

文章编号:1006-3080(2009)02-0219-05

## 玻璃纤维毡(GMT)浸渍过程中的表面张力作用

张朝, 黄君, 施勇晖, 戴干策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:**采用带有热台的显微镜研究了200℃下聚丙烯树脂熔体沿玻璃纤维(束)的流动过程。实验结果表明:高黏的聚丙烯熔体能够在表面张力的作用下沿纤维束间的微观缝隙自发地流动,并且缝隙的间距越小,树脂的流动速率就越快;树脂熔体在经过一段时间的缓慢自发流动以后会加速流动。通过测试交叉纤维间熔体的间距,间接计算了聚丙烯树脂在该状态下自发流动的临界毛细管直径和自发流动的最低压力。

**关键词:**表面张力; 浸渍; 界面; 玻璃纤维; 聚丙烯

中图分类号: TB332

文献标志码:A

## Effect of Surface Tension on the Impregnation of Glass Fiber Mat Reinforced Thermoplastic (GMT)

ZHANG Chao, HUANG Jun, SHI Yong-hui, DAI Gan-ce

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The flow of the melted polypropylene among the glass fibers was observed at 200 °C by a microscope with a heater. The results show that under the effect of the surface tension the melted polypropylene can flow spontaneously in the micro-pores formed by the fibers. With the decreasing of the fiber gap, the flow rate of the polypropylene resin increases obviously. And the flow rate of the polypropylene accelerates after a short time of the spontaneous flow. Furthermore, the critical capillary diameter between the fibers and the lowest pressure for the spontaneous flow can be calculated indirectly by determination of the width of the melted polypropylene in the cross fibers.

**Key words:** surface tension; impregnation; interface; glass fiber; polypropylene

复合材料的界面是复合材料性能控制最为重要的环节之一,但是界面的形成离不开复合材料的树脂浸渍,特别是纤维毡增强热塑性聚合物复合材料(GMT)的浸渍。因此,浸渍是GMT制备的重要环节,浸渍的好坏直接影响复合材料界面的形成以及材料的力学性能。

纤维毡中存在两种空间尺度的空隙:宏观空隙(束外空隙)和微观空隙(束间空隙),因此GMT浸

渍过程也可以分为宏观浸渍和微观浸渍<sup>[1-4]</sup>。宏观空隙孔尺寸较大,容易浸渍;微观空隙孔尺寸较小,不易浸渍。热固性树脂在固化以前是低黏度的液体,易于浸渍纤维间的空隙,因此,有关低黏热固性树脂在纤维毡中的宏观和微观流动的研究比较深入<sup>[5-8]</sup>。热塑性树脂由于分子量大,熔体黏度大,因而纤维浸渍困难。有研究表明<sup>[1,9]</sup>:适合熔融浸渍技术的熔体黏度应小于30 Pa·s,且以在1~10

收稿日期:2008-06-11

作者简介:张朝(1980-),男,江苏人,博士生,研究方向:聚合物加工。

通讯联系人:戴干策,E-mail:gcdai@ecust.edu.cn

$\text{Pa} \cdot \text{s}$ 为佳,当熔体黏度超过  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时,纤维浸渍将非常困难。由于大多数热塑性树脂的熔体黏度远远高于  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,因而浸渍效果不够理想,难以满足熔融浸渍工艺要求。随着热塑性复合材料的发展,有学者研究了玻璃纤维毡的熔体浸渍现象,但是主要集中于玻璃纤维毡的空隙率、纤维直径等因素对浸渍速率及渗透率影响的考察<sup>[10-13]</sup>。

树脂浸渍过程不仅受熔体黏度、纤维(毡)性质等因素影响,而且由于浸渍是微观过程,树脂将沿纤维的微观空隙进行流动,因此也必然受到表面张力的影响。目前仅有少量文献研究表面张力在纤维增强热固性复合材料中的作用<sup>[14-15]</sup>。而表面张力在纤维增强热塑性复合材料的浸渍过程中的作用鲜见报道。本文采用显微镜研究聚丙烯(PP)熔体在纤维束(毡)上的微观流动,并研究表面张力在整个流动过程中所起的作用。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

PP: Y1600, 熔融指数( $16 \pm 3$ )  $\text{g}/10 \text{ min}$ , 上海石油化工股份公司; 玻璃纤维(GF): ER13-2000-950, 巨石集团有限公司; 硅烷偶联剂: KH550, 上海耀华工贸有限公司; 抗氧化剂: 1010、168, 瑞士气巴-基嘉公司。双螺杆挤出机: MAPRÉ 2.83.0 41, 卢森堡 MAPRÉ 公司制造; 偏光显微镜: OLYMPUS BX51, 带有 Linkam THMS 600 热台及 DP70 数码相机, 日本 Olympus 公司。

### 1.2 实验方法

(1) 树脂熔体沿纤维束的流动: 将树脂纤维与玻璃纤维束交叉平放在载玻片上, 整个体系下方利用热台快速加热至  $200^\circ\text{C}$  并保持恒温, 上方利用图像采集系统对整个过程进行照相记录。

(2) 树脂沿交叉单纤维的流动: 将两根玻璃纤维十字交叉放置于载玻片上, 其中一根玻璃纤维的端部放置一段 PP 纤维, 其他实验条件与(1)相同。

(3) 临界毛细直径的测定: 利用静电作用将 PP 粉吸附在玻璃纤维表面, 然后将样品放置在热台上进行加热, 并找出含有 PP 熔体的纤维交叉处, 稳定后用相机记录。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 树脂熔体沿纤维束的流动

图 1 是 PP 树脂加热熔融后沿纤维束流动的实

验照片。由于是快速加热, 样品加热  $20 \text{ s}$  后, PP 树脂熔化变成透明的熔体架在 4 根纤维上(图 1a); 样品加热  $60 \text{ s}$  后(图 1b), 树脂受本身熔体收缩的影响发生了断裂, 并且因重力作用开始铺展, 但是从放大图中可以看出, 纤维束间并不存在 PP 熔体; 样品加热  $150 \text{ s}$  后(图 1c), 树脂在载玻片上铺展得更宽, 并且受纤维的诱导作用开始沿纤维方向形成流动前锋, 但是放大图中的纤维束间仍不存在 PP 熔体; 样品加热  $240 \text{ s}$  后(图 1d), 沿纤维方向的熔体流动前锋又前进了一点, 放大图中的纤维束间已经出现了 PP 树脂熔体, 但是与熔体的整体流动前锋(即宏观的流动前锋)比较, 纤维束间的熔体流动前锋已经远超前于熔体的整体流动前锋; 加热  $540 \text{ s}$  以后(图 1e), 熔体的整体流动前锋又前进了, 并且放大图中束间的熔体前锋也更向前了; 在图 1f 中, 样品加热  $750 \text{ s}$  以后, 树脂熔体的前锋向前流动了很长一段距离, 放大图中束间的熔体前锋甚至流出了拍摄范围, 熔体开始进入快速流动阶段; 再加热  $100 \text{ s}$ (图 1g), 流动速率明显加快, 熔体已流出原先的拍摄范围; 再经过  $10 \text{ s}$ (图 1h), 熔体飞速地沿着纤维流动, 并布满纤维束。因此可以看出: PP 树脂熔体可以沿着纤维束间的缝隙和纤维与载玻片间的缝隙自发地流动; 纤维束间的树脂流动快于树脂的整体流动; 树脂在一段时间的缓慢流动后, 将会自发地加快流动。

### 2.2 树脂沿交叉纤维的流动

图 2 是熔体在表面张力作用下沿横放在载玻片上的十字交叉玻璃纤维(单纤维压在 3 根纤维上)流动时的照片, 其中 PP 树脂置于单纤维的一端。图 2a 中样品被加热  $300 \text{ s}$ , 此时树脂已经熔化且沿着纤维和载玻片之间的缝隙快速流入拍摄范围, 并继续以逐渐减小的速率沿着纤维方向流动, 平均速率约为  $2.4 \mu\text{m}/\text{s}$ ; 加热  $900 \text{ s}$  后(图 2b), 熔体流动前锋接近纤维的十字交叉点, 虽然其平均流动速率有所下降, 但还是继续缓慢地向前流动, 此时熔体的平均流动速率约为  $0.64 \mu\text{m}/\text{s}$ , 比图 2a 慢了约  $5/6$ ; 熔体继续缓慢地流动近  $280 \text{ s}$  后, 其流动前锋已经触及纤维的十字交叉点(图 2c), 此时熔体平均流动速率又进一步下降, 约为  $0.22 \mu\text{m}/\text{s}$ ; 但是再经过仅仅不到  $5 \text{ s}$ (图 2d), 熔体迅速沿十字交叉点左右的纤维束流动, 并迅速充满两侧的纤维束缝隙, 此过程中树脂流动速率非常快, 以致不能计算出其平均流动速率; 随后熔体一直沿两侧的纤维束流动, 而沿单纤维方向没有任何变化(图 2e); 但是在沿纤维束方向的流动完成以后, 树脂熔体又缓慢地沿单纤维方向流动(图 2f), 熔体前锋速率由慢到快; 当流到某一

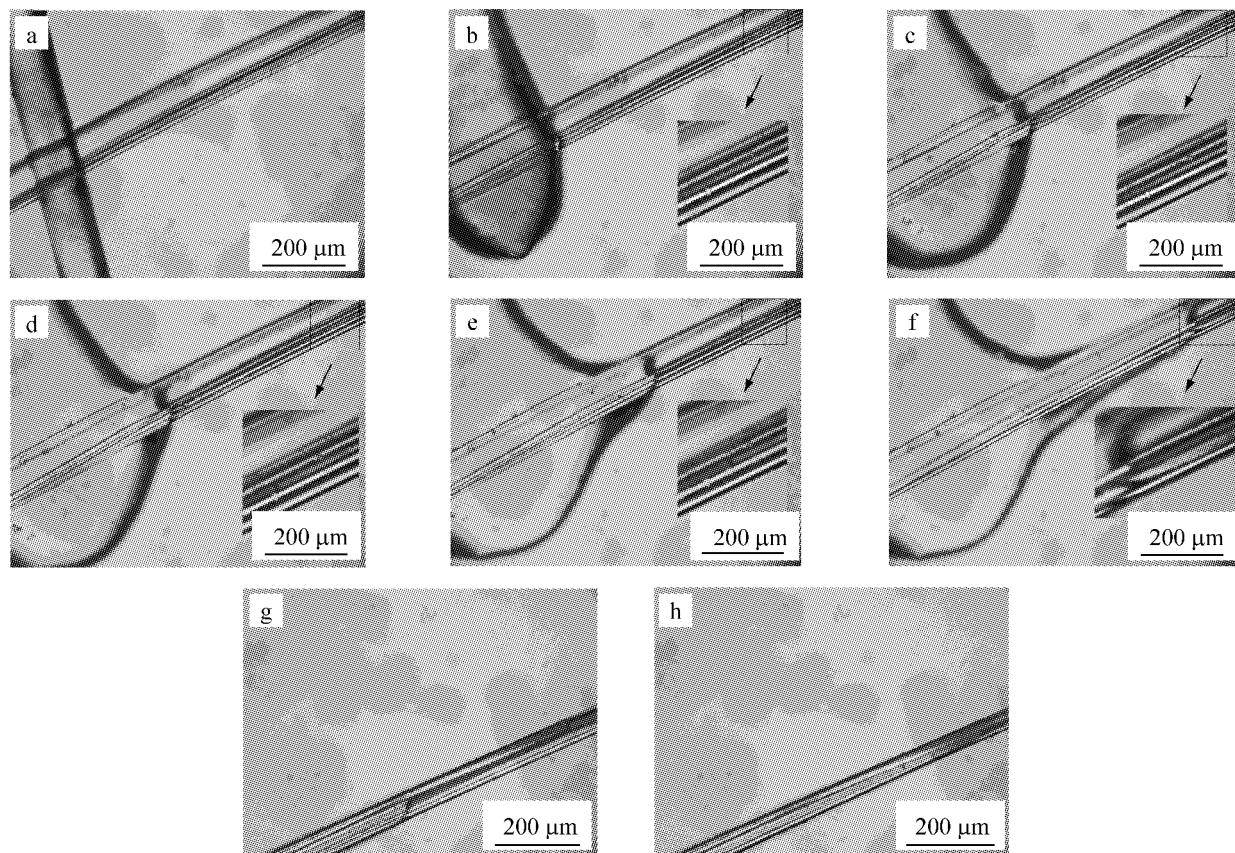


图 1 PP 熔体沿纤维方向的流动过程

Fig. 1 Capillary flow of melted PP along the glass fiber bundles

Heating time/s:a—20;b—60;c—150;d—240;e—540;f—750;g—850;h—860

位置后(图 2g)熔体流动速率突然加快,快速流遍整根纤维(图 2h);之后就不再沿玻璃纤维的轴向流动(图 2i 和图 2j)。由此可以得出:纤维能够沿着玻璃纤维与载玻片组成的毛细通道自发流动;流动通道的大小直接影响熔体的流动速率,通道越大,其流动速率越小;该实验也能简单定量测试熔体在该实验条件下的平均流动速率,并计算出近似的实时速率。

出现上述现象的原因可能有以下两方面:

(1) 由表面张力的拉普拉斯方程<sup>[16]</sup>(式(1))可知,PP 树脂熔体的自发流动是毛细管内熔体压降  $\Delta p$  推动的,而且毛细通道的直径越小,熔体压降就越大。也正由于毛细管内熔体压降的作用,图 1 中纤维束间熔体的流速快于熔体整体流速。图 2 中纤维十字交叉点以前,树脂流动越来越慢,交叉点以后树脂的流动越来越快。这是因为在十字交叉点以前,树脂离纤维十字交叉点越近,纤维与载玻片的距离就越远,其推动力  $\Delta p$  越小;相反,十字交叉点以后,树脂离十字交叉点越远,纤维与载玻片距离越近,  $\Delta p$  越大。

(2) 聚合物熔体具有剪切稀化的流变性质,且黏度是 PP 树脂流动的主要阻力。因此熔体在表面

张力的作用下进行自发的缓慢流动时,流动造成的剪切作用降低了聚合物黏度,从而降低了树脂流动阻力,加快了树脂流动速率,并反过来强化剪切作用,因而使得 PP 熔体树脂经过一段时间的缓慢流动以后出现快速流动(如图 1)的现象。

$$\Delta p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (1)$$

式中  $\sigma$  为树脂的表面张力; $r_1$  和  $r_2$  分别为凹液面的上下方向及左右方向的半径。

### 2.3 树脂自发流动的临界毛细直径

由上述实验观察到毛细管内熔体压降能够引发熔体在玻璃纤维组成的微观缝隙中自发流动,这些现象有助于理解 GMT 制备过程中的熔体流动和气泡形成,但是上述实验仅仅定性分析了 GMT 复合材料加工过程中的表面张力作用。在 GMT 复合材料中,纤维毡的缝隙由不同的宏观通道和微观通道组成,因此,在表面张力作用下,树脂熔体可能在较小缝隙内而不是较大缝隙内自发流动。不仅如此,GMT 一般是在压机中模压成型的,同时受毛细管压力与宏观压力的作用,在不同的尺度下,这两种作用的影响也不同。针对这些问题,本文对毛细管的直径和毛细压力进行了观测和简单计算。

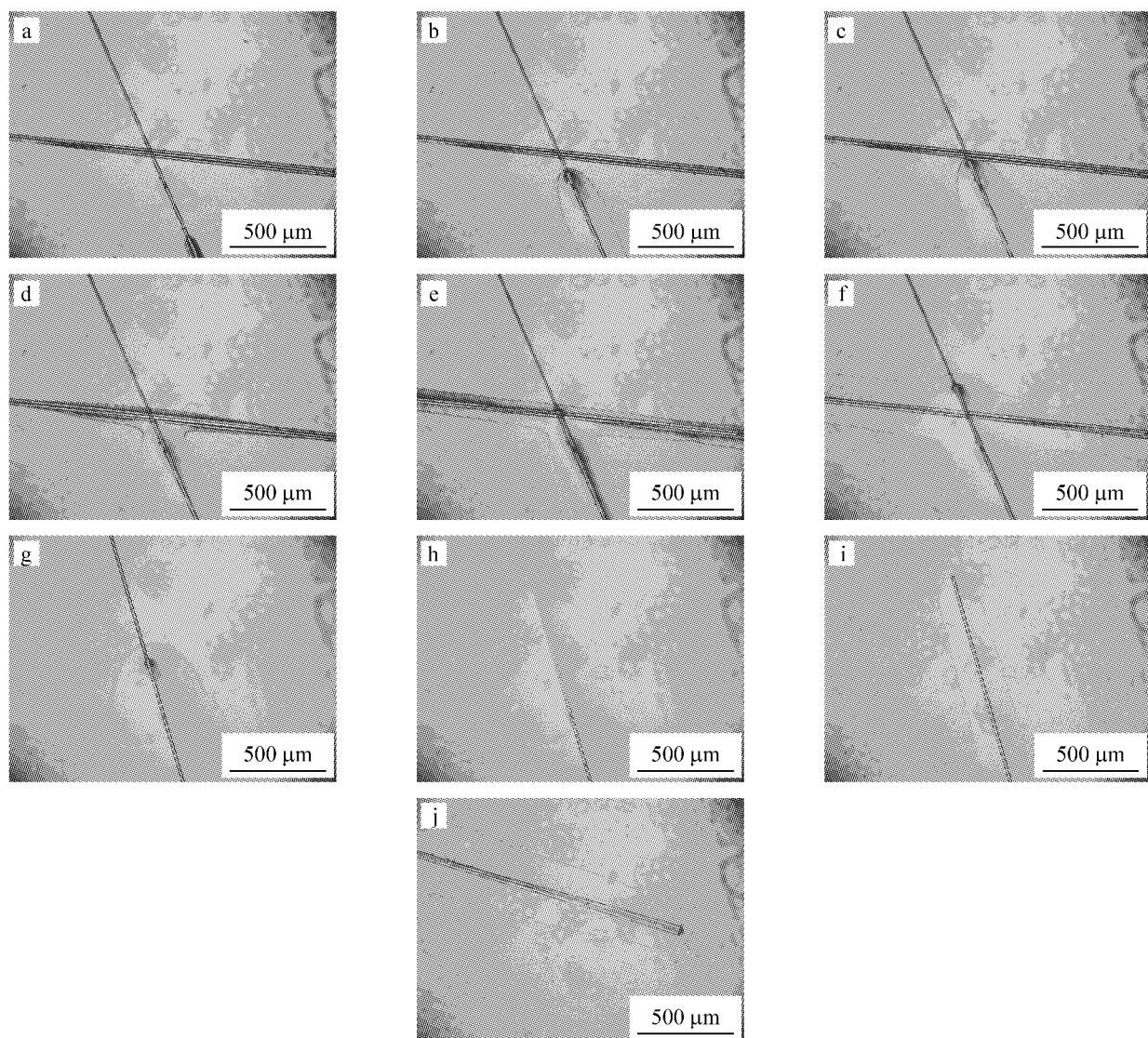


图 2 PP 熔体沿十字交叉纤维方向的流动过程

Fig. 2 Capillary flow of melted PP along the intersection glass fibers

Heating time/s:a—300;b—900;c—1 180;d—1 185;e—1 350;f—1 800;g—2 420;h—2 425;i—2 735;j—2 800

图 3 是交叉纤维处的 PP 粉体在 200 °C 下熔融并稳定后的照片。可以看出:PP 树脂熔融后呈椭圆球包裹在纤维表面(图 3 中的右上角熔体),熔体与纤维间的夹角较大,但小于 90°,因此熔体对纤维的润湿作用不明显;在纤维交叉处熔体的形状比较扁,这是由熔体自发流动造成的;在纤维的夹角中存在

稳定的熔体,而且熔体呈现直径很大的凹面球形。这说明了 PP 熔体能够轻度润湿玻璃纤维(纤维被 KH550 偶联剂处理过)。本文使用的纤维直径为 17  $\mu\text{m}$ ,粗略计算得到图 3 中纤维之间熔体的最宽处距离约为 19  $\mu\text{m}$ ,说明 PP 熔体在 200 °C 下能沿直径小于 19  $\mu\text{m}$  的缝隙自发流动。图 2 的实验也证实了这一点。

由于图 3 中熔体上下是空气而没有纤维,而熔体两侧是纤维,所以假设纤维之间树脂凹液面上下方向的半径  $r_1=\infty$ ,左右方向的半径  $r_2=19/2 \mu\text{m}=9.5 \mu\text{m}$ , $\sigma=19.3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}$ ,因此由式(1)计算稳定后的熔体压降  $\Delta p$  为 2.03 kPa。

该结果是在纤维之间开口最大(熔体末端)时所得到的,从该结果可以看出要促使熔体沿纤维所有的通道(宏观和微观)流动,其外在压降必须大于

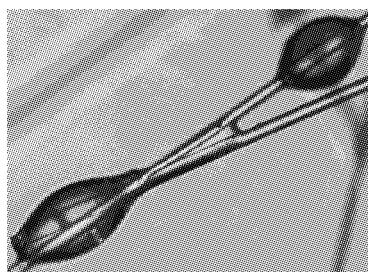


图 3 PP 树脂在玻纤表面熔融后的形貌

Fig. 3 Morphology of melted PP at two glass fibers cross

2.03 kPa。该结果比热固性树脂在纤维间的毛细管压力( $10^4 \sim 10^7$  Pa)<sup>[14-15]</sup>小,原因之一是毛细管的管径小于实验的管径,其次是实验中树脂黏度和表面张力较大(即阻力大),PP 树脂与纤维并不完全润湿等。

此外,如果将外加模压压降代入式(1),可以求出临界半径  $r_{0,cr}$ ;由表面张力可以求出毛细管力最大作用半径  $r_{1,cr}$ (本文  $r_{1,cr} = 9.5\ \mu\text{m}$ )。当实际纤维间距  $r_2 \leq r_{1,cr}$  时树脂表面张力起主要作用,当  $r_2 \geq r_{2,cr}$  时模压压力起主要作用,当  $r_{2,cr} > r_2 > r_{1,cr}$  时复合材料中产生气泡。因此,如果要防止气泡产生就必须施加大于  $r_{1,cr}$  所对应的压力(本文中为 2.03 kPa)。

### 3 结 论

(1)采用带热台的显微镜成功而又直观地研究了 PP 树脂熔体沿纤维及其纤维间缝隙的自发流动现象。

(2)PP 树脂熔体能够在表面张力形成的毛细管力的作用下沿纤维间的毛细通道(缝隙)自发流动,并且毛细通道的管径越小,其流动速率就越快;采用该方法也粗略测出了 PP 熔体在纤维之间的平均流动速率(数量级)。

(3)通过静态测试方法测试出本文条件下 PP 熔体自发流动的纤维间临界间距约为 19  $\mu\text{m}$ ,相应的压力约为 2.03 kPa,由此了解了外在压力对微观空隙的作用以及造成微观气泡的原因。

### 参考文献:

- [1] 胡春圃. 材料科学与工程[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 112-148.
- [2] Mayer C, Wang Xiaoming, Neitzel M. Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites[J]. Composites: Part A-Applied Science and Manufacturing, 1998, **29**(7): 783-793.
- [3] Wang Xiaoming, Mayer Christoph, Neitzel Manfred. Some issues on impregnation in manufacturing of thermoplastic composites by using a double belt press[J]. Polymer Composites, 1997, **18**(6): 701-710.
- [4] Yuan Chang Chih, Wu Hourng Lih. Study on void formation in resin transfer molding[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, **38**(5): 809-818.
- [5] Slade J, Pillai K M, Advani S G. Investigation of unsaturated flow in woven, braided and stitched fiber mats during mold-filling in resin transfer molding[J]. Polymer Composites, 2001, **22**(4): 491-505.
- [6] Chen Renliang, Dong Chensong, Liang Zhiyong, et al. Flow modeling and simulation for vacuum assisted resin transfer molding process with the equivalent permeability method[J]. Polymer Composites, 2004, **25**(2): 146-164.
- [7] Bréard Joël, Henzel Yann, Trochu Francois, et al. Analysis of dynamic flows through porous media: Part I. Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements[J]. Polymer Composites, 2003, **24**(3): 391-408.
- [8] 王柏臣, 黄玉东, 刘丽. 树脂传递模塑(RTM)工艺树脂微观流动行为数值分析[J]. 固体火箭技术, 2006, **29**(4): 297-300.
- [9] 张晓明, 崔秀娟, 金允正, 等. 热塑性树脂基复合材料熔融浸渍技术研究[J]. 纤维复合材料, 1995, **12**(1): 9-15.
- [10] 路慧玲. PP/GMT 连续熔融浸渍[D]. 上海: 华东理工大学, 2001.
- [11] 黄进. GMT 熔融浸渍工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2001.
- [12] 李铭, 黄进, 戴干策. GMT 熔融浸渍中熔体在玻纤毡中的流动[J]. 复合材料学报, 2000, **17**(3): 28-32.
- [13] 刘晓烨, 戴干策. 热塑性树脂浸渍黄麻纤维毡的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, **21**(4): 586-591.
- [14] Connor Marco, Toll Staffan, Måns J-A E. On surface energy effects in composite impregnation and consolidation[J]. Composites Manufacturing, 1995, **6**(3-4): 289-295.
- [15] 陈萍, 李宏运, 陈祥宝. 渗透率测定中的毛细效应[J]. 宇航材料工艺, 2000, **30**(2): 44-47.
- [16] 胡英. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.