

环氧树脂在碳纤维表面的浸润行为*

成 荣 蒋世春** 安立佳

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 利用场发射环境扫描电镜(FESEM)测定了室温下环氧树脂在单纤维表面的接触角,观测并计算了环氧树脂液滴在单根碳纤维表面的接触角随温度的变化,结果表明接触角随温度升高明显降低,说明升高温度有利于改善环氧树脂对碳纤维的浸润性能.用液滴形状分析仪(DSA)在垂直和平行于纤维排列方向上观测了不同温度下单向排列碳纤维集束表面环氧树脂的铺展过程,发现在不同方向上观测到的接触角差别较大,其中垂直于纤维排列方向上观测到的接触角随温度的变化与环氧树脂在单根碳纤维表面的接触角变化基本一致,说明环氧树脂在平行于纤维束方向的接触角真正代表其浸润性能.

关键词 浸润,接触角,碳纤维复合材料

随着科技的进步和发展,先进复合材料越来越成为国防安全的保障和经济持续发展的源泉,高强型碳纤维增强的树脂基复合材料更是以其优异性能成为承力结构件的首选和主要材料^[1~5].碳纤维具有耐高温、耐摩擦、导电、导热及耐腐蚀等特性^[6].与一般碳素材料不同的是,其各向异性显著而柔软,可加工成各种织物,沿纤维轴向表现出很高的强度,在许多实际生产中有非常广泛的应用^[7~11].碳纤维作为一种重要的先进复合材料增强体,在国防、航空航天等领域具有广泛的应用.然而,在复合材料成型过程中,树脂与纤维之间的浸润性是影响复合材料最终使用性能的重要因素^[12~15].环氧-碳纤维复合材料的性能主要取决于碳纤维和环氧的性质以及碳纤维与环氧之间的粘结特性.因此,制备高品质复合材料的关键之一是获得优良的界面,而树脂与纤维间良好的浸润性能则是获得优异性能材料的前提^[16~18],了解单纤维与树脂的浸润性是研究纤维集合体能的基

纤维与树脂间浸润性的研究一般是通过研究液滴的铺展和测量接触角的方法进行^[19~22].Carroll 工作组最初研究了液滴在纤维表面上的铺展^[23].Mchale 等的工作中主要研究了在纤维体系中的蛤壳状液滴,假定为经典情况毛细作用力是主要受力并且忽略重力的影响,运用有限元方法计算了液滴外形对于接触角从 14° ~ 70° 的情况^[24,25].Jenkins 等通过控制场发射扫描电镜的温

度及压力来使水凝结在纤维表面,进而测量液滴尺寸并计算其接触角^[26].液体与纤维接触角的测量方法主要有润湿天平法和液滴外形法.润湿天平法测试方法简单,然而对于直径较小、较柔软的纤维,润湿天平法在测量接触角方面存在一定缺陷.液滴外形法通过测量在单纤维上形成的梭状液滴尺寸来计算接触角,这就需要精确测量液滴大小.在碳纤维复合材料中纤维直径通常在 $6\mu\text{m}$ 左右,通常的观测手段对于测量基体和纤维间的接触角变得非常困难,同时常规测量平面上接触角的方法也将不再适用^[26].本文研究了常温和变温条件下环氧在单纤维上的接触角和测量了环氧在单向排列碳纤维集束上的铺展以及接触角,期望能够为这类材料的制备和对材料性能的判断提供理论依据.

1 实验部分

1.1 原料

环氧 618 树脂(E-51)为无锡迪爱生环氧有限公司生产,环氧值为 $0.48\text{ mol}/100\text{ g}$ ~ $0.54\text{ mol}/100\text{ g}$.采用日本东丽公司生产的 T700SC-12000 碳纤维测试. T700 纤维表面有一层很薄的环氧树脂上浆剂,实验中所用的碳纤维未做进一步处理.

1.2 测试方法及条件

场发射环境扫描电子显微镜(FESEM)为 Philips XL30.液滴形状分析仪(Drop Shape Analysis System)为 KRUSS 公司的 DSA10 MK2.

* 2008-07-17 收稿,2008-08-25 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,2003CB615600)和国家自然科学基金(基金号 20574069,50773082,50621302)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: scjiang@ciac.jl.cn

实验运用场发射环境扫描电镜观察环氧树脂 618 在单纤维 T700 上的形貌,测量环氧液滴在单根碳纤维表面上的接触角随温度的变化,用液滴形状分析仪观测单向排列碳纤维集束上环氧树脂铺展过程以及接触角随温度的变化.

2 结果与讨论

2.1 环氧在单纤维上的形貌

2.1.1 纤维表面浸润性理论背景 由于单根碳纤维呈圆柱形,测量平面接触角的技术并不适用. Carroll 和 Yamaki 等提出的液滴形状法是根据纤维上悬挂液滴的形态,通过测量纤维半径 x_1 、液滴半径 x_2 、液滴宽度 L 计算得到接触角,测量示意图如图 1 所示^[27]. 计算公式如下:

$$\frac{\bar{L}}{2} = aF(\varphi_1, k) + ne(\varphi_1, k) \tag{1}$$

其中, $\bar{L} = L/x_1$, $n = x_2/x_1$, $a = (n \cos \theta - 1)/(n - \cos \theta)$, $k^2 = 1 - (a^2/n^2)$, $\sin^2 \varphi_1 = (n^2 - 1)/(n^2 k^2)$, $F(\varphi_1, k)$ 和 $E(\varphi_1, k)$ 分别是椭圆的第一和第二类积分.

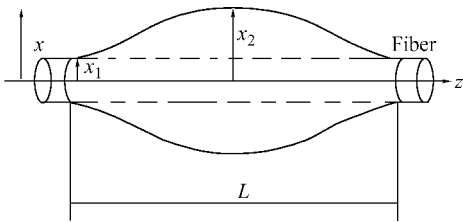


Fig. 1 Sketch of Barrel shaped droplet on fiber

随着显微镜观测技术、计算机技术的发展,液滴形状观测法得到了广泛应用.

2.1.2 常温下环氧树脂在碳纤维表面浸润性

为了从根本上了解环氧树脂-碳纤维的浸润性能,首先测量了环氧与单纤维间的接触角,研究了环氧树脂对单纤维的浸润性.

图 2 为室温条件下场发射环境扫描电镜观察到的环氧 618 在 T700 单根碳纤维上的形态. 从图中可以看到 T700 碳纤维表面比较光滑,液滴呈梭状. 理论上扫描电镜最小可以精确到 2 nm,我们精确测量了液滴宽度 L 、液滴半径 x_2 和纤维半径 x_1 . 实验发现运用场发射环境扫描电镜可以清晰地观察到环氧液滴轮廓和环氧-纤维的界面、精确测量其一系列尺寸,为准确计算接触角提供可靠数据.

2.1.3 环氧树脂在碳纤维上的接触角随温度的

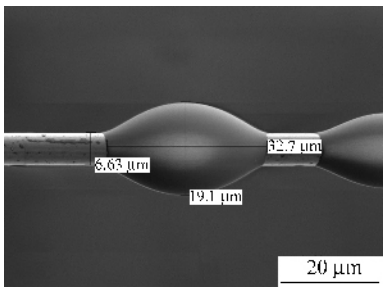


Fig. 2 FESEM image of epoxy resin droplet on carbon fiber T700 at room temperature

变化 环氧树脂的表面张力和黏度是影响其浸润性能的主要因素,而环氧树脂的表面张力和黏度又直接受温度的影响,并且在复合材料固化过程中,温度也是控制其成形质量的重要工艺参数之一. 因此,研究不同温度下树脂和纤维间的浸润性变化规律,既具有重要的理论意义又有实际的工程应用价值. 我们利用场发射环境扫描电镜观察了不同温度下环氧树脂在单根碳纤维 T700 上的形态,图 3 为温度 7℃ 时场发射环境扫描电镜观察到的环氧在碳纤维 T700 上的形态. 根据场发射环境扫描电镜的实验结果计算了同一环氧液滴在单根碳纤维 T700 上的接触角随温度的变化,结果如图 4 所示. 从图中可以看到,随着温度的升高,环氧树脂与纤维间的接触角逐渐变小,在 30℃ 到 150℃ 间,接触角从 13° 降低到 4° 左右. 这是由于温度的升高直接导致环氧树脂的表面张力和黏度降低,毛细浸润的流动黏滞阻力减小,有利于环氧树脂在纤维上铺展,从而提高了环氧的浸润性能. 由此可见,温度变化导致的环氧树脂表面张力和黏度协同作用,表现出环氧树脂和碳纤维间的接触角随温度升高而逐渐降低.

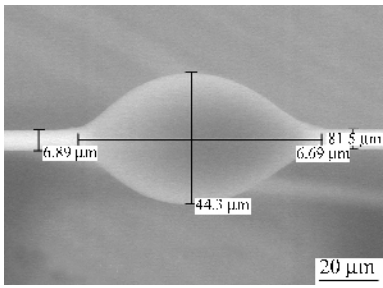


Fig. 3 FESEM image of epoxy resin droplet on carbon fiber T700 at 7℃

2.2 环氧在单向碳纤维集束浸润情形的研究

在研究了环氧树脂在单根碳纤维上浸润情况以后,针对碳纤维基复合材料实际制备过程中具

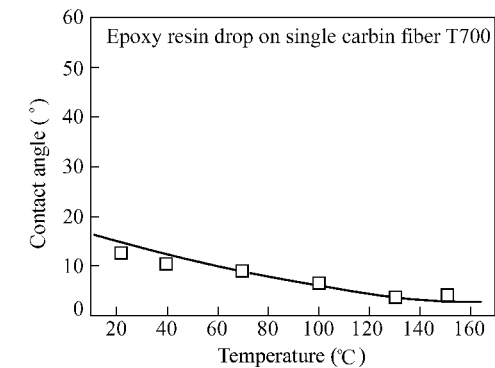


Fig. 4 Temperature dependent contact angle of epoxy resin on single carbon fiber T700

体情况,我们运用液滴形状分析仪观测了环氧树脂液滴在单向排列碳纤维集束上的铺展过程.将单向排列的 T700 碳纤维集束平放在液滴形状分析仪可升温的观测槽内,从上方的注射器将升温恒定的环氧液滴缓慢滴到纤维束表面,从侧面通过电荷藕合器件(CCD)对环氧树脂液滴在其上的铺展过程进行了观察.为了进行对比,我们从两个

方向对液滴的铺展情况进行了观察,即观察方向垂直于纤维排列方向和平行于纤维排列方向,结果如图 5 和 6 所示.图 5 描述了从平行于纤维排列方向上观察环氧树脂液滴在碳纤维集束表面铺展过程中液滴形状随时间的变化,图 6 为从垂直于纤维排列方向上观察环氧在碳纤维集束表面铺展过程中液滴的形状随时间的变化.从图 5 和 6 中可以看出环氧树脂液滴在单向排列的碳纤维集束表面的铺展迅速,在很短的时间内液滴形状趋于平坦.我们测量了环氧树脂液滴铺展过程中表观接触角随时间的变化.从上面讨论中知道温度对环氧树脂来讲是一个至关重要的工艺参数,直接影响环氧树脂的表面张力和黏度,而表面张力和黏度在铺展过程中起着决定性的作用,因此我们研究了温度变化对环氧在纤维上铺展的影响规律.在温度低于 60℃ 时,环氧树脂黏度随温度升高而快速下降,30℃ 时为 43 Pa·s,60℃ 为 0.66 Pa·s.当温度高于 60℃ 后,树脂黏度随温度的变化渐趋平缓.

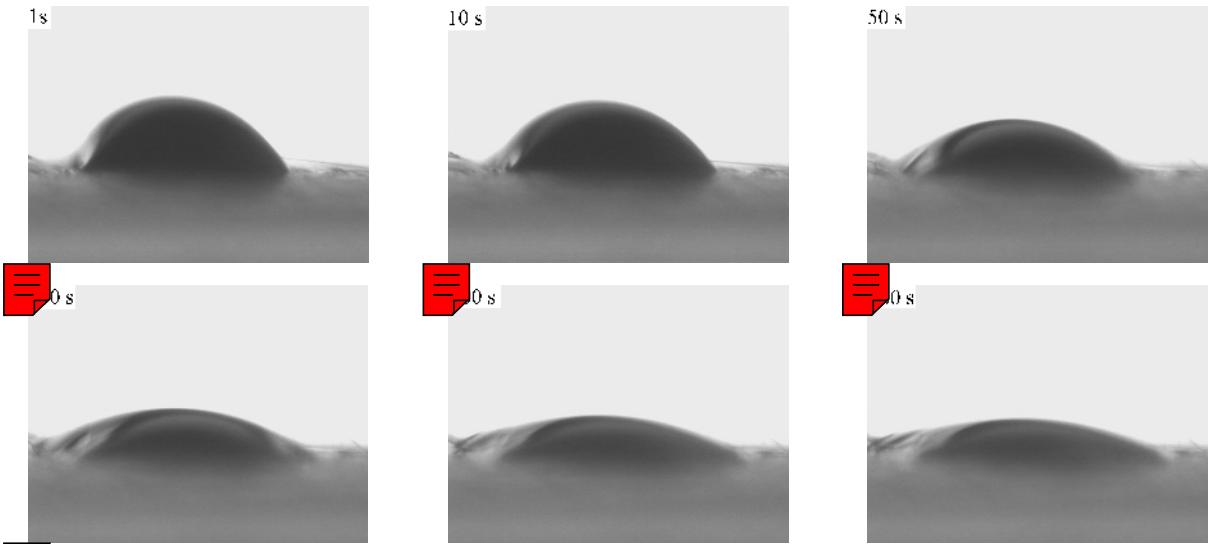


Fig. 5 Steps of spreading images for epoxy resin droplet on parallel sheet from parallel direction

我们采用吊片法测得的环氧 618 的表面张力随温度的变化如图 7 所示.测试结果表明,环氧 618 的表面张力随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随温度上升而下降.升高温度一方面可以降低树脂的黏度,使其毛细浸润的流动黏滞阻力减小;另一方面,升高温度使树脂的表面张力降低,提高树脂对纤维铺展性能.因此,随着温度升高,树脂在

碳纤维集束上的铺展速率加快.

图 8 为不同温度下从平行于纤维排列方向 and 垂直于纤维排列方向上观测得到的环氧树脂在单向碳纤维集束上铺展一定时间后的表观接触角.从图中可以看出随着温度的升高,无论是垂直于纤维排列方向还是平行于纤维排列方向上,环氧树脂在纤维上铺展以后的接触角均逐渐减小.环氧树脂在单向排列碳纤维上的铺展过程分别为水平方向上沿着纤维排列方向的铺展和垂直于纤维

排列方向的铺展,其中垂直于纤维方向的铺展又包括水平方向和由于重力原因向下渗透铺展的过程.由于实验是在常压下进行且铺展时间较短,纤维排列层数较少,我们对环氧树脂向下渗透浸润的过程忽略不计.环氧树脂在纤维集束中铺展存在两种形式,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,纤维之间形成大量的毛细管通道,液体在弯月面附加压力驱动下沿纤维间隙自发产生毛细流动,这两种浸润作用同时存在,且互相促进.当纤维集

束间隙减小,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,随着纤维集束间隙的减小,单纤维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.通过实验观察我们可以了解到环氧树脂在碳纤维集束间的铺展浸润过程主要是沿纤维排列方向的毛细流动.如图8所示的垂直纤维排列方向上接触角变化幅度大于平行纤维排列方向,其原因是升高温度有利于提高环氧的铺展浸润性能,加剧了纤维间隙内环氧的毛细流动.

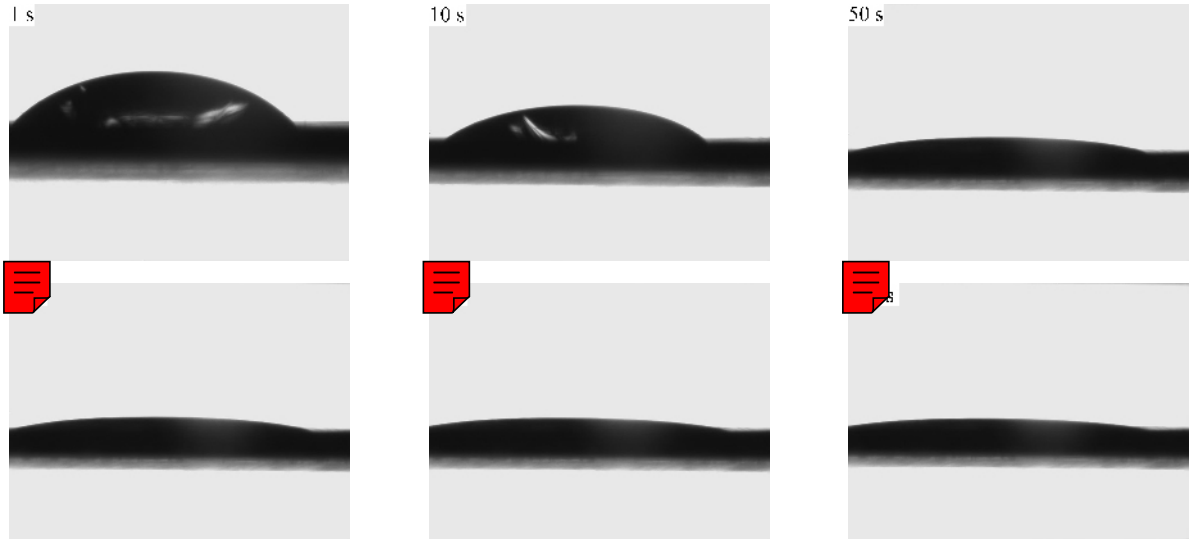


Fig. 6 Steps of spreading images for epoxy resin droplet on parallel sheet from perpendicular direction

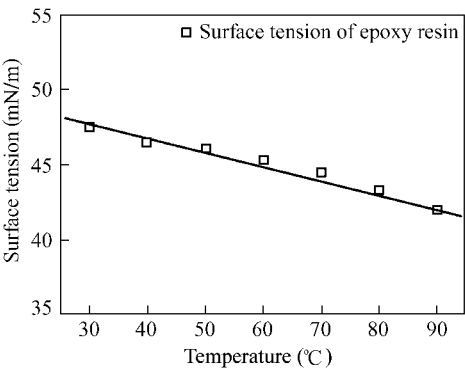


Fig. 7 The surface tension of epoxy resin as function of temperature

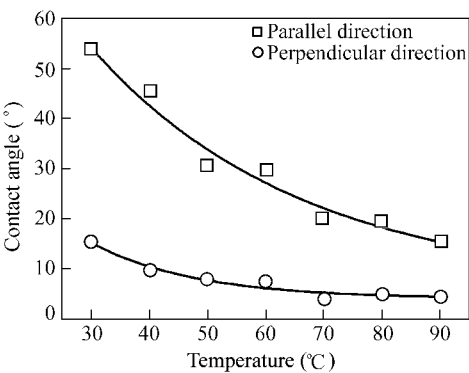


Fig. 8 The temperature dependent contact angle of epoxy resin on parallel sheet

图9为环氧树脂在单根纤维上接触角随温度的变化和垂直于纤维排列方向上观察到的在单向纤维集束表面上环氧树脂铺展过程中接触角随温度变化.从图中可以看出,两个实验结果可以用一条主曲线进行描述,说明这两种实验方法侧得的实验结果可以同样反映不同温度下环氧树脂和单

纤维之间的润湿性.虽然环氧树脂在单纤维上的接触角变化直接反映了环氧树脂对碳纤维的浸润性能,但其测量方法和过程比较复杂,因为首先需要利用场发射环境扫描电镜观察到形貌,测量纤维半径、液滴宽度以及液滴半径等,再进一步计算才能得到真正的接触角度.液体在单纤维上的接

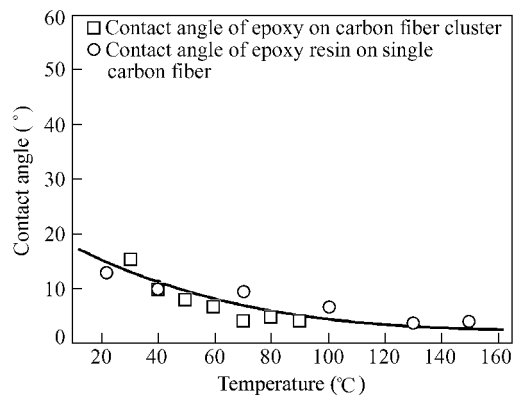


Fig. 9 The temperature dependent contact angle for epoxy resin droplet on single carbon fiber and on parallel sheet observed in perpendicular direction

触角大小还与形成液滴的体积有关,对于准确了解环氧树脂对纤维的浸润性能有一定的影响.我们运用简便的方法,即通过液滴形状分析仪测定

环氧树脂对单向排列纤维集束的铺展接触角以及铺展速度得到的结果,可以代替环氧树脂与单纤维间接触角的变化,从根本上准确了解环氧树脂对纤维的浸润性能,为实际生产提供简便快捷的方法和判断材料性能的依据.

3 结论

场发射环境扫描电镜可以清晰观察并精确测量环氧树脂液滴在单纤维上的一系列尺寸,为准确计算接触角提供了可靠数据,但是实验过程耗时且方法复杂,同时还受到许多实验因素的影响.通过液滴形状分析仪观测到的环氧液滴在碳纤维集束表面上铺展的实验结果同样可以反映不同温度下环氧树脂对碳纤维的浸润性,同时方法简便快捷.可以为实际生产生活中准确了解环氧树脂对纤维的浸润性实验带来方便.

REFERENCES

1 Hui M,Blunt M J.J Phys Chem B,2000,104 3833 ~ 3845
2 Mangalini P D. Bull Mater Sci,1999,22 657 ~ 664
3 Park S J,Kim M H,Lee J R.J Colloid Interface Sci,2000,228 287 ~ 291
4 Tada H,Nagayama H. Langmuir,1995,11 136 ~ 142
5 Wu J,Mate C M. Langmuir,1998,14 4929 ~ 4939
6 Chen Lijun(陈立军),Wu Fengqin(武凤亲),Zhang Xinyu(张欣宇),Yang Jian(杨建),Li Rongxian(李荣先). Eng Plastics Appl(工程塑料应用),2007,35 77 ~ 80
7 Barraza H J,Hwa M J,Blakeley K,O'Rear E A,Grady B P. Langmuir,2001,17 5288 ~ 5296
8 Bubert H,Barandl W,Kittel S,Marginean G,Toma D. Anal Biochem,2002,374 1237 ~ 1241
9 Zhang Zuoguang(张佐光),Li Min(李敏),Sun Zhijie(孙志杰),Chen Liang(陈亮). J Beijing Univ Aeronautics Astronautics(北京航空航天大学学报),2004,30 934 ~ 938
10 Yu Yuqiang(于育强),Zhang Zuoguang(张佐光),Tang Bangmin(唐邦铭),Liang Ziqing(梁子青). J Mater Eng(材料工程),2006,(6) 20 ~ 32
11 Lu Zijuang(鹿子娟),Zhang Zuoguang(张佐光),Li Min(李敏),Sun Zhijie(孙志杰). Aerospace Mater Tech(宇航材料工艺),2006,(3) 36 ~ 40
12 Bismarck A,Kumru M E,Springer J.J Colloid Interface Sci,1999,210 60 ~ 72
13 Middleman S. Polym Eng Sci,1978,18 355 ~ 358
14 Brochard F. J Chem Phys,1986,84 4664 ~ 4672
15 Rebouillat S,Letellier B,Steffenino B. Int J Adhes Adhes,1999,19 303 ~ 314
16 Wei Q F,Wang X Q. Mater Charact,2005,55 148 ~ 152
17 Wang Yi(王宜),Hu Jian(胡建),Zhang Yingdong(张英东),Cheng Xiaolian(程小炼),Luo Guo(罗果),Li Lin(李琳). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业),2004,27 12 ~ 14
18 Mullins B J,Agranovski I E,Braddock R D,Ho C M.J Colloid Interface Sci,2004,269 449 ~ 458
19 Seveno D,Ogonowski G,De Coninck J. Langmuir,2004,20 3885 ~ 3890
20 Brandl W,Marginean G. Thin Solid Films,2004,447-448 181 ~ 186
21 Carroll B J.J Colloid Interface Sci,1984,97 195 ~ 200
22 Carroll B J. Langmuir,1986,2 248 ~ 250
23 Carroll B J.J Colloid Interface Sci,1976,57 488 ~ 495
24 Mchale G,Kab N A,Newton M I,Rowan S M.J Colloid Interface Sci,1997,186 453 ~ 461
25 Mchale G.,Newton M I. Colloid Surf,A,2002,206 79 ~ 86
26 Jenkins L M,Donald A M. Langmuir,1999,15 7829 ~ 7835
27 Wei Q F,Mather R R,Fotheringham A F,Yang R D. Aerosol Sci,2002,33 1589 ~ 1593

WETTABILITY OF EPOXY RESIN ON CARBON FIBER

CHENG Rong, JANG Shichun, AN Lijia

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The micrographs of epoxy resin on single carbon fiber at room temperature and the temperature dependent contact angle on single carbon fiber were investigated using field environmental scanning electron microscope (FESEM). The results showed that the contact angle decreases significantly with increasing temperature. The advantage of this experimental approach was that can directly reflected the wettability of epoxy resin to fiber. But the experimental process was complicated, and there were many influence factors. The reason is that the wettability of epoxy resin on parallel sheet can be improved at higher temperatures. The spreading procedures for the epoxy resin droplet on carbon fiber cluster were observed by means of drop shape analysis system (DSA) in parallel and perpendicular directions of the aligned fibers. It was found that the temperature dependent contact angles were quite distinct from the different observed directions. Moreover, the contact angles observed perpendicular to the direction of fibers are consistent with the results on the single carbon fiber, which indicates that the wetting behavior of epoxy resin to the fiber in the direction parallel to the fiber cluster can truly represent the wettability. Then, the complicated method about single fiber of using FESEM to understand the wettability of epoxy resin to fiber could be replaced by using DSA. It should save much time and energy for the practical industry.

Keywords Wettability, Contact angle, Carbon fiber composite materials