

树脂黏度变化对 RTM 成型工艺的影响

陈幸开^{1 2)} ✉

1) 建设机械关键技术国家重点实验室, 长沙 410013 2) 中南大学航空航天大学学院, 长沙 410083
✉ 通信作者, E-mail: chenxingkai@csu.edu.cn

摘 要 采用黏度计测定不同初始温度下环氧树脂的黏度, 通过拟合法建立环氧树脂的工程黏度模型. 将黏度模型引入树脂传递模塑(resin transfer molding, RTM) 成型树脂流动模拟中, 结合 PAM-RTM 软件模拟不同初始温度下树脂的填充过程, 讨论树脂黏度变化对 RTM 成型过程树脂流动行为的影响. 结果表明, 随着树脂初始温度的上升, 填充时间先降后升, 在初始温度为 40 °C 时填充时间最短. 树脂黏度变化对大型结构件 RTM 成型影响显著.

关键词 环氧树脂; 树脂传递模塑; 黏度; 计算机模拟
分类号 TB333

Influence of the viscosity change of resin on the RTM process

CHEN Xing-kai^{1 2)} ✉

1) State Key Laboratory of Construction Machinery, Changsha 410013, China
2) School of Aeronautics and Astronautics, Central South University, Changsha 410083, China
✉ Corresponding author, E-mail: chenxingkai@csu.edu.cn

ABSTRACT The viscosity of epoxy resin was tested by viscometer, and an engineering viscosity model was constructed by the fitting method. In this simulation, the viscosity model was applied to predict the flow process of epoxy resin with different initial temperatures by using PAM-RTM. The influence of the viscosity change of epoxy resin on resin transfer molding (RTM) was discussed in detail. The results show that the filling time of RTM decreases first and then increases as the initial temperature increases, and the shortest filling time is acquired at 40 °C. The viscosity change of epoxy resin has remarkable influence on the RTM of large scale structure.

KEY WORDS epoxy resin; resin transfer molding (RTM); viscosity; computer simulation

树脂传递模塑(resin transfer molding, RTM) 是将树脂注入到预先铺好增强体的密闭模腔内, 使树脂缓慢浸渍增强体, 直到填满整个模腔, 最后固化成型的工艺方法. 在整个工艺过程中, 树脂的流动与固化是 RTM 成型的关键步骤. 为制备高性能 RTM 制件, 必须对树脂的流动行为及固化过程进行深入研究^[1-6]. 适用于 RTM 成型工艺的树脂具有较为严格的要求, 黏度必须适中, 太大或太小都会导致工艺的失败. 另外, 在树脂的流动过程中伴随着树脂的固化, 从而引起树脂黏度的变化. 因此, 研究 RTM 成型工艺过程中树脂的黏度变化对 RTM 成型工艺的控制及制品性能的优化

具有重要的意义.

Naik 等^[7] 针对 RTM 和 VARTM 成型工艺, 分别研究增强体结构、注射压力、流体种类、黏度、模具压力等因素对渗透率的影响. Saouab 等^[8] 分别采用二维模型和三维模型研究厚复合材料构件的树脂流动行为, 指出复合材料厚度方向对树脂流动行为的影响. 刘刚等^[9] 以复合材料连杆为研究对象, 采用 PAM-RTM 模拟不同注射方式对树脂充模时间的影响, 从而确定最佳的注射口位置. 柴红梅等^[10] 依据树脂的黏度及固化性能, 研究适用于 RTM 成型工艺的最佳配方. 国内外在数值模拟和适用于 RTM 成型工艺的树脂体系已

有较为系统的研究,但针对于 RTM 成型工艺过程中树脂固化对树脂流动行为影响的研究鲜有报道。

本文研究 RTM 工艺过程树脂的流动行为,建立树脂在 RTM 成型过程中的工程黏度模型,并将其引入到树脂流动模拟中,采用 PAM-RTM 数值模拟软件,分析树脂黏度变化对 RTM 成型工艺的影响^[11-12]。

1 实验

1.1 实验原料

RTM 树脂为环氧树脂 EPOLAM2031CN,由上海葛科颂化工产品有限公司提供,环氧树脂与固化剂配比(质量比)为 100:26,树脂与固化剂混合前黏度为 1.30 Pa·s,混合后黏度为 0.35 Pa·s。增强材料为碳纤维 T300 单向布 200 g·m⁻²,由宜兴市超俊碳纤维制品有限公司提供。

1.2 实验设备

黏度测试设备为 SNB-1A-J 高温数字黏度计,由上海方瑞仪器有限公司生产,测试范围 0.01 ~ 200 Pa·s,测试误差为 ±3%,重复误差为 ±0.5%。RTM 成型设备为 RTM-5L,由北京鸿雄狮技术开发有限公司生产,注射压力 0 ~ 1 MPa,最高加热温度 150 °C。RTM 平板模具,自制 500 mm × 500 mm。

1.3 实验过程

采用 SNB-1A-J 高温数字黏度计测量树脂黏度,树脂的初始温度分别为 20、30 和 40 °C,每 5 min 记录一次数据,获得树脂黏度与时间的关系。

采用自制平板模具进行 RTM 成型实验,记录树脂流动前沿与相应时刻,结果用于数值模拟结果的对比。

2 树脂黏度模型

2.1 树脂黏度测试实验结果

采用 SNB-1A-J 高温数字黏度计测量初始温度分别为 20、30 和 40 °C 下树脂的黏度变化,结果如图 1 所示。

从图中可以看出:树脂的初始温度越高,其初始黏度越低,随着时间推移,树脂的黏度逐渐增大;到后期,初始温度越高树脂黏度越大。这是由于在初期,树脂未发生交联反应,树脂分子的运动随着温度的提高而变得容易,从而表现出较低的树脂黏度。可见初始温度越高,其黏度越低,此时黏度的变化主要是由物理变化决定的。随着时间的推移,树脂开始固化反应,交联生成更大的分子与支链结构,阻碍树脂分子的运动,黏度逐渐上升。初始温度越高,其固化反应越快,黏度也相应升高,因此在后期,初始温度越高,树脂黏度反而越大,此时黏度的变化主要是由化学变化决定的。

2.2 树脂黏度模型的建立

在树脂固化过程中,物理和化学两种因素将导致

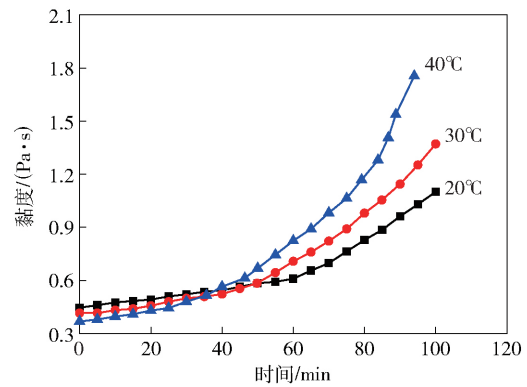


图 1 不同初始温度下树脂黏度与时间的关系

Fig. 1 Relation between resin viscosity and time at different initial temperatures

树脂体系黏度变化。其变化过程可用三个阶段描述:(1)物理变化引起的黏度下降远远大于化学变化引起的黏度上升 $\Delta\eta < 0$; (2)物理变化引起的黏度下降与化学变化引起的黏度上升相接近 $\Delta\eta \approx 0$; (3)物理变化引起的黏度下降远远小于化学变化引起的黏度上升 $\Delta\eta > 0$ 。整个过程的黏度变化可表示为

$$\Delta\eta = \Delta\eta_0 + \Delta\eta_c \quad (1)$$

式中 $\Delta\eta$ 表示体系的黏度变化, $\Delta\eta_0$ 表示温度 t 引起的黏度变化, $\Delta\eta_c$ 表示化学变化所引起的树脂黏度的变化。

为建立适用于 RTM 成型数值模拟的黏度模型,采用实用性较强的工程黏度模型。假设树脂在固化过程中黏度变化是体系物理作用和化学作用相互耦合的结果并建立黏度变化的经验方程。根据黏度模型,环氧树脂的黏度可表示为

$$\eta_t = \eta_0 + Ae^{Bt} \quad (2)$$

式中: η_t 为树脂在 t 时刻的黏度; η_0 为树脂固化前的黏度; A 为树脂体系的模型参数,表征体系黏度变化规律; B 为固化反应速率的模型参数。其中 η_0 符合阿累尼乌斯方程,可表示为

$$\eta_0 = C_1 e^{C_2/T} \quad (3)$$

式中, T 为热力学温度, C_1 和 C_2 为模型参数。

对方程进行对数变换可得:

$$\ln\eta_0 = \ln C_1 + C_2/T \quad (4)$$

其中 C_1 和 C_2 为常数,因此 $\ln\eta_0$ 与 $1/T$ 存在线性关系。对 $\ln\eta_0$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,其拟合结果如图 2 所示。根据拟合结果可求得树脂的初始黏度 η_0 的表达式为

$$\ln\eta_0 = 3.158 + 865.025/T \quad (5)$$

$$\eta_0 = 24.388 \times e^{865.025/T} \quad (6)$$

将式(2)两边取对数后得到 $\ln(\eta_t/\eta_0)$ 与 t 的关系,对 $\ln(\eta_t/\eta_0)$ 与 t 的关系进行非线性最小方差拟合,拟合结果如图 3 所示。

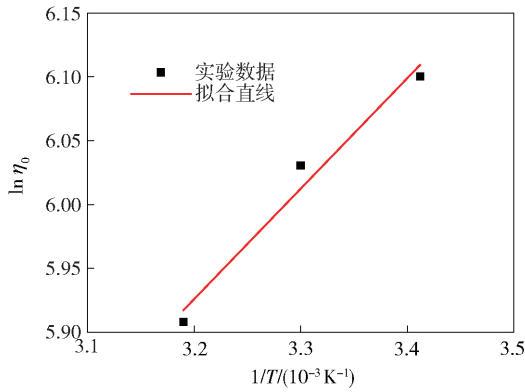


图 2 $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 2 Relation between $\ln \eta_0$ and $1/T$

$$\ln(\eta_t - \eta_0) = \ln(Ae^{Bt}). \quad (7)$$

通过三组不同温度下 $\ln(\eta_t/\eta_0)$ 与 t 的曲线拟合, 得到模型参数 A 与 B , 结果见表 1. 再对 $\ln A$ 与 T 、 $\ln B$ 与 T 进行线性拟合, 求得 A 、 B 与温度 T 之间的关系.

表 1 模型参数 A 与 B 的拟合值

Table 1 Fitted values of A and B

温度/°C	A	B
20	0.816	0.00987
30	0.761	0.01397
40	0.695	0.01916

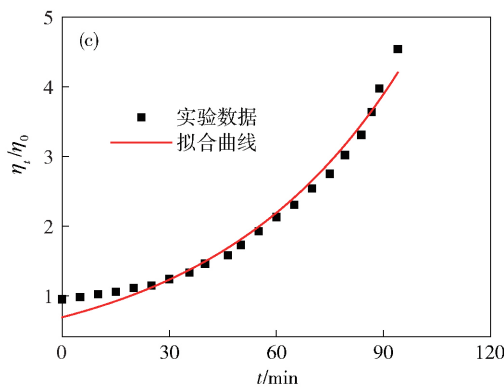
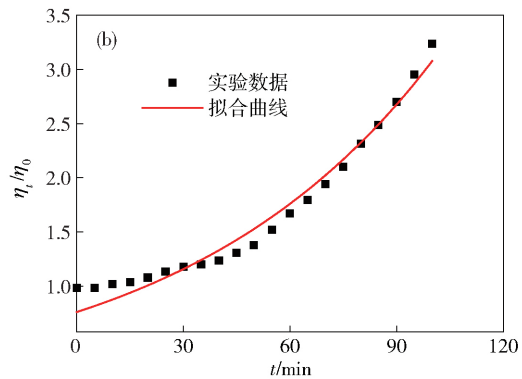
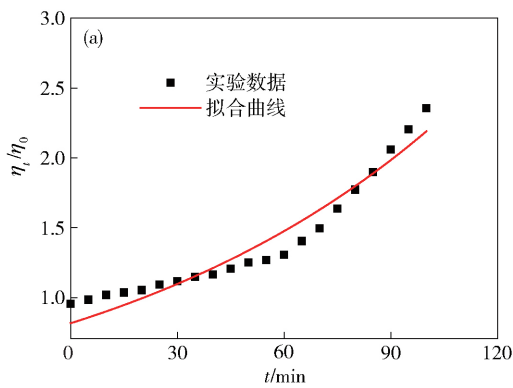


图 3 η_t/η_0 与 t 的非线性拟合. (a) 20 °C; (b) 30 °C; (c) 40 °C

Fig. 3 Relation between η_t/η_0 and t : (a) 20 °C; (b) 30 °C; (c) 40 °C

$$A = e^{-0.008T + 2.15}, \quad (8)$$

$$B = e^{0.0337T - 14.33}. \quad (9)$$

将方程联立后得到树脂黏度模型:

$$\eta_t = 24.388e^{865.025/T} + 8.585e^{-0.008T + 5.978 \times 10^{-7}e^{0.0337T}}. \quad (10)$$

3 树脂流动模拟分析

3.1 RTM 实验结果

PAM-RTM 数值模拟软件为 RTM 成型工艺及真空导入成型工艺专用模拟软件. 为验证其黏度模型模拟结果的可靠性, 采用表 2 参数进行 RTM 实验, 得到的实验结果与模拟结果进行比较, 如图 4 所示. 实验结果与模拟结果吻合的较好, 证明黏度模型的加入能很好地模拟树脂在模腔内的流动行为, 模拟结果真实可靠.

表 2 RTM 实验参数

Table 2 Parameters for RTM

注射压力/kPa	孔隙率	渗透率/ m^2	注射孔半径/mm
40	0.5	2.5×10^{-10}	2

3.2 树脂黏度对 RTM 成型的影响

为研究树脂固化对树脂流动行为的影响, 设置 RTM 模型为 1000 mm × 1000 mm 的平板, 注射口为模型的中心位置, 初始温度为 20 °C, 注射压力为 0.4

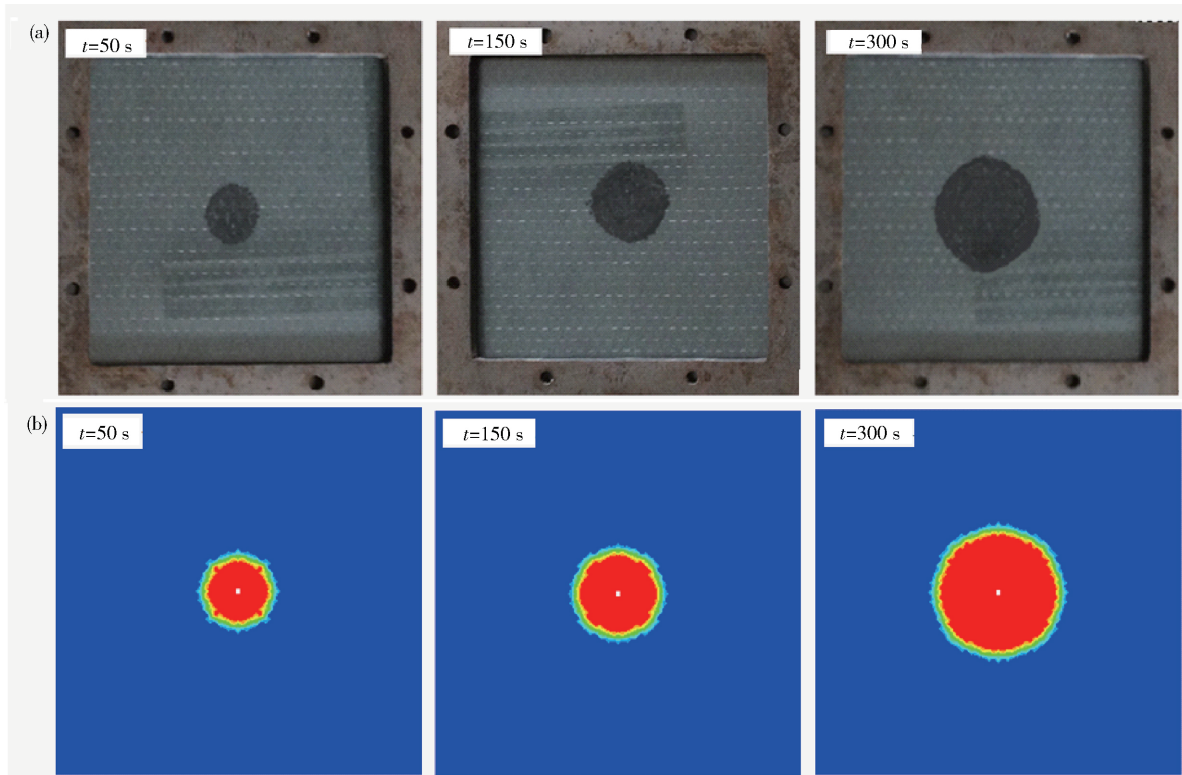


图 4 RTM 实验结果 (a) 与模拟结果 (b) 的比较

Fig. 4 Comparison between the experimental (a) and simulation results (b) of RTM

MPa, 纤维渗透率 $k_x = 1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ 、 $k_y = 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ 纤维含量为 60%。分别采用恒定树脂黏度和树脂黏度模型进行数值模拟,结果如图 5 所示。从图中可以看出:在不考虑树脂固化过程黏度变化时填充时间为 2840 s,当考虑树脂黏度变化时填充时间增加至 3610 s;并且在填充的后期,树脂的流动前沿也发生变化。因此,采用 RTM 工艺制备大型构件时,由于充模时间较长,树脂在充模过程中发生固化反应,引起黏度的上升,应考虑固化反应引起的树脂黏度变化,使数值模拟结果与真实结果更为贴近。

当树脂初始温度发生变化时,其固化过程也会发生改变,分别采用初始温度为 20、30、40 和 50 °C 的树脂进行数值模拟,得到的结果如图 6 所示。

从图中可以看出,初始温度为 20 °C 时填充时间为 3610 s,随着初始温度的提高,填充时间开始下降,40 °C 时达到最小值,为 3320 s,当初始温度升至 50 °C 时,充模时间增至 3910 s。在前期,随着初始温度的上升,充模速度也随之上升,充模时间下降;但在后期,初始温度越高树脂的流动速度越慢,以至于充模时间甚至高于初始温度低的情况。这是由于在 RTM 模腔内的

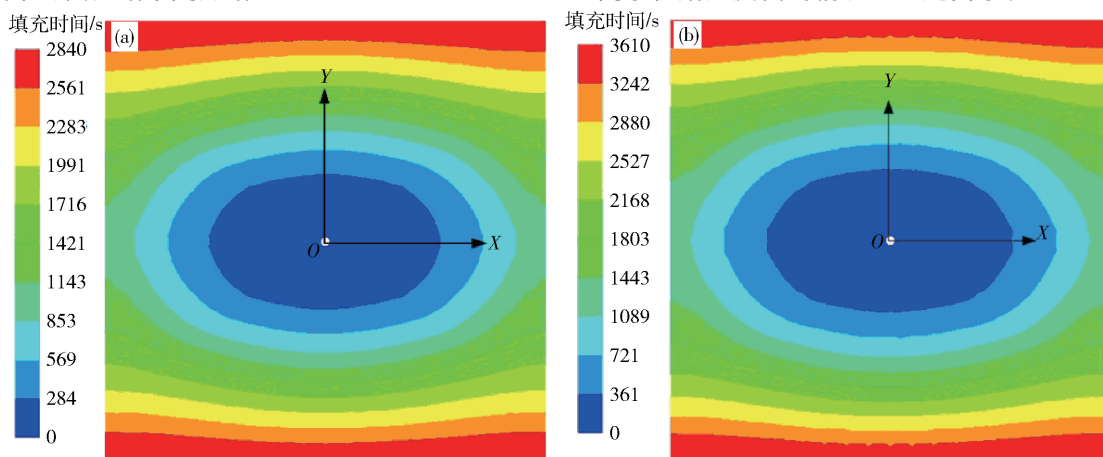


图 5 RTM 充模时间。(a) 未考虑树脂黏度变化;(b) 考虑树脂黏度变化

Fig. 5 Filling time of RTM: (a) simulation without viscosity change; (b) simulation with viscosity change

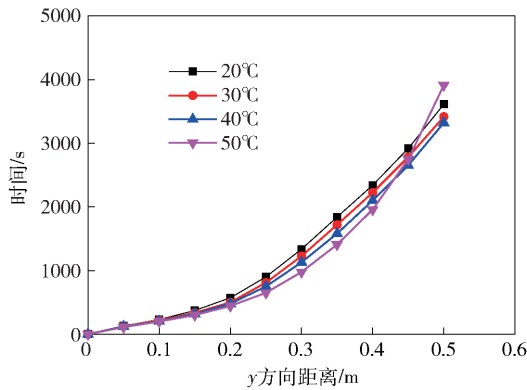


图 6 不同初始温度下 RTM 的充模时间

Fig. 6 Filling time of RTM at different initial temperatures

整个流动过程中,树脂的黏度主要受到温度及固化度的影响,温度的升高使得黏度变低,固化度的升高使得黏度变高.在 20 °C 时,温度较低,树脂的初始黏度较高,流动速度较慢.随着树脂固化反应的进行,树脂黏度逐渐增大,树脂的流动速度进一步变慢.在整个填充过程中,树脂的流动速度为先快后慢.当初始温度升至 30 °C 时,前期的流动速度较 20 °C 时快,随着反应的进行,流动速度逐步变慢,但与 20 °C 时情况区别不大.因此在整个流动过程中,初始温度的上升引起的变化较为明显,其平均速度较 20 °C 时快,从而缩短填充时间.当初始温度升至 40 °C 时,前期的流动速度进一步加快,但在后期其固化反应更早,引起的黏度变化更明显,使得后期树脂的流动速度较 30 °C 时慢.在整个填充过程中,前期流动速度的上升占主导地位,因此较 30 °C 时的平均流动速度要快,从而填充时间进一步减少.当初始温度升至 50 °C 时,前期流动速度更快,但在后期固化反应引起的黏度变化十分明显,使得后期树脂的流动速度较 40 °C 时慢.在整个填充过程中,后期流动速度的下降占主导地位,因此较 40 °C 时的平均流动速度慢,填充时间上升至 3910 s,超过 20 °C 时的情况.同时,由于在整个填充过程中,树脂的黏度变化使得前后流动速度不一致,不同的初始温度也会影响到树脂的流动前沿.因此,在进行大型构件 RTM 成型时,应充分考虑树脂黏度在成型过程中的变化规律,合理调整 RTM 成型工艺参数,避免气泡、缺陷的形成.

4 结论

(1) 采用工程黏度模型建立了适用于 RTM 成型的环氧树脂黏度模型,可较为准确地模拟树脂在 RTM 成型过程中黏度的变化.

(2) 采用 PAM-RTM 软件模拟不同初始温度下环氧树脂的流动过程.结果表明,在大型构件成型过程中,树脂的黏度变化对填充时间及树脂流动前沿的影响较为显著.

(3) 随着树脂初始温度的上升,填充时间呈现出先降后升的趋势,主要由于前期温度引起的树脂流动速度上升与后期固化反应引起的流动速度降低共同作用的结果.

参 考 文 献

[1] Hu X B, Ma Y L, Wang Z D, et al. The permeability of glass fiber and its influence on filling time of RTM process. *Fiber Reinf Plast/Compos*, 1996(3): 25
(胡晓斌, 马玉录, 王正东, 等. 玻璃纤维的渗透率及其对 RTM 注模时间的影响. *玻璃钢/复合材料*, 1996(3): 25)

[2] Han S H, Cho E J, Lee H C, et al. Study on high-speed RTM to reduce the impregnation time of carbon/epoxy composites. *Compos Struct*, 2015, 119: 50

[3] Poodts E, Minak G, Mazzocchetti L, et al. Fabrication, process simulation and testing of a thick CFRP component using the RTM process. *Compos Part B*, 2014, 56(1): 673

[4] Sun S, Liu M J, Wang H, et al. RTM molding process and its derive technology. *Aerosp Mater Technol*, 2010, 40(6): 21
(孙赛, 刘木金, 王海, 等. RTM 成型工艺及其派生工艺. *宇航材料工艺*, 2010, 40(6): 21)

[5] Li H C, Zhang M F, Wang B. Method on measuring fiber permeabilities in resin transfer molding. *J Aeronaut Mater*, 2001, 21(1): 51
(李海晨, 张明福, 王彪. RTM 工艺增强纤维渗透率测量方法研究. *航空材料学报*, 2001, 21(1): 51)

[6] Zhang Y F, Liu Y Q, Du R K, et al. Study development of mechanism for void formation and elimination during RTM processing. *Aerosp Mater Technol*, 2006, 36(5): 7
(张彦飞, 刘亚青, 杜瑞奎, 等. RTM 工艺过程中气泡形成机理及排除方法研究进展. *宇航材料工艺*, 2006, 36(5): 7)

[7] Naik N K, Sirisha M, Inani A. Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM. *Prog Aerosp Sci*, 2013, 65(5): 22

[8] Saouab A, Breard J, Lory P, et al. Injection simulations of thick composite parts manufactured by the RTM process. *Compos Sci Technol*, 2001, 61(3): 445

[9] Liu G, Luo C Y, Li X Q, et al. Process simulation and manufacture testing of composite thick-wall drag brace via RTM technology. *Acta Mater Compos Sin*, 2012, 29(4): 105
(刘刚, 罗楚养, 李雪芹, 等. 复合材料厚壁连杆 RTM 成型工艺模拟及制造验证. *复合材料学报*, 2012, 29(4): 105)

[10] Chai H M, Wang P, Wang L, et al. Effect of curing agent content on RTM epoxy system curing properties. *Fiber Reinf Plast/Compos*, 2009(6): 48
(柴红梅, 汪鹏, 王雷, 等. 固化剂含量对 RTM 用环氧树脂体系固化性能的影响. *玻璃钢/复合材料*, 2009(6): 48)

[11] Li H C, Wang B, Lin X. Numerical simulation of resin flow in RTM with boundary fitted coordinate system. *J Harbin Inst Technol*, 2003, 35(1): 58
(李海晨, 王彪, 林新. 用贴体坐标法模拟 RTM 工艺树脂流动过程. *哈尔滨工业大学学报*, 2003, 35(1): 58)

[12] Lü C, Xue Y D. Comparison between numerical and experimental results for mold filling in resin transfer molding. *Acta Mater Compos Sin*, 1999, 16(1): 131
(吕昶, 薛元德. RTM 工艺充模过程数值模拟及实验比较. *复合材料学报*, 1999, 16(1): 131)