复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第23卷 第4期 8月 2006年
Vol. 23 No. 4 August 2006

文章编号：1000-3851（2006）04-0009-06

液体在单向织物面内毛细浸润特性实验研究

张培林，张佐光*，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： 测试了高温条件下环氧树脂在玻璃纤维单向织物和碳纤维单向织物平面内的毛细浸润行为，探讨了温度、纤维-液面夹角对浸润特性的影响规律，分析了树脂与纤维接触形成的弯液面对测试结果的影响。研究结果表明，升高温度、增大纤维-液面夹角均有利于提高浸润速度和浸润质量。

关键词： 复合材料；织物；环氧树脂；毛细作用；浸润
中图分类号： TB332 **文献标识码**：A

Experimental study on the capillary impregnation in plane of unidirectional fabrics

ZHANG Peilin, ZHANG Zuoguang*, LI Min, SUN Zhijie
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The present paper deals with a primary study on the impregnation property in the plane of the unidirectional fabric with pure epoxy resin. The effect of the parameters on the dynamics of capillary impregnation was researched, such as temperatures, and fiber-resin surface impregnation angles. And a data treatment method was proposed to avoid the influence of meniscus at the bottom of the fabric. The results show that velocity of impregnation can be improved by increasing the temperatures and the impregnation angles.

Keywords: composites; fabrics; epoxy resin; capillary; impregnation

制备高品质复合材料的一个关键因素是优良的界面性能，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[1]。近年来该领域的研究主要集中于测试小分子液体对纤维束或纤维织物的浸润特性，大多采用芯吸原理测定浸润高度或浸润质量随时间的变化[2-5]，这两种测试方法在技术上具有一定的等效性[6]。I. Pezron 等人通过对纤维织物中小分子液体浸润过程的研究，分析了液体在织物内部两种独立的运动过程，即织物纱线内部的毛细浸润过程，这部分运动可等效为液体在毛细管束中的运动；另一种为液体在织物表面结构空隙中的运动[7]。S. C. Amico 等测试了液体对纤维束的浸润规律，并结合 Darcy 定律计算了单根纤维束的渗透率[8]。然而，目前关于树脂对纤维织物面内的浸润特性研究相对较少，而该方面的研究对指导复合材料的加工工艺，特别是对树脂传递模塑（RTM）和树脂膜熔渗（RFI）等复合材料新型制备工艺有着重要的指导意义[9,10]。本文中研究了环氧树脂在无外压作用下对两种纤维织物的毛细浸润特性，分析了影响实验结果的各种因素，并通过改变温度、纤维-液面夹角等手段研究了树脂对纤维织物的浸润特性。研究结果对指导实际复合材料成型工艺具有重要的理论意义。

1 实 验

1.1 原材料及实验设备

实验采用了两种纤维织物：单向玻璃纤维织物 EGFW430，面密度为 458 g/cm^2，南京玻璃纤维设计研究院；单向碳纤维织物 XW-70-U-300，面密度为 300 g/cm^2，江苏宜兴碳纤维织造有限公司。纤维织物裁剪成一定尺寸，表面浸润剂的去除采用丙酮萃取法，并在干燥器中放置备用。

浸润液体：环氧 618 树脂（E-51），ρ=1.167 g/cm^3，环氧值 0.48～0.54 mol/100 g，无锡迪爱生环氧有限公司。

实验装置如图 1 所示。将纤维织物垂直悬挂于

收稿日期：2005-09-01；收修改稿日期：2005-11-15
基金项目：国家 973 项目（2003CB615602）；国家 863 项目（2001AA335020）
通讯作者：张佐光，博士生导师，教授，主要从事先进树脂基复合材料的研究 E-mail: zgzhang@buaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电子微天平上，通过电动升降台使树脂以 100 μm/s 的速度上升，同时微天平开始采集数据，当液面与纤维织物接触时，停止升降台。实验结束后，升降台下移，使织物与液体完全脱离后，停止数据采集。

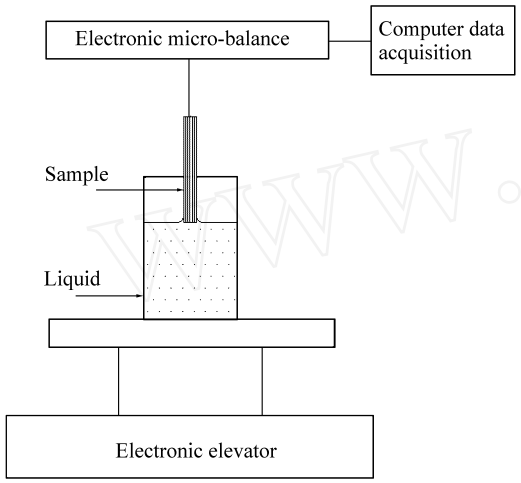

图 1　实验装置示意图

Fig. 1　Schematic of the experimental setup

1.2　纤维束内、束间空隙尺度

液体浸润纤维织物过程中，纤维织物的结构直接影响浸润实验结果，因此需要对织物的微观结构进行分析。本文中通过含有固化剂的环氧 618 树脂体系对 EGFW430 玻璃纤维单向织物的浸润固化试样，应用 BX51M 型金相显微镜和 SISCIAS8 图像分析软件，进行金相实验分析，结果如图 2 所示。并且由金相照片可确定织物中纤维束面积、周长，纤维单丝半径 r_f，纤维束等效半径 R，纤维体积含量 V_f 和纤维束间距。分析结果表明，束间的空隙（0.91 mm^2）远小于纤维束内的空隙（25.01 mm^2）。

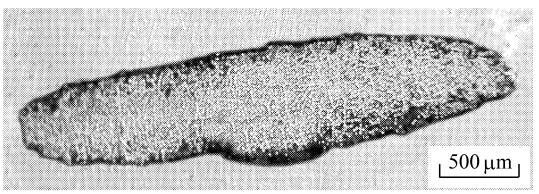

图 2　织物纤维束浸润树脂的微观形貌

Fig. 2　Micrograph of the cross-sections of the wetted single fiber bundles in the fabric

2　毛细浸润理论与数据处理方法

2.1　毛细浸润动力学基本理论

由以上浸润饱和纤维织物的微观结构分析可知，树脂在单向纤维织物平面内的毛细浸润，可等效为树脂对平面内的单根纤维束毛细浸润的加和作用。在忽略了浸润初期惯性力、浸润液体重力的情况下，目前描述液体在纤维束中的毛细浸润高度随时间的变化主要是 Washburn 方程，即

$$h_{imp} = \left(\frac{r\gamma_L \cos\theta_A}{2\eta}\right)^{1/2} t^{1/2} \tag{1}$$

式中：h_{imp} 为浸润高度；r 为等效毛细管半径；γ_L 为浸润液体的表面张力；θ_A 为浸润液体与纤维的动态接触角；η 为树脂粘度。

假设纤维束内毛细管粗细相同且分布均匀，则织物中相应的等效毛细管半径 r_c 为

$$r_c = r_f \frac{(1 - V_f)}{V_f} \tag{2}$$

式中：V_f 为纤维体积含量；r_f 为纤维单丝半径[11]。

由于纤维束多为不透明，液体在其中的流动前峰不易观察，直接测试毛细浸润高度方法的误差较大、数据重复性较差，因而该方法在实际应用中具有一定的局限性。而浸润质量测定法通过计算机对电子天平的数据进行实时采集，可有效避免上述缺点，在研究中应用非常广泛。

若假设液体在纤维织物中的流动前锋平齐，且已浸润部分中无气泡，则由浸润高度可计算得到相应的浸润质量

$$m_{imp} = n\pi R^2 (1 - V_f) h_{imp} \rho \tag{3}$$

式中：m_{imp} 为浸润高度为 h_{imp} 时所对应的浸润质量；n 为织物平面内纤维束个数；R 为纤维束等效半径。由此可进一步得到浸润质量与时间的关系，即修正的 Washburn 方程如下：

$$m_{imp} = Kt^{1/2} = ABt^{1/2} \tag{4}$$

其中参数 A、B，分别为

$$A = n\rho\pi R^2 (1 - V_f) \frac{r_f (1 - V_f)}{2V_f} \tag{5}$$

$$B = \left(\frac{\gamma_L \cos\theta_A}{\eta}\right)^{1/2} \tag{6}$$

式（5）中的 A 值是一个与纤维织物结构有关的常数。而式（6）中的参数 B 则与树脂的粘度、表面张力、接触角有关，因而温度的变化将直接影响参数值。若令

$$K = AB \tag{7}$$

则 K 值随温度变化，相同温度下，K 为定值。

2.2　数据处理方法

以环氧 618 树脂在 40 ℃下对玻璃纤维单向织物的浸润实验为代表，其浸润曲线如图 3 所示。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

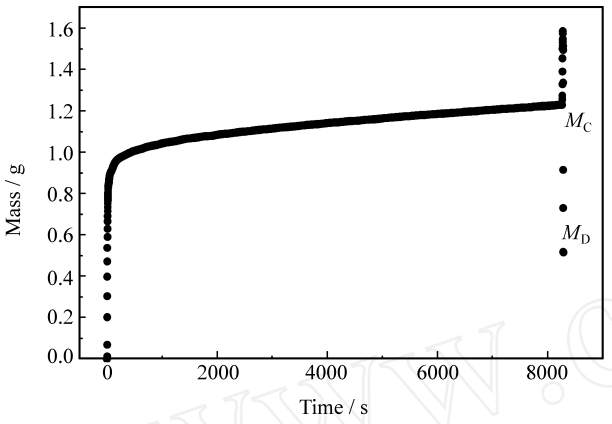

图 3 环氧 618 树脂对玻璃纤维织物的浸润曲线

Fig. 3 Typical recording of epoxy resin impregnation in glass fiber fabric

当液体与固体接触时，由于液体自由表面的张力作用会在接触线上形成弯曲液面，从而对固体表面产生润湿张力作用，L. Labajos-Broncano 等人对于这种现象做了细致的研究[12-14]。在浸润过程中，由于该润湿张力不能忽略，并且考虑液体的挥发作用，实际上实验测试质量 m_{exp} 由如下三部分组成：

$$m_{exp} = m_{imp} + m_{cont} - m_{evap} \quad (8)$$

其中：m_{imp} 为毛细作用液体浸润织物的质量；m_{cont} 为弯液面对织物产生的润湿张力；m_{evap} 为浸润进入织物表面的液体挥发质量。

由于环氧 618 树脂的挥发性很小，所以 m_{evap} 的影响可以忽略。要得到树脂的毛细浸润质量，需要将弯液面润湿张力的影响去除。实验中当液体浸润纤维的测试质量达到实验点 m_C 后，将液体储槽下降直至纤维织物与液面完全脱离，相应的测试值到达 m_D 点，此时可以得到液体弯液面对实验值所作的贡献值 $m_{cont} = m_C - m_D$。

但是树脂液面与纤维织物接触后，毛细浸润过程和形成弯曲液面同时发生，且弯曲液面的最终形成时间无法确定，从而无法确定扣除 m_{cont} 的实验起点。将浸润实验的测试值 m_{exp} 对时间的平方根作图，结果如图 4 所示。

图 4 中实验曲线可分为两段：第 1 段为实验开始阶段，浸润测试质量随时间增加而迅速增大，图中曲线斜率较大；第 2 段测试质量随时间增加而缓慢增大，图中直线斜率不变，与 Washburn 方程吻合。分析可知，第 1 段浸润过程与 Washburn 方程的偏差主要是由 m_{cont} 的形成所导致。因此，分别以第 100、200、300 s 的实验值为新的实验起点，将其

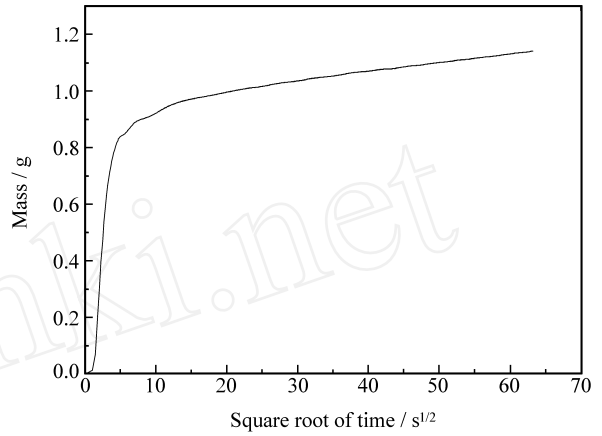

图 4 浸润实验的测试值与时间的关系

Fig. 4 Plot of the mass data *vs* the square root of time

后的测试质量依次减去该点的实验值。所得质量对时间的平方根作图，如图 5 所示。

三条曲线 2、3、4 具有相同的斜率值（$K = 3.59 \times 10^{-3}$ g·$s^{-1/2}$），这是因为通过这种处理，m_{cont} 的影响可以消除。通过 DCA T21 型表面张力仪和 OCA20 视频光学接触角测量仪（Dataphysics）分别测定 40 ℃时，环氧 618 树脂的表面张力（$\gamma_L = 44.27 \times 10^{-3}$ N/m）以及树脂与玻璃纤维的接触角（$\theta_A = 74.82°$），代入方程（4）和方程（5），从而得出该温度下的浸润理论曲线方程为：$m_{imp} = 4.00 \times 10^{-3} t^{1/2}$。同样，以理论计算得到的 m_{imp} 对时间的平方根作图，见下图 5 中的曲线 1。

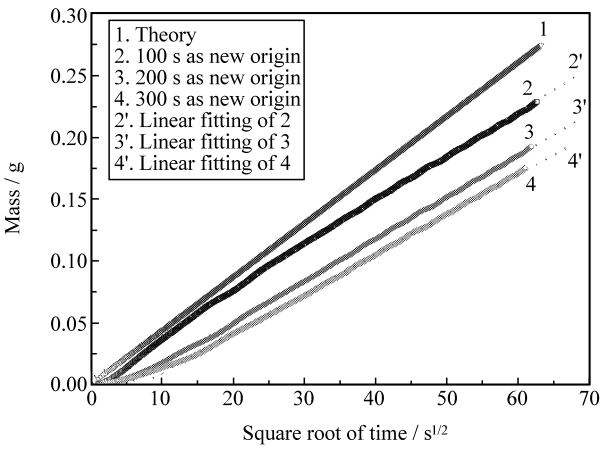

图 5 选择不同起始点后的浸润曲线

Fig. 5 Mass gained in fabric *vs* square root of time for different origins

从图 5 可以看出，理论曲线的斜率 K 值较实验曲线斜率值 K 稍大。其原因主要是理论方程中，

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

采用座滴法测得的动态接触角与毛细浸润质量测试方法中的动态接触角存在一定差别，并且质量测试中，液面对织物的浮力作用也会对最终结果产生影响。

3　结果与讨论

3．1　温度的影响

为了分析温度变化对树脂毛细浸润纤维单向织物的影响，实验采用纯环氧 618 树脂作为测试液体，考察了玻璃纤维单向织物和碳纤维单向织物中树脂沿平行纤维束方向的浸润实验。去除实验结果中液体弯液面润湿张力的影响，得到的实验曲线如图 6 所示。为了更直观地考察浸润速度随温度变化的趋势，由图 6 中各曲线斜率值 K 对温度作图，结果见图 7。

从图 6（a）、图 6（b）中可以看出，随着温度升高，树脂在两种纤维织物中的浸润质量均增大。图 7（a）、图 7（b）中浸润质量曲线的斜率 K 随着温度升高也相应增加，即树脂在单向织物中的浸润速率随温度升高而加快。

3．2　纤维-液面夹角的影响

液体在织物平面内的毛细浸润过程中，除了液体本身的性质外，织物中纤维间的空隙结构同样影响浸润过程。不同的空隙结构将导致液体流动的毛细管不同，流体在其中的流动路径、流体受到的驱动力和阻力都将发生改变。为此，通过 60 ℃条件下，改变两种织物面内纤维束与液面的夹角，形成不同的等效空隙结构，研究环氧树脂在其中的流动行为，实验结果如图 8 所示。图 8 中曲线分别为夹角 0°、30°、45°、60°、90°的浸润曲线。同样，为了更直观地考察浸润速率随夹角变化的趋势，由图 8 中各曲线斜率 K 对纤维-液面夹角作图，结果见

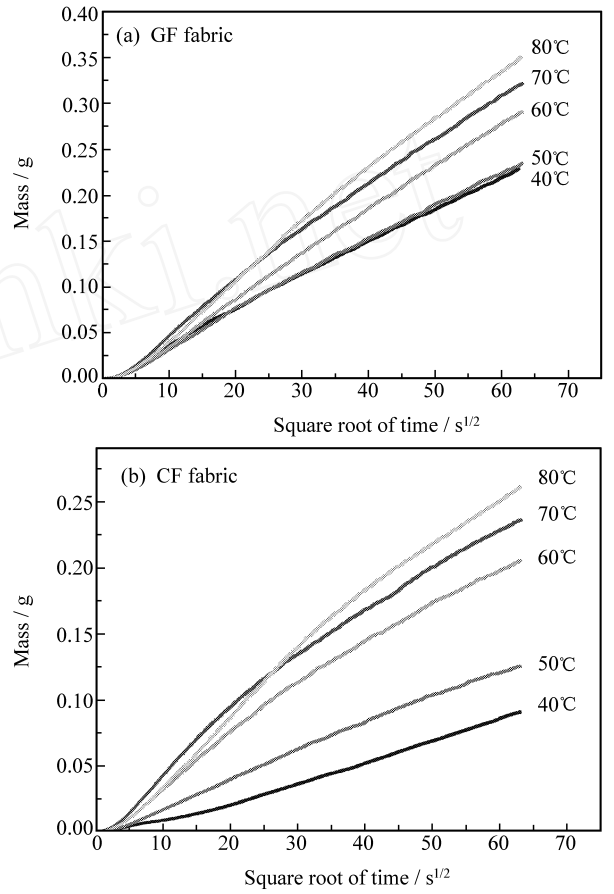

图 6　去除液体弯液面润湿张力后不同温度下的浸润曲线

Fig. 6　Impregnation curves at different temperatures after eliminating the influence of meniscus at the bottom of the fabric

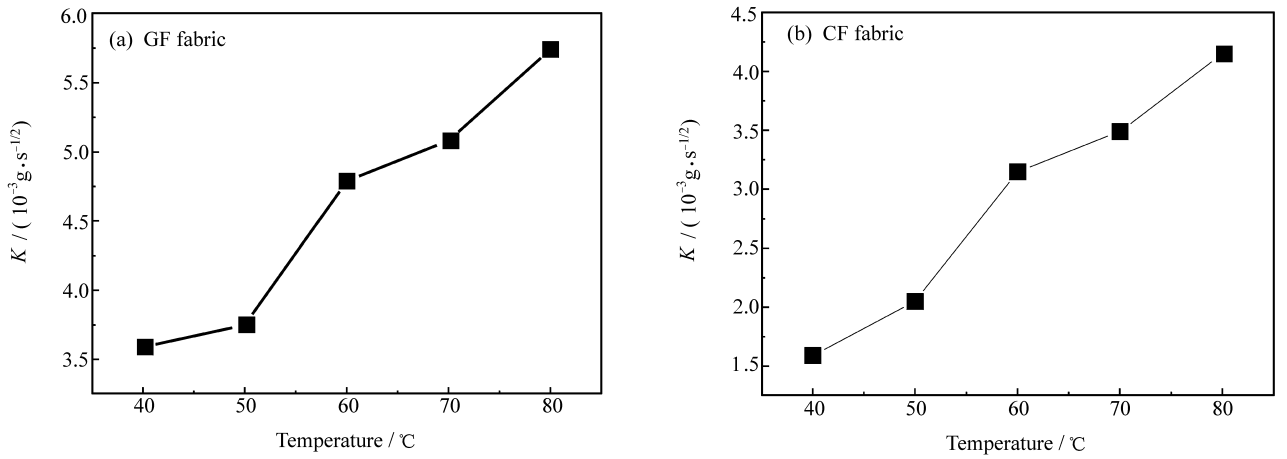

图 7　单向织物浸润曲线斜率随温度的变化曲线

Fig. 7　Influence of temperature on the rate of impregnation

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

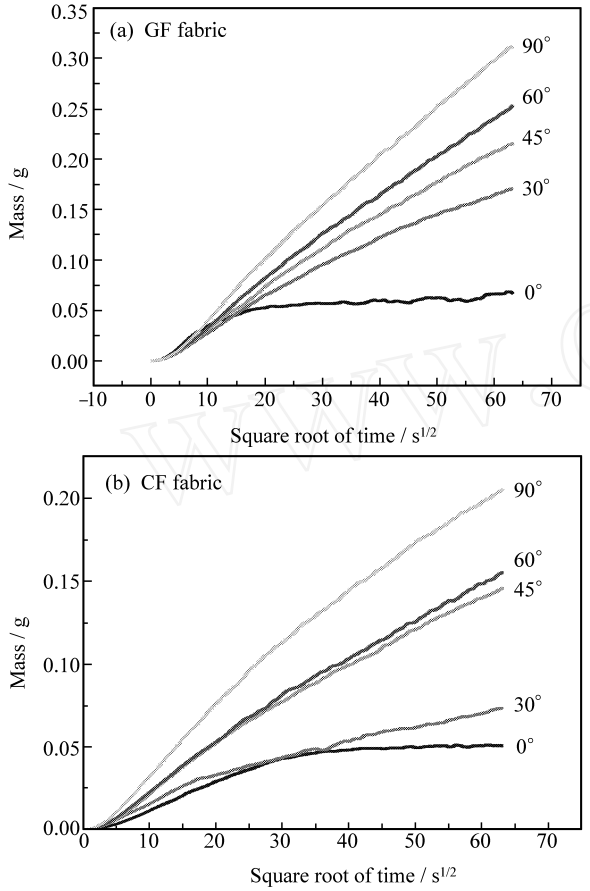

图 8　去除弯液面润湿张力后不同纤维-液面夹角的浸润曲线

Fig. 8　Impregnation curves with different fiber-resin angles after eliminating influence of meniscus at the bottom of the solid

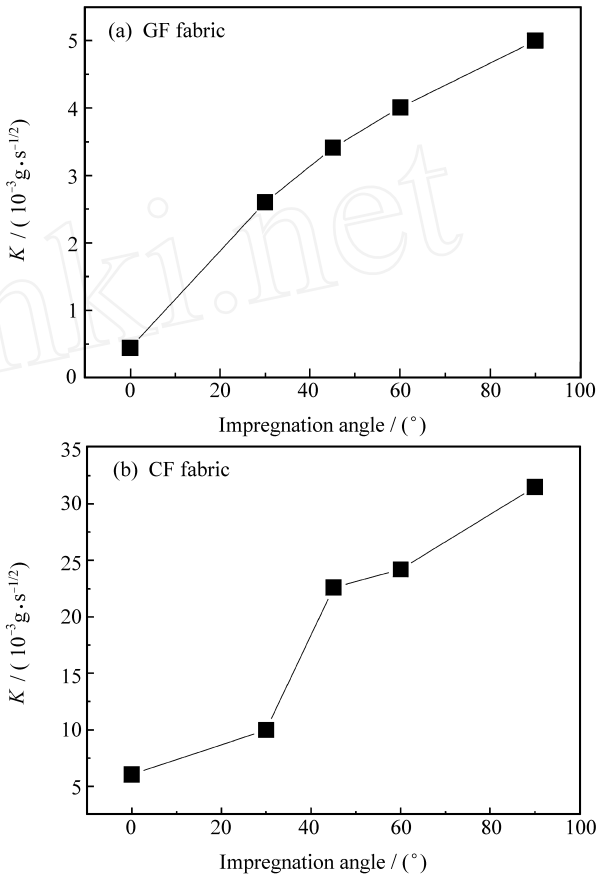

图 9　单向织物浸润曲线斜率随纤维-液面夹角的变化曲线

Fig. 9　Influence of fiber-resin angles on the rate of impregnation

图 9。

图 8（a）、图 8（b）和图 9（a）、图 9（b）中曲线表明，随着纤维-液面夹角的增大，树脂在两种纤维织物中的浸润质量均增加，并且树脂浸润质量曲线的斜率随之增加。即树脂在单向织物中的毛细浸润速率随纤维-液面夹角的增大而加快。

4　结　论

在去除弯液面润湿张力对毛细浸润过程的影响后，环氧 618 树脂对两种纤维单向织物的浸润行为可以很好地应用 Washburn 方程来描述。并且通过对浸润实验中环氧 618 树脂温度和纤维-液面夹角两种影响因素的分析，可知，随着温度升高，树脂的毛细浸润质量增加，其浸润速率加快。同样，纤维-液面夹角增大，也可增加树脂在单向织物平面内的浸润质量，加快浸润速率。

致　谢：感谢北京航空航天大学“博士生创新性研究基金”、国家 973 项目、国家 863 项目对本论文的资助。

参考文献：

[1]　张佐光，李　敏，孙志杰，等. 单向纤维集束的树脂浸润影响因素 [J]. 北京航空航天大学学报，2004，30（10）：934-938.
Zhang Zuoguang，Li Min，Sun Zhijie，et al. Factors affecting the wicking of epoxy resin in capillaries of unidirectional fiber bundles [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2004，30（10）：934-938.

[2]　Hesieh Y L，Yu B L. Liquid wetting，transport，and retention properties of fibrous assemblies Ⅰ：Water wetting properties of woven fabrics and their constituent single fibers [J]. Textile Research Journal，1992，62（11）：677-685.

[3]　Amico S，Lekakou C. Mathematical modeling of capillary micro-flow through woven fabrics [J]. Composites Part A，2000，31（12）：1331-1344.

[4]　Bayramli E，Powell R L. Impregnation dynamics of carbon fiber tows [J]. Journal of Composite Material，1992，26（10）：1427-1442.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[5] Young W B, Wu S F. Permeability measurement of bidirectional woven glass fibers [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1995, 14 (10): 1109 - 1120.

[6] Labajos-Broncano L, Gonzalez-Martin M L, Janczuk B, et al. Comparison of the use of Washburn's equation in the distance-time and weight-time imbibition techniques [J]. Jouranl of Colloid Interface Science, 2001, 233 (2): 356 - 360.

[7] Pezron I, Bourgain G, Quere D. Imbibition of a fabric [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 173: 319 - 327.

[8] Amico S C, Lekakou C. Axial impregnation of a fiber bundle I: Capillary experiments [J]. Polymer Composites, 2002, 23 (2): 249 - 263.

[9] **秦 伟, 张志谦, 王福平, 等.** PET **缝编碳纤维织物冷等离子体处理对** RTM **成型浸润性的影响** [J]. **复合材料学报**, 2003, 20 (5): 49 - 52.
Qin Wei, Zhang Zhiqian, Wang Fuping, et al. Effect of the cold plasma treatment on the RTM impregnation of carbon fibers braided by PET [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20 (5): 49 - 52.

[10] **秦 伟, 张志谦, 黄玉东, 等. 超声处理对** RTM **成型复合材料界面性能的影响** [J]. **复合材料学报**, 2003, 20 (3): 31 - 34.
Qin Wei, Zhang Zhiqian, Huang Yudong, et al. Effect of ultrasonic treatment on the interfacial performances of RTM composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20 (3): 31 - 34.

[11] Batch G L, Chen Y T, Macosko C W. Capillary impregnation of aligned fibrous beds: Experiments and model [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1996, 15 (10): 1027 - 1051.

[12] Labajos-Broncano L, Gonzalez-Martin M L, Bruque J M, et al. Influence of the meniscus at the bottom of the solid plate on imbibition experiments [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 234 (1): 79 - 83.

[13] Labajos-Broncano L, Gonzalez-Martin M L, Bruque J M. On the evaluation of the surface free energy of porous and powdered solids from imbibition experiments: Equivalence between height-time and weight-time techniques [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 262 (1): 171 - 178.

[14] Labajos-Broncano L, Gonzalez-Martin M L, Bruque J M. On the use of Washburn's equation in the analysis of weight-time measurements obtained from imbibition experiments [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 219 (2): 275 - 281.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net