纤维/树脂浸润测试仪的研制与应用

张佐光 陈 亮 李 敏 孙志杰

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对复合材料成型工艺的特点, 依据毛细原理, 研制了浸润性能测试仪. 该测试仪包括浸润质量测试系统与温度控制系统, 能够定量测试在较宽的温度范围内发生浸润的速率和浸润程度. 对该测试仪的准确性与稳定性进行了校准与标定, 并运用该仪器研究了纤维种类、树脂粘度和纤维体积含量对树脂/纤维浸润性能的影响规律. 研究结果表明该设备为研究各类复合材料中增强材料与基体间的浸润性能提供了方便的测试手段, 对指导复合材料制备工艺具有较高的参考价值.

关 键 词: 复合材料; 浸润; 纤维; 测试装置; 树脂基体

中图分类号: TB 332

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965 (2005) 03-0359-04

Setup and application of a wetting property measuring instrument

Zhang Zuoguang Chen Liang Li Min Sun Zhijie

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

Abstract: A new wettablity instrument was developed according to the fabrication characteristic of composites, which could measure the mass increase in fibres penetrated by resins. The instrument was composed of two parts. One was the wicking mass testing system and the other was a temperature-controlled system. It could measure the capillary impregnation of liquids in the fibre bundles with various fibre volume fractions under different temperatures. The instrument was evaluated and adjusted. Based on this, the wetting of resins in glass fibres and carbon fibres were studied. Effects of the type of fibres, the viscosity of resins and the fibre volume fraction on wicking behaviour were also investigated. The results show that this instrument provides a convenient tool for studying on wettability of the reinforced fibres probe by the resin matrix, which is valuable for guiding parameters in the process of composites.

Key words: composite materials; wetting; fibers; testing equipments; polymer matrix

在复合材料成型过程中, 树脂与纤维之间良好的浸润性具有非常重要的作用, 它是获得良好界面性能的前提, 从而为复合材料的优良性能和稳定性提供坚实的基础[1]. 很长时间以来, 人们一直用接触角来评价树脂对纤维的浸润性, 并提出了许多测量接触角的方法[2~4]. 但是, 影响接触角测量的因素很多[5], 而且对测试条件要求苛刻, 测试结果重现性差. 因此该方法在指导复合材料成型工艺中缺乏实际应用价值, 在预测复合材料预浸料质量、确保树脂与纤维良好浸润等方面, 不能发挥行之有效的作用. 另外工艺标准中采用树脂对纤维铺层的铺展速度作为浸润性的测定方法[6], 该法具有较大的随机性, 只能相对比较几类材料的浸润性, 缺乏定量表征的手段.

本文针对复合材料成型工艺的特点, 自行研制了浸润测试仪. 该测试仪不仅适用于纤维增强热固性树脂基复合材料, 而且可以用于其它增强形式如颗粒增强和晶须增强复合材料以及热塑性

收稿日期: 2003-09-29

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (59833110); 国家 863 基金资助项目 (2001AA335020)

作者简介: 张佐光 (1952 -), 男, 江西井冈山人, 教授, zgzhang@buaa.edu.cn.

树脂基复合材料的浸润性能研究. 利用该测试仪, 本文研究了纤维增强热固性树脂基复合材料成型过程中树脂粘度、纤维体积含量及纤维种类对其浸润行为的影响规律.

1 浸润测试仪的工作原理

在热固性复合材料预浸料的制备过程中, 很难对树脂与纤维的浸润程度进行定量的测试和预测, 只能凭经验摸索. 当预浸料在热压作用下发生系列的物理、化学变化时, 由于二者的耦合作用使得二次浸润变得相当复杂. 因此, 为了真实反映固化工艺过程中浸润发生的机理, 要求该浸润测试仪灵敏度高、稳定性好. 针对以上要求, 本文依据毛细原理研制了浸润测试仪, 它具有精度高、误差小、数据采集频率快的特点, 而且能够实时直观地表征浸润发生进程, 另外, 该测试仪能够在线显示与保存测试过程中所有数据资料, 为后期的数据处理与分析提供了便利条件.

所研制的浸润测试仪由浸润质量测试系统和温度控制系统两大部分组成, 其工作原理如图 1 所示. 实验开始前在纤维固定器中装入定量的纤维, 然后将其末端浸入树脂, 同时实验开始计时, 通过测量纤维束集合体中树脂质量的增加来表征树脂与纤维发生浸润的程度. 树脂体系的温度由温度控制系统进行调节, 控温范围为室温至 400 ℃,恒温精度为 ±1 ℃. 浸润质量的增加用高精密电子天平进行测量, 其测量精度为 0. 1 mg.

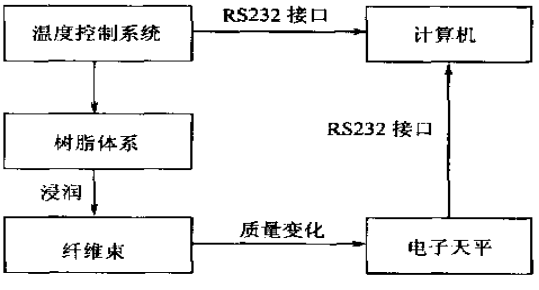

图 1 浸润测试仪原理图

2 系统标定与校准

2. 1 温度控制系统的标定

本文对温度控制系统的恒温性能进行了标定. 在加热容器中装入定量的 E-51 环氧树脂, 分别插入测试温度热电偶和控制温度热电偶, 并设定恒温温度为 120 ℃, 升温速率为 2 ℃/min, 经过8 h实验, 得到温度随时间的关系曲线如图 2 所示. 由图 2 可知, 实际测试温度曲线与设定温度曲线很接近, 测试温度曲线的波动很小, 测试温度在设定温度 ±1 ℃范围内, 因此, 该温度控制系统的恒温效果很好.

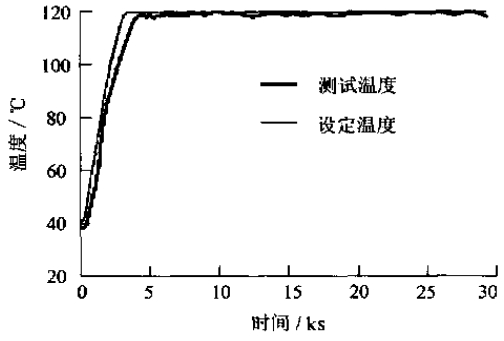

图 2 温度控制系统 120 ℃恒温曲线

2. 2 质量测试系统的标定

由于浸润测试仪的质量测试系统是依据电磁力补偿原理进行传感测量的, 在连续称量过程中可能会出现零点漂移, 即相同质量的物体在不同时刻连续称量时读数可能存在差别, 从而导致该物体的绝对质量值出现误差. 因此本文对该仪器的连续称量准确性进行了标定. 实验利用标准无磁不锈钢标准砝码作为被称量的对象, 砝码的标准质量为 100 g, 将其放置在称量盘上连续称量, 经过 2 h 的实验, 得到的结果如图 3 所示.

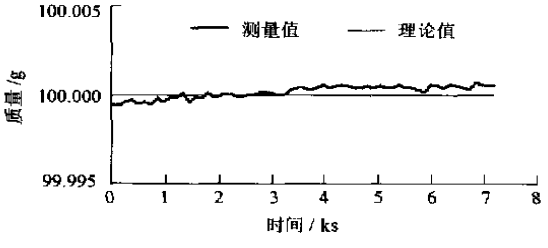

图 3 质量-时间关系曲线

由图 3 可知, 质量传感器最初的示值为 99. 999 5 g,2 h 之后的示值为 100. 000 5 g, 在长达2 h的时间内, 传感器的质量读数有微小的波动, 最大波动值为 1. 2 mg, 相对误差为 0. 001 2 %, 因此, 可以看出在连续称量的过程中, 质量传感器的零点漂移很小, 可以不予考虑, 其测量值的准确性非常高.

2. 3 浸润测试仪重复性的确定

将树脂的温度恒定在 120 ℃, 同时控制纤维体积含量为 50 %, 采用 S-2 玻纤和环氧 E-51 树脂进行了 2 次重复试验, 即 1 # 实验和 2 # 实验, 得到的浸润质量随时间变化曲线如图 4 所示.

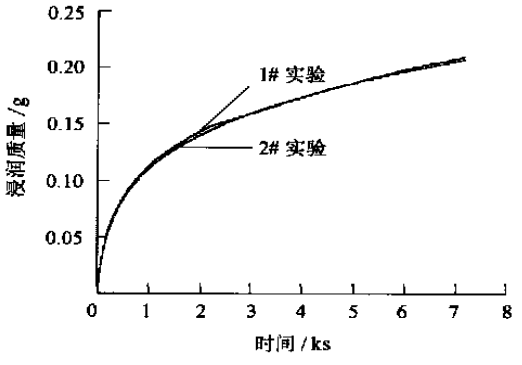

图 4　120 ℃时 S-2 玻璃纤维与环氧 E-51 浸润曲线

从图 4 可以看出，在相同的实验条件下，采用该测试仪进行浸润实验时，得到的实验结果重复性很好，曲线基本吻合．经过计算得知，1 # 实验与 2 # 实验数据的最大离散系数为 5．4 %，该离散系数中除了由系统误差引起，还与环境因素和人为操作带来的误差有关．由此可见，该浸润测试仪的系统重复性与稳定性很好．

3　各影响因素的研究

3．1　实验原材料与仪器设备

实验所用碳纤维是日本东丽公司生产的 T300 和 M40B 碳纤维，所用的玻璃纤维是南京玻璃纤维研究设计院生产的 S-2 高强玻璃纤维．所用环氧树脂是无锡迪爱生环氧有限公司生产的环氧 E-51（环氧值为 0．48～0．54）．所用的设备有成都仪器厂生产的 NDJ - 99 型旋转粘度计和自行研制的纤维/树脂浸润测试仪．

3．2　正交实验

树脂对纤维进行浸润时，纤维体积含量、树脂的粘度及纤维的种类均会影响浸润速率和浸润质量[7]．为了确定各影响因素发生作用的主次关系，本文利用环氧 E-51 与 T300 和 M40B 碳纤维设计了 2 水平 3 因素 L_4 (3^2) 的正交实验，见表 1．由表 2、表 3 极差分析结果可以看出，在实验条件下各因素对浸润的影响程度分别是：纤维种类大于树脂粘度大于纤维体积含量．

表 1　正交实验水平、因素表

因素水平	S_{cf}	V_f/ %	η (Pa·s)
1	T300	50	0．178
2	M40B	40	0．207

注：S_{cf} —碳纤维种类；V_f —碳纤维体积含量；η —环氧树脂粘度．

3．3　纤维体积含量的影响

当树脂浸润纤维时，纤维体积含量的不同会导致树脂的浸润质量不同[8]．图 5 为当树脂粘度为 0．328 Pa·s 时，S-2 玻璃纤维的纤维体积含量分别为 40 %，51 %和 60 %的浸润曲线．由图可知，在纤维种类、树脂粘度、温度和湿度等相同的实验条件下，玻璃纤维的体积含量越大，则浸润质量越小．

表 2　正交实验安排与测试结果

实验序号	S_{cf}	V_f/ %	η (Pa·s)	7 200 s 时的浸润质量/mg
1	1	1	1	163．8
2	1	2	2	149．4
3	2	1	2	182．0
4	2	2	1	294．6
总计				789．8

表 3　统计分析结果

统计物理量	浸润质量/mg		
	S_{cf}因素下	V_f因素下	η因素下
I_j	313．2	345．8	458．4
II_j	476．6	444．0	331．4
R_j	163．4	92．8	127

注：I_j —1 水平时实验值之和；II_j —2 水平时实验值之和；R_j —I_j 和 II_j 之差．

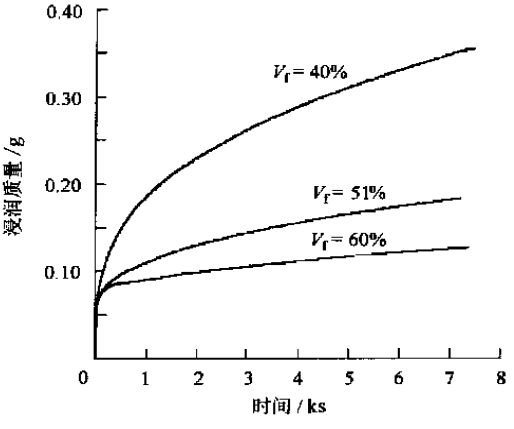

图 5　不同纤维体积含量的浸润曲线

根据以上 S-2 玻璃纤维与 E-51 环氧树脂的浸润实验结果可以得知，在纤维种类、树脂粘度、温度和湿度等相同的实验条件下，纤维体积含量在 40 %～60 %范围内，E-51 环氧树脂对纤维的浸润质量随着纤维体积含量的增加而减小，而且浸润速率随着纤维体积含量的增加而减慢．

3．4　温度的影响

浸润发生的温度条件对树脂的浸润速率与浸润质量具有较大的影响．这是因为一方面，树脂的粘度随温度的改变而变化，使得浸润需要克服的粘滞阻力发生变化；另一方面，不同温度条件下，液体的表面张力也不同[9]．因而温度是复合

材料制备过程中非常重要的工艺参数之一，研究在不同温度条件下树脂对纤维的浸润规律有着重要的意义.

图 6 为不同温度条件下，环氧 E-51 对纤维体积含量为 50 %的 S-2 玻璃纤维的浸润曲线. 由图 6 可知，树脂的温度越高，树脂对纤维的浸润速率和浸润质量越大. 这可能是由于温度升高树脂粘度减小使得树脂浸润的粘滞阻力减小. 同时，随着树脂温度升高，树脂的表面张力也减小，使得树脂对纤维的浸润更容易进行.

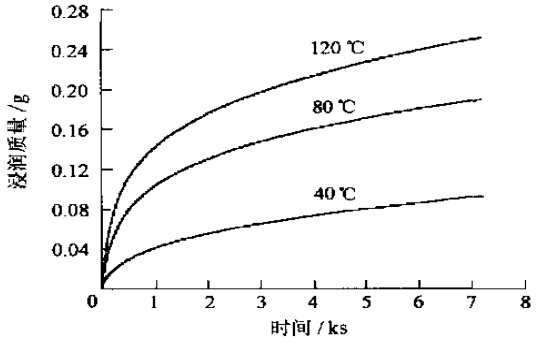

图 6 不同温度条件下的浸润曲线

4 结 论

1) 自行研制的浸润测试仪的测量精度较高，可达 0. 1 mg，系统重复性较好. 其配套软件能够实时显示测试曲线，并自动记录实验数据资料，方便后期数据处理与调用；

2) 浸润测试仪中配置的温度控制系统具有使用范围宽（室温～400 ℃），控温精度较高（±1 ℃）的特点；

3) 环氧 E-51 树脂与碳纤维的浸润实验表明，在实验条件下各相关因素对浸润的影响程度分别是纤维种类大于树脂粘度大于纤维体积含量；

4) 在纤维种类、树脂粘度及温度湿度等其它条件相同的前提下，在实验的测试范围内（纤维体积含量在 40 %～60 %之间），树脂的浸润质量随纤维体积含量的增大而减小；

5) 升高温度可明显增大树脂对纤维的浸润质量，这主要是由于温度升高使得树脂粘度降低和树脂表面张力减小引起的.

参考文献（References）

[1] Bismarck A, Kumru M E, Song B, *et al*. Study on surface and mechanical fiber characteristics and their effect on the adhesion properties to a polycarbonate matrix tuned by anodic carbon fiber oxidation [J]. Composites: Part A, 1999, 30: 1351～1366

[2] Taviso Mervi, Kuisma Risto, Pasila Antti, *et al*. Wetting and wicking of fiber plant straw fractions [J]. Industrial Corps and Products, 2003, 28: 25～35

[3] Rebouillat Serge, Letellier Bertrand, Steffenino Benoit. Wettability of single fibres-beyond the contact angle approach [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19: 303～314

[4] 赵振国. 接触角及其在表面化学研究中的应用 [J]. 化学研究与应用, 2000, 12 (4): 370～374
Zhao Zhenguo. Contace angle and its application in surface chemistry research [J]. Chemical Research and Application, 2000, 12 (4): 370～374 (in Chinese)

[5] 田 军，徐锦芬，薛群基. 氟聚合物表面接触角滞后的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 9: 109～113
Tian Jun, Xu Jinfen, Xue Qunji. Hysteresis study of some fluorine polymer [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1997, 9: 109～113 (in Chinese)

[6] 汪泽霖. 浅谈树脂对玻璃纤维的浸透性和浸润性 [J]. 玻璃纤维, 1997, 5: 30～31
Wang Zelin. The discussion of the wetting property and the wetting-out property between resin and glass fiber [J]. Glass Fiber, 1997, 5: 30～31 (in Chinese)

[7] Ahn KJ, Seferis James C. Prepreg processing science and engineering [J]. Polymer Engineering and Science, 1993, 33 (18): 1177～1187

[8] Palmese G R, Karbhari V M. Effects of sizing on microscopic flow in resin transfer molding [J]. Polymer Composites, 1995, 16 (4): 313～318

[9] Saalbrink A, Lorteije A, Peijs T. The influence of processing parameters on interphase morphology in polymer composites based on phased on phase-separating thermoplastic/epoxy blends [J]. Composites Part A, 1998, 29A: 1243～1250