

应用 领域

真空辅助 RTM 成型技术应用及适用树脂体系

刁 岩, 陈一民, 洪晓斌, 李 华

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘要: 简要介绍了真空辅助 RTM 技术(VARTM)对其所需树脂体系的基本要求, 该技术在国内外的应用情况, 并对适用于该技术的树脂体系进行综述。

关键词: 真空辅助 RTM 成型; 环氧树脂; 乙烯基酯; 酚醛树脂

在树脂传递模塑(RTM)工艺发展过程中, 真空辅助 RTM 工艺(VARTM)的开发成功可谓具有里程碑意义, 它是“因改进产品质量的要求而得到普遍应用的技术”。这一技术的应用不仅增加了树脂传递动力, 排除了模具及树脂中的气泡和水分, 更重要的是为树脂在模腔中的流动打开了通道, 形成了完整的通路^[1]。真空辅助成型技术(VARTM)是一种新型的低成本的复合材料(FRP)大型制件的成型技术, 它是在真空状态下排除纤维增强体中的气体, 通过树脂的流动、渗透, 实现对纤维及其织物的浸渍, 并在室温下进行固化, 形成一定树脂/纤维比例的工艺方法^[2]。对于大尺寸、大厚度的复合材料制件, VARTM 是一种十分有效的成型方法, 采用以往的复合材料成型工艺, 大型模具的选材困难, 而且成本昂贵, 制造十分困难, 尤其是对于大厚度的船舶、汽车、飞机等结构件。VARTM 工艺制造的复合材料制件具有成本低、空隙含量小、成型过程中产生的挥发气体少、产品的性能好等优点, 并且工艺具有很大的灵活性。在过去的十年里 VARTM 工艺在商业、军事、基础行业以及船舶制造业等方面都有广泛的应用。

VARTM 成型技术对基体树脂的要求^[3]:

- (1)低粘度, 仅借助真空即可在增强剂堆积的高密度预成型体中流动、浸润、渗透;
- (2)适用期长, 有利于浸透、排气, 树脂工作寿命满足结构要求;
- (3)可在室温下固化;
- (4)固化时无需额外压力, 只需真空负压;
- (5)具有良好的韧性与高于一般树脂的弹性模量, 以及抗腐蚀性(耐酸、碱和海水)和可加工性;
- (6)具有较高的玻璃化转变温度, 以满足耐热要求, 经后处理后可以在较高的温度下使用;
- (7)具有优良的阻燃性能。

1 VARTM 成型技术在各领域的应用

VARTM 成型技术在国外应用广泛, 很多公司都采用该技术制造大型结构制件, 在船舶制造工业中应用尤为突出。Hardcore 复合材料公司采用该工艺制造的船用防护板, 具有足够的强度和刚度, 完全可以承受 3000 吨船只撞击。美国海军水面作战中心在其力学性能做作出分析后, 得出结论: VARTM 工艺将是制造未来战舰的主要壳体结构的主要成型手段。Goodrich 公司是美国海军的战略合作伙伴, 该公司下属的 EPP 公司采用 VARTM 制造了大型舰艇壳体复合材料结构件。瑞典 73m 长的 VISBY 轻武装快艇的船体、甲板、船体的上部构造都是用 VARTM 工艺加工而成。台湾大学工科海洋专业将该技术与树脂模流分析应用于小型潜艇结构。近来, 在对产品质量和加工环境要求日趋严格的激烈竞争中, 越来越多的

作者简介: 刁岩(1981—), 女, 吉林, 国防科技大学航天与材料工程学院硕士, 研究方向为高分子材料。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

游艇生产企业,开始采用这种低成本制造大尺寸复合材料制件的加工工艺。如:美国 IMS 公司的 36m 长快艇的船体, Azimut 公司生产的型号为 Azimut-40 摩托快艇壳体等。

采用低成本 VARIM 工艺,无需热压罐就可生产形状复杂的高强度、高性能纤维增强宇航结构件。据报道洛克希德公司先进技术中心的空间系统部与舰队弹道导弹(FBM)计划的结构设计者一道,用低成本 VARIM 工艺成功地制造了三叉戟 IID5 舰队弹道导弹的大型、复杂的整体结构件^[4]。该公司 1996 年就开始开发 VARIM 工艺,致力于降低新一代潜射弹道导弹部件的成本。为验证 VARIM 工艺而制造的大型构件是 D5 导弹设备舱的 1/4 舱段,将多种主要的石墨和环氧树脂复合材料零件、锻造金属配件、大量夹具、金属加固件和数以千计的紧固件用整体结构设计方案和 VARIM 工艺集成在一起。该设备舱段占 D5 导弹总结构价格的 50% 以上。与传统的宇航复合材料制造方法相比,采用 VARIM 工艺可使许多零件集成在一起,集成后的部件可以不用热压罐固化。采用 VARIM 工艺制造的舱段,其零件数量从 61 个减少到 1 个,紧固件减少了 376 个,制造成本降低了 75%,但并不影响结构的品质,并具有很高的结构效能。对试件的材料测试表明,其机械性能类似用常规热压罐方式生产的结构件。NASA 采用 VARIM 工艺成型了很多结构件,如作为干扰器一部分的直径为 6m 的雷达天线^[5],小型飞机机翼结构件^[6]等。波音公司采用 VARIM 工艺成型了 3m 长的飞机机翼翼梁。该公司的 Phantom Works Division^[7]正在研究一种战场上能够超短距离起飞和降落的先进的军用运输工具。这种具有革命性的新工具,能够在战场没有任何降落设施的情况下,快速长距离运输载重物资。为了满足这种战略需求,先进的 VARIM 技术应用于碳纤维增强的复合材料轻质机身结构中。另外,航天飞机舱壁、导弹的鼻锥、导弹自动瞄准头的整流罩、雷达罩、扫雷艇、推进器、火箭发射筒等均可以采用 VARIM 技术成型。

在其它行业,VARIM 也得到了广泛的应用。目前全球风力发电叶片被三大制造商所瓜分,占总叶片市场的 85%—95%,它们是 IM Glasfiber(Lunderskor 丹麦)、Vestas Wind Systems AS(Ringkøbing 丹麦)及 Enercon(Aurich 德国)。三个公司都不同程度的采用 VARIM 制造生产大型风力发电叶片。IM 公司生产采用乙烯基酯成型 20m 长的风力发电叶片^[8]。北美客车工业(NABI)采用由 TPI 复合材料公司提供的 VARIM 技术,制造了 40C-LFW 和 45C-LFW-CompoBus 的车身壳体。

在国内,除广东宝达船舶工程有限公司采用 VARIM 技术制造 60 客位玻璃钢高速水翼船外,北京玻璃钢研究设计院采用 VARIM 工艺制造卡车系列件,如遮阳罩、导流罩、散热器面罩、导风罩、侧护板、低位踏板等。北京嘉捷博大电动车有限公司开发的电动车复合材料车身用于机场摆渡车、高尔夫球车以及卡车等。STEYR 系列重卡高顶机动车的成型面积 7m²,重 60kg。采用手糊工艺成型一天单班仅能生产一件。采用新工艺制造充模时间 5min,固化时间 30min。生产效率大大提高。

VARIM 工艺在各领域都有很广泛的应用,尤其在国外近十年之内得到了迅猛的发展,而国内该工艺才刚刚开始起步,适用的树脂体系十分有限,有待于进一步研发。

2 VARIM 工艺中采用的树脂体系

在国外,既要满足成型对树脂基体的低粘度的要求,又要满足固化物在使用环境下的力学性能要求和耐热性的要求时,VARIM 工艺需采用高温成型,如 Shih 等^[9]采用胶接石墨纤维预成型体来制造太空梯(aerospace-grade)用复合材料,实验结果表明这种利用胶辅助的低成本复合材料的成型工艺可以使纤维的体积含量高达 60% 以上。工艺中采用两种树脂体系,一种为 3M 公司生产的 PR500 树脂,熔点为 60~80℃,固化物 T_g 大约为 190~250℃,树脂体系室温 22℃粘度为 1000Pa·s。由于粘度太高需要加热来降低粘度以方便充模。最佳注入温度为 160℃左右,在该温度下固化剂可以很好的熔解。另外一种为 Shell 公司生产的 EPON 树脂 862/EPI-CURE W 固化体系的成分是双酚 F 环氧树脂和芳香胺类固化剂。室温粘度相对较低,22℃粘度为 22Pa·s。树脂的最佳注入温度为 121℃,还需要在 177℃下后固化 2h。

LM (Lockheed Martin Aeronautics Company)公司已成功将 VARIM 工艺应用于 JASSM (Joint Air-to-Surface Standoff Missile),相比热压成型工艺成本有显著降低。在 JASSM 制造过程中采用了由 NASA Langley Research Center (LaRC)和 IM Aero 开发的 PETIs^[10-12]—苯乙烯封端酰亚胺,使用温度可以高于 300℃,粘度

在 280 °C 为 0.1 ~ 1 Pa·s 可保持 2hr, 同时也已成功应用于其它宇航构件和可重复使用的发射工具 (Reusable Launch Vehicles-RLV)。如采用 PETI/碳纤维复合材料成型了性能优异的 2.4m 长机身“F”型构件。但是高温 VARIM 的技术难点在于该工艺对真空泵, 真空袋和密封材料的要求较为苛刻。

目前, VARIM 技术成型船舶甲板结构主要采用玻璃纤维/乙烯基酯复合材料。此种结构重量轻, 耐腐蚀性能优异。美国海面作战中心 (Naval Surface Warfare Center) 采用该种复合材料体系成型了一个 280 英尺长, 重 1200 吨的中等型号战船中部构件, 包括坚硬的壳体, 主甲板, 夹层状平板, 两个夹层状防水板, 夹层状船脊骨等^[13]。Sunrez 公司生产的 4194 型乙烯基酯已经成功应用于美国海军先进复合材料战舰壳体计划中 (Navy Advanced Composite Ship Hull Program)^[14]。Dow 化学公司生产的 Derakane 510A-40 型乙烯基酯^[15], 室温粘度为 0.35 Pa·s, 基体树脂的拉伸模量为 3.4 GPa, 拉伸强度为 73 MPa, 弯曲模量为 3.6 GPa, 弯曲强度为 125 MPa, 热变形温度为 157 °C, 用于成型舰艇复合材料构件。该公司还生产一系列适用于 VARIM 技术的乙烯基酯, 如 411-350 型, 75 °C 粘度为 0.35 Pa·s, 411-C50 型粘度更低, 约为 0.1 Pa·s。乙烯基酯具有非常好的机械性能, 但是在燃烧时会放出大量的浓烟, 致使它们不能适用于对耐火性有很高要求的构件。

传统的酚醛树脂具有低可燃性, 燃烧时低热量放出、低烟, 同时它们又表现出高的热稳定性和尺寸结构稳定性, 以及耐化学药品性和耐腐蚀性。但由于在交联过程中产生小分子的水会生成空隙, 导致机械性能下降。美国海面作战中心投资的 SBIR 项目的第一阶段中, 由 Tilton Systems 开发了一种简便的应用于 VARIM 工艺的低成本改性酚醛树脂 (COTS — commercial off the shelf)^[16], 具有优异的阻燃性, 燃烧产生的烟雾量小, 20% 改性的酚醛树脂相比于没有改性的酚醛树脂的弯曲强度有了很大提高。该公司一直致力于开发一种能够满足 MIL-STD-2031 耐火低毒的低成本树脂, 且力学性能与乙烯基酯相匹敌。该改性体系是由 Georgia-Pacific 公司提供酚醛树脂及配合使用的固化剂和 Aldrich 化学公司提供的改性剂组成, 体系室温初始粘度为 0.5 Pa·s, 最终固化物可在高于 93 °C 的温度下连续使用。

Delaware 大学的复合材料中心和美国海面作战中心联合开发了一种 Co-injection RIM (CIRIM)^[17] ——一种改进的 VARIM 工艺可以允许两种不同的树脂同时用于一个预成型体中。该工艺采用 J2027 型酚醛树脂/TP 环氧分界层/411-350 型乙烯基酯双层结构, 既利用表层酚醛树脂层改善了阻燃性同时又很好的利用内层的乙烯基酯层的价廉、易成型、结构性能优异等优势, 研究中采用胺类固化剂在 121 °C 恒温 4h 固化。适用于液体模塑 (RTM 或 VARIM) 成型的树脂 (粘度 < 0.5 Pa·s), 如乙烯基酯, 酚醛树脂, 聚氨酯和环氧树脂等均可以用于 CIRIM。该工艺成型的结构件可应用于美国海军常用构件中。

近来工业中开发了很多低粘度 VARIM 用环氧树脂。NASA 开发了一系列树脂体系, Brian. W Grimsley 等^[18] 用碳纤维增强 SI-ZG-5A 环氧树脂 (由 A. T. A. R. D. Laboratories 提供), 制造了飞机“C”型结构件。波音公司采用 SI-ZG-5A 树脂成型了战斗机的复合材料座舱^[19], 该树脂室温粘度大约为 0.028 Pa·s。NASA LaRC 采用由 Hexcel 公司提供 3501-6RC 型号环氧树脂成型了 MD-90-40X 型号飞机的 Wing box^[20], 同传统铝制的机翼结构相比, 机翼的重量减轻, 成本降低。SP 公司开发的 VARIM 专用系列环氧树脂 PRIME 20 (25 °C 粘度为 0.56 Pa·s), PRIME 20LV (25 °C 粘度为 0.6 ~ 0.64 Pa·s), PRIME 27 (25 °C 粘度为 0.48 ~ 0.51 Pa·s)。Shell 公司除了前面提到的 Epon862/EPI-CURE W 体系外, 还有由 Epon828 环氧树脂、Epicure3274 催化剂和 HELOXY 505 改性剂组成的体系^[21]。Jeffco 公司生产的 Epoxy 1401-16/4101-17 型环氧树脂^[22], Applied Polymerics Inc 生产的 SC-15、SC-4 型环氧树脂^[23], 该公司针对阻燃、低烟、低毒性开发了双酚 A、双酚 F、有机磷树脂和有机硅环氧树脂体系^[24]。

在国内, 王瑞、刘丽妍等^[25] 采用 VARIM 技术制造了亚麻纤维毡增强不饱和聚酯树脂复合材料, 用过氧化甲乙酮-环烷酸钴做引发体系, 采用不饱和聚酯树脂制得性能优良的复合材料板材。王钧、段华军等^[26] 用异氰酸酯对端羟基低粘度不饱和聚酯树脂进行改性, 较好地解决了由于降低不饱和聚酯分子量引起的力学性能急剧劣化的难题, 使得该类树脂不仅具有优异的力学性能, 而且基本能够满足 VARIM 成型工艺的要求。国内金陵帝斯曼公司生产 VARIM 专用不饱和聚酯和乙烯基酯。但是不饱和聚酯树脂与乙烯基酯树脂会因真空泵将树脂中的苯乙烯 (交联剂) 过度抽出而造成问题, 且不饱和聚酯树脂收缩率高。

达 7%—8%，构件在成型后尺寸和形状容易发生变形和翘曲，故一般使用不多。

北京航空工艺研究所开发了 QY8911-4 型双马来酰亚胺树脂^[27]，该树脂为单组分体系，不含活性稀释剂，在 105~120℃时，粘度为 0.9~1.4Pa·s。目前国内现有七种军用飞机采用国产 QY8911 系列双马来酰亚胺树脂。但是该系列树脂在常温下均为固体状态，又开发了 BA9911 树脂——液体双马来酰亚胺树脂，既满足了 VARIM 成型工艺的需要，又保持了双马来酰亚胺的一些特性。BA9911 树脂的粘度低于 0.3Pa·s，工作寿命>4h，可以在室温下固化，在大型军用运输机、坦克、装甲车辆、军舰等诸多方面均有应用。

国内见于报道的应用最多的环氧树脂是 TDE-85 型环氧树脂。TDE-85 是一种三官能团的脂环族环氧树脂，挥发分<1%，粘度低，凝胶时间长。同所有脂环族环氧树脂一样，其制品长期暴露于高温条件下仍能保持良好的力学性能和电性能。TDE-85 环氧树脂不同于一般的脂环族环氧树脂，可用脂肪胺、低分子聚酰胺、芳香二胺及酸酐多种固化剂进行固化。胡亚丽，张续柱等^[28]采用 VARIM 技术，用 TDE-85 环氧树脂和 4,4-二胺基二苯砜(DDS)固化体系制造耐高温绝缘玻璃钢(GFRP)管，缓解了采用进口石油勘探用 GFRP 平衡管昂贵的问题。西北工艺大学的宫兆合、周文胜等^[29]采用 VARIM 技术制造了高性能机载雷达罩，体系由 TDE-85EP、E-51EP 和纳狄克(MNA)酸酐组成。

3 结束语

先进复合材料制品具有优良的性能，但是成本很高，从而限制了它们的广泛应用。复合材料制品的成本由设计成本、原材料成本和制造成本构成，其中制造成本所占的比重很大。目前我国先进复合材料部件的制造还是以手工铺层和热压罐固化为主，生产效率低、成品率低、制造成本高。发展 VARIM 工艺对于降低复合材料的制造成本，扩大复合材料的应用范围将会起很大的作用。因此可以相信 VARIM 工艺将在大型复合材料构件的制造中得到越来越广泛的应用。

目前，国内 VARIM 技术主要面临以下关键技术问题：

- (1) 基体树脂低粘度、有较长适用期，但是又能室温固化；
- (2) 基体树脂在室温固化，但固化物要有良好的耐热性和力学性能；
- (3) 低成本、模具制造技术、工艺过程的计算机自动控制技术。

上述关键技术对高分子材料科研人员提出了严峻的挑战，但同时也提供了前所未有的机遇，如果都能得到良好的解决和发展，那么 VARIM 成型技术将迎来一个崭新的阶段。

参考文献：

- [1] 阎业海，赵彤. 高分子通报，2001，3：24.
- [2] 赵渠森，赵攀峰. 高科技纤维与应用，2002，27(3)：23.
- [3] 赵渠森，赵攀峰. 高科技纤维与应用，2002，27(4)：21.
- [4] 高倩，杨鸿昌. 飞航导弹，2001，12：59.
- [5] Imbriale W A, Weinreb S, Ferie A. NASA Paper, 2004, 42-157.
- [6] Dexter H B. NASA Paper, 23681-1998.
- [7] Velicki A. International SAMPE Technical Conference, 2003, 48: 1799.
- [8] Brouwer W D, Labordus M. Composites: Part A, 2003, 34: 551.
- [9] Shih C H, Liu Q F, Lee L J. International SAMPE Technical Conference, 1999, 31: 679.
- [10] Criss J M, Koon R W. International SAMPE Technical Conference, 2001, 33: 1009.
- [11] John W C, Joseph G S, Hergenrother Jr Paul M. NASA Paper, 23681-2199, 2004.
- [12] Roberto J C, Brian W G, Brian J J. NASA Paper, 23681, 2004.
- [13] Nguyen L B, Juska T, Mayes J S. AIAA/ASME/ASEC/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 1997, 38: 992.
- [14] Livesay M A. Sunrez Corporation Report, Prepared for Naval Surface Warfare Center under the contract N00167-99-C-0044, 2000.
- [15] Swaminathan G, Shivakumar K. AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Confer, 2005, 46.
- [16] Young E C, Rossi G, Lennhoff J D. International SAMPE Technical Conference, 2000, 45: 1744.
- [17] Coppens D D, Rabeno D. International SAMPE Technical Conference, 2000, 45: 1222.

- [18] Grimsley B W, Hubert P, Song X L. International SAMPE Technical Conference, 2002, 47:439.
- [19] Robin W D, Bitzes M, Tyahla T. AIAA/ASME/ASEC/AHS /ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 2004, 45.
- [20] Karal M. NASA/CR-2001-210650, Prepared for NASA Langley Research Center under Contract NAS1- 20546, March, 2001.
- [21] Johnson R J, Pitchumani R. Comp Sci Techno, 2003, 63, 2201.
- [22] Kosmatka J B. Smart Mater Struct Proc of SPIE, 2005, 5760: 349.
- [23] Ajit D K, Shenoy S, Whitcomb J. AIAA/ASME/ASEC/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference and Exhibit, 2001, 42.
- [24] Brian S H, Dixon D. Report, SBIR N03-120, 2004.
- [25] 王瑞, 刘丽妍. 天津工业大学学报, 2004 23(3): 18.
- [26] 李文峰, 梁国正. 航天材料学报, 2002 22(3): 26.
- [27] 林云, 段跃新. 航空学报, 2000 21: 76.
- [28] 胡亚丽, 张续柱. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 198.
- [29] 宫兆合, 周文胜. 工程塑料应用, 2004 32(8): 26.

The Application of Vacuum Assisted RTM and its Favourable Resin System

DIAO Yan, CHEN Yi-min, HONG Xiao-bin, LI Hua

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In this paper the requirement of resin suited to Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) will be introduced, application condition at home and in abroad also be included. The resin suited to VARTM will be described in detail.

Key words: VARTM; Epoxy; Vinyl ester; Phenolics

(上接第 33 页)

- [25] Smith Jr J G, Cornell J W, Li C J. 36th International SAMPE Technical Conference, 2004.
- [26] Koene B E, Higginson K A, Criss Jr J M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2003, 48(1): 1087~1096.
- [27] 陈建升. 高性能聚酰亚胺基体树脂及其复合材料. 北京: 中国科学院化学研究所 2005 年.

Progress in RTM Polyimide Matrix Resins and Composites

CHEN Jian-sheng, ZUO Hong-jun, FAN Lin, LIU Jin-gang, YANG Hai-xia, YANG Shi-yong^{*}

(The Laboratory of Advanced material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: RTM polyimide matrix resins and composites mainly including the modified PMR polyimide and prepolymer synthesized with phenylethynyl agent were reviewed in this paper. The imide oligomers synthesized with phenylethynyl agent showed low melt viscosity and high melt stability, and the cured resin and composite exhibited high thermal stability and good mechanical property. The chemical synthesis, structure, properties of the matrix resins and composites were discussed. Their applications in aerospace and electronic industry were also presented.

Key words: Polyimide; RTM; Resins; Composites