

知识介绍

复合材料树脂传递模塑工艺及适用树脂

阎业海, 赵 彤, 余云照

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 北京 100080)

摘要: 简要介绍树脂传递模塑工艺(RTM)的基本原理、优点及适用树脂的特性; 对适用于 RTM 工艺的先进基体树脂进行综述, 并介绍了国内外的商业开发情况。

关键词: 复合材料; 树脂传递模塑工艺; 先进基体树脂

材料是人类赖以生存与发展的物质基础。为改进单一材料的性能, 人们依据实际使用需要把两种或更多种材料进行复合, 通过不同材料之间的“取长补短”, 使新材料出现原来单一材料所不具备的新性能, 这就是复合材料。复合材料概念的提出虽然只有 50 多年, 但是其发展有力地促进了高技术的进步。先进复合材料已成为现代航空、航天飞行器制造不可缺少的关键材料。在迅速发展的信息技术中, 包括信息的检测、传输、贮存、处理、运行和执行等, 复合材料均能起到重要作用; 在生物工程上, 复合材料不仅能满足力学性能方面的要求, 而且还能满足耐腐蚀、抗生物破坏以及生物相容性的要求。此外, 复合材料在高技术发展的其它方面也功不可没。

复合材料由基体和增强体两部分组成, 当基体为高聚物(树脂)时, 称为树脂基复合材料。目前该领域研究较多的是纤维增强树脂基复合材料。人们从基体树脂的分子设计、纤维的织构设计和加工成型的工程设计等方面着手, 进行了大量卓有成效的研究工作。所涉及的基体树脂既有热塑性的也有热固性的, 纤维材料既有普通的玻璃纤维也有高性能的碳纤维、碳化硅纤维等。先进树脂基复合材料选用可在 150℃ 以上高温下长期使用的基体树脂和高性能纤维制成, 具有轻质、高强和高刚度等特性, 应用于航空、航天领域, 在节约推动所需燃料方面具有传统材料所不可比拟的优势。

高分子复合材料的成型工艺有手糊成型、层压成型、模压成型、喷射成型、缠绕成型、拉挤成型、SMC/BMC(片状/团状模压料)成型、RTM(树脂传递模塑成型)等。其中, 前五种成型工艺设备投资少, 但生产效率低, 不适应大批量生产的需要; 拉挤成型和 SMC/BMC 成型工艺生产效率高, 但设备投资大。树脂传递模塑工艺的成本和生产效率介于以上两类工艺之间, 是目前综合指标最佳的成型工艺。

RTM 工艺近年来得到了迅速发展, 国内外的相关文献报道颇多, 且有逐年增长的趋势。文献内容不仅涉及新工艺、新树脂的报道, 而且包含有深入细致的理论探讨。本文结合近年来的相关文献报道, 对 RTM 工艺基本原理、优点和适用树脂的特性做了简要介绍。在概述 RTM 工艺的进展情况后, 对适用于 RTM 工艺的先进基体树脂进行了综述, 并介绍了国内外的商业开发情况。

作者简介: 阎业海(1973—), 山东省枣庄市人。1999 年 7 月获青岛化工学院硕士学位, 同年考入中国科学院化学研究所攻读博士学位。研究方向为适用于 RTM 工艺的改性酚醛树脂。曾参加“九五”科技攻关项目的研究工作。

1 树脂传递模塑工艺(Resin Transfer Molding, RTM)

1.1 RTM工艺基本原理

树脂传递模塑工艺(树脂压铸成型)属于复合材料的液体成型工艺(Liquid Composite Molding)。它是在 70 年代发展起来的复合材料成型新工艺^[1],也有资料认为它是由 30 年代的浇铸冷模工艺演变而来的^[2],在西欧 RTM 工艺也称“树脂注射”工艺。

RTM 工艺的基本原理示意如图 1a,在一定的温度、压力下,低粘度的液体树脂被注入铺有预成型坯(增强材料)的模腔中,浸渍纤维,固化成型,然后脱模^[3]。工艺过程如图 1b 所示,包括①预成型坯的加工②树脂的注入和固化。由于这两步可分开进行,所以说 RTM 工艺具有高度的灵活性和组合性,便于实现“材料设计”,同时使操作工艺简单。

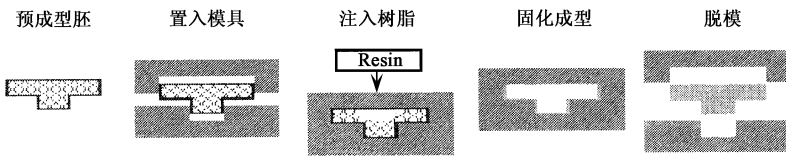


图 1a RTM 成型工艺流程图

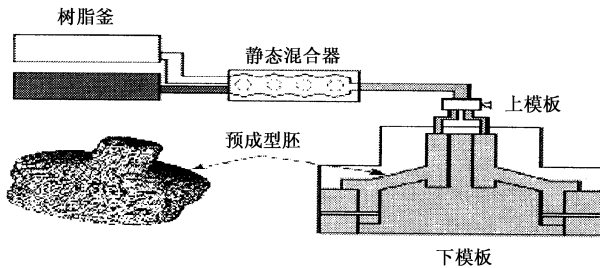


图 1b RTM 成型工艺过程图解

RTM 工艺的注射操作一般要求在 $1/4 \sim 1/2$ 树脂凝胶时间内完成,传递时间为 $2 \sim 15\text{min}$,传递压力为 $0.3 \sim 0.7\text{MPa}$ 。为脱除模腔内的气泡,促进树脂的流动和改善浸渍性,还发展了一种在注入树脂的同时抽真空的新工艺——真空辅助 RTM 工艺。

1.2 RTM工艺优点

RTM 工艺是目前综合指标最佳的复合材料成型工艺,与其它成型工艺相比,具有以下优点^[1,4~6]。

- (a) 所需操作空间小,原材料利用率高,基本投资与生产成本较低;
- (b) 制品表面质量高,光洁度好,尺寸精度高,孔隙率低($0\% \sim 0.5\%$);
- (c) 可使用多种形式的增强材料,如不定向材料、纺织纤维和编织物,所用纤维含量可高达 $50\% \sim 60\%(\text{wt})$ 。适用于厚的三维织物作增强体的复合材料成型;
- (d) 制品设计自由度大。从这一点分析,RTM 工艺不仅优于热压罐成型工艺,也优于长丝缠绕成型工艺和拉挤成型工艺;
- (e) 固化工艺简单,没有保压,放气的要求;

- (f) 模具和产品可采用计算机辅助设计, 大大缩短更新周期。模具可选用各种材料, 易于制造;
- (g) 成型过程在密闭条件下进行, 可减少有害成分对人体和环境的伤害。

1.3 RTM 工艺对树脂体系的要求

影响 RTM 成型工艺的因素包括增强材料(纤维及织物类型、表面处理、铺放程序、体积含量)、树脂特性、模具结构、热特性及温度、注入压力、辅助真空和环境条件^[7], 其中树脂特性是 RTM 工艺的关键。RTM 工艺对树脂体系的要求如下。

(1) 在室温或较低温度下具有低粘度(一般小于 $1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$, 以 $0.2\sim 0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 工艺性能最佳), 且具有一定的适用期(pot-life);

(2) 树脂对增强材料具有良好的浸渍性、粘附性和匹配性;

(3) 树脂体系具有良好的固化反应性, 固化温度不应过高, 且有适宜的固化速度。在固化过程中不产生挥发物, 不发生不良副反应。但随着真空辅助 RTM 成型技术的应用, 对挥发分的要求有所放宽^[8,9]。

1.4 RTM 工艺进展概况

在 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”^[7~9]。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份, 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。

预成型技术是 RTM 工艺的一个重要环节, 对质量要求高、性能稳定、结构复杂的制品来说这一技术显得尤为重要。它大致可分为五种类型: (1) 手工铺层; (2) 纺织法; (3) 针织法; (4) 热成型原丝毡法; (5) 预成型定向毡法。在该领域, C·A·Lawton 公司的 Compform 工艺处于领先地位, 所得预成型件具有渗透性好、耐冲刷、充模容易、与树脂相容性好、可成型复杂结构、效率高等优点^[10,11]。此外, 该公司还发展了粘接法预成型坯技术, 采用的 Stypol XP44A812-51B 粘接剂含有热固性聚合物, 对特定波长的电磁波很敏感, 受到照射, 粘接剂被活化, 几秒内就能完成固化。最近, 瑞典 Aplicator 公司推出了 P-4 预成型系统, 该系统具有玻纤粘接固化快, 切割速度快, 玻纤长度可调等特点, 同时引入了电脑控制的机械手等辅助设备, 大大提高了效率。比利时 Syncolas 公司则推出了专用于预成型三维连续玻纤毡的 Multimat 技术^[12]。

瑞典 Aplicator 公司由于采用了 P-4 预成型系统与 RI-10RTM 装置相结合的工艺, 使生产的高效率和自动化程度向前迈进了一大步。但采用这一技术, 设备费用昂贵, 制品成本高。英国 Concargo 公司具有计算机自动控制的 RTM 工艺 mold-by-wire 则成本较低, 模塑周期短, 可批量高效高质生产玻璃钢制品。目前 Ford 公司已采用这一技术生产了 Ford Transit 货车的高顶。此外, 英国 Plastech 公司的 Smartcore RTM 工艺和法国 Sotira 公司的注射压铸工艺(ICS)也各有特色。

RTM 工艺在成型复合材料时所表现出来的突出优势, 引起了世界各国专家们的极大热情和广泛关注, 人们对该工艺进行了广泛而卓有成效的理论研究。为优化和确定 RTM 工艺条件, 对工艺过程进行模拟并建立数学模型是必要的。近年来 Young 和 Wymer 提出了等温和非等温条件下的二维、三维模内流动模型^[13~15], Trochu 等人则利用有限元方法对 RTM 成型工艺全过程进行了数学模拟^[16,17]。此外, 也有学者对模腔内树脂的压力分布、温度分布及固化度进行预测^[18~20]; 对注模时间、注射过程的流动状态进行分析并建立数学模型^[21~25]。模型的建立和模拟工作的开展, 有助于人们^[25]: ①通过均匀布置注射浇口和排气口确保树脂能够完全充模; ②通过模腔内树脂的压力分布信息核实充模过程中模具的整体性; ③利用充模时间的有关信息优选生产周期。

2 适用于 RTM 工艺的高性能基体树脂

适用于高性能复合材料的基体树脂应具有高的耐热性、耐湿性和优良的力学性能,特别是韧性;特殊应用场合还要求树脂具有某些功能性,如低介电损耗、高导电率、良阻燃性等^[26]。目前,可 RTM 成型的高性能基体树脂主要是热固性树脂,包括环氧树脂、双马来酞亚胺树脂、酞醛树脂和聚氰酸酯树脂等,其中有关前两种树脂的文献报道较多,而适用于 RTM 工艺的传统树脂,如聚酯、乙烯酯、异丁酸酯和丙烯酸酯,均不属高性能基体树脂范畴。

由于 RTM 工艺对树脂体系的特殊要求,现有高性能基体树脂在应用于 RTM 工艺之前,需进行改性。改性的方法可概括为在现有树脂体系基础上,添加稀释剂以降低粘度;重新进行分子设计,合成出满足工艺要求的高性能基体树脂。采用稀释剂改性的树脂虽然获得了低粘度,却以耐热性和强度的降低为代价。在对耐热性和强度要求不高的民用领域,这一改性树脂拥有广阔的市场,但在要求苛刻的航空、航天领域,这一改性方法不被看好。第二种改性方法,由于从树脂的分子结构出发重新进行了分子设计,所以合成出的树脂不仅能满足工艺性能要求,而且能保持原树脂的耐热性和强度,甚至还有较大幅度的提高,因此在应用于高技术领域时更具竞争力。

2.1 环氧树脂

环氧树脂具有良好的工艺性,对成型温度和成型压力要求较低,是目前应用最多的高性能复合材料基体树脂。但为了应用于 RTM 工艺,尚需对树脂体系进行改性,较常用的方法是加入低粘度固化剂或环氧稀释剂,以获得低粘度和长的适用期。

Ciba-Geigy 公司早期开发的 Araldite MY720 和 MY721 树脂(四缩水甘油基二胺基二苯甲烷环氧树脂, TGMDA),是较早应用于高性能复合材料的基体树脂之一,但该树脂粘度较高,不适用于 RTM 工艺。在体系中加入液体酸酐 HY917 做固化剂,树脂粘度下降,贮存期延长,但酸酐作固化剂与 Kevlar 纤维的相容性较差。为此,又选用了低粘度多官能度的环氧化合物作稀释剂,配制成 Araldite LY5210 树脂并以液态芳胺 HY932 为固化剂, DY219 为促进剂,该体系 25℃ 下粘度只有 0.3Pa·s,适用期达 24h,可 RTM 成型^[27]。除了 TGMDA 之外,某些其它类型的多官能环氧树脂体系也适用于 RTM 工艺。我国开发的适用于 RTM 工艺的多官能环氧树脂体系有 TDE-85 环氧/马来酸酐体系, TDE-85 环氧/DDS(二氨基二苯砒)/BF₃·MEA(三氟化硼单乙胺)体系^[28]。

Shell 化学公司利用双酚 F 二缩水甘油醚树脂 DPL-862 和芳香胺固化剂 RSC-763 开发了适用于 RTM 工艺的另一树脂体系,该体系制品具有良好的韧性和较高的耐热性^[29];此外,该公司还开发成功了可 RTM 成型的 EPON HPT-1071,该树脂体系的耐湿热性能好。美国聚合物公司^[30]的 E-905-RTM 为二组分环氧树脂体系,在 70℃ 下粘度为 200-500mPa·s,可稳定保留 8h 以上,在 177℃ 固化后,干态耐热温度为 150℃,湿态为 120℃。用该树脂制得的复合材料(固化工艺为 177℃/2h,纤维体积含量 55%),在 23℃ 下,拉伸强度 890MPa,拉伸模量 66GPa,压缩强度 786MPa,压缩模量 65GPa,层间剪切强度 74MPa;在 150℃ 下,压缩强度 524MPa,压缩模量 66GPa,层间剪切强度 41MPa。

3M 公司推出了据说是第一个设计专用于 RTM 工艺的单组分环氧树脂体系^[31]。Dow 化学公司也不甘落后,开发了一个单组分体系用于 RTM 成型,与传统胺催化环氧树脂相比,这种体系增加了稳定性。

还有一些文献报道了具有低粘度特性的环氧树脂体系,但并未强调专用于 RTM 工艺。如 Hy-sol-Dexter^[32]称发展了一种非 TGMDA 低粘度树脂,室温下可保持 300mPa·s 粘度达 8h 之久;Sumitomo

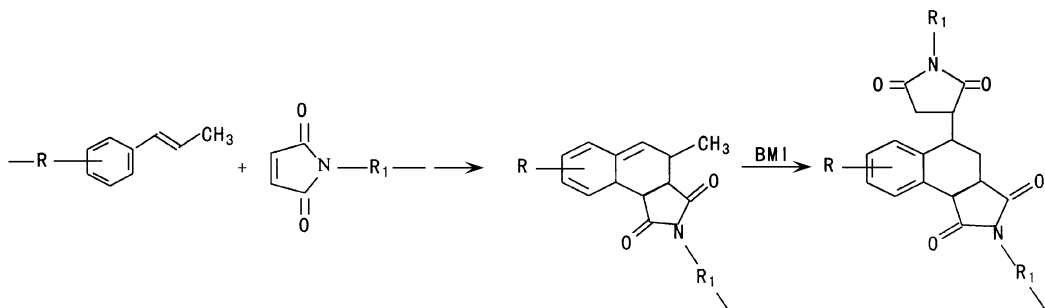


图 2b BMI 与烯丙基封端齐聚物的反应示意图

度降至 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。但高温加热会降低树脂的适用期,因此可将树脂在 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 下压出并将模具预热到 138°C ,以利于低粘度的树脂在模腔内流动和充分浸润增强材料。Compimide 65FWR/T-400 单向布 ($V_f=38\%$) 复合材料室温下拉伸强度达 2220MPa , 拉伸模量 135GPa , 弯曲强度 1660MPa , 弯曲模量 133GPa , 93°C 下的压缩强度为 1410MPa 。Ciba-Geigy 公司开发的基于 4,4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺 (Matrimid 5292) 与 4,4'-二烯丙基双酚 A (Matrimid 5292) 的树脂体系,当组分摩尔比为 $1:0.87$ 时, 100°C 下粘度为 $0.85\text{Pa}\cdot\text{s}$, 适用期约 8h , 适用于 RTM 工艺^[44~46]。此外,美国 DP 研究中心用二烯酯改性的 BMI 树脂^[47]、荷兰 DSM 公司用乙烯基单体改性的 BMI 树脂 (Desbimid)^[48] 也有商品面世。其中 Desbimid 树脂不仅适用于 RTM 工艺,而且可用长丝缠绕及热熔法制备预浸料,此预浸料具有独特的阻燃性和优异的机械性能,成型过程中无低分子放出。

目前,国内也有西北工业大学、四川大学、北京航空工艺研究所等单位从事 RTM 工艺 BMI 树脂的研究开发工作,并已取得了很大成绩。如北京航空工艺研究所开发成功了 QY8911-4 型树脂^[34],该树脂为单组分体系,不含活性稀释剂,在 $105\sim 120^\circ\text{C}$ 时,粘度为 $0.9\sim 1.4\text{Pa}\cdot\text{s}$;西北工业大学的 4503 型树脂^[34]是为 RTM 工艺制造高性能雷达罩专门研制开发的 BMI 基体树脂,它具有传递温度低 (25°C)、适用期长 ($>40\text{h}$)、传递压力小 ($1\sim 3\text{MPa}$)、成型温度低 ($80\sim 120^\circ\text{C}$)、反应性好等优点,固化物耐热性能、力学性能和介电性能优良。此外,鉴于其常温下很低的粘度 ($<0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$),可以用于干法制备预浸料,也可以采用传统成型工艺制得综合性能优良的复合材料。

液晶聚合物 (LCP) 具有优异的力学性能和较低的剪切粘度。低粘度是 RTM 工艺对先进复合材料基体树脂的要求,从而提醒人们可从 LCP 入手研究新型 RTM 工艺用基体树脂。将该思想应用于 BMI 树脂改性有两条途径,一是 LCP 与 BMI 共混;二是合成液晶热固性聚合物,这种材料集液晶聚合物和热固性高分子的性质于一体,将有效改善 BMI 的交联密度和加工工艺性能。四川大学的顾宜、江路霞^[49]等人以双烯丙基联苯醚和 BMI 共聚物为研究对象,制备了液晶网络材料,并表征了其液晶性。

2.3 酚醛树脂

酚醛树脂是最古老的合成高分子。由于其优异的阻燃和低烟特性,以酚醛树脂为基体的复合材料近年来仍受到高度重视。传统酚醛树脂本体粘度大、反应活性低、挥发份多、固化过程中有低分子物释出。由 RTM 工艺对树脂的要求可知,该传统树脂欲应用于 RTM 工艺,需先进行改性。

据报道,美国 Polyflow Developments 公司^[50]采用酚醛树脂 (使用酸性固化剂),用 Prestove RTM 机生产了军工先进复合材料制品;Plastech TT 公司和 Venus 公司也采用酚醛树脂、RTM 工艺成型了军

用制品;美国 Fiberite 公司推出的 FM-4065 树脂适宜于作汽车耐热部件,在 150℃ 下可保持室温机械性能的 70%,此树脂工艺性能优良,可注射、压缩和 RTM 成型;北美 Borden 公司开发的 RTM 酚醛树脂,采用一种二元酸潜伏性催化剂,该树脂在胶粘剂应用上呈现出更高的柔顺性,可低温固化(60~71℃),具有低粘度特性(1Pa·s),所得复合材料制品具有高的耐蚀刻、耐化学性,制品表面类似玛瑙、大理石、花岗岩。

有人^[51]将含 7%~15%水份的 Resole 树脂(A 阶酚醛树脂)用于 RTM 工艺,试图通过温度和水含量的变化来控制树脂的粘度,调节工艺性能。由于水同时也是固化过程的副产物,在成型过程中不可避免地将导致严重问题。也有学者将 Resole 树脂和环氧树脂进行共混^[52],以提高 Resole 树脂的成型工艺性和环氧树脂的阻燃性。所用 Resole 树脂的酚/醛比为 1.0,环氧树脂为 1,4-丁二醇二环氧基醚型,固化剂为三乙烯四胺(TETA),当组分重量比为 100:20 时,共混组分的室温粘度低于 0.25Pa·s,将此体系与玻璃纤维($V_f=40\%$)复合制得的复合材料平均剪切强度为 22.9MPa,当所用玻璃纤维用环氧树脂在丁酮和丙酮溶液中处理后,复合材料的平均剪切强度达 34.1MPa。

虽然通过共混也能获得满足 RTM 工艺要求的树脂体系,但其性能的改善毕竟有限。欲使历史悠久的酚醛树脂在应用于 RTM 工艺时性能获得质的突破,必须从树脂的分子结构出发,重新进行分子设计。

一项研究成果称^[53],生物催化剂阴离子过氧化物酶(由大豆中得到)和过氧化氢能对苯酚的聚合过程起催化作用,可代替通常生产中所用的甲醛。Mead 公司在改进了大豆过氧化物酶和相关的工艺后指出,同标准的苯酚甲醛树脂(PF)相比,该树脂具有某些独特的物理特性:在平均分子量相同的情况下,该树脂的粘度比一般酚醛树脂的低 1/8~1/2。因此,该树脂有望应用于 RTM 工艺。此外,由于分子结构中不存在亚甲基桥,该树脂具有耐热和耐光化学稳定性。聚合反应过程示意图 3:

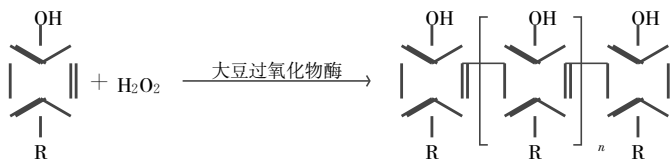


图 3 苯酚的聚合反应

烯丙基线性酚醛树脂^[54](AF, 代号及结构式如图 4)上的烯丙基是 BMI 的优良共聚基团。将该基团引入酚醛树脂分子结构中可增大树脂的分子设计自由度,并且由于烯丙基不易自聚而使树脂具有很长的贮存期,从而改善工艺性能。AF/BMI 树脂体系在固化过程中没有小分子释出,固化后树脂具有优良的力学性能、耐热性能和耐湿热性能,其复合材料在 230℃、250℃ 下具有较高的强度保持率。树脂的分子设计思路是:首先通过一定的反应条件来控制 Novolak 树脂的分子结构和分子量,然后对该树脂进行一定程度的分子修饰,获得烯丙基化树脂,最后将烯丙基化树脂与定量的双马来酰亚胺单体预聚,从而得到改性酚醛树脂。通过对 Novolak 树脂烯丙基化程度的控制,进而对共聚双马来酰亚胺单体用量的控制,既降低了改性树脂的熔体粘度又实现了树脂的加成固化,同时提高了树脂的耐热性。

另有一种改性酚醛树脂的途径是将酚类化合物、甲醛和胺类化合物反应,制成含苯并噁嗪环结构的中间体,固化时噁嗪环打开,发生开环聚合,这样就避免了固化过程有小分子释出^[55~58],反应示意图 5。据研究者称^[59],该树脂与其它热固性树脂相比,突出特点是固化时体积收缩率小,甚

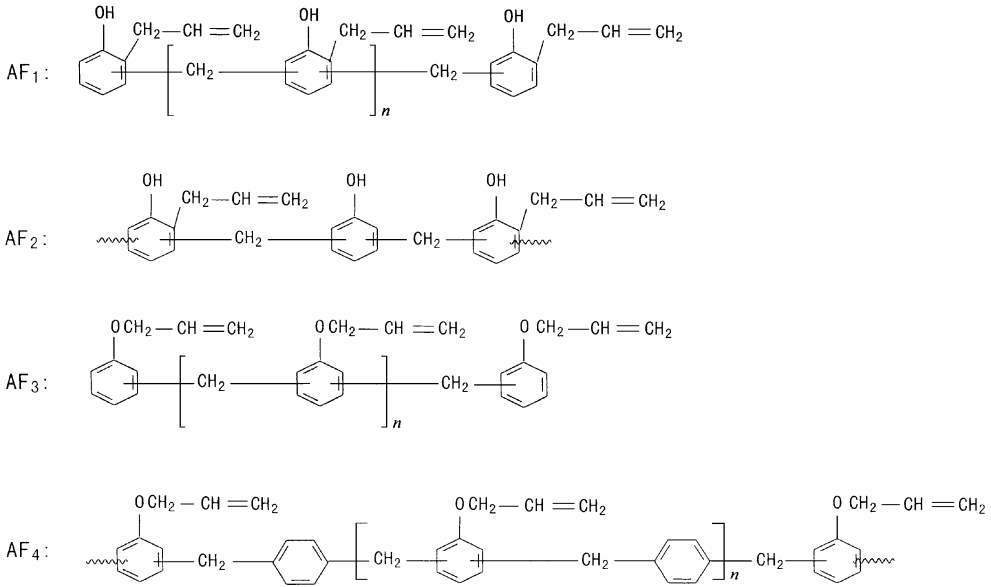


图 4 四种烯丙基化酚醛树脂的分子结构

至达到零收缩。因此用该树脂制成的复合材料具有更加优良的表面和优异的力学性能(内应力小)。文献中虽未特别声明此树脂适用于 RTM 工艺,但固化不释放小分子的特点,符合 RTM 工艺对树脂的要求,因此有望通过改善工艺性将之应用于 RTM 工艺。

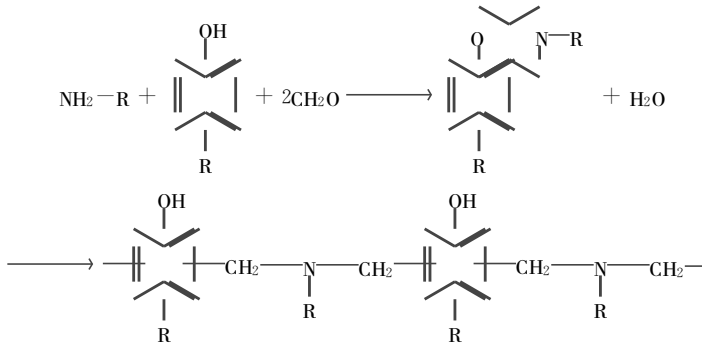


图 5 苯并噁嗪型酚醛树脂的合成与开环聚合

2.4 氰酸酯树脂

氰酸酯树脂(Polycyanate Esters)是一类主链或交网络上具有 2,4,6-三氧代,1,3,5-均三嗪结构重复单元的高聚物,主要由芳基氰酸酯单体或其预聚体通过—O—C≡N 活性端基三聚成环,链逐步增长而得。树脂的分子结构如图 6 所示。

氰酸酯树脂由于其基本结构为三嗪网络和含有醚键,因此树脂具有高的耐热性、湿热稳定性、韧性、阻燃性和优良的介电性能。在常温下,树脂多为固态或半固态物质,可溶于丙酮、丁酮、氯仿等溶剂中,与玻璃纤维、Kevlar 纤维、碳纤维等有良好的浸润性,表现出优良的粘性或流变学特性。单体或预聚体在固化时不放出挥发成份,不需外加固化剂,这一特点使该树脂应用于 RTM 工艺成为可能。

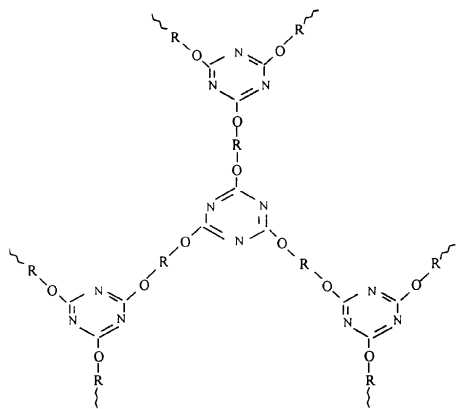


图 6 氰酸酯树脂的分子结构示意图

尽管氰酸酯树脂具有类似于环氧树脂的工艺特性和预聚体(或单体)固化时不放出小分子等优点,但受低粘度要求的限制,可供开发应用于 RTM 工艺的氰酸酯树脂品种较少。其中,最可能用于 RTM 工艺的是 R 基结构较简单且规整性差的二氰酸酯单体。如 Chen Yung Tin 报道了 R 基为甲基二苯基甲烷的氰酸酯^[60],该氰酸酯单体在室温下具有低粘度(0.1mPa·s)和优良的贮存稳定性;其三聚反应是一个二级反应过程,同时聚合反应热较高。

西北工业大学的赵磊、梁国正等人研究了双酚 A 型氰酸酯树脂(BCE)与 E-51 型环氧树脂(EP)的共混改性树脂^[61],发现当 BCE:EP=60:40

时,树脂在 60℃的粘度为 500mPa·s,室温贮存期为 13 天,满足 RTM 工艺要求。树脂玻璃布层压板的室温力学性能为弯曲强度 580MPa,拉伸强度 627MPa,层间剪切强度 58.3MPa(干态),水煮 100h 后为 43.7MPa,该复合材料的树脂含量为 40.8%。

2.5 其它树脂

可应用于 RTM 工艺的基体树脂还包括聚苯乙烯基吡啶树脂(PSP)、乙炔基封端树脂(AT)、苯并环丁烯树脂(BCB)等。

聚苯乙烯基吡啶树脂(PSP)是法国 SNPE 公司开发成功的一种芳杂环聚合物,它是在强酸催化下,由芳醛和吡啶衍生物反应制得,如图 7 所示。该公司开发的 6022PL 树脂(由 2,4,6-三甲基吡啶和对苯二甲醛制取)和 7022PL 树脂(由 2,4,6-三甲基吡啶和对苯二甲醛/2,2'-二甲酰基二苯基丙烷制取)在室温下为半固体,据称可应用于 RTM 工艺。在 120℃下,这两种树脂的粘度分别为 0.08~0.15Pa·s 和 0.05~0.1Pa·s。据推测,其固化交联反应是在 200~250℃下通过剩余甲基和醛基间的反应来完成的^[62]。

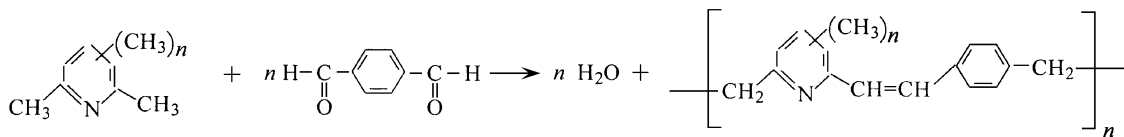


图 7 PSP 树脂的制备

早在 20 世纪 70 年代,乙炔基封端树脂(AT)就得到了研究开发,该树脂的一个突出特点是:在无催化剂作用下易进行热固化。乙炔基封端的 4,4'-双(3-乙炔基苯氧基)二苯砜(ATS)和 4,4'-乙炔基苯基双酚 A(ATB)是两种研究较多的 AT 树脂。其中 ATB 树脂 80℃下粘度为 0.12Pa·s,适用期长,固化产物可在 205~233℃(湿态)下长期使用,树脂因固化交联密度高而脆性较大^[63]。Hercules 等公司对乙炔基封端的亚苯基聚合物(又称 H 树脂)进行了研究^[64],其 B 阶树脂结构如图 8 所示。该树脂支化度高,加工温度较低,在 23℃时弯曲强度为 35~70MPa,弯曲模量为 4.8~8.4GPa;360℃时弯曲强度为 35~55MPa,弯曲模量为 3.4~4.8GPa。

据报道,Arnold 和 Tan 已成功地制得了一系列苯并环丁烯封端的酰亚胺单体(BCB)^[65],如图 9

所示。这些树脂可在 $100\sim 170^{\circ}\text{C}$ 进行 RTM 成型加工, 在 230°C 以上进行固化交联。DOW 化学公司开发的 BCB 树脂 XU35040.00L^[66], 室温下为固体, 在 158°C 粘度极低, 可象水一样流动, 在 165°C 经 $100\sim 150\text{min}$ 粘度几乎没有变化。Wai Martin 研制了一种可用于 RTM 成型的二酮-双苯并环丁烯树脂, 该树脂加工粘度低, 注射温度下适用期超过 3h, 固化树脂 T_g 为 330°C 。Lee 等对该树脂进行了热氧稳定性研究, 结果表明 G30-500 型 S 玻璃布增强的复合材料可在 260°C 下长期使用^[67]。

邻苯二氰树脂作为潜在的耐热聚合物可广泛用作复合材料基体树脂、粘合剂和导电材料。近来美国 NRL 的 Satya B. Sastri 等^[68]报道了 4,4'-二(3,4-二氰苯氧基)二苯(BPh)单体用作复合材料基体树脂, 该树脂起始熔体粘度低 ($100\sim 200\text{cPa}\cdot\text{s}$), 可以用 RTM 工艺进行成型。树脂固化后(固化工

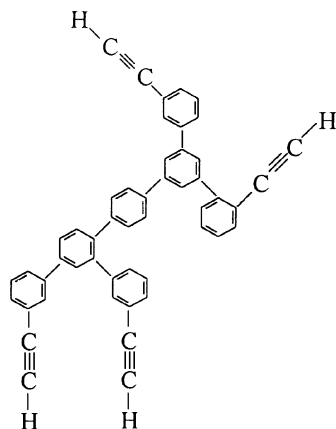


图8 H树脂的分子结构示意图

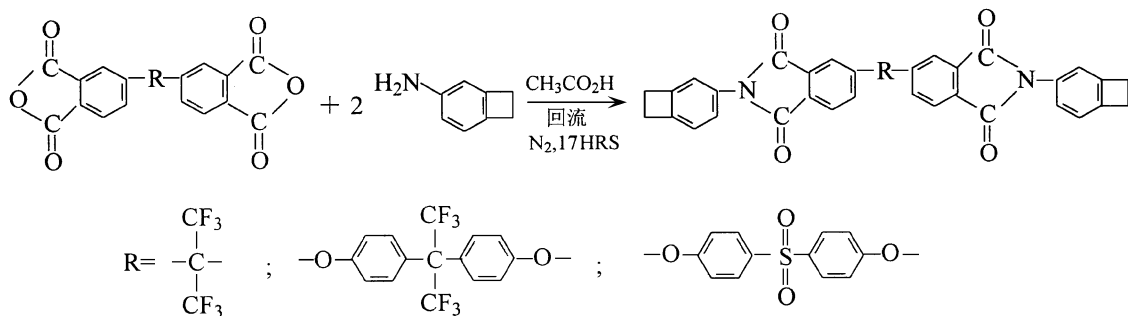


图9 苯并环丁烯封端的酰亚胺单体

艺 $8\text{h}-325, 350, 375^{\circ}\text{C}$), DMA 图谱上没有明显的玻璃化温度转变峰。固化树脂粉末的热失重发生在 450°C 以上, 惰性气氛(N_2)下, 1000°C 的残碳率高达 $50\%\sim 60\%$, 耐热性优异。

3 结语

众所周知, 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 RTM 成型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。此外, 对于三维编织增强体而言, RTM 是最有效的成型工艺。因此可以相信 RTM 工艺将在关键性复合材料部件的制造中得到越来越广泛的应用。

为了发展 RTM 工艺必须攻克下列至关重要的课题:

- (1) 低成本、高效率的预成型坯生产技术;
- (2) 低成本、可加热、具有适当寿命的模具制造技术;
- (3) 具有低粘度、可快速固化、性能优良的基体树脂。

在复合材料基体树脂方面,我国对适用于 RTM 工艺树脂的研究工作远不能满足工业部门的要求,如航空、航天等工业部门需要的高韧性 RTM 树脂,耐高温(长期耐 300℃ 以上或短期耐 500℃ 以上)RTM 树脂。这些对高分子材料研究人员都是有力的挑战。

参考文献:

- [1] C Frank Robertson·J Brit Polym, 1998, 20, 417.
- [2] White W D·31st Inter SAMPE Symp, 1986, 622.
- [3] Willam C Schiltz·44th Annual Conference, Comp Inst·The Society of the Plastics Institute, Inc, 1989, 6.
- [4] Potter K D·ed G Bartelds & R J Schlieckelmann·Elsevier Science Publishers·The Netherlands, 1985, 247.
- [5] 潘炯玺,译·国外塑料, 1993, (1), 24.
- [6] 李萍,陈祥东·材料工程, 1998, (1), 46.
- [7] Hayward J S, Harris B·纤维复合材料, 1991, (3), 43.
- [8] Young W B, Tsong C W·J Reinf Plast & Compos, 1994, (13), 467.
- [9] Hayward J S, Harris B·SAMPE, 1990, 26(3), 39.
- [10] Alan Harper·Reinforced Plastics, 1990, 34(5), 24.
- [11] Siegfried W H, et al·Reinforced Plastics, 1991, 35(4), 38.
- [12] 董永祺·玻璃钢, 1998, (1), 32.
- [13] Young W B·Polym Compos, 1994, 15(2), 118.
- [14] Young W B·J Reinf Plast & Compos, 1995, 14, 310.
- [15] Wymer S A, Engel R S·9th Proc Int Conf Compos Mater, 1993, 537.
- [16] Trochu F, Hoareav C, Gauvin R·9th Proc Int Conf Compos Mater, 1993, 537.
- [17] Trochu F, Gauvin R·J Reinf Plast & Compos, 1994, 13, 467.
- [18] Mohan R V, Ngo N D, Tamma K K·Polym Eng and Sci, 1999, 39(1), 26.
- [19] Lin-Wu Honurng, Chin-Yuan Chang·J Reinf Plast and Compos, 1993, 1081.
- [20] El Browzi A, Granger R, Bowzon J, et al·J Polym Eng, 1990, 9(2), 106.
- [21] Lin R J, James Lee L, Ming J Liow·Polym Composites, 1993, 14(1), 71.
- [22] Dave R, Kardos J L, Dudukovic M P·Polym Compos, 1987, 8(1), 29.
- [23] Raymond Gaurin, Francois Trodiu·Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1993, 19, 151.
- [24] Erwin W Liang, Wang H P, Erin M Perry·Advances in Polymer Technology, 1993, 12(3), 243.
- [25] Trochu F, Gawin R, Gao D M·Advances in Polymer Technology, 1993, 12(4), 329.
- [26] 蓝立文·材料工程, 1995, 9, 6.
- [27] Stank E B, et al·35th Inter SAMPE Symp, 1990, 782.
- [28] 高文,冯志梅,吴秀远·宇航材料工艺, 1998, 4, 53.
- [29] Schlandt L M, et al·33rd Inter SAMPE Symp, 1988, 625.
- [30] US Polymeric Data Sheet E-905-RTM.
- [31] Hackea S C·35th Inter SAMPE Symp, 1990, 1398.
- [32] Browne J, Howkins D, Steiner P·29th National SAMPE Symposium, 1984, 1141.
- [33] Saito Y, Kamino K, Morii A, et al·32th Inter SAMPE Symp, 1987, 1119.
- [34] 梁国正,顾媛娟·双马来酞亚胺树脂·北京:化学工业出版社, 1997.
- [35] Stenzenberger, Horst, Schriesheim, et al·US Patent 4,211,860, 1980.
- [36] Nash H C, Paranski C F, Ting R I·ACS Org Coating & Plast Chem, 1979, (46), 877.
- [37] Stenzenberger H D, Konig P, Romer W, et al·29th National SAMPE Symposium, 1984, 1043.
- [38] Raymond C Loszewsk, Rovert T Alerez·GB Patent 2,139,628A, 1984.
- [39] Yamamoto Y, et al·30th National SAMPE Symposium, 1985, 903.
- [40] Shaw, S J·Int J Adhesion & Adhesives, 1985, 123.

- [41] Dane L N. 33rd International SAMPE Symposium, 1988.
- [42] Kevin D Potter. 32rd International SAMPE Symposium, 1987.
- [43] Stenzerberger H D, Konig P, Romer W, et al. 32nd International SAMPE Symposium, 1987, 44.
- [44] Chaudhari M A, King J J. SME Conference, 1985 Paper MF 85503.
- [45] King J J, Chaudhari M, Zahir S. 30th National SAMPE Symposium, 1985, 903.
- [46] King J J, Chaudhari M A, Zahir S. 29th National SAMPE Technical Conference, 1986, 694.
- [47] Dane L N. 33rd International SAMPE Symposium, 1988.
- [48] Kevin D Potter. 32rd International SAMPE Symposium, 1987.
- [49] 顾宜, 江路霞, 等. 热固性树脂, 1994, 3, 17.
- [50] 董永祺. 增强塑料技术与应用开发. 北京: 中国玻璃钢工业协会出版, 1992.
- [51] Sticklen J, et al. Intelligent Systems Laboratory, Michigan State University. <http://islnotes.cps.msu.edu/trp/back/cur-phfr.html>, 1999.
- [52] Manfredi L B, Claro J A, et al. Polymer Composites, 1999, 20(5), 675.
- [53] Pokora, Alexander R, Willeam L, et al. US Patents, 4647952, 1987.
- [54] 梁国政, 顾媛娟, 蓝立文, 等. 西北工业大学. 烯丙基新酚树脂的研究鉴定资料, 1993.
- [55] Schreiber, Herbert, Mutschellen. Ger Patent, 2323936, 1973.
- [56] Higginebottom H P, Drumm M F, et al. US Patent, 4557979, 1984.
- [57] 顾宜, 鲁在君, 等. 工程塑料应用, 1995, 23(2), 1.
- [58] Ishida H, Allen D J. J Polym Sci Polym Phys, 1996, 34, 1019.
- [59] Ishida H, Hong Yee Low. Makromolecules, 1997, 30, 1099.
- [60] Yung Tin Chen. 24th Inter SAMPE Tech Conf, 1992, 630.
- [61] 赵磊, 梁国正, 等. 工程塑料应用, 2000, 28(3), 7.
- [62] Clavreul R, Bolck B, et al. Makromolecular Chemistry, 1987, 188, 47.
- [63] Steiner P A, Browne J, et al. 32nd International SAMPE Symposium, 1987, 807.
- [64] Bednarski T M, Delnero J H, et al. 33rd SPE Technical Conference, 1975, 478.
- [65] Arnold F F, Tan L S. 31st International SAMPE Symposium, 1986, 968.
- [66] Kirchhoft R A, et al. 18th International SAMPE Technical Conference, 1986, 78.
- [67] Lee W M, Laman G A. 37th International SAMPE Symposium, 1992, 679.
- [68] Satya B Stitri, Teddy M Keller. J Polym Sci; Polym Chem, 1999, 37(13), 2105.

Resin Transfer Molding and Advanced Polymers for Resin Transfer Molding

YAN Ye-hai, ZHAO Tong, YU Yun-zhao

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: In this paper, the principle of Resin Transfer Molding (RTM) technology for composite processing is introduced, and the requirement of the resins for RTM is discussed. Advanced polymers developed for RTM are reviewed with the emphasis on their performance and commercial applications.

Key words: Composite material; Resin transfer molding; Advanced polymers