚度; ( 4) 良好的耐热性; ( 5) 优良的耐腐蚀性。

2 复合材料 RTM 模具的制备

2.1 基体树脂的选择及改性

经过性能比较, 选用金陵帝斯曼树脂有限公司生产的牌号为 Atlac382 的双酚 A 环氧乙烯基酯树脂作为基体树脂。这是因为该环氧乙烯基酯树脂是由环氧树脂( EP) 与甲基丙烯酸在催化剂存在下通过开环加成聚合反应而制得的, 它既保留了 EP 的基本链段, 具有较高的力学性能, 同时又具有不饱和聚酯树脂( UP) 的良好工艺性能, 能在适宜条件下固化而表现出某些特殊的优良性能<sup>[1, 2]</sup>。但是它活性较高、固化反应速度较快, 固化时产生较大的体积收缩并放出大量的热量, 成型收缩率高达 5% ~8%, 达不到 RTM 模具对基体树脂的要求<sup>[3, 4]</sup>, 因此必须对双酚 A 环氧乙烯基酯树脂进行相应的改性。

针对双酚 A 环氧乙烯基酯树脂成型收缩率大的缺点, 选用一种能降低其收缩率的被称为低收缩添加剂的热塑性树脂来对其改性。其收缩控制机理为: 这种低收缩添加剂能溶解在苯乙烯溶液中, 在树脂固化过程中形成不溶解的固体粒子, 析出第二相,

呈分散的微粒状, 使得交联的树脂体系变为双组分体系, 这些粒子吸收树脂固化过程中放出的热量而发生热膨胀, 这种热膨胀过程与树脂收缩过程发生抵消作用, 当体系冷却时基体树脂与低收缩添加剂两相收缩, 树脂达到玻璃化转变温度后, 其收缩率比低收缩添加剂小得多, 低收缩添加剂收缩虽大, 但时间上滞后于树脂的固化成型, 只能在其自身附近产生空隙, 不能使整个树脂连续相收缩。

目前常见的低收缩添加剂主要有聚乙酸乙烯酯( PVAC)、聚甲基丙烯酸甲酯( PMMA)、聚苯乙烯( PS)、热塑性聚氨酯( PUR-T) 和聚酯( PES) 等。国内外大量的研究表明, 低收缩添加剂对降低 UP 的固化收缩具有很好的效果。笔者选用帝斯曼公司生产的牌号为 P18-03 的 PVAC 作为低收缩添加剂。表 1 列出低收缩添加剂不同用量对双酚 A 环氧乙烯基酯树脂成型收缩率及弯曲强度的影响。

表 1 加入低收缩添加剂的双酚 A 环氧乙烯基酯树脂的成型收缩率及弯曲强度

| 低收缩添加剂质量分数 / % | 成型收缩率 / % | 弯曲强度 / MPa |
|----------------|-----------|------------|
| 0              | 9. 5      | 125        |
| 5              | 6. 8      | 121        |
| 10             | 4. 2      | 115        |
| 15             | 2. 2      | 110        |
| 20             | 1. 6      | 108        |
| 25             | 1. 3      | 92         |
| 30             | 1. 1      | 85         |

从表 1 可以看出, 随着低收缩添加剂用量的增加, 双酚 A 环氧乙烯基酯树脂的成型收缩率呈下降趋势。当低收缩添加剂的质量分数为 20% 时, 双酚 A 环氧乙烯基酯树脂的成型收缩率降至于 1. 6%, 降幅接近 83. 2%, 由此可见, 低收缩添加剂具有十分显著的低收缩特性, 而此时树脂材料的弯曲强度为 108 MPa, 保持率仍达 86. 4%, 这说明低收缩添加

剂对基体树脂的强度影响不大,强度保持率较高,能够满足制备复合材料 RTM 模具的要求。

2.2 增强材料的选择

制备树脂基复合材料模具,需要采用增强材料对树脂进行增强,提高复合材料的强度,以满足复合材料模具的刚度、强度要求;由于模具的形状较为复杂,需要采用随型性好的经编织物作为增强材料。经筛选采用圣戈班复合材料工程有限公司生产的玻璃纤维(GF)经编织物( $\pm 45^\circ$ )作为增强材料,并对用其增强的双酚 A 环氧乙烯基酯树脂加入低收缩添加剂前后的性能进行对比,结果见表 2。

表 2 GF 经编织物增强双酚 A 环氧乙烯基酯树脂加入低收缩添加剂前后的性能对比

| 项目          | GF 经编织物增强双酚 A 环氧乙烯基酯树脂 |          |
|-------------|------------------------|----------|
|             | 含 20% 低收缩添加剂           | 不含低收缩添加剂 |
| 拉伸强度 /MPa   | 415                    | 458      |
| 拉伸弹性模量 /GPa | 21.5                   | 25.0     |
| 弯曲强度 /MPa   | 483                    | 526      |
| 弯曲弹性模量 /GPa | 23.6                   | 26.0     |

通常,在树脂体系中加入低收缩添加剂时,其力学性能会大幅度降低。但从表 2 可以看出,加入低收缩添加剂后虽然体系的各项力学性能均有所降低,但降幅不大,其力学强度仍能满足复合材料 RTM 模具的要求。

2.3 低收缩树脂的制备

按照配比在一定量的双酚 A 环氧乙烯基酯树脂中加入质量分数为 20% 的 PVAC 和适量的环烷酸钴等,用搅拌马达搅拌均匀;称取一定量树脂混合物,按配比加入异丙苯基过氧化氢调节树脂凝胶时间约为 30 min;并根据试验中得出各组分的配比称量各组分,配制成低收缩树脂。

2.4 复合材料 RTM 模具的制备

预先制备好复合材料 RTM 模具的胎模,要求胎模表面光滑,在胎模表面涂覆一层厚度为 0.5 ~1.0 mm 的胶衣树脂膜,待树脂膜完全固化后,称取一定

量的低收缩树脂,按照测试的异丙苯基过氧化氢比例配制树脂胶液,用毛刷在树脂膜表面刷一层低收缩树脂胶液,然后铺一层 GF 经编织物,用工具排出气泡,自然固化;依此直至涂层厚度能完全保证模具的刚度、强度要求为止,使之固化脱模。并根据设计要求安装上相应的连接件与连接结构,完成复合材料 RTM 模具的制备。

3 复合材料 RTM 模具的优缺点

3.1 优点

(1) 成本相对较低 复合材料 RTM 模具成本低廉,有利于降低小批量制品的开发成本;

(2) 开发周期短 对于批量小的产品,采用复合材料模具有利于缩短产品开发周期;

(3) 精度较高 可以制造具有较小表面糙度的复合材料制件,借助于手工抛光,可以达到 MR - 1 级标准。

3.2 缺点

(1) 表面强度较低、容易受到损坏 要求选择合适的脱模剂,尽量提高模具的使用周期;

(2) 热效率较低 复合材料 RTM 模具需要加热时间较长。

4 结论

(1) 以双酚 A 环氧乙烯基酯树脂为基体,PVAC 为低收缩添加剂,GF 经编织物为增强材料,并加入相应的助剂,制备了复合材料 RTM 模具。

(2) 复合材料 RTM 模具具有成本较低、开发周期短、精度较高等优点,但表面强度和热效率较低。

参考文献

1 黄发荣,焦扬声,郑安呐.塑料工业手册——不饱和聚酯树脂.北京:化学工业出版社,2000.  
2 周菊兴,董永祺.不饱和聚酯树脂.北京:化学工业出版社,2000.  
3 区英鸿,邢春明,李永先,等.塑料手册.北京:兵器工业出版社,1991.  
4 沈开猷.不饱和聚酯树脂.北京:化学工业出版社,2001.

MANUFACTURE OF RTM MOULD OF COMPOSITE

Wang Haiwen

( Institute of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257062, China)

Fan Jianli

( Downhole Workover Service 2th Company, Shengli Petroleum Administrative Bureau, Dongying 257000, China)

**ABSTRACT** Resin transfer molding(RTM) mould was manufactured with bisphenol-A epoxide vinyl ester resin as matrix, poly(vinyl acetate) as low shrinkage additive and glass fiber tricot as reinforcing material, according to the basic requirement of matrix resin of RTM mould. The mould had merits such as low cost, short development cycle and high precision, while it had defects of low surface strength and thermal efficiency.

**KEYWORDS** resin transfer molding, bisphenol-A epoxide vinyl ester resin, low shrinkage additive, composite, mould