

液态树脂在玻璃纤维表面上的 浸润性对复合材料粘结力的影响

王 茂 珍

摘 要

要获得性能良好的机制玻璃钢产品，除了在成型工艺方面进行选择之外，树脂对玻璃纤维的浸润性也不可忽视，它给予界面状况较大的改变并对提高和改善玻璃钢应用性能产生显著的效果。

本文介绍液态树脂对国产玻璃纤维和进口玻璃纤维浸润性的测定，以及通过挤拉玻璃钢棒材试车的实际应用，比较分析了液态树脂对两种玻璃纤维浸润量、浸润速度、接触角、表面自由能及活化能等性能如何影响复合材料的粘结力。结果表明：进口玻璃纤维对树脂在一定温度条件下，浸润速度快、接触角小、有良好的接触界面状况、能满足挤拉成型工艺要求，所得棒材的弯曲、剪切强度均高于国产玻璃纤维的玻璃钢棒材，从而为今后提高国产玻璃纤维的性能指出努力方向。

一、引 言

复合材料大多数都是由固体增强体与液态基体两类性质不同的物质构成的。当复合材料粘结时，在粘结界面上存在着许多复杂的界面现象、界面上的要素如增强体的比表面积、表面张力、表面的孔及孔径等。基体则要看液态的粘度和表面张力，更为主要的是液态树脂在增强玻璃纤维表面上的浸润性；即浸润性不良会使树脂与纤维不能完全紧密地接触、粘结力差，影响粘结强度和复合材料性能。

在挤拉玻璃钢构件时，有时发现产品有发白现象或纤维内缺少树脂，这种缺陷的产生与树脂对纤维浸润速度有关，因为机械化生产玻璃钢产品时，液态树脂与纤维接触的时间较短，一般只有几分钟，而使用的纤维是由几百、几千甚至上万根单丝所组成的束纱。也就是说树脂要在这样短的时间内润湿所有纤维的表面，否则就导致产品质量下降。

因此研究液态树脂在玻璃纤维表面上的浸润性是十分重要的。

用同一种聚酯树脂对两种玻璃纤维浸润性的测定，以及挤拉棒材的试验表明：浸润性好的进口玻璃纤维、在制造复合材料时能满足挤拉成型工艺的某些性能要求，操作时方便，制得的进口玻璃钢棒材、外观光洁、美观、力学性能优于国产玻璃棒材。

二、原材料与测试设备

1. 液态树脂：

挤拉用树脂：固体含量为67.8%，粘度(25℃)为0.98Pa.S比重为1.112

191不饱和聚酯树脂：固体含量为65%，酸值为 $<28\text{KOHmg/g}$ ，粘度为(25℃)0.70Pa.S

2. 玻璃纤维：

进口的玻璃纤维无捻粗纱：Tex 为 4360，单丝直径为 $24.2\mu\text{m}$ ，国产用的无捻粗纱 Tex 为 4400，单丝直径为 $13\mu\text{m}$ 。

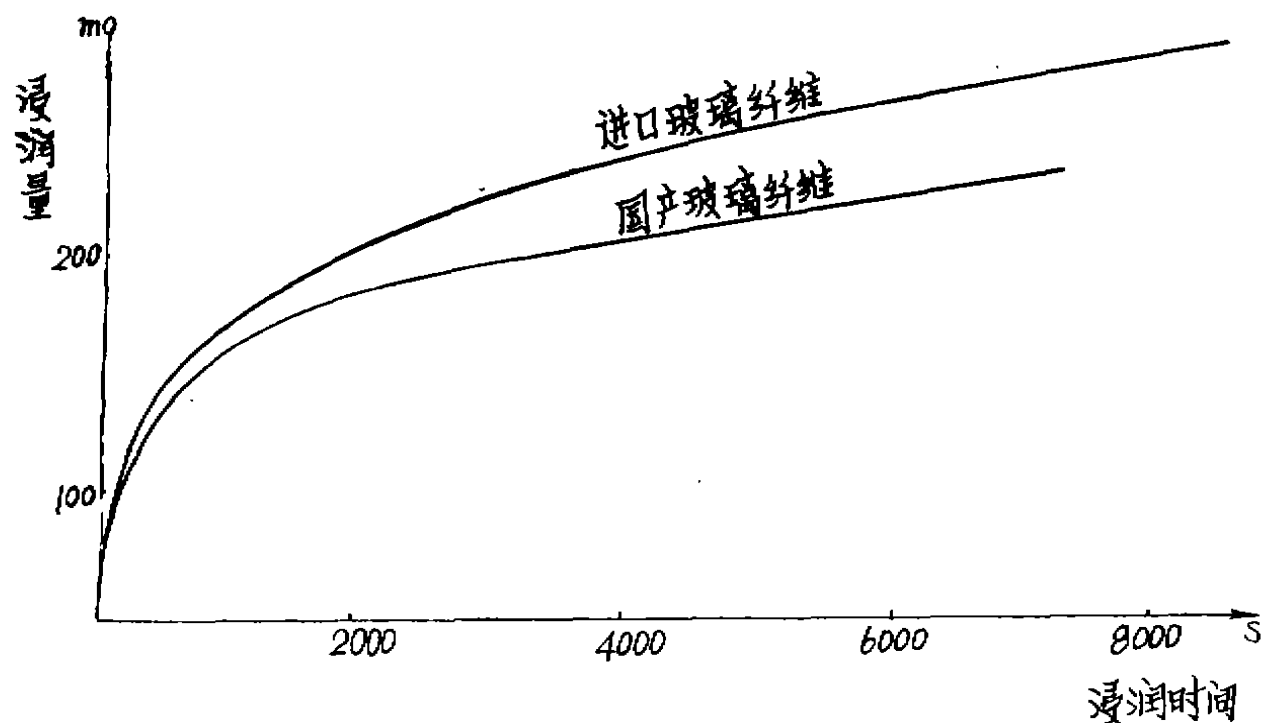
3. 测试设备：

S-312 型浸润测定仪（由中国科学院化学所制）。

三、试验方法

1. 挤拉用树脂在两种玻璃纤维上的浸润性，其浸润程度见图一曲线。

2. 由图一的浸润曲线，可分别求出在 50℃ 条件下，挤拉用树脂对两种玻璃纤维的初始浸润速度（一般在 2 秒时单位重量的吸润量计算的）[1]和接触角。另一方面可将挤拉棒材的力学性能进行比较，列表 1。

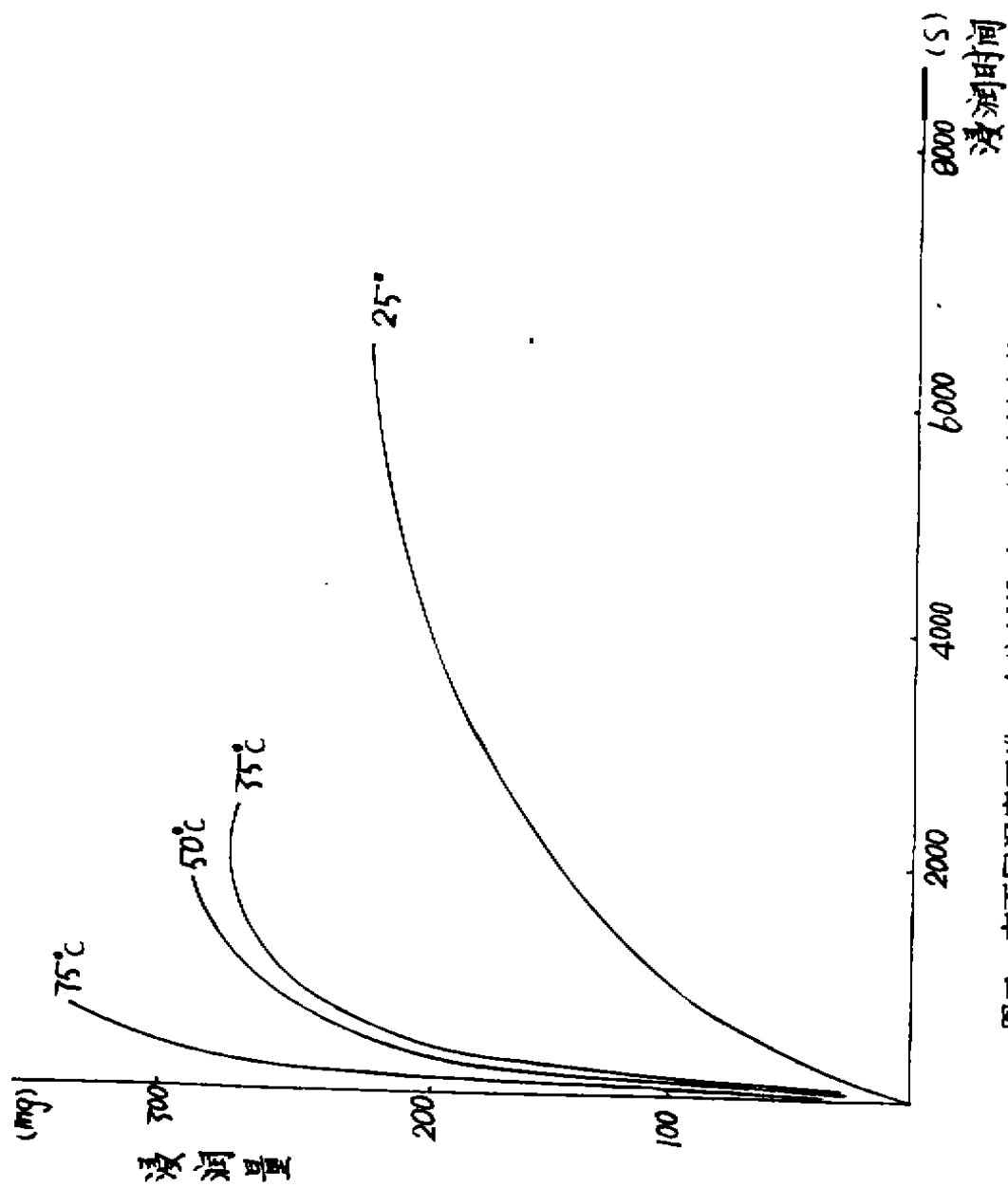


图一 挤拉用树脂在两种玻璃纤维表面上的浸润曲线

表 1. 挤拉用树脂在两种玻璃纤维表面上的浸润性对复合材料粘结力的影响

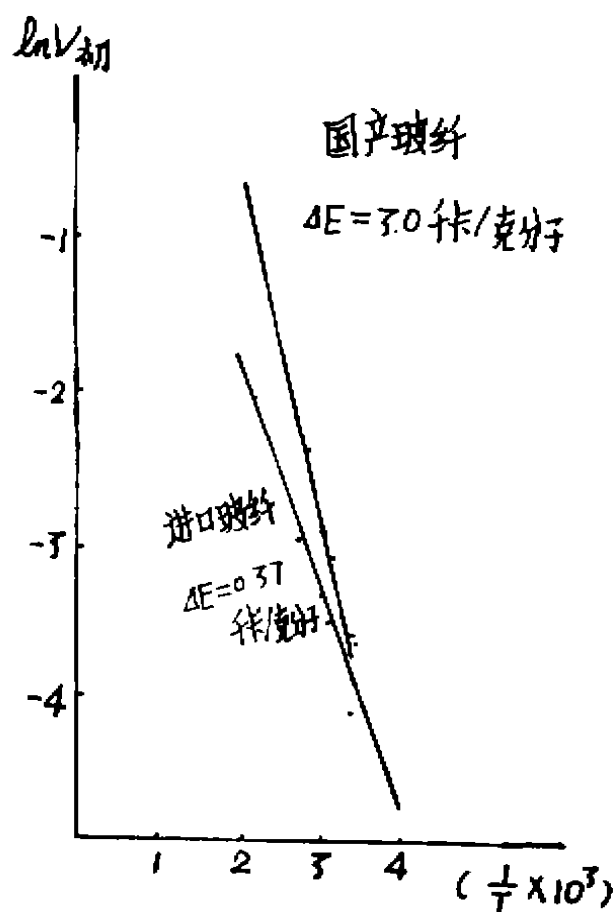
类 型	性 能	浸润性 (测试温度 50℃)		直径为 6mm 棒材力学性能		
		初始浸润速度 $\frac{mg}{g \cdot s}$	接触角 度	含胶量 %	短梁剪切 MPa	弯曲强度 MPa
进口玻璃纤维		26.36	60	23.2	38.8	1110
国产玻璃纤维		17.84	69	23.6	23	536

3. 用 191 聚酯树脂在进口玻璃纤维表面上, 通过几种不同温度作浸润曲线, 得图二。



图二 在不同温度下进口玻璃纤维对 191 聚酯树脂的浸润曲线

4. 根据液态树脂对两种玻璃纤维表面的实验浸润曲线[2]可以分别求出不同温度下的初始浸润速度、接触角、表面自由能, 列表 2。另外根据不同温度条件下的浸润速度、按 Arrhenius 方程式 $\ln v_{\text{初}} = -\frac{\Delta E}{RT} + C$ 以 $\ln v_{\text{初}}$ 对 $1/T$ 作图 (图三), 得出直线求出其斜率后即可求出活化能 ΔE 。



图三 191 聚酯树脂对两种玻璃纤维
润湿过程的活化能

表 2. 液态 191 聚酯树脂对两种玻璃纤维表面浸润性比较

性能 类 别 温 度 型	初始浸润速度 $\frac{mg}{g.s}$			接触角 度			活化能 $\frac{千卡}{克分子}$	自由能	
	25	35	50	25	35	50		γ^d	γ^p
进口玻纤	25	39	46	82.5	67.7	68.9	0.37	20.77	8.89
国产玻纤	15	29	37	83.5	74.5	77.1	3.0	3.89	29.41

四、结果与讨论

1. 由图一及表 1 可以看出,在一定温度条件下,液态树脂在进口玻璃纤维表面上的浸润速度快、接触角小、润湿性好、力学性能就高,实际使用效果也佳。

挤拉试车时,由于进口玻璃纤维与树脂浸润性良好、能满足成型工艺的某些性能要求,树脂与玻璃纤维虽然在几分钟内凝胶,但能很好的固化、得到产品外观光洁、美观。

同样挤拉成型工艺,国产玻璃纤维与树脂浸润性差,在浸渍盘中两者接触时纤维紊乱、有时会出现悬垂弯曲,不易挤拉,产品外观发白粗糙,满足不了产品性能的技术要求。

经强力破坏后观察断面状况:国产玻璃纤维棒材,断面整齐,而进口玻纤的棒材断面参差不齐。

用大约 30cm 长的两根直径为 6mm 棒材,从一定高度摔下,进口玻璃纤维棒材发出清脆的响声,而国产玻璃纤维棒材发出沉闷的声音。

进口玻纤棒材弯曲强度为 1110MPa、短梁剪切为 38.8MPa、而国产棒材分别为 536MPa 和 23MPa。

这些情况说明,进口玻璃纤维棒有良好的浸润性,致使复合材料粘结力高。

2. 在不同温度条件下, 液态树脂在玻璃纤维表面的浸润速度与接触角都不同, 从图二看出液态 191 树脂在进口玻璃纤维表面上的浸润速度是随温度升高而加快。

由于挤拉使用的是由无数纤维组成的一束无捻粗纱, 因此在纤维间构成了大量的毛细管, 若液体上纤维的接触角为 θ , 则玻璃纤维的润湿不仅与 θ 有关, 而且还与毛细管上新现象有关, 过程的推动力是弯月形曲

面两边的压力差, 可由 Laplace 公式得到: $\Delta P = \frac{\delta_{LG} \cos \theta}{R}$ 式中 R 为毛

细管的当量半径。为了促进毛细渗透, 除了 ΔP 要大外, 还希望渗入毛细管的速度也大。这可以应用 Poiseuille 公式[3]与上式结合, 在层流的条件下可求得液体渗入圆柱形毛细管的速率表示式为

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\delta_{LG} R \cos \theta}{4\eta X}$$

上式称为 Washburn 公式。式中表明浸润速度是与液体的表面张力 δ_{LG} 接触角 θ 、毛细管当量半径 R 成正比而与液体的粘度 η 成反比。 X 是液体在 t 时间内渗入的距离。积分上式可得

$$X^2 = \frac{(\delta_{LG} R + \cos \theta)}{2\eta}$$

对于 θ 不为零的系统, 结合 Young 方程, 比较符合人们的实践经验, 更为直观的是以 $\theta > 90^\circ$ 叫不润湿, $\theta = 90^\circ$ 叫做润湿。从表 1、表 2 均可看出 θ 越小, 润湿越好, 这样进口的玻璃纤维、润湿性就好。接触角 θ 可随温度升高而增加, 也可随着温度增加而减小, 这决定于两相表面能的相对大小[4]。在正常温度下 $-(\frac{d\theta}{dT})$ 值很小约为 0.5 度/℃。从表 2 可以看出温度的变化, 对接触角改变很小。

3. 从能量的角度来考虑, 具有较低的表面能液体才能与较高的表面能固体表面结合, 表面能的降低主要是极性成分降低引起的, 非极性(色散小)变化很小。从表 2 可见进口玻璃纤维的表面能为 29.66 达因/厘米, 极性分量 γ^p 小, 为 8.89 达因/厘米。而国产玻璃纤维的表面能为 33.3 达因/厘米, 极性分量高, 为 29.41 达因/厘米。

4. 由于浸润作用受不同温度的影响形成的动力学, 而润湿过程的活

化能是决定浸润反应是否进行的能量因素，液态树脂在玻璃纤维表面上的润湿，只有得到这一部分能量才能活化使润湿作用很好进行。浸润过程的活化能是根据在不同温度条件下，191 聚酯在玻璃纤维表面上的初始浸润速度，可用 Arrhenius 方程式：

$$\ln v_{初} = -\frac{\Delta E}{RT} + C$$

式中 $v_{初}$ ——不同的初始浸润速度

R ——1.987卡/克分子·度

T ——绝对温度

以 $\ln v_{初}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图（见图三）得直线求出直线斜率得 ΔE 。液态 191 树脂在进口玻璃纤维表面上的活化能为 0.37 千卡/克分子，而国产纤维为 3.44 千卡/克分子。

二、结 束 语

近年来随着复合材料应用的扩大，我国引进了许多国外先进技术和装备，开拓了机制玻璃钢成型工艺，因而对玻璃纤维的专用性要求越来越高。只有充分了解玻璃纤维的浸润性对复合材料粘结力的影响、用少量投资、少量人力在实验室里进行玻璃纤维浸润性的研究，并把它上升到理论高度，才能更好吸收、消化国外先进技术，找出差距，尽快缩短原材料国产化的进程。

有关浸润性的试验数据是经孙幕瑾、胡宝荣两位研究员的大力协助，并得到他们的启发和指导，在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

1. SB-312型浸润测定仪使用说明书
2. 孙幕瑾、胡宝荣等《复合材料学报》1989年No3,P5
3. 吴树森、章燕豪编著“界面化学 原理与应用”
4. 美S.吴著“高聚物的界面与粘合”（译文）