

高性能机载雷达罩 VARTM 工艺用树脂 / 纤维浸润性研究

宫兆合^{1,2} 周文胜¹ 王旭东² 梁国正¹ 张明习³ 徐京祥⁴

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072; 2. 空军驻济南地区军事代表室, 济南 250023;
3. 航空第六三七研究所, 济南 250023; 4. 海军驻天津代表室(济南), 济南 250023)

摘要 研究了采用真空辅助树脂传递模塑(VARTM) 工艺制造高性能机载雷达罩的 TDE - 85 环氧树脂、间苯二甲酸二烯丙酯(DAIP) 和 E - 51 环氧树脂三种材料体系的浸润性能。结果表明, 三种材料体系中, DAIP 体系具有较好的浸润性能, 粘度较低, 最适合采用 VARTM 工艺制备雷达罩。

关键词 雷达罩 真空辅助树脂传递模塑 间苯二甲酸二烯丙酯 环氧树脂 浸润性

机载雷达罩的性能直接影响雷达性能的发挥, 影响火控系统的效能。其性能又取决于结构、材料和成型工艺。国外于 20 世纪 70 年代将树脂传递模塑(RTM) 工艺应用于雷达罩的制造^[1], 在提高机载雷达罩性能方面发挥了巨大作用, 以后又发展为真空辅助树脂传递模塑(VARTM) 工艺。我国制备机载雷达罩也由手糊成型工艺过渡到 RTM 工艺和 VARTM 工艺。在进行 VARTM 过程中, 树脂/纤维之间的浸润性不仅影响着界面的质量, 同时还影响工艺参数, 进而影响雷达罩的质量, 因此开展雷达罩 VARTM 工艺用树脂/纤维浸润性的研究极为必要。笔者对采用 VARTM 工艺制备雷达罩所用的三种树脂/玻璃纤维体系的浸润性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

三种材料体系的组成及生产厂家见表 1。

表 1 三种材料体系的组成及生产厂家

体系	组 成	生产厂家
TDE - 85 环氧树脂(EP) 体系	TDE - 85EP	天津津东化工厂
	E - 51EP	天津津东化工厂
	纳狄克(MNA) 酸酐	自制
	E-玻璃纤维	南京玻璃纤维研究院
间 苯二甲酸二烯 丙酯(DAIP) 体系	硅烷偶联剂 KH - 550	南京曙光化工厂
	DAIP	华东理工大学
	E-玻璃纤维	南京玻璃纤维研究院
E - 51EP 体系	硅烷偶联剂 A - 151	南京曙光化工厂
	E - 51EP	天津津东化工厂
	MNA 酸酐	自制
	E-玻璃纤维	南京玻璃纤维研究院
	有机铬络合物 Volan	南京曙光化工厂

1.2 实验设备

浸润测定仪: S - 312 型, 北京科恩数控设备厂。

1.3 试验方法

采用动态浸润毛吸法可定性和定量地描述材料体系的浸润性能。该方法是将纤维束放入一塑料管

中, 并将其中一端与树脂接触, 另一端连接电子天平, 记录毛吸树脂质量与时间的关系。毛吸树脂质量与时间的关系曲线可以直观地表征体系的浸润性, 并通过一系列的计算得出体系的浸润接触角、浸润活化能及纤维的表面自由能等浸润参数。

在浸润过程中, 树脂克服粘滞、重力移动所作功与体系表面自由能相平衡, 如忽略重力及惯性的影响, 毛吸过程中体系表面自由能的变化与毛吸质量、时间存在以下关系:

$$\gamma = \gamma_v \cos \theta = \gamma_v - \gamma_{\text{L}} = \frac{128H^2 \rho \eta (1 - \epsilon)^2 \alpha m^2}{k^2 w_t D_f \rho^2 V_T \epsilon t} \tag{1}$$

将(1)式简化, 可得(2)式:

$$\Delta \gamma = \frac{128H^2 \eta (1 - \epsilon)^2 \alpha}{k^2 D_f \epsilon t} \frac{m}{m_{\text{max}}} \tag{2}$$

式中: γ ——干、湿表面的自由能差, N/m;
 H ——纤维束高度, m;
 k ——水力常数;
 m ——任意时间毛吸液体的质量, g;
 m_{max} ——纤维束最大吸取液体的质量, g;
 t ——对应于 m 的毛吸质量的时间, s;
 D_f ——纤维直径, m;
 $\rho、\rho$ ——分别为纤维和液体的密度, kg/m³;
 ϵ ——纤维束的空隙率;
 η ——树脂体系的粘度, Pa · s;
 w_t ——纤维束的质量, g;
 V_T ——在 T 温度下吸附的液体体积, m³;
 γ ——固体的表面自由能, N/m;
 γ ——液体的表面自由能, N/m;
 γ_{L} ——固/液表面自由能, N/m;

α ——修正系数。

根据 Yong 方程及 (2) 式, 材料体系的浸润接触角 θ 可由式 (3) 计算:

$$\cos \theta = \frac{\gamma - \gamma_L}{\gamma} = \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \quad (3)$$

另外, 通过不同温度下的浸润曲线可以计算出树脂/玻璃纤维的浸润活化能, 研究其浸润动力学, 以表征浸润的难易。

2 结果与分析

2.1 三种材料体系的浸润曲线

图 1 示出利用浸润测定仪测定的各体系在不同温度的浸润曲线。图 2 则是三种体系在 50℃ 时的浸润曲线。这些曲线直观地体现了不同体系在不同温度下的浸润性能差异。浸润曲线所表达的浸润性能实际上是树脂粘度(不同体系的粘-温曲线见图 3)、纤维空隙率、浸润接触角、树脂表面张力及纤维表面

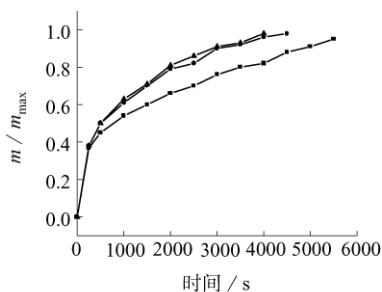


图 2 三种材料体系在 50℃ 时的浸润曲线

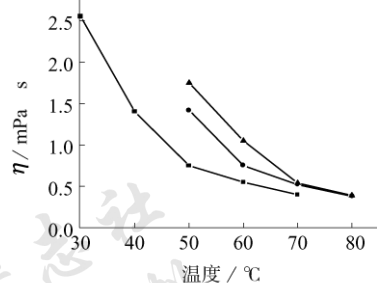
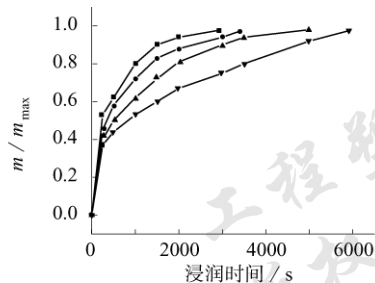
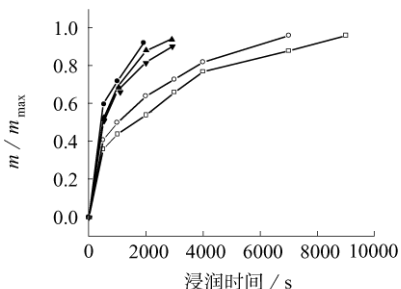


图 3 三种材料体系的粘-温曲线



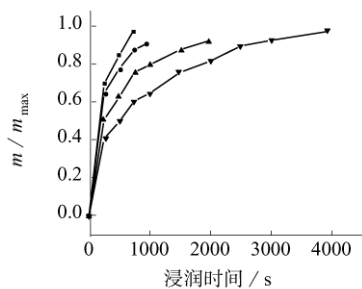
▼—50℃; ▲—60℃; ●—70℃; ■—80℃

(a)



□—30℃; ○—40℃; ▼—50℃; ▲—60℃; ●—70℃

(b)



▼—50℃; ▲—60℃; ●—70℃; ■—80℃

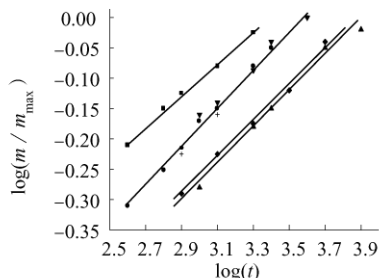
a—E-51EP; b(c)DAIP; c—TDE-85EP

图 1 三种材料体系的浸润曲线

自由能的综合体现, 这一结论可从式 (1) 和式 (2) 中得出。如果不考虑材料的具体表征, 这样的浸润性能是工艺选材的最直接依据。虽然环靶法也可比较不同体系在不同温度下的浸润性能, 但结果由于受实验条件及人为因素的影响, 远没有动态法所得的结果直观、可靠。从图 1、图 2 可以定性得出不同体系浸润性能存在的差异, DAIP 体系和 E-51EP 体系的浸润性能较好, 而 TDE-85EP 体系则较差。同时各体系的浸润性能均随温度升高而提高, 只是程度不同而已, 因此较高的温度有助于提高浸润性, 提高制件的质量。

2.2 浸润接触角的计算

根据各体系的浸润曲线绘制浸润质量与浸润时间的双对数直线见图 4, 可以近似得出这些直线的斜率为 0.3, 所以三种体系的 α 均取 0.3。根据图 4 和 (2) 式可以计算出三种体系在不同温度下的浸润角,



●—E-51EP, 60℃; ▲—E-51EP, 50℃; ▲—DAIP, 40℃;
▼—DAIP, 60℃; ●—TDE-85EP, 50℃; ▲—TDE-85EP, 60℃

图 4 三种材料体系的浸润质量与时间的双对数曲线

见表 2。由表 2 可以看出, DAIP 体系与 E-51EP 体系的浸润角相近, 且比 TDE-85EP 体系的浸润性好。

表 2 三种材料体系在不同温度下的浸润角

体系	浸润接触角 θ (°)					
	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
TDE-85EP 体系			77	75	74	72
DAIP 体系	71	67	63	62	57	
E-51EP 体系			61	54	53	50

2.3 树脂表面张力

表面张力采用 Wihelmy 吊板法测定, 假设玻璃片吊板与被测液体的浸润角为 θ 则吊板从液体中拉出的力为:

$$F = L \gamma \cos \theta \tag{4}$$

式中: L ——吊板的周长。

树脂的表面张力分别见表 3。表面张力越小, 浸润性能就越好。由表 3 可知, DAIP 体系的表面张力最小, 具有较好的浸润性。

表 3 三种材料体系的表面张力

体系	表面张力 / $10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$					
	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
TDE-85EP 体系			41.4	40.7	40.2	38.5
E-51EP 体系			41.7	40.7	40.5	39.6
DAIP 体系	37.3	36.3	35.6	34.7	33.7	

2.4 玻璃纤维的表面自由能

玻璃纤维的表面自由能与浸润性能有较大的关系, 表面自由能大的玻璃纤维较易被树脂浸润, 但制品易被水腐蚀。玻璃纤维的表面自由能与浸润液体表面张力及接触角构成以下关系^[2]:

$$(1 + \cos \theta) \gamma = 2(\gamma^d \gamma^d)^{1/2} + (\gamma^p \gamma^p)^{1/2} \tag{5}$$

根据 Fowkes 的理论, 为:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \tag{6}$$

式中: θ ——测试液体在纤维上的浸润角, (°);

γ ——液体的表面张力, N/m ;

γ^d ——固体表面张力色散分量, N/m ;

γ^d ——液体表面张力色散分量, N/m ;

γ^p ——固体表面张力极性分量, N/m ;

γ^p ——液体表面张力极性分量, N/m ;

γ ——玻璃纤维表面自由能, N/m 。

利用水和乙醇在 20℃ 作对纤维的浸润曲线, 分别计算出浸润接触角, 代入 (5) 式, 可以计算出 γ^d 、 γ^p , 然后代入 (6) 式, 可分别得到各种纤维的表面自由能, 结果见表 4。由表 4 可见, 玻璃纤维被 A-151 处理剂处理后比较适宜, 即 DAIP 体系具有适宜的浸润性。

表 4 不同处理剂处理的 E-玻璃纤维的表面自由能

处理剂	Volan(沃兰)	KH-550	A-151
表面自由能 / $10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	43.0	21.6	23.3

2.5 浸润速度与浸润活化能

作为动力学过程, 树脂、纤维间的浸润速度随温度的升高而加快, 这在浸润曲线上得到明确的体现。利用不同温度、相同吸湿量对应的时间对数与相应温度的倒数作图, 见图 5。根据阿罗尼乌斯公式可以得到各体系的浸润活化能。浸润性能好的体系应具有较小的活化能。设 K 为所得直线的斜率, R 为气体常数, 则活化能为:

$$E = K \cdot R \tag{7}$$

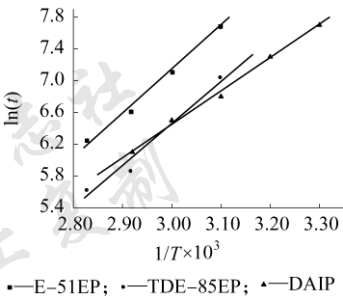


图 5 三种材料体系的浸润活化能曲线

由 (7) 式可得出不同体系的活化能, 即 TDE-85EP 体系的活化能为 46.19 kJ/mol; E-51EP 体系的活化能为 45.39 kJ/mol; DAIP 体系的活化能为 34.9 kJ/mol。

由计算结果可知, DAIP 体系在雷达罩的 VARTM 工艺中浸润性能较好, 而 TDE-85EP 体系和 E-51EP 体系的浸润性能相近, 不如 DAIP 体系。

3 结论

(1) 利用动态浸润性测定的方法除可以用浸润曲线简单、直接地表征树脂/玻璃纤维体系的浸润性能外, 还可得到浸润接触角、浸润活化能、纤维表面自由能等浸润参数, 为雷达罩 VARTM 工艺的选材提供了综合、简便的方法。

(2) 温度对浸润性的影响较大, 温度越高, 浸润性能越好, 三种体系在室温下的浸润性能均适合于 VARTM 工艺。

(3) 三种材料体系中, DAIP 材料体系具有较好的浸润性能, 加之 DAIP 体系粘度较低, 能保证在较低压力下进行 VARTM, 且成型周期短。因此综合考虑诸因素, 确定 DAIP 体系为最佳的材料体系。

参考文献

1 李海晨, 王彪, 周振功. RTM 工艺树脂流动过程数值模拟. 复合材料学报, 2002(2): 18

2 [美] S. 吴. 高聚物的界面与粘合. 潘强余, 吴敦汉译. 北京: 纺织工业出版社, 1987.

RESEARCH ON THE SOAKAGE OF RESIN/FIBER IN VARTM FOR HIGH PERFORMANCE RADOME

Gong Zhaohe^{1,2}, Zhou Wensheng¹, Wang Xudong², Liang Guozheng¹, Zhang Mingxi³, Xu Jingxiang⁴

[1. Department of Applied Chemistry, College of Science, North-Western Polytechnic University, Xi'an 710072 China;

2. The Representative's Office for the Air Force in Jinan Area, Jinan 250023, China; 3. The Institute 637 of Aviation, Jinan 250023, China;

4. The Representative's Office of the Navy Force in Tianjing Area (Jinan), Jinan 250023, China]

ABSTRACT The soakage of the three materials system of TDE-85 epoxy resin, diallyl isophthalate (DAIP) and E-51 epoxy resin in vacuum assistant resin transfer molding (VARTM) for high performance radome was studied. The results showed that the DAIP system had good soakage, low viscosity, which was the best for VARTM to manufacture the radome.

KEYWORDS radome, vacuum assistant resin transfer molding, diallyl isophthalate, epoxy resin, soakage

《工程塑料应用》征稿启事

近年来,广大作者踊跃向本刊投寄高质量的稿件,为本刊荣获首届、第二届国家期刊奖做出了贡献,我们深表感谢!本刊是中国工程塑料工业协会会刊,也是中文核心期刊和CA收录期刊。为了进一步提高刊物质量,欢迎广大作者投寄或以E-mail发送更多的稿件。投稿时,敬请作者注意如下事项:

1. 本刊征稿范围

工程用树脂、塑料及其复合材料和功能材料等高分子材料的合成、改性、加工、应用、测试、模具、设备等方面的科研成果,技术(学术)论文,文献综述、评论,以及有关上述内容的发展动向,国内外经济、技术信息,广告等。特别需要生产一线企业家、工程技术人员、工艺操作人员的实际生产经验、技术创新等方面的实用性稿件,以及有关行业发展趋势、市场动态、政策要闻、商业信息、会展信息等短小稿件。

2. 来稿要求和注意事项

(1) 论文要求论点明确,论据可靠,数据准确,具有新颖性和实用性;文字简炼流畅,一般不要超过6000字;综述文章不要超过8000字。

(2) 来稿请附英文文题和作者单位的译名,作者姓名的汉语拼音;200~300个汉字的中文摘要、约200个实词的英文文摘。英文关键词要与中文关键词相对应,一般为3~8个,英文题目要与中文题目一致。

(3) 欢迎以电子邮件或软盘投稿,文稿中的曲线图要求使用矢量图(如Excel图表、AutoCAD文档、Origin文档、Illustrator文档等),不要使用位图(如tif、jpg等格式);照片可用位图(分辨率要求300像素/英寸)。

(4) 参考文献著录格式,本刊采用顺序编码制,以GB 7714-87为依据,引用处依出现的先后用阿拉伯数字排序,并用方括号标注。在文末参考文献中列出,其书写格式为:

[期刊] 作者姓名[作者在3位(含3位)以下时,将作者全部列出,中间用“;”,4人以上时,列出3人+“等”]. 文题. 期刊名称,年,卷(期):起页

例 周重光,李桂芝,巩爱军. 有机硅改性酚醛树脂热稳

定性的研究. 高分子材料科学与工程,2000,16(1):164

例 Mastri A R. Neuropathy of diabetic neurogenic bladder. Ann Inter Med. 1980,92(22):316

[书籍] 作者姓名. 书名. 版次(第1版不写), 出版地: 出版单位, 年. 起页

例 傅承义,陈运泰,祁贵中. 地球物理学基础. 北京: 科学出版社,1985.447

例 Borko H, Bernier C L. Indexing Concepts and Methods. New York: Academic Pr, 1978.

[专利] 申请者. 题名. 专利国别 专利号. 公布日期

例 Vroomans, Bruls. Thermoplastic elastomer mixture. NL, EP 0319055. 1980-01-06

[会议文献] 作者姓名. 文题. 会议名称, 会议地点, 会议日期, 出版地点, 出版时间。

例 唐凤军,郭树启. 碳/铝复合材料新工艺及设备的研制. 第六届全国复合材料会议, 北京: 航空航天部703所, 1990.

[学位论文] 作者姓名. 文题: [学位论文]. 地点: 单位, 年份。

例 杨桂生. MC尼龙合成、改性及形态: [博士论文]. 北京: 中国科学院化学研究所, 1990.

[标准] 标准类别 标准号-年份 标准名称。

例 GB/T 1040-1992 塑料拉伸试验方法。

(5) 来稿中的计量单位, 请务必使用法定计量单位。

(6) 来稿中外文字母请用铅笔注明文种、大小写、正斜体。

(7) 来稿如来自基金、获奖、专利项目, 请注明。

(8) 来稿无论刊登与否恕不退稿, 六个月后可自行处理; 来稿请勿一稿两投。

(9) 来稿中请务必注明办公室和住宅电话或手机号码。

(10) 来稿一经刊用, 按标准付给稿酬, 赠当期刊物两册。

本社通讯地址及电子信箱详见中文目次页。