

复合材料液体模型成型中纤维预成型体制备技术进展^{*}

张彦飞 刘亚青 杜瑞奎

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要 总结了20世纪90年代以来关于复合材料液体模型成型(LCM)技术中纤维预成型体制备技术的相关文献报道,指出LCM用纤维预成型体应满足的工艺性要求,且对当前国内外纤维预成型体的成型方法及其制备技术中应用的几种增粘剂进行了分析和概述,并对纤维预成型体制备技术的发展方向进行了展望。

关键词 复合材料液体模型成型 预成型体 增粘剂 纤维预成型技术

复合材料液体模型成型(LCM)技术是指将液态树脂注入铺有纤维预成型体的闭合模腔中,或加热熔化预先放入模腔内的树脂膜,液态树脂在流动充模的同时完成对纤维的浸润并经固化成型为制品的一类制备技术^[1]。LCM技术具有其它纤维复合材料制造技术无法比拟的优点,如可以实现结构和性能的统一,以及设计、制备的一体化;同时既可制备大型整体复合材料制件,又可制备各种小型精密复合材料制件;既能显著缩短制件生产周期,又可保证制件的整体质量。LCM制件具有强度及性能可靠性高、成型工艺简单、生产效率高、尺寸准确、外表光滑、环保性能好等优点。

由于LCM技术具有高性能、低成本的制备优势,已经成为先进复合材料制备技术的典型代表,是当前树脂基复合材料制备技术的主导方向之一。为此美国军方和NASA等单位合作相继出台了飞机节能计划(ACEE)、先进复合材料(ACT)、低成本复合材料(CAI)等计划,其中代表性的有CAI计划^[2]。在这些计划中,主要是制备技术的低成本化,而纤维预成型体的低成本化又对制备技术的低成本化至关重要。纤维预成型技术是LCM技术中的一个重要环节,对质量要求高、性能稳定、成本低、结构复杂的制件来说这一技术显得尤为重要。

纤维预成型技术是20世纪90年代初开发的一种新颖、实用的纤维预成型体制备技术。其原理是在增强纤维或织物表面涂敷少量的特殊增粘材料——增粘剂或定型剂^[3],通过溶剂挥发、先升温软化或熔融(预固化)后冷却等手段使叠层织物或纤维束之间粘合在一起,同时借助压力和形状模具的作用来制备所需形状、尺寸和纤维体积分数的纤维预成型体。纤维预成型技术在一定程度上克服或弥补了编织、缝合等纺织预成型技术的某些不足,对质量要求高、性能要求稳定、结构复杂的制件尤为重要,尤其适用于制备结构形状复杂或大型的纤维预成型体,在保证产品质量、生产工艺快速及自动化方面具有重要意义,是实施LCM低成本化的重要途径和手段。

1 纤维预成型体的工艺性

纤维预成型体必须满足一系列的工艺要求^[4,5]才能保证LCM制件的质量和性能。为了制备高性能、低成本的LCM制件,其纤维预成型体必须满足以下几方面要求。

(1) 浸渍性。纤维预成型体必须在尽可能小的压力下和尽可能短的时间内被树脂充分浸渍,即用来表征浸渍效果的渗透率要尽可能提高。

(2) 抗冲刷性。在树脂充模流动时,为保证纤维的分布和排列方向不被冲乱,预成型体必须能承受树脂流过时施加的冲刷力,这就要求预成型体具有良好的抗冲刷性。所以纤维预成型时,要确保预成型体具有一定的强度和刚度^[6]。

(3) 均匀性。预成型体各部分的浸渗参数差应尽可能小,以利于树脂能按照预计方向流动。因此制备预成型体时应均匀分散增粘剂。

(4) 可操作性。预成型体的可操作性依赖于预成型体的刚性和整体性,目的是使预成型体在工艺过程中易于操作而不会对纤维的排列和体积分数造成负面影响^[7]。

(5) 表面平整性。对于表面质量要求高的制件(如汽车件),预成型体的表面质量直接影响着制件的使用。有时还必须通过应用胶衣树脂才能达到使用要求。

此外还应注意到纤维的浸润性。纤维的浸润性取决于纤维和树脂的表面自由能,纤维的表面能与树脂的表面能的比值越高,纤维越容易被树脂浸润。因此,在采用增粘剂制备预成型体时,必须考虑树脂对含增粘剂纤维的浸润性,确保经增粘剂处理后能提高纤维的浸润性。

2 纤维预成型技术

纤维预成型技术一般是预先制成薄层单层件,再在模具中铺放需要层数的此单层件并制成整体结构纤维预成型体。此技术的关键之一就是选择既具有足够粘附力、又要与注射树脂相容的增粘剂,它对定型、浸润、渗透和相容等起着决定性的作用,其主要作用是将纤维粘合在一起,以保持预成型体形状、防止纤维在注射树脂时冲刷变形。增粘剂一般分为热塑性和热固性两种^[8]。热塑性增粘剂有尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯和聚苯硫醚等。热固性增粘剂有环氧、乙烯基酯、聚酯、双马来酰亚胺等树脂。美国Cytec公司针对注射环氧树脂和双马来酰亚胺树脂研制了相应的增粘剂,如CYCOM 782RTM是一种改性双马来酰亚胺结构的预成型

^{*} 民口配套“十五”重点项目(MKPT-2004-25ZD)

收稿日期:2006-05-16

体增粘剂,可与 5250-4RTM、5280-1RTM 和 824RTM 等双马来酰亚胺树脂基体并用;CYCOM 790RTM 是一种改性环氧树脂结构的预成型体增粘剂,可与 823RTM、875RTM 和 890RTM 等环氧树脂基体并用^[9]。

根据增粘剂的物理状态和施工工艺途径的不同,目前基本可以将纤维预成型技术分为柔性树脂膜铺放法、固态树脂粉末沉积法、液态树脂喷洒法及特殊增粘剂纤维布带铺放法等 4 类。

2.1 柔性树脂膜铺放法

柔性树脂膜铺放法的基本工艺是先将适量的柔性膜状增粘剂铺放到纤维或织物的表面,经过加热使树脂膜软化,再经冷却处理、卸接触压等工序制得具有粘附性的单向纤维带或二维织物,然后按需求裁剪、逐层叠放,在压力和形状预成型模等的作用下,即可得到表面均匀粘附增粘剂的预成型体。

柔性树脂膜铺放法的第一步,也是关键的一步就是制备合适的柔性树脂膜。成膜工艺可以采用现有技术中的多种工艺。例如,可通过高温下将增粘剂树脂浇在脱模纸上并在冷却后在压辊中间延展而制成树脂膜。也可用适当溶剂配成溶液后浇在平整的脱模纸上,待溶剂挥发后制成树脂膜。树脂膜可以在纤维带制造过程中作为一个整体步骤来制备,或者单独制备并储存成卷状备用。要制得符合使用要求的纤维预成型体,柔性树脂膜必须满足以下要求。

(1) 在组成或结构上,柔性树脂膜应由可与 LCM 注射树脂体系兼容的树脂制成。

(2) 在 LCM 选择的注射树脂体系固化工艺下,柔性树脂膜能够熔融固化,与复合材料制件完全成为一个整体。

(3) 树脂膜必须具有与脱模纸足够的粘附力以允许将纤维带成型为具体的轮廓形状,但又可手工将其从脱模纸上取下来,而不会对树脂膜造成损坏或使纤维分开。

(4) 树脂膜必须与纤维有足够的粘附性,以允许可以切割纤维带或织物,以及把纤维带放在预成型件中及移去脱模纸时不会弄乱定向纤维的方向。

美国陶氏化学公司生产的 Tackix 123 环氧树脂、3M 公司生产的由 PR500 环氧树脂或 PR500 和 PT500 组成的环氧树脂混合物^[10](如 PR500:PT500 为 80:20)及美国 Cytec 公司制造的 5250-4 RTM 双马来酰亚胺树脂等都可用于树脂膜的制备。

美国陶氏联合技术复合制品公司对柔性树脂膜铺放法进行了研究,“低树脂量定向纤维带”专利^[11]详细介绍了低树脂量定向纤维带的制备技术。其基本思路是将多根定向纤维放在两层树脂膜之间,通过适当的预成型工艺制备定向纤维带,然后将具有良好粘附性和变形性的定向纤维带按要求铺放在预成型模内结合成纤维预成型体。研究表明,在采用柔性树脂膜铺放法制备纤维或织物预成型体,尤其是定向纤维带及其预成型体时,必须控制以下两点。

①树脂含量。树脂含量过高,会阻止 LCM 注射用基体

树脂的渗透;过低,则其粘附性不足以使纤维定位。一般而言,纤维带的树脂质量分数控制在 3%~18% 范围内比较合适,在这种树脂含量下,定向纤维带既有足够的粘附性以防止纤维移动,又可弯折及定位在成型的轮廓表面以满足所需形状,同时又能保证 LCM 注射用基体树脂能够完全渗入。一般可通过控制纤维和树脂膜的面密度来控制树脂含量。

②预成型温度。组合在一起的树脂膜和纤维在通过加热段时,加热段的温度一般要求控制在树脂膜的软化点和熔点之间,此时树脂膜软化使表面纤维部分埋在树脂膜中,而树脂膜又不会完全渗入纤维之间的间隙中,从而达到通过表面接触和少量渗透来固定纤维的目的。如果树脂熔化,由于树脂膜较薄,会失去粘附性和均匀性,进而导致纤维分离或分散。

2.2 固态树脂粉末沉积法

固态树脂粉末沉积法的工艺是将一定粒径的固态树脂粉末增粘剂按照一定的工艺要求均匀沉积在织物表面,升温后树脂熔融、预固化(即半固化,使其具有一定的粘附性)并粘附在织物表面,冷却后即得纤维预成型体。粉末增粘剂同样应具有与注射基体树脂良好的相容性和足够的粘附力,以保持整体性,同时还要能消除预成型体回弹性,以便很好地控制预成型体尺寸。此外,固态树脂粉末增粘剂还应满足以下要求。

(1) 颗粒粒径分布要适中,一般为 100~400 μm 。

(2) 熔点较高且相对稳定,避免储存期间相互粘结。

常见的短切纤维预成型体和连续纤维预成型体一般都采用固态树脂粉末增粘剂。固态树脂粉末增粘剂的加入方法一般有手工法、筛选法^[12]、静电喷射法、气流化床法及溶剂法等。法国 GROUPE SNPE 下属的 STRUCTIL 公司生产一种 ST1153 粉末状增粘剂,与 RTM 专用的低粘度单组分环氧树脂 ST1157(可长时间注射,180℃固化,玻璃化转变温度 210℃)兼容性好。美国 3M 公司的 PT500 也是一种典型的粉末增粘剂,熔点在 70℃左右,化学结构与 3M 公司的 RTM 专用环氧树脂 PR500 树脂类似,常与 PR500 配合使用。美国俄亥俄州立大学的先进聚合物和复合材料工程中心(CAPCE)对 PT500 进行了较为详细的研究,分析了增粘剂在工艺条件下的流变和固化行为对预成型体整体尺寸控制、渗透性和纤维浸润性等的影 响,与注射基体树脂的相容性及其对复合材料强度和表面质量的影响等。我国天津工业大学的张国利等^[13]也对 PT500 粉末增粘剂的流变性能、用量、预成型体回弹性及预成型工艺参数等进行了研究。粉末增粘剂的位置和分布很大程度上依赖于其粉末尺寸、用量(浓度)、应用方式(加入方式)和预成型条件等。预成型体的渗透性、尺寸控制能力等则与增粘剂的位置、分布、用量及预成型条件等有很大关系。例如,当预成型温度较低时,PT500 增粘剂仍在纤维束外表面,随其用量的增加,预成型体渗透性下降;而当预成型温度较高时,PT500 将在表面张力的作用下进入纤维束内部,随其用量的增加,预成型体渗透

性先增加(扫描电子显微镜显示增粘剂在纤维束内部,固化引起纤维束收缩,加大了丝束之间的空隙)后降低(过量的增粘剂在纤维束外表面,阻碍了树脂流动)。比较理想的状态是增粘剂少量、部分浸入纤维表面,同时 PT500 需有一定的固化度以维持其尺寸控制能力。

2.3 液态树脂喷洒法^[14,15]

液态树脂喷洒法一般是先用合适溶剂将增粘剂配制成一定浓度的低粘度溶液,喷洒到织物的表面,待溶剂挥发后制得具有粘附性的低树脂含量织物,然后按需求裁剪、逐层叠放,在压力和形状预成型模等的作用下,即可得到表面均匀粘附增粘剂的预成型体。此方法突出的优点是工艺简单、高效、成本低、可现场应用,是一种非常实用的纤维预成型技术,尤其适合于制备大型结构件或形状复杂的异构件等预成型体。美国、日本等对此工艺进行了大量研究,开发出一系列的喷洒用增粘剂,例如美国 Airtach 公司研制生产的 Airtach 2 就是一种典型的喷洒法用增粘剂。美国 Zeon 化学公司研制生产的 DuoMod ZT-1、DuoMod ZT-2 是一类具有增粘作用的增粘剂树脂,一般溶于丙酮中配成丙酮溶液,易于喷洒。此类增粘剂可以大大提高环氧树脂基体的层间断裂韧性,并可显著提高复合材料的损伤容限 CAI 值,两者区别在于,DuoMod ZT-1 一般用于固化温度高于 121℃ 的复合材料树脂基体,DuoMod ZT-2 一般用于固化温度低于 121℃ 的复合材料树脂基体。此外,法国宇航马特拉公司的研究中心与法国 STRUCTIL 公司合作开发的一种喷射用胶粘剂 STI 153 也是一种典型的喷洒法用增粘剂,加入后复合材料性能变化不大,可室温储存 7 个月。

液态树脂喷洒法的不足是由于溶剂或单体的挥发会导致一定程度的环境污染,尤其是在使用烘箱加热制备预成型体时,应注意采取相应措施以避免火灾隐患。为了避免由于溶剂或单体挥发可能引起的火灾危险,美国 C. A. Lanton 公司经过多年的研究,率先成功开发出了一种高速、高产量的树脂溶液喷洒法预成型工艺技术——CompForm 工艺^[16]。这种工艺技术成功地应用了一种独特的增粘剂体系(Sypol × P44 A812-51B),并通过采用紫外线辐射能加以固化,形成刚性预成型体。Sypol × P44 A812-51B 是由美国 C. A. Lanton 公司和 Freeman 化学公司合作发明的一种对辐射能量具有高度反应灵敏性的热固性聚合物。我国华东理工大学陆关兴等^[17]也对此类紫外线辐射固化的增粘剂进行了研究,他们采用自行研制的丙烯酸型增粘剂,经过逐层喷洒、紫外线辐射固化等工序制成了单片状半椭球面玻璃纤维预成型体。

2.4 特殊增粘剂纤维布带铺放法^[16,18]

特殊增粘剂纤维布带铺放法的基本工艺是先将具有一定宽度、由特殊增粘剂制成的纤维布带逐层铺放到织物的一端表面,经过加热、加压固化等工序制得具有定型作用的纤维预成型体。该法目前主要是采用聚酯纤维纱布带作为增粘剂,配合用于制备纤维缠绕预成型体。在干纤维缠绕过程

中,预成型体的形状完全靠干纤维张力来维持,没有增粘剂的预成型体切断后会变形,因此缠绕时在芯模端部每层之间放入一定宽度的聚酯纤维纱布带作为增粘剂。在纤维缠绕完成后,用电加热毡将纱布带包紧压实,加热熔融固化。切割时,用切刀在固化外端处围绕预成型体转动切割,露出芯模端部,将切割好的预成型体连同芯模一同放入树脂传递模塑(RTM)模具中。从芯模上脱模后,在 RTM 部件上再将含聚酯纤维纱布带端部切掉,制成纤维预成型体最终产品,与其它方法不同的是,上述纤维预成型体最终产品中一般不含有增粘剂。

3 结语

目前,在先进复合材料 LCM 制件的制备成本中,纤维预成型体的制备成本占有相对较高的比重,成为制约复合材料扩大应用的主要障碍,因此开发具有高效、低成本的纤维预成型体制备技术意义重大。从以上对纤维预成型体制备技术的综述中可以看到,发达国家在先进复合材料成型技术、纤维预成型体的制备及研究中已经取得了巨大的进展,而我国虽然有部分高校和研究机构已经开展了对先进复合材料成型技术、纤维预成型体的制备及研究,但与世界先进水平仍有很大的差距。因此,为了缩短与世界先进水平的差距,必须进一步开展对纤维预成型技术的研究,以加快先进复合材料低成本技术在我国高新技术领域的应用步伐。

参考文献

- 1 C. D. 拉德,等. 复合材料液体模型成型技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 2 陈绍杰. 航空制造技术, 2005(1): 34
- 3 Rohatgi V, et al. Overview of Fibre Preforming. London: Chapman & Hall, 1998.
- 4 Owen M J, et al. Composites Manufacturing, 1990(1): 74
- 5 Amdt R D. Proc Advanced Composite Materials: New Developments and Applications, 1991, 10: 35
- 6 Rohatgi V, et al. Journal of Composite Materials, 1997, 31(7): 720
- 7 乌云其格,等. 高科技纤维与应用, 2005, 30(1): 28
- 8 张宗科. RTM 工艺预成型体技术研究: [学位论文]. 北京: 北京航空航天大学, 2001
- 9 廖勇波. 预成型剂对复合材料力学性能的影响: [学位论文]. 太原: 华北工学院, 2004
- 10 Shih C H, et al. Journal of Composite Materials, 2001, 35(21): 1954
- 11 马丁·P·魏. CN 1164201A. 1997-11-5
- 12 Greve B N, et al. Society of Manufacturing Engineers Technical, 1994(1): 94
- 13 张国利,等. 第十二届全国复合材料学术会议论文集. 天津: 天津大学出版社, 2002
- 14 董永祺. 玻璃钢, 1998(1): 32
- 15 Jacques C, et al. Proceedings of 21st International SAMPE Europe Conference of SAMPE, France, 2000
- 16 张以康. 玻璃钢, 1994(3): 17
- 17 陆关兴,等. 玻璃钢/复合材料, 1995(4): 36
- 18 Dewayne Howell D, et al. SAMPE Journal, 2000, 36(2): 41

ADVANCE OF TACKIFIED FIBER PREFORM PREPARATION
IN LIQUID COMPOSITE MOLDING TECHNOLOGY

Zhang Yanfei, Liu Yaqing, Du Ruikui

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT The related literature about fiber preform preparation used in liquid composite molding(LCM) technology since 1990s was summed up. The technological requirements for preparing tackified preforms by using LCM were painted out. Several tackifi-ers and molding methods used in fiber preform preparation technology were analyzed and summarized, and the development trend of tackified fiber preform preparation was prospected.

KEYWORDS liquid composite molding, tackified preforms, tackifier, tackified fiber preform

欢迎订阅 《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2005 年底共 33 卷 193 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2005 年底共 14 卷 47 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		600(优惠)	600(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		248(优惠)	200(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 中国工商银行济南八一分理处
帐 号: 1602001229014425546