DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2008.15.027

为树脂转移注射工艺开发的新型PMI泡沫

New Type PMI Foam for Resin Transter Technique

赢创德固赛(中国)投资有限公司上海分公司　胡　培

胡　培

赢创德固赛(中国)投资有限公司高性能聚合物业务部门中国区航空材料产品总监,主要从事复合材料芯材的研究和市场开发。

因为加工的原因,即使100%的闭孔泡沫芯材在表面也有开孔,这在RTM注射过程中,树脂会浸入,导致夹层结构部件的总重量增加,而这是我们所不希望看到的。针对这个问题,本文主要介绍了2种针对RTM工艺特别开发的新型ROHACELL泡沫。

在复合材料的制造过程中,树脂转移模塑(RTM)工艺能够显著降低成本。但是,芯材的选择以及夹层结构的制造过程仍然受到工艺条件的制约,例如固化过程中的高压和高温产生的蠕变问题和芯材的树脂吸收率等。因为蜂窝是开孔结构,只能在经过复杂的处理后才能用于RTM工艺。使用RTM工艺的客户要求芯材具有ROHACELL的高力学性能指标,加上泡沫本身的低树脂吸收率。因为加工的原因,即使100%的闭孔泡沫芯材在表面也有开孔,这在RTM注射过程中,树脂会浸入,导致夹层结构部件的总重量增加,而这是我们所不希望看到的。

针对这个问题,本文主要介绍了2种针对RTM工艺特别开发的新型ROHACELL泡沫。

树脂转移模塑

目前,有很多不同的RTM工艺,例如真空辅助RTM(VARTM)、差压RTM(DPRTM)、结构反应注射模塑(SRIM)、单管注射(SLI)、真空辅助树脂注射(VARI)、Quickstep®、SCRIMP®等。所有这些工艺都有一个共同点,就是使用低粘度的树脂通过压力梯度浸润复合材料预成型件。根据各自工艺的不同,可以通过树脂罐加压,在注射前对复合材料预成型件抽真空,对树脂升温,降低粘度等。预成型件可以通过对模或者真空袋保持形状。在RTM工艺中,采用低粘度的树脂有以下几个原因:

(1)树脂能够完全流过模具;

(2)对高粘度的树脂,需要的注射压力也高,这会增加模具成本和芯材的承受能力;

(3)完全浸润纤维。

当然,树脂不仅需要填充纤维之间的间隙,还需要填满夹层结构预成型件里面的所有空隙。对此,开

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

孔的蜂窝芯材只有在经过了复杂的处理以后，才能用在RTM工艺中。另外一方面，对于泡沫材料，必须具有很高的闭孔率，100%闭孔结构的ROHACELL泡沫可以用于RTM工艺。

因为所有的泡沫芯材的经过机械加工，表面会有开孔。在RTM注射过程中，树脂会浸入，额外地增加夹层结构的重量。

表面树脂吸收量

芯材表面树脂吸收量，即在夹层结构的制造过程中，芯材表面吸收树脂的量，可能会对夹层结构的总重量产生很大的影响。考虑到夹层结构纤维增强面板比较薄，芯材采用长20mm、密度为50kg/m^{3}的芯材，重量计算如下：

表1 夹层结构的重量组分

项目	表面树脂吸收量/(g·m^{-2})	占比/%
夹层结构的面板（纤维和树脂）	2×500	36
芯材表面吸收的树脂	2×400	28
芯材	1000	36
合计	2800	100

1 表面树脂吸收量的估计

泡沫芯材的表面树脂吸收量是由于表面开孔导致，和很多参数相关，例如树脂粘度、工艺过程中施加的压力差、树脂浸润芯材的能力(表面能)、树脂添加剂和芯材的加工方法(通过打磨还是机械切割)。所以，对于某种特定的芯材，不能给出一个表面树脂吸收量的统一值。对于任何夹层结构，在一定的工艺条件下，可以确定一个准确的值。

为了对不同芯材进行对比，将一个已知体积的芯材样件放入空腔，抽真空，用蔬菜油注入，测量表面油的吸收量，确定表面的开孔率。使用蔬菜油是因为其粘度和RTM树脂的注射粘度相当。利用天平测定试样表面油的吸收量。

所有材料吸油量在100mL/m^{2}以内。表面吸油量和密度以及材料型号有关。密度的影响在于泡沫发泡倍率的增加，泡沫密度减少，平均孔隙直径增加。大的孔隙能够导致在机加以后，泡沫表面的大的开孔。

2 降低表面树脂吸收量

基于上面的讨论，泡沫芯材表面吸收树脂的原因是芯材表面有开孔。这样带来的问题是为了减重，如何降低树脂吸收量，主要有以下几种可能性。

(1) 通过改变工艺条件或者添加剂，提高树脂粘度。但这对于RTM工艺不合适，因为树脂需要完全填充模具和全部浸润纤维预成型体。

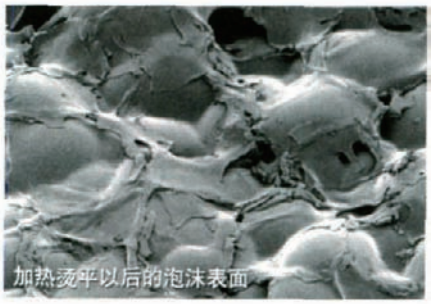
(2) 利用涂抹或者加膜来闭合表面，降低树脂吸收量。但是这也带来自身重量的增加，产生额外的工艺步骤。

(3) 加热烫平表面。在很小的压力下，通过加热处理，可以闭合表面开孔。泡沫的表面看上去象下面的样子。

尽管可以通过这种方式，闭合表面大多数的空穴。热处理意味着需要特殊加工的模具，额外的加工步骤。模具限制着这种方法只能用于简单的形状，芯材的重量有少许的增加，因为芯材从过大的尺寸缩小到最终的形状。

(4) 减小泡沫孔隙直径。浸入树脂的那层孔隙的厚度设为t，这可以假定树脂的表面吸收量～t～孔隙直径。

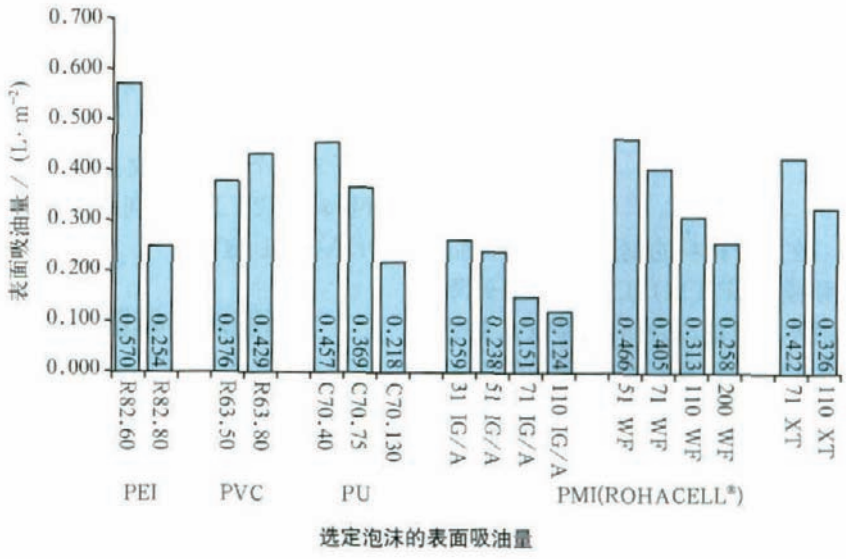
所以孔隙直径的减少，一定会降低表面树脂吸收量，同时夹层结构的工艺过程不会发生任何改变。


加热烫平以后的泡沫表面

RTM工艺泡沫芯材

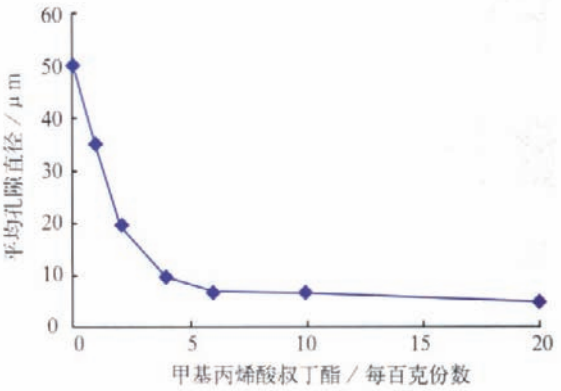
对于有着良好强度重量比要求的夹层结构，许多工艺参数需要优化。例如，面板需要有高纤维体积分数，避免孔隙和气孔。为此，许多RTM工艺使用的压力达到0.7MPa，为了保证树脂有很好的流动性，温度升高。高性能树脂，例如Hexel公司RTM 6树脂需要在180℃温度附近固化。除这些性能以外，泡沫芯材必须能够足以承受压缩蠕变。

密度75kg/m^{3}的ROHACELL



?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

WF-HT 在 0.5MPa 和 180 ℃ 温度条件下，不会出现明显的压缩蠕变。材料的吸油量中等，大约是 0.40 L/m^2，这在一些重量要求严格的场合，可能不被接受。为此，我们开发了能够定制 ROHACELL 孔隙直径的方法，降低表面吸油量，同时需要继承 ROHACELL WF 泡沫良好的热力学性能。



定制ROHACELL的孔隙平均直径

有 2 种新型的 ROHACELL 泡沫：

(1) RIST (Resin Infusion Structural)，树脂注射结构型号。泡沫具有中等孔隙大小，在保持和面板良好粘接的同时，降低树脂吸收量。

RIMA (Resin Infusion Manufacturing Aid)，树脂注射工艺辅助型号。这种泡沫的树脂吸收量可以忽略，但值得注意的是，通过滚筒剥离试验发现芯材和面板之间的粘接比较差。

ROHACELL RIST 和 RIMA 具有细小的孔隙结构，大幅度降低了表面吸油量。因为细小的孔隙结构，ROHACELL RIMA 的力学性能甚至优于 WF。

表面粘接

细小孔隙泡沫的低表面树脂吸收量会导致滚筒剥离试验表征的表面粘接性能的降低(ASTM D1781)。在这个试验中，夹层结构的面板夹在一个滚筒上，通过滚筒施加扭矩作用在和芯材粘接的面板上。转动滚筒需要的扭矩也就是剥离强度。

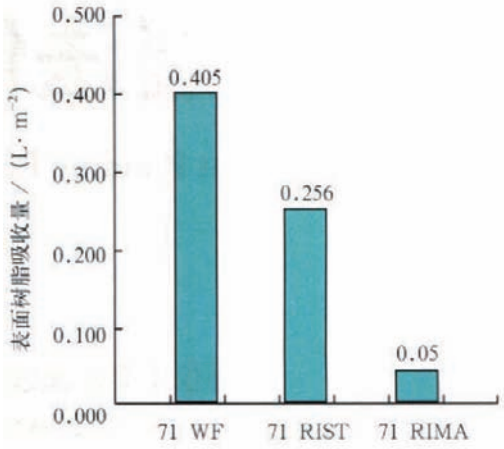
表2 ROHACELL®泡沫的力学性能

ROHACELL®	51WF	51RIMA	71WF	71RIST	71RIMA	110WF	110RIMA
密度 / (kg• m^{-3})	52	42	75	75	65	110	93
压缩强度 /MPa	0.8	0.79	1.7	1.75	1.67	3.6	
拉伸强度 /MPa	1.6	1.65	2.2		2.58	3.7	3.97
杨氏模量 /MPa	75	59	105		90	180	139
断裂应变 /%	3	9.8	3		10.5	3	8.4
热变形温度 /℃	205	220	200		225	200	

表3 不同ROHACELL型号芯材的夹层结构的剥离强度

ROHACELL®	71 WF	71 RIST*	71 RIMA
密度 / (kg• m^{-3})	70	76	72
剥离强度 / (N• mm• mm^{-1})	35.7	28.8	3.5
破坏	泡沫	泡沫	泡沫
表面树脂吸收量 / (g• m^{-2})	550	280	<50

和预想的一样，随孔隙大小的减少，表面树脂吸收量降低。但是，同样，对 RIMA 泡沫能够达到的剥离强度也很低。需要注意，对于所有的夹层结构试验件，在试验过程中都是泡沫自身发生破坏，即在剥离后的面板上总是保持有一层薄的泡沫层。所以，泡沫和树脂之间的粘接不会发生破坏，而是和面板近邻的一层泡沫发生破坏。对滚筒剥离试验进行仔细研究，会发现导致这个现象的原因。在试验过程中，剥离力集中在一个很小的区域，导致剥离前锋周围的泡沫受到高应力作用。



ROHACELL的表面吸油量

在剥离力集中在接近剥离前锋的区域时，被树脂填充的孔隙会将载荷分布到更大的区域。对于细小孔隙的泡沫，填充的空穴小，载荷也被分布到较小的区域，产生的应力很容易超过泡沫的强度，面层被剥离。对比而言，粗大的泡沫产生的大的树脂填充空穴，会将载荷分布到一个大的区域，降低应力。在滚筒剥离试验中，剥离前锋的剥离应力达到峰值。另外一种情况是剥离力作用在整个夹层结构的表面，这和平拉试验相同。这里，夹层结构面板胶接在加载块上。很高兴可以看到，在这种情况中在典型的拉伸载荷作用下，夹层结构的破坏是因为芯材中间产生的裂缝所致。

因为这 2 种试验都不同于通常夹层结构的使用环境，需要讨论是不是有更加合适的方法来确定夹层结构的强度以及发生损伤以后的夹层结构的强度。有一个建议是夹层结构梁的 4 点弯曲试验，面板的一部分人工的设定剥离。

(责编 依然)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net