

单向纤维集束的树脂浸润影响因素

张佐光 李 敏 孙志杰 陈 亮

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 运用自行研制的浸润特性测试系统, 研究了环氧树脂对单向纤维集束的浸润行为, 分析了纤维体积含量、树脂温度、纤维种类及纤维表面浸润剂等因素对浸润的影响规律。研究表明, 增加纤维体积含量、升高树脂温度、去除纤维表面浸润剂均可加快环氧树脂对纤维集束的平均浸润速率。研究结果对指导复合材料成型工艺的合理设计、开发浸润特性表征新方法具有重要的意义。

关键词: 复合材料; 纤维束; 环氧树脂; 浸润; 毛细作用

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

文章编号: 1001-5965(2004)10-0934-05

Factors effecting on the wicking of epoxy resin in capillaries of unidirectional fibre bundles

Zhang Zuoguang Li Min Sun Zhijie Chen Liang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Understanding the wetting behavior of resin in fiber assemblies is critical for predicting and improving the fabrication performance of composites. According to capillary rise method, the wicking flow in unidirectional fiber bundles was characterized through measuring the mass gain in fibers at different time. The effects of many factors on the wicking performance of epoxy resin in unidirectional fiber bundles were investigated, such as the volume fraction of fibers, the type of fibers, the temperature of resins and the sizing on fibers. The experimental data suggest that the wicking velocity of resins could be increased with increasing fiber volume fraction, with enhancing temperature and by removing the sizing on S-2 glass fibers.

Key words: composite materials; fiber bundles; epoxy resins; wetting; capillary rise

当今世界,先进复合材料已成为一个国家国防安全和国民经济竞争优势的源泉。随着航空、航天等领域的飞速发展,不断提高的性能需求有力地推动了先进复合材料的开发研究。然而,要进一步扩大复合材料的应用,必须解决其高品质、低成本的问题^[1~3]。制备高品质复合材料的关键之一是优良的界面性能,而树脂与纤维增强体的良好浸润则是获得高质量复合材料界面的首要前提。无论是对于如 RTM, RFI 等复合材料新型制备工艺,还是传统的热压成形工艺,以及具有良好发展前景的热塑性树脂基复合材料工艺,树脂对纤维的浸润均是一个非常重要的问题,也是一个亟待

深入研究的重要课题^[4~7]。

因此,该领域吸引学者进行了大量的研究工作^[8~12],主要集中于通过测试小分子对纤维束的浸润或测定液体对纤维单丝接触角的方法,表征纤维表面改性使其浸润性能的变化,这些测试结果只具有相对意义,对实际复合工艺的指导意义不大。然而,关于纤维含量、纤维堆积形式、单丝直径及纤维种类等条件变化对树脂浸润行为的影响规律,以及树脂在不同温度条件下对纤维集束的浸润性能变化规律研究,却鲜见报道。而这些方面的研究对于分析并改善实际复合浸渍工艺却至关重要。

为此,本文针对实际复合材料制备过程中树脂浸润纤维的客观条件,依据芯吸原理,研究了环氧树脂对单向纤维集束的浸润特性,分析了纤维体积含量、树脂温度、纤维种类及纤维表面浸润剂等因素对浸润的影响规律。研究结果对指导实际复合材料成形工艺具有重要的理论意义,同时,为形成纤维-树脂浸润特性新型表征方法提供了实验依据。

1 实验部分

1.1 实验用原材料

环氧树脂:E-51,环氧值为 $0.48 \sim 0.54 \text{ mol}/100 \text{ g}$ 的双酚 A 型环氧树脂,无锡迪爱生环氧有限公司生产。

正己烷:分析纯(20°C 条件下的表面张力为 18.40 mN/m ,密度为 0.645 g/cm^3),北京化工厂生产。

玻璃纤维:① S-2 高强无捻玻璃纤维:SC8-12 × 20,单丝直径为 $8 \mu\text{m}$,南京玻璃纤维研究设计院生产;② EC14-2000 无捻玻璃纤维:单丝直径为 $14 \mu\text{m}$,北京玻璃钢研究设计院生产。

碳纤维:T300 高强碳纤维,单丝直径为 $7 \mu\text{m}$,日本东丽公司生产。

1.2 性能测试与仪器设备

纤维-树脂浸润性能测试:首先计算一定纤维体积含量所需纤维束的数目,然后将纤维束单向排列并装入纤维固定器,最后,采用 BH315-W01 型浸润特性测试系统(实验室研制),测定树脂在纤维集束中的浸润质量随时间的变化。其中浸润测试系统的组成、测试原理、系统校正及标定工作,可参见文献[13]。

烧蚀法去除 S-2 玻璃纤维表面浸润剂:在马福炉中,于 350°C 条件下烧蚀 3 min。

2 实验结果与分析

图 1a 为正己烷在室温(13°C)对纤维体积分数为 60% 的 S-2 玻纤集束的浸润质量曲线,可以看出,浸润经过 1.1 ks 达到平衡。然而,树脂对纤维集束的浸润速率则远没有正己烷类小分子液体的浸润速率快,如图 1b 为 E-51 环氧树脂于 70°C 条件下对体积分数为 56% 的 S-2 玻璃纤维集束的浸润质量曲线,图中曲线表明,经过 22 ks 树脂的浸润质量仍以非常缓慢的速率增加,即未达到浸润平衡。但是,由实验数据分析可知,当浸润时间

超过 3 ks 时,纤维集束中的浸润质量在 20 s 时间内质量增加不足 0.1 mg 。因此,可将 3 ks 时刻定义为准平衡浸润状态,以此对纤维集束的树脂浸润速率进行表征。若假设纤维集束中的树脂浸润部分没有气泡,则由树脂的浸润质量可计算得到浸润高度,本文即采用 3 ks 时树脂的准平衡浸润高度分析纤维-树脂的浸润性能。

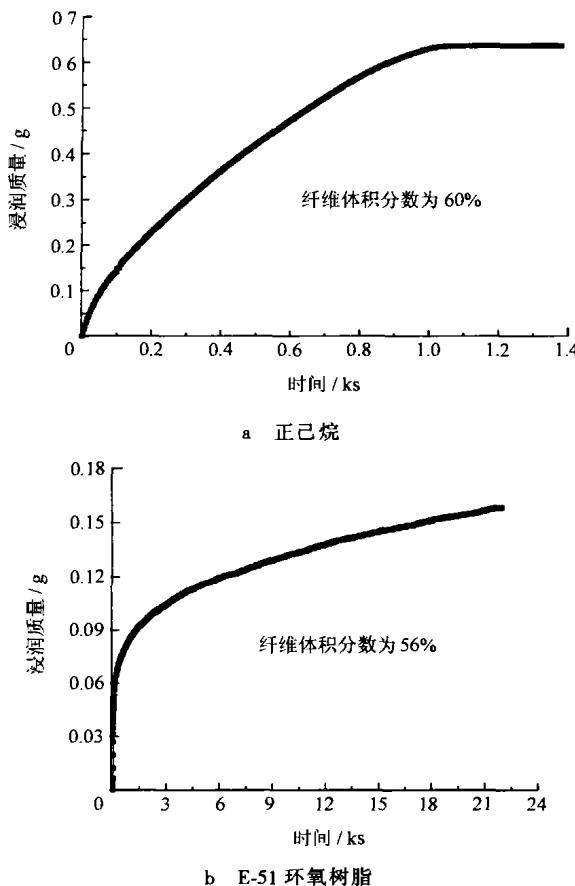
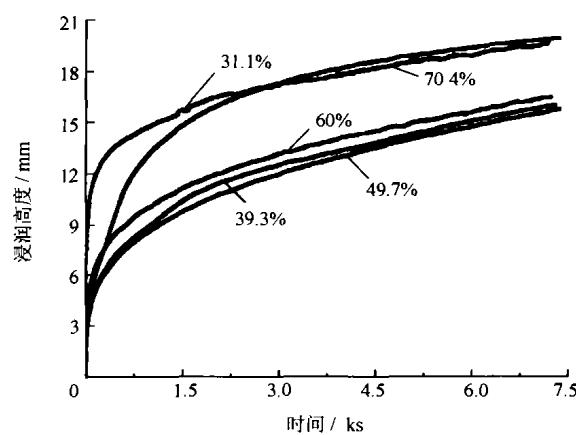


图 1 液体沿 S-2 玻璃纤维集束方向的浸润曲线

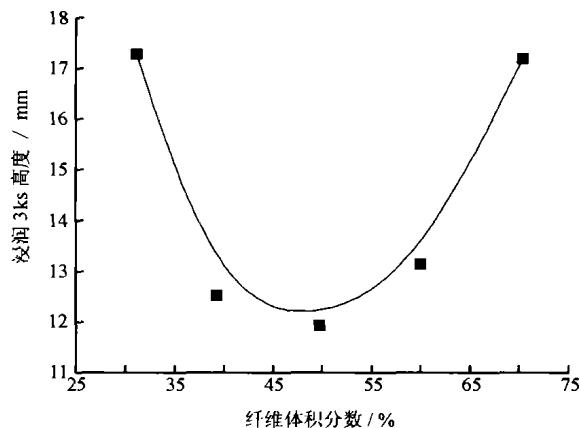
2.1 纤维体积分数的影响

树脂对纤维集束浸润性能的影响因素很多,如纤维种类、树脂种类、纤维表面状态、温度、纤维含量、单丝直径等。为了考察纤维含量对单向纤维集束的树脂浸润性能的影响,实验于 60°C 条件下,分别测试了 E-51 环氧树脂对体积分数约为 30%, 40%, 50%, 60% 和 70% 的 T300 碳纤维、S-2 玻璃纤维集束的浸润曲线,测试结果如图 2a 和图 3a 所示。并且,将 3 ks 时刻树脂的准平衡浸润高度对纤维体积分数作图,得到不同纤维集束中树脂浸润速率与纤维含量的关系,如图 2b 和图 3b 所示。

由图 2 和图 3 可以看出,E-51 环氧树脂 T300 碳纤维和 S-2 玻璃纤维的浸润性能随纤维体积分数的变化关系基本相同,即在低纤维含量范围内,树

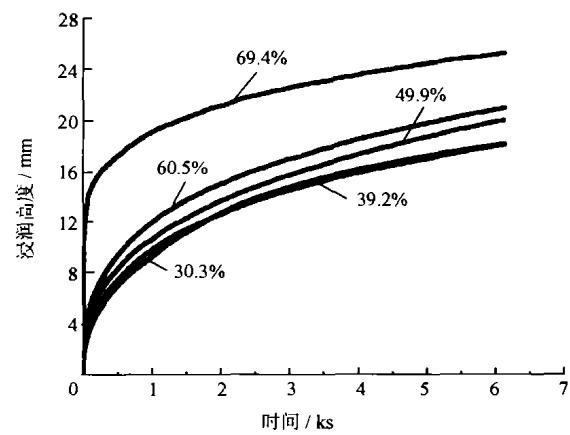


a 浸润曲线

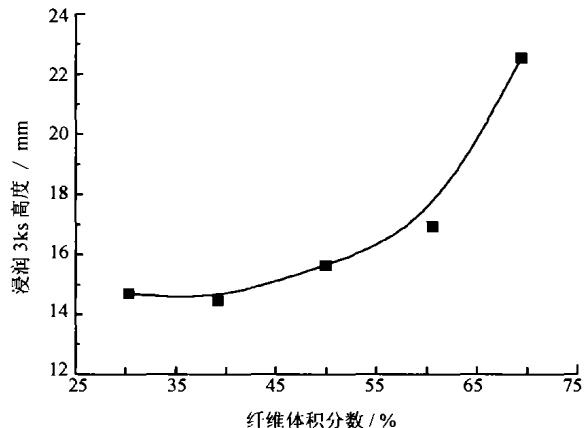


b 准平衡浸润高度随纤维含量的变化

图 2 E-51 不同体积分数 T300 碳纤维集束的环氧树脂浸润曲线



a 浸润曲线



b 准平衡浸润高度随纤维体积分数的变化

图 3 不同含量 S-2 玻璃纤维集束的 E-51 环氧树脂浸润曲线

脂的准平衡浸润高度随纤维含量的增加略有下降;而在纤维体积分数大于 50% 范围内,树脂的准平衡浸润高度随纤维含量的增加而迅速升高。而且在正己烷类小分子液体对 S-2 纤维集束的浸润实验中也得到同样的规律,如图 4 所示。由图 4b 可以看出,正己烷达到浸润平衡的高度随纤维体积分数增加首先略有降低,然后迅速升高。

这主要是由于液体在纤维集束中浸润存在 2 种形式:一方面,由于纤维与液体之间的固-液界面张力使液体在纤维表面自动铺展(或称润湿),即纤维表面被固-液界面所代替;另一方面,纤维堆积形成大量的毛细管通道,液体在弯月面附加压力的驱动下沿纤维间隙自发产生毛细流动(或称芯吸)。这 2 种浸润作用同时存在,且相互促进。因此,当纤维体积分数增大到一定范围后,纤维单丝间隙减小,树脂对纤维集束的浸润主要由毛细流动决定,而自动铺展作用则主要用于提高浸润的均匀性。因而,此时随着纤维体积分数增大,单丝之间的等效毛细管半径减小,弯月面的附加压力增大,树脂的浸润速率迅速提高。

另外,当纤维体积分数由 30% 增加到 40% 时,图 2b 中 E-51 环氧树脂对 T300 碳纤维集束的准平衡浸润高度下降幅度较大,而图 3b 中 E-51 环氧树脂对 S-2 玻璃纤维集束的浸润高度则变化不明显。通过纤维集束的 SEM 分析发现,这一现象可能是由于 30% 含量时纤维集束中单丝的分布不均匀引起的。实验发现,当体积分数为 30% 时,T300 碳纤维的束间存在较大间隙,而纤维束内的单丝间隙较小,即单丝在 T300 碳纤维束间与束内的分布不同。而相同条件下,单丝在 S-2 玻璃纤维集束中的分布则相对较一致。

2.2 温度的影响

温度可以通过改变树脂表面张力和树脂粘度 2 方面作用对其浸润性能产生影响。并且在复合材料固化过程中,温度是控制其成形质量的重要工艺参数之一。因此,研究温度效应对树脂浸润纤维的影响规律,既具有较好理论意义又具有一定的工程应用价值。如图 5 所示,实验研究了环氧 E-51 树脂对纤维体积分数为 55% 的 T300 碳纤维、S-2 玻璃纤维和 EC-14 玻璃纤维的集束的浸润

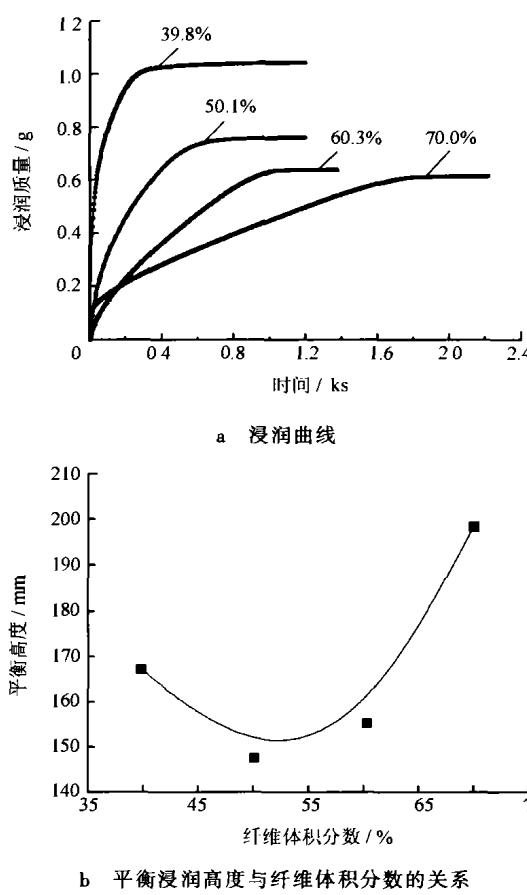


图 4 正己烷对 S-2 玻璃纤维集束的浸润曲线

性能随树脂温度的变化规律。由图可以看出, 树脂温度升高树脂的浸润准平衡高度随之升高, 且纤维种类不同, 其增长的具体关系略有区别。

为了解释树脂浸润性能随温度的变化关系, 实验测定了不同恒温温度下纯 E-51 环氧树脂的粘度, 得到的粘-温曲线。结果表明, 在低于 60 ℃ 的温度范围内, 树脂粘度随温度升高而快速下降; 当温度高于 60 ℃ 后, 树脂粘度随温度的变化趋于平缓。另外, 采用吊片法实验测定了 E-51 环氧树脂在不同温度下的表面张力。测试结果表明, E-51 环氧树脂的表面张力随着温度升高而线性下降。这是由于表面张力的本质是分子间相互作用, 且分子间作用随温度上升而变弱, 因此液体表面张力一般均随温度上升而下降。

由此可知, 温度升高一方面可以降低树脂的粘度, 使其毛细浸润的流动粘滞阻力减小; 另一方面, 温度升高使树脂的表面张力下降, 提高树脂对纤维铺展性能。因此, 随着温度升高, 树脂对纤维集束的毛细浸润速率加快。

2.3 玻璃纤维表面浸润剂的影响

在玻璃纤维制备过程中, 为提高纤维的集束性、浸滑性、成膜性和抗静电性, 在纤维表面需要

涂敷一种石蜡类的纺织型浸润剂。为了研究表面浸润剂对树脂浸润纤维集束的影响, 首先采用烧蚀法去除 S-2 玻璃纤维的 FE-5 型浸润剂。然后, 分别在 80 ℃ 和 120 ℃ 条件下, 测试了 E-51 环氧树脂对去除浸润剂的 S-2 玻璃纤维集束的浸润性能, 并与所测未去除表面浸润剂的 S-2 玻璃纤维集束在相同条件下的浸润性能进行对比, 实验结果如图 6 所示。

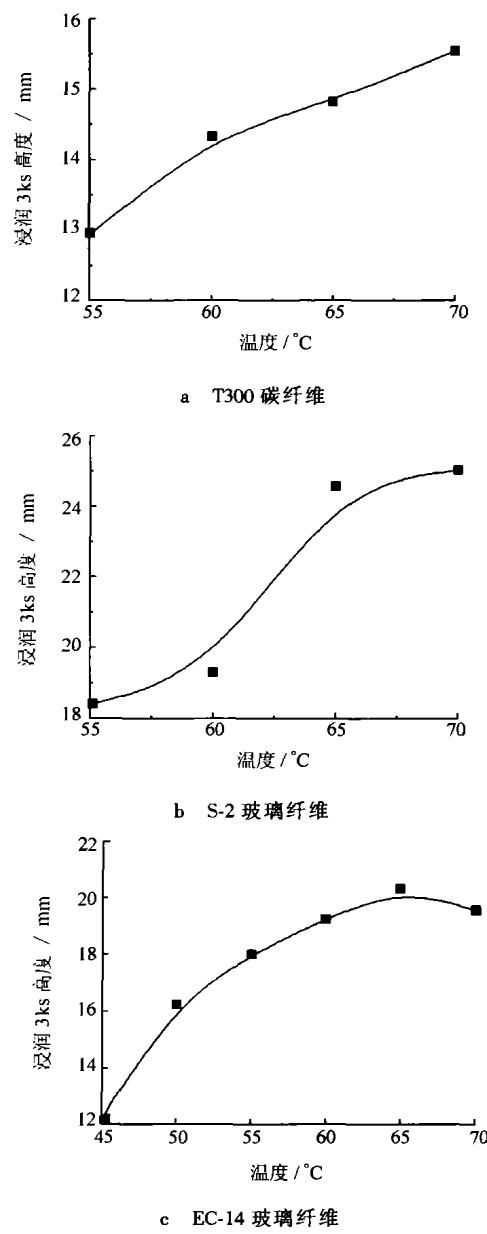


图 5 单向纤维集束中 E-51 环氧树脂的浸润准平衡高度随树脂温度的变化

由图可知, E-51 环氧树脂对去除浸润剂的 S-2 玻璃纤维集束的浸润速率较未去除浸润剂的玻璃纤维在相同条件下的浸润速率快。由此表明, 去除石蜡型玻璃纤维浸润剂能够提高 E-51 环氧树脂对玻璃纤维的浸润性能。

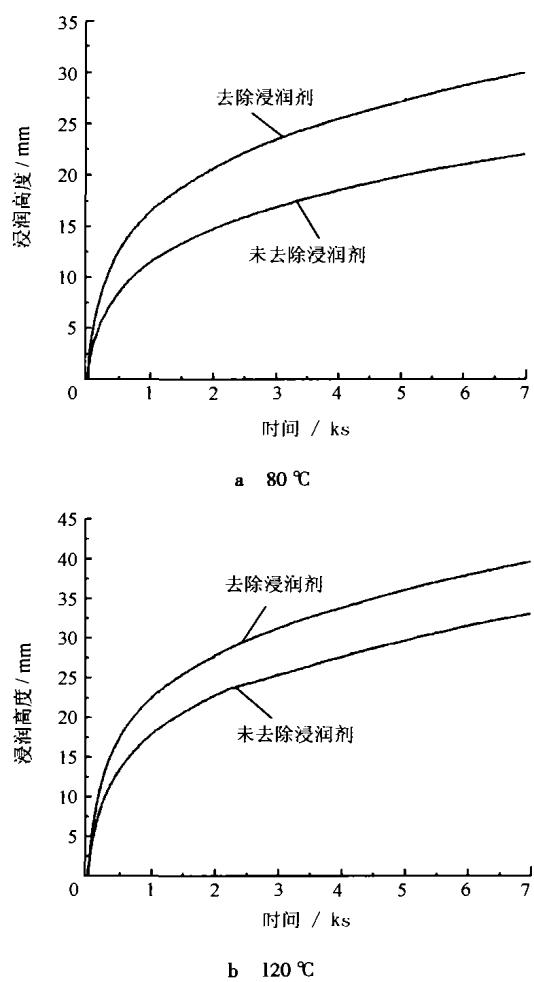


图 6 去除浸润剂的 S-2 玻璃纤维集束的 E-51 环氧树脂浸润性能

3 结 论

1) S-2 玻璃纤维和 T300 碳纤维集束的 E-51 环氧树脂浸润性能表明, 在纤维体积分数较低范围内, 树脂的浸润速率随纤维含量的增加略有下降; 当纤维体积分数大于 50% 后, 树脂的浸润速率随纤维含量的增加而迅速升高。

2) E-51 环氧树脂的表面张力随温度升高而线性下降。

3) E-51 环氧树脂对 T300 碳纤维、S-2 玻璃纤维和 EC-14 玻璃纤维集束的浸润实验表明, 升高树脂温度, 有利于提高树脂对纤维集束的浸润性能。

4) 研究表明, 去除 S-2 玻璃纤维表面的石蜡

型浸润剂有利于改善 E-51 环氧树脂对其纤维集束的浸润性能。

5) 由 60°C 条件下环氧树脂对体积分数 50% 的纤维集束的浸润测试结果可知, E-51 环氧树脂对 S-2 和 EC-14 两种玻璃纤维的浸润性优于其对 T300 碳纤维的浸润性能。

参考文献 (References)

- [1] Berglund L A, Kenny J M. Processing science for high performance thermoset composites [J]. SAMPE Journal, 1991, 27: 27 ~ 37
- [2] McCarthy R, Haines G, Newley R. Polymer composite applications to aerospace equipment [J]. Composite Manufacturing, 1994, 5: 83 ~ 93
- [3] Antonucci V, Giordano M, Nicolais L, et al. Resin flow monitoring in resin film infusion process [J]. Materials Processing Technology, 2003, 1: 687 ~ 692
- [4] Rame E. Interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method [J]. Colloid and Interface Science, 1997, 185: 245 ~ 256
- [5] Gu Y, Li D, Cheng P. A novel contact angle measurement technique by analysis of capillary rise profile around a cylinder [J]. Colloids and Surfaces A, 1997, 122: 135 ~ 149
- [6] Abraham M, Ruben D C. Characterization of porous media by the kinetics of liquid penetration: the vertical capillaries model [J]. Colloids and Interface Science, 1997, 189: 299 ~ 304
- [7] Kamusewitz H, Possart W, Paul D. The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surface [J]. Colloids and Interface Science, 1999, 156: 271 ~ 279
- [8] Krishna M P, Suresh G A. Wicking across a fiber bank [J]. Colloids and Interface Science, 1996, 183: 100 ~ 110
- [9] Thomas L S, Donna G S. Wicking flow in irregular capillaries [J]. Colloids and Interface Science, 2002, 204: 239 ~ 250
- [10] Aranberri-Askargorta I, Lampke T, Bismarck A. Wetting behavior of falk fibers as reinforcement for polypropylene [J]. Colloid and Interface Science, 2003, 263: 580 ~ 589
- [11] Amico S, Lekakou C. Mathematical modeling of capillary microflow through woven fabrics [J]. Composites Part A, 2000, 31: 1331 ~ 1344
- [12] Isabelle P, Guillaume B, David Q. Imbibition of a fabric [J]. Colloids and Interface Science, 1995, 173: 319 ~ 327
- [13] 陈亮. 纤维集束浸润测试方法与单向浸润特性研究 [D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2004
Chen Liang. Measurement and characteristics of the wicking of unidirectional fiber bundles [D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, 2004 (in Chinese)