

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.003

苯乙烯对植物纤维渗透性及UP复合材料成型质量影响

苗冰杰¹,王春红¹,俞伟鹏²,吴帅¹,郭兴峰¹,Sarani Zakaria³,Peyman Servati⁴,
Sheraz Hussain Siddique Yousfani⁵,Faten Debbabi⁶

(1. 天津工业大学纺织科学与工程学院,天津 300387; 2. 浙江农林大学暨阳学院,浙江诸暨 311800; 3. 马来西亚国立大学科学技术学院
生物资源与生物炼制实验室,马来西亚乌鲁冷岳 43600; 4. 英属哥伦比亚大学电子与计算机工程学院,加拿大温哥华 V5K-V6Z;
5. NED 工程技术大学纺织工程学院,巴基斯坦卡拉奇 999010; 6. 莫纳斯提尔大学纺织工程学院,突尼斯 5070)

摘要:为提高真空辅助树脂注射成型工艺制备植物纤维增强复合材料的生产效率和成型质量,以苯乙烯为稀释剂,以不同黏度不饱和聚酯树脂(UP)和苧麻织物制备苧麻织物增强UP复合材料。基于达西定律研究UP黏度对苧麻增强体渗透率的影响,结合复合材料纤维体积分数、力学性能以及内部缺陷对复合材料成型质量进行分析。结果表明,随着UP黏度降低,增强体的渗透性呈近似指数增加,纤维膨胀效应逐渐增大,而力学性能先升高后降低,这与苯乙烯交联单体固化机理相关;黏度为360 mPa·s的UP制备的复合材料综合性能最优,其渗透率、拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量和剪切强度相比黏度为440 mPa·s的UP制备的复合材料,分别提高22.22%,20.80%,12.05%,5.44%,7.58%和8.27%;UP黏度降低改善了纱线内部UP流动的滞后性,UP复合材料内部的缺陷减少。

关键词:苧麻织物;苯乙烯;不饱和聚酯树脂;渗透性;力学性能;内部缺陷

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0014-08

Effects of Styrene on Permeability of Plant Fiber and Molding Quality of UP Composites

Miao Bingjie¹, Wang Chunhong¹, Yu Weipeng², Wu Shuai¹, Guo Xingfeng¹, Sarani Zakaria³,
Peyman Servati⁴, Sheraz Hussain Siddique Yousfani⁵, Faten Debbabi⁶

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Jiyang College of Zhejiang A & F University, Zhuji 311800, China; 3. Bioresources and Biorefinery Laboratory, Faculty of Science and Technology, The National University of Malaysia, Hulu Langat 43600, Malaysia; 4. Department of Electrical and Computer Engineering of University of British Columbia, Vancouver V5K-V6Z, Canada; 5. Textile Engineering Department, NED University of Engineering & Technology, Karachi 999010, Pakistan;
6. School of Textile Engineering of Monastir University, Tunisia 5070, Tunisia)

Abstract: In order to improve the production efficiency and molding quality of the plant fiber reinforced composites prepared by the vacuum assisted resin infusion process, styrene was used as a diluent, and unsaturated polyester resin (UP) of different viscosities and ramie fabric were used to prepare ramie fabric reinforced UP composites. Based on Darcy's law, the influence of UP viscosity on the permeability of ramie reinforcement was studied, and the molding quality of composite was analyzed based on the fiber volume fraction, mechanical properties and internal defects of composite. The results show that as the UP viscosity decreases, the permeability of the reinforcement increases almost exponentially, and the fiber expansion effect gradually increases, while the mechanical properties first increase and then decrease, which is related to the curing mechanism of the styrene crosslinking monomer. The overall performance of composite prepared by 360 mPa·s UP is the best, and its permeability, tensile strength, tensile modulus of elasticity, flexural strength, flexural modulus of elasticity and shear strength are increased by 22.22%, 20.80%, 12.05%, 5.44%, 7.58% and 8.27% respectively compared with composite prepared by 440 mPa·s UP. The reduction of UP viscosity improves the hysteresis of UP flow inside the yarn, so the internal defects of UP composites are gradually reduced.

Keywords: ramie fabric; styrene; unsaturated polyester resin; permeability; mechanical property; internal defect

项目基金: 国家自然科学基金项目(11802205)

通信作者: 俞伟鹏, 硕士, 讲师, 主要研究方向为天然纤维复合材料的研发 E-mail: 20010030@zafu.edu.cn

收稿日期: 2020-12-08

引用格式: 苗冰杰,王春红,俞伟鹏,等. 苯乙烯对植物纤维渗透性及UP复合材料成型质量影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2): 14-21.

Miao Bingjie, Wang Chunhong, Yu Weipeng, et al. Effects of styrene on permeability of plant fiber and molding quality of UP composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 14-21.

植物纤维具有较高的比强度和比模量,是一种价格低廉、来源广泛、可降解的可再生资源,其独特的管腔结构使其具有隔热、隔声和阻尼性较好的特点^[1]。随着人们环保意识的提高,植物纤维增强复合材料在轨道交通内饰和建筑等领域越来越受到欢迎^[2-3]。基于真空辅助树脂注射成型(VARI)工艺制备植物纤维复合材料,充分利用了植物纤维价格低廉和绿色环保等特点,且该工艺较低的加工温度避免了天然纤维在加工过程中的热降解^[4],成为该领域的研究热点。

由于VARI工艺过程中的树脂充模压力较小,树脂的流动能力、增强体结构的渗透性均会影响复合材料的生产效率和生产质量。传统的人工纤维,如玻璃纤维、碳纤维是通过拉丝工艺制备连续的长纤维,再经过纤维束的编织形成织物。而植物纤维由于自然生长的原因,其长度一般在10~1000 mm,需要将纤维梳理成条、牵伸加捻形成纱线,再上机编织成织物来体现其力学性能。因此植物纤维织物中的增强结构是加捻纱线,与具有规则流动通道的平行排列的人工纤维束有较大区别。此外,植物纤维还具有独特的管状空腔结构和吸湿膨胀特性^[5-6]。植物纤维的这些结构特点,必然会带来与传统的人工纤维不同的树脂渗透行为和性能变化。

降低树脂黏度可改善其在增强体结构中的渗透性能,为提高VARI工艺制备复合材料的生产效率和产品质量,国内外开展了低黏度树脂的研发以及树脂黏度对增强体渗透性的影响规律研究等工作。G. Ben等^[7]以可原位聚合的 ϵ -己内酰胺为基体,采用VARI工艺直接制备碳纤维增强热塑性复合材料,由于不需要冷却的过程,节省了大量的时间和能源。Dai Jinyue等^[8]合成了一种苯并噁嗪低聚物,其黏度在60~90℃下可稳定在1 Pa·s以下,且具有较长的稳定时间。实验表明,该低聚物不但具有优异的VARI工艺适用性,还可作为传统热固性树脂的稀释剂。M. Mohamed等^[9]制备出一种新型低黏度热固性聚氨酯树脂体系,避免了树脂各组分在混合过程中产生气泡的问题,采用VARI工艺制备出的复合材料相比原树脂体系具有较优的力学性能。目前低黏度树脂的研发尚未成熟,存在着价格昂贵、工艺复杂等问题,因此未能产业化。

范豪^[10]、徐硕^[11]分别基于PAM-RTM和Fluent软件预测树脂在黄麻织物增强体中的流动行

为,发现降低树脂黏度能提高树脂在黄麻纤维增强体中的充模速度。王德盼^[12]借助RTM-Worx软件模拟树脂在玻璃纤维增强体中的流动行为,发现树脂充模时间随树脂黏度的增加呈近似线性提升。赖家美等^[13]采用玉米糖浆代替树脂以便于调控流体黏度,探究了流体黏度对玻璃纤维增强体的渗透性的影响规律。发现随着糖浆黏度的降低,增强体上表面与底层的流动前沿差距先增大后减小并趋于稳定。目前VARI工艺在树脂黏度方面的优化探究大多集中于增强体渗透性的影响规律,由于树脂在增强体中的渗透行为差异会导致复合材料内部缺陷的不同,进而影响复合材料的力学性能^[14],因此对成型后复合材料的内部缺陷以及力学性能进行综合性的探究,对提高植物纤维复合材料的经济价值具有一定意义。

笔者以苧麻织物为增强体,低成本苯乙烯为稀释剂,用不同黏度的不饱和聚酯树脂(UP)制备苧麻织物增强UP复合材料,研究树脂黏度对苧麻织物渗透率、复合材料力学性能以及内部缺陷的综合影响,为低成本高性能绿色复合材料的开发提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苧麻织物:面密度130.5 g/m²,厚度0.289 mm,经密24根/cm,纬密24根/cm,苧麻织物在制备复合材料前需进行碱退浆处理,处理后的苧麻织物面密度为114.7 g/m²,湖南华升洞庭麻业有限公司;

通用UP:191型,酸值14~22 mgKOH/g,室温下黏度400~500 mPa·s,鑫双利(惠州)树脂有限公司;

异辛酸钴:质量分数65%,工业级,鑫双利(惠州)树脂有限公司;

过氧化甲乙酮:质量分数75%,工业级,鑫双利(惠州)树脂有限公司;

苯乙烯:纯度99%,天津合成材料厂。

1.2 主要仪器及设备

数显黏度计:NDJ-8S型,上海方瑞仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F3 Tarsus型,德国耐驰制造有限公司;

万能强力机:3369型,美国Instron公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom XL型,荷兰

Phenom-World 公司。

1.3 样品制备

(1) 不同黏度 UP 的制备。

依次添加 2 g 苯乙烯于 180 g UP 中,搅拌均匀后使用数显黏度计测试 UP 黏度,以苯乙烯添加质量分数与 UP 黏度的对应关系进行多项式非线性拟合,结果如图 1 所示。

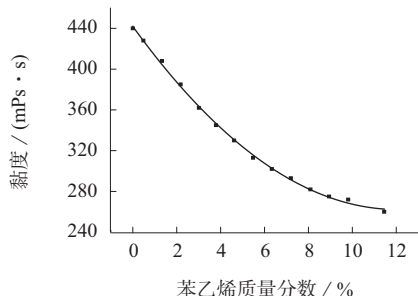


图 1 不同质量分数苯乙烯添加量下 UP 黏度的拟合曲线

相关系数 R^2 是反映回归直线与样本值拟合优度的相对指标, R^2 越接近于 1, 拟合优度越好。该拟合曲线的 R^2 为 0.9988, 表明拟合程度较好, 将拟合参数值代入后的多项式关系方程为:

$$y = 1.2354x^2 - 29.7983x + 441.9335 \quad (1)$$

式中: y ——树脂黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

x ——苯乙烯质量分数。

基于式 (1) 计算出 UP 黏度分别为 440, 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时所需苯乙烯的质量分数分别为 0.07%, 1.50%, 3.16%, 5.23%。

(2) 复合材料的制备。

实验在 25℃ 下进行, 真空压力为 0.1 MPa, UP : 固化剂过氧化甲乙酮 : 促进剂异辛酸钴的质量配比为 100 : 1.5 : 0.75, UP 黏度分别为 440, 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 复合材料的具体制备流程如下:

①首先在模具上均匀地涂覆脱模剂, 待脱模剂风干后, 将 16 层 20 cm × 30 cm 的苧麻织物增强体、1 层脱模布和 1 层导流网依次铺放至模具上, 随后在模具周围放置密封胶并在 20 cm 宽的增强体两端分别铺设注入螺旋管和抽气螺旋管, 最后铺放真空袋。

②将浇注口阀门关闭后抽真空, 通过真空阀依次检查膜腔内以及各个接口处是否漏气, 15 min 后依旧保持恒压状态, 则可认为完全密封。此时打开摄像机开始录像, 并将 UP、固化剂和促进剂按比例混合均匀, 用真空干燥箱除去气泡, 然后打开阀门, 注入 UP 混合体系, 待 UP 混合体系填满模腔后, 先

关闭注入端阀门, 再关闭抽气口阀门, 固化后取出得到复合材料样品。

1.4 性能测试

(1) 苧麻织物渗透率测试。

苧麻织物渗透率测试示意图如图 2 所示, 在 UP 混合体系充模过程中, 利用高清摄像机实时记录 UP 混合体系流动前沿每前进 3 cm 所对应的充模时间, 然后基于 UP 混合体系流动前沿与充模时间的关系以及渗透率计算公式求得渗透率。

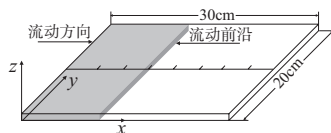


图 2 渗透率测试示意图

(2) 复合材料力学性能测试。

拉伸性能按照 ASTM D638-2014 测试, 试样尺寸为 160 mm × 12.5 mm × h (厚度), 加载速度为 5 mm/min, 结果取 5 次测试的平均值;

弯曲性能按照 ASTM D790-2010 测试, 试样尺寸为 60 mm × 12.5 mm × h , 加载速度为 2 mm/min, 结果取 5 次测试的平均值;

剪切强度按照 JC/T 773-2010 测试, 试样尺寸为 60 mm × 12.5 mm × h , 加载速度为 2 mm/min, 结果取 5 次测试的平均值。

(3) 复合材料厚度、密度以及体积分数的测定。

采用几何法测量复合材料样品尺寸, 结合苧麻纤维密度 (1.5 g/cm³) 和苧麻织物的面密度 (114.7 g/cm²) 计算复合材料的厚度、密度以及体积分。

(4) TG 分析。

采用 TG 分析仪测试复合材料的热失重变化, 以准确描述不同复合材料纤维体积分数的变化趋势, 气氛为空气, 升温速度为 10℃/min, 升温范围为 25 ~ 450℃。

(5) SEM 分析。

对复合材料拉伸断面和抛光切面进行喷金处理, 采用 SEM 观察复合材料拉伸断面和抛光切面的微观形貌, 加速电压为 5 kV。

(6) 吸水率测试。

吸水率按照 GB/T 1462-2005 测试, 试样尺寸为 15 mm × 15 mm × h , 结果取 3 次测试的平均值。

2 结果与讨论

2.1 UP 黏度对苧麻增强体渗透性的影响

渗透率表示不可压缩流体通过多孔介质的能

力^[15-16], 可用来表征增强体的渗透性, UP 在苕麻织物增强体结构中的浸润符合式 (2) 达西定律:

$$Q = K \frac{A \Delta P}{\mu S} \quad (2)$$

式中: Q ——UP 通过恒定截面通道的体积流量, m^3/s ;

K ——增强体的渗透率, m^2 ;

A ——流动通道截面积, m^2 ;

ΔP ——UP 流动前沿处与 UP 注入口处压力的差值, Pa;

μ ——UP 黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

S ——UP 流动前沿至注入口的长度, m。

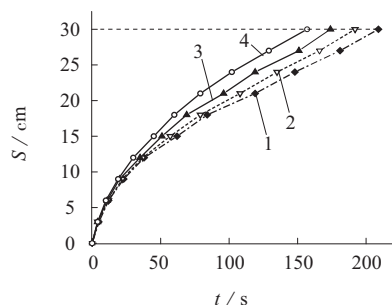
对 UP 体积流量 Q 进行转化, 以一维达西定律的演变式 [式 (3)] 来计算渗透率:

$$K = \frac{\mu \varepsilon S^2}{2t \Delta P} \quad (3)$$

式中: ε ——增强体结构的孔隙率, %;

t ——充模时间, s。

从 UP 充模过程的视频中提取 UP 流动前沿离 UP 注入口的距离 (S) 随充模时间 (t) 变化的对应关系, 得出不同黏度 UP 下 S 随 t 变化的曲线, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着 UP 黏度的降低, UP 的 t 逐渐减小, 当黏度为 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时, UP 流动前沿在 30 cm 处的 t 相比黏度为 440 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时的 t 分别减小 8.13%, 16.75% 和 24.88%, 即 t 随 UP 黏度的降低呈近似线性减小。此外, 曲线的斜率可表示 UP 流动前沿移动的瞬时充模速率, 可以看出, 瞬时充模速率随着 UP 流动前沿的前进逐渐减小。这是由于沿 UP 流动方向的渗透路径逐渐变长以及增强体内部压力梯度的变化所引起的^[17]。

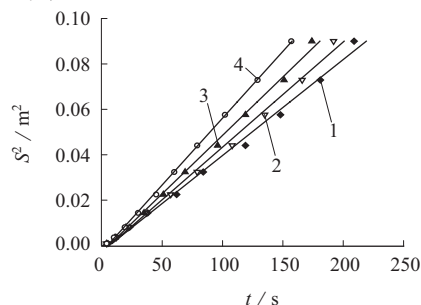


黏度: 1—440 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; 2—400 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;
3—360 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; 4—320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$

图 3 不同黏度 UP 下 S 随 t 变化的曲线

以 UP 流动前沿离 UP 注入口距离的平方 (S^2) 为因变量, t 为自变量作线性拟合曲线, 取其斜率值代入式 (3) 计算即可得到渗透率, 线性拟合曲线

如图 4 所示。拟合后, 得出黏度为 440, 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的 UP 拟合曲线的相关系数 R^2 分别为 0.994 8, 0.995 5, 0.996 8 和 0.999 5, 表明直线拟合度较好。增强体的孔隙率为 67.14%, 结合拟合斜率可求得渗透率, 结果列于表 1。



黏度: 1—440 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; 2—400 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;
3—360 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; 4—320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$

图 4 不同黏度 UP 下 S^2 与 t 线性拟合曲线

表 1 渗透率计算参数表

黏度 / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	拟合斜率	渗透率 / m^2
440	0.000 42	6.3×10^{-7}
400	0.000 46	6.9×10^{-7}
360	0.000 51	7.7×10^{-7}
320	0.000 59	8.8×10^{-7}

由表 1 可知, UP 黏度为 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时的渗透率相比 UP 黏度为 440 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 时的渗透率分别提高 9.52%, 22.22%, 39.68%。表明 UP 黏度的降低能显著提高其在增强体结构中的流动性, 且在增强体中的渗透率随 UP 黏度的降低呈近似指数提升。

2.2 不同黏度 UP 制备的复合材料基本参数表征

表 2 为几何测量所得不同黏度 UP 制备的复合材料的基本性能。由表 2 可以看出, 随着 UP 黏度的降低, 复合材料的厚度逐渐增加, UP 黏度为 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 制备的复合材料厚度比 UP 黏度为 440 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 制备的复合材料小幅提升约 4.84%。此外, 纤维体积分数有小幅度降低。这是由于天然纤维吸湿膨胀及复合材料中的孔隙率共同决定的^[18]。

表 2 不同黏度 UP 下复合材料的厚度、密度和纤维体积分数

黏度 / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	厚度 / mm	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	纤维体积分数 / %
440	3.72	1.22	32.86
400	3.79	1.24	32.31
360	3.81	1.28	32.14
320	3.90	1.26	31.40

为验证复合材料纤维体积分数的细微变化趋势, 利用 TG 曲线对纤维体积分数进行分析。首先对纯 UP 浇注体、纯苕麻纤维和 16 层复合材料进行 TG 和微商热重 (DTG) 分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 纯苕麻纤维在初始阶段有小幅度的质量

损失,这是由于纤维中的水分子和少量的小分子挥发所造成的,所以在制备复合材料时要对苧麻织物进行充分干燥,以防止水分子对复合材料的界面性能造成负面影响。纯苧麻纤维从 280℃ 开始逐步分解,这一阶段主要是半纤维素、木质素以及纤维素的热降解。其中,半纤维素的热稳定性最差,在 300℃ 左右完成分解;木质素在 300℃ 左右开始分解,在 450℃ 附近分解完成;纤维素在 275℃ 左右开始分解,450℃ 时还未能完全分解,还有较多剩余^[19]。纯 UP 浇注体从 200℃ 开始有小幅度的失重,这是浇注体中未参与固化的交联单体受热降解造成的,随着温度的继续升高,不溶不熔的网状 UP 交联分子开始降解,并在 400℃ 达到最大失重速率。由于纯 UP 浇注体、纯苧麻纤维具有不同的最大失重速率温度,因此复合材料的 DTG 曲线介于两者之间。

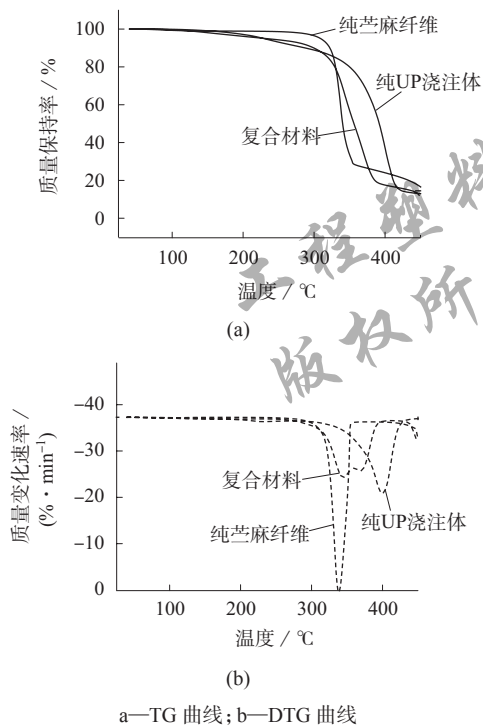


图5 原材料的TG和DTG曲线

纯苧麻纤维和纯 UP 浇注体的最大失重速率存在温度差,导致复合材料中的苧麻纤维在 360℃ 时的失重幅度较大,而 UP 的失重幅度较小。因此,通

过对比不同黏度 UP 制备的复合材料在 360℃ 左右的剩余质量分数,可以推断出复合材料中苧麻纤维质量分数的区别^[20]:复合材料的剩余质量越少,复合材料中的苧麻纤维损失越多,苧麻纤维质量分数越大。图 6 为不同黏度 UP 制备的复合材料的 TG 曲线。可以看出,随着 UP 黏度的降低,复合材料在 360℃ 左右处的剩余质量逐渐增加,即复合材料中的苧麻纤维质量分数随 UP 黏度的降低而降低,这与表 2 测试结果一致。

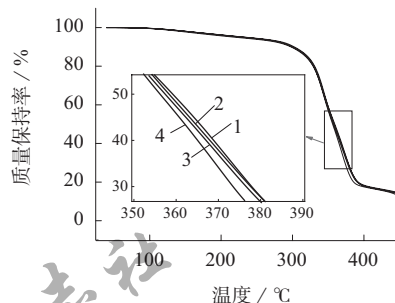


图6 不同黏度 UP 制备的复合材料的 TG 曲线

2.3 复合材料力学性能分析

表 3 为不同黏度 UP 制备的复合材料和纯 UP 浇注体的力学性能。

由表 3 可以看出,苯乙烯的加入不仅改变了 UP 的黏度,也小幅度地影响纯 UP 浇注体的拉伸强度。随着苯乙烯含量的提高,纯 UP 浇注体的拉伸强度先升高后降低,拉伸强度最大值与最小值仅相差 4.02%。苯乙烯在 UP 中充当交联单体,在用量较低时,随着苯乙烯含量的增加,苯乙烯与 UP 发生自由基共聚反应,利用 UP 中的不饱和键,使交联密度增加,形成三维交联的体型结构,从而提高了 UP 浇注体的拉伸强度^[21],但随着苯乙烯含量的继续提高,剩余未反应的苯乙烯单体彼此发生均聚反应并生成均聚物,均聚物小分子的存在削弱了大分子之间的作用力,进而导致拉伸强度下降^[22]。

由表 3 还可以看出,复合材料的力学性能随 UP 黏度的降低呈先升高后降低的趋势,当 UP 黏度为 360 mPa·s 时,制备复合材料的综合性能最优,其拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模

表 3 不同黏度 UP 制备的复合材料和纯 UP 浇注体的力学性能

UP 黏度 / (mPa·s)	复合材料										纯 UP 浇注体	
	拉伸强度 /MPa		拉伸弹性模量 /GPa		弯曲强度 /MPa		弯曲弹性模量 /GPa		剪切强度 /MPa		拉伸强度 /MPa	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
440	46.39	2.07	3.32	0.01	59.00	2.19	1.98	0.16	5.32	0.24	21.90	0.27
400	53.28	1.45	3.44	0.10	61.39	2.68	2.00	0.12	5.66	0.26	22.78	1.67
360	56.04	0.94	3.72	0.12	62.21	0.73	2.13	0.11	5.76	0.11	22.53	0.28
320	52.66	1.00	3.48	0.12	62.18	0.85	2.25	0.09	5.56	0.08	22.15	0.10

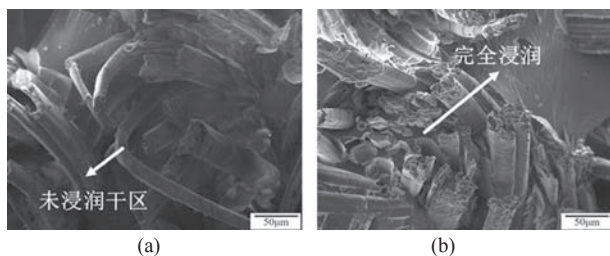
量和剪切强度相比 UP 黏度为 $440 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的 UP 制备的复合材料, 分别提高 20.80%, 12.05%, 5.44%, 7.58% 和 8.27%。值得注意的是, 随着 UP 黏度的降低, 除拉伸弹性模量外, 复合材料各力学性能的标准差总体均呈降低趋势, 且在 $360 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 黏度时趋于稳定, 表明复合材料各力学性能的离散程度均较小, 复合材料中 UP 对苧麻纤维的浸润更为均匀。对不同黏度 UP 制备的复合材料的力学性能进行单因素方差分析, 结果列于表 4, 由表 4 可以看出, P 值均小于 0.05, 表明 UP 黏度对复合材料力学性能的影响显著。

表 4 复合材料力学性能的单因素方差分析

项目	自由度	平方和	均方	F 检验	P 值
拉伸强度	3	249.115	83.038	46.141	4.22×10^{-8}
拉伸弹性模量	3	0.400	0.133	13.309	1.29×10^{-4}
弯曲强度	3	54.592	18.197	7.542	2.30×10^{-3}
弯曲弹性模量	3	0.236	0.079	5.996	6.18×10^{-3}
剪切强度	3	0.529	0.176	9.463	1.48×10^{-3}

注: P 值小于 0.05 代表差异性显著。

不同黏度 UP 制备的复合材料拉伸断面微观形貌的 SEM 照片如图 7 所示。由图 7 可以看出, 黏度为 $440 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的 UP 制备的复合材料断面较为杂乱, 纤维抽出现象较为严重。这是由于纱线没有被 UP 完全浸润, 导致复合材料受力时在未浸润部位即弱节部位产生了断裂。UP 黏度降低后, 在纱线截面内可以看出 UP 对纤维的包裹较为充分, 拉伸断面处纤维有一定抽出现象, 但长度较短, 这表明 UP 对纱线的浸润较为充分, 使得复合材料在断裂时能有效地进行应力传递。



黏度: a— $440 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; b— $360 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

图 7 不同黏度 UP 制备的复合材料拉伸断面微观形貌的 SEM 照片

2.4 复合材料内部缺陷分析

为探究 UP 黏度对复合材料内部缺陷的影响, 采用复合材料吸水性能测试和切面缺陷观察的方式, 分别从宏观和微观的角度对其进行分析。分别对不同黏度 UP 制备的复合材料进行吸水率测试, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 复合材料在浸泡初始阶段的吸水率增加迅速, 随着时间的增加, 吸水率增速逐渐降低。这是由于苧麻纤维表面的极性

基团以及复合材料中存在的缺陷等原因, 使复合材料初期吸水速率迅速上升, 随着浸泡时间的增加, 复合材料内部缺陷的吸水达到饱和, 仅发生苧麻纤维的缓慢吸水, 因此吸水率增加较为缓慢^[23]。

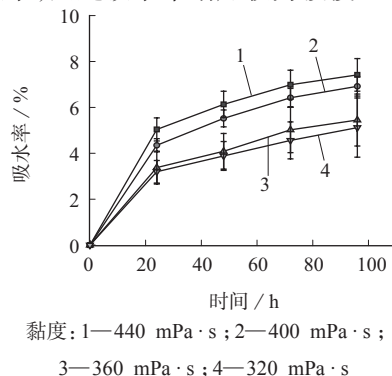
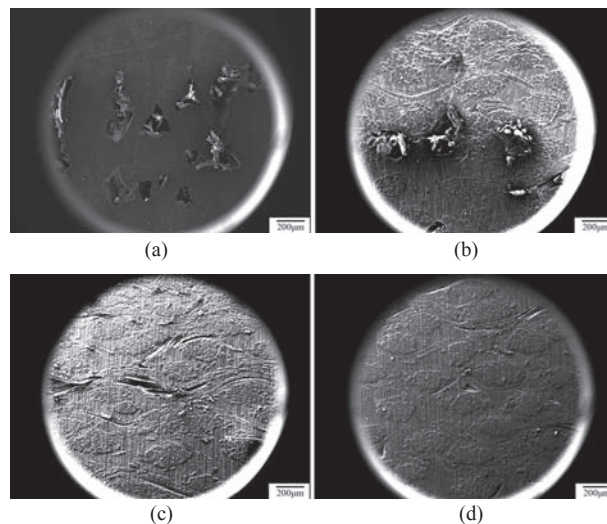


图 8 不同黏度 UP 制备的复合材料的吸水率

由图 8 还可以看出, 降低 UP 黏度可降低复合材料的吸水率。吸水 96 h 后, 黏度为 440, 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的 UP 制备的复合材料的吸水率分别为 7.42%, 6.92%, 5.45% 和 5.12%, 相比黏度为 440 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的 UP 制备的复合材料的吸水率, 黏度为 400, 360, 320 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的 UP 制备的复合材料的吸水率分别降低 6.74%, 26.55%, 30.99%, 与充模时间随 UP 黏度的降低呈近似线性减小相比, 吸水率并非呈线性降低。除了苧麻纤维与 UP 基体的界面结合程度之外, 复合材料内部的浸润缺陷是影响复合材料吸水性能的重要因素, 为进一步探究吸水率变化的原因, 对不同黏度 UP 制备的复合材料的切面抛光并进行 SEM 观察, 经过抛光处理后复合材料切面的 SEM 照片如图 9 所示。



黏度: a— $440 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; b— $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;
c— $360 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; d— $320 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

图 9 经过抛光处理后复合材料切面的 SEM 照片

从图9可以看出,黏度为 $440\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的UP制备的复合材料内部缺陷较多,大多孔隙具有包裹纱线的特征,随着UP黏度的降低,UP对苧麻纱线的浸润能力逐渐提升,缺陷逐渐减少,当黏度降低至 $360\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下时,UP可以完全浸润到纱线内部。当UP黏度从 $440\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 降低至 $360\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时,苧麻增强体内部的浸润程度的改善较为明显,增强体内部结构较为致密,水分难以渗入,UP黏度继续降低对其浸润性能的改善程度较小,因此吸水率降低得较为缓慢。

苧麻纱线形貌及增强体切面的UP多尺度流动通道示意图如图10所示。

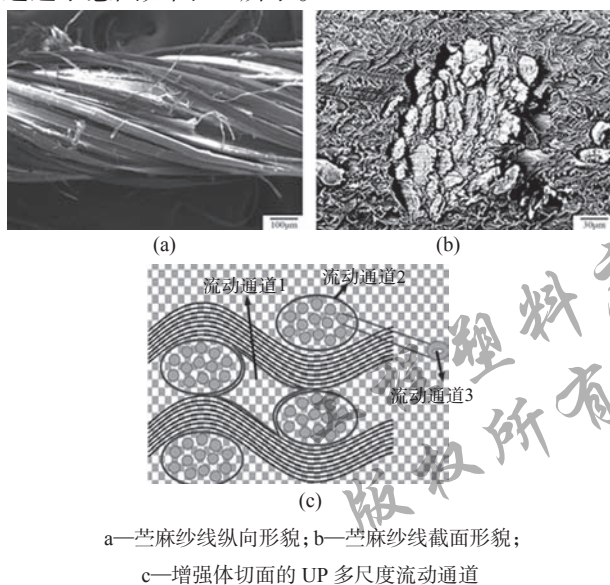


图10 苧麻纱线形貌及增强体切面的UP多尺度流动通道示意图

从图10可知,苧麻纱线由苧麻纤维环绕抱合而成,因此纱线表面的UP流路径较为复杂,而苧麻纤维又是带有管腔的中空结构。基于复合材料的切面结构(图9)以及苧麻纱线的形貌特征(图10a、图10b),可得出苧麻织物增强体具有纤维内部-纱线内部-纱线间的多尺度UP流动通道(图10c)。在充模过程中,UP首先在纱线间(图10c中的流动通道1)流动,然后逐渐渗透至苧麻纱线内部和苧麻纤维内部(图10c中的流动通道2和3)^[24],当充模压力高于纱线内部的毛细作用力时,即UP浸润纱线的能力较弱时,纱线内部的UP流动滞后于纱线间的流动,导致部分纤维束的内部空间被UP所包裹,进而形成缺陷^[25]。因此,UP黏度越小,形成缺陷的概率就越小。

3 结论

(1) UP的瞬时充模速度随流动前沿的前进而降

低,增强体渗透率随UP黏度的降低呈近似指数增加。

(2) 苯乙烯的加入降低了UP的黏度,改善了UP对复合材料的浸润性能,提高了复合材料的力学性能;而苯乙烯含量过高会降低UP基体的力学性能,进而降低复合材料的力学性能。合理协调两者的利弊关系,是提升复合材料力学性能的前提。

(3) 随着UP黏度的降低,复合材料的内部缺陷逐渐降低。UP在苧麻增强体中的流动为管腔纤维-纱线内部-纱线间的多尺度通道,UP黏度较高导致纱线内的渗透存在滞后性,从而导致缺陷的产生。

参考文献

- [1] Faruk O, Bledzik A K, Fink H P, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers:2000–2010[J]. Prog Polym Sci, 2012, 37:1552–1596.
- [2] Pickering K L, Efendy M G, Leac T M, et al. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 83:98–112.
- [3] Rajkumar S, Tjong J, Nayak S K, et al. Permeability and mechanical property correlation of bio based epoxy reinforced with unidirectional sisal fiber mat through vacuum infusion molding technique[J]. Polymer Composites, 2017, 38(10):2192–2200.
- [4] Nguyen V H, Deléglise-Lagardère M, Park C H. Modeling of resin flow in natural fiber reinforcement for liquid composite molding processes[J]. Composites Science and Technology, 2015, 113:38–45.
- [5] Li Yan, Xie Li, Ma Hao. Permeability and mechanical properties of plant fiber reinforced hybrid composites[J]. Materials & Design, 2015, 86:313–320.
- [6] George J, Sreekala M S, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 41(9):1471–1485.
- [7] Ben G, Kihara Y, Nakamori K, et al. Examination of heat resistant tensile properties and molding conditions of green composites composed of kenaf fibers and PLA resin[J]. Advanced Composite Materials, 2007, 16(4):361–376.
- [8] Dai Jinyue, Ma Songqi, Teng Na, et al. 2,5-furandicarboxylic acid and itaconic acid-derived fully biobased unsaturated polyesters and their cross-linked networks[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 46(2):125–136.
- [9] Mohamed M, Vuppapapati R R, Bheemreddy V, et al. Characterization of polyurethane composites manufactured using vacuum assisted resin transfer molding[J]. Advanced Composite Materials, 2015, 24:13–31.
- [10] 范豪. VARTM中树脂充模过程的数值模拟与实验研究[D]. 哈

- 尔滨:东北林业大学,2017.
- Fan Hao. Numerical simulation and experimental study on resin filling process in VARTM [D]. Harbin:Northeast Forestry University,2017.
- [11] 徐硕. 植物纤维真空辅助模塑下树脂浸润流动过程的研究 [D]. 哈尔滨:东北林业大学,2019.
- Xu Shuo. Study on resin infiltration flow process under vacuum assisted molding of plant fiber[D]. Harbin:Northeast Forestry University,2019.
- [12] 王德盼. 纤维增强复合材料 VARTM 工艺树脂充填模拟及实验研究 [D]. 南昌:南昌大学,2014.
- Wang Depan. Numerical simulation and experiment study on resin filling of fiber reinforced composites with VARTM process[D]. Nancheng:Nanchang University,2014.
- [13] 赖家美,王德盼,陈显明,等. 工艺参数对 VARTM 中树脂充填流动的影响研究 [J]. 工程塑料应用,2013,41(12):49-53.
- Lai Jiamei, Wang Depan, Chen Xianming, et al. Effects of technological parameters on resin molding flow process in vacuum assisted resin transfer molding[J]. Engineering Plastics Application, 2013,41(12):49-53.
- [14] Xia Changlei, Shi S Q, Cai Liping, et al. Property enhancement of kenaf fiber composites by means of vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)[J]. Holzforschung,2015,69(3):307-312.
- [15] Agwa M A, Youssef S M, Ali-Eldin S S, et al. Integrated vacuum assisted resin infusion and resin transfer molding technique for manufacturing of nano-filled glass fiber reinforced epoxy composite[J]. Journal of Industrial Textiles,2020.doi:10.1177/1528083720932337.
- [16] 张曼曼. 真空辅助树脂注射成型技术的实验与模拟研究 [D]. 上海:东华大学,2014.
- Zhang Manman. Experimental and simulation study on vacuum assisted resin infusion process[D]. Shanghai:Donghua University, 2014.
- [17] Francucci G, Rodriguez E S, Moran J. Novel approach for mold filling simulation of the processing of natural fiber reinforced composites by resin transfer molding[J]. Journal of Composite Materials,2014,48(2):191-200.
- [18] Nguyen V H, Deléglise-Lagardère M, Park C H, et al. Permeability of natural fiber reinforcement for liquid composite molding processes[J]. Journal of Materials Science,2014,49(18):6 449-6 458.
- [19] Francucci G, Rodríguez E S, Vázquez A. Study of saturated and unsaturated permeability in natural fiber fabrics[J]. Composites Part A,2010,41(1):16-21.
- [20] Rassmann S, Paskaramoorthy R, Reid R G. Effect of resin system on the mechanical properties and water absorption of kenaf fibre reinforced laminates[J]. Materials & Design,2011,32(3):1 399-1 406.
- [21] 李先德,党晓东. 耐高温可增稠乙烯基树脂的合成及应用 [J]. 绝缘材料,2014(4):49-52.
- Li Xiande, Dang Xiaodong. Synthesis and application of high temperature resistance and thickening vinyl ester resin[J]. Insulation Materials,2014(4):49-52.
- [22] 金保宏,王柏臣,陈平. 活性稀释剂对 T700 / BMI 复合材料湿热性能的影响 [J]. 固体火箭技术,2012,35(1):118-122.
- Jin Baohong, Wang Baochen, Chen Ping. Effect of reactive diluent on hydrothermal properties of T700 / BMI composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2012,35(1):118-122.
- [23] Rawal A, Sayeed M M A. Tailoring the structure and properties of jute blended nonwoven geotextiles via alkali treatment of jute fibers[J]. Materials & Design,2014,53:701-705.
- [24] Loudad R, Saouab A, Beauchene P, et al. Numerical modeling of vacuum-assisted resin transfer molding using multilayer approach[J]. Journal of Composite Materials,2017.doi:10.1177/0021998316687145.
- [25] 郑澎. VARTM 工艺浸润过程及其应用基础研究 [D]. 太原:中北大学,2011.
- Zheng Peng. Study of impregnation process and application foundation on the VARTM molding process[D]. Taiyuan:North University of China,2011.
- ~~~~~
- (上接第 13 页)
- [20] 王汝敏,郑水蓉,陈立新,等. 聚醚砜增韧双马来酞亚胺树脂研究 [J]. 西北工业大学学报,2002(1):145-150.
- Wang Rumin, Zheng Shuirong, Chen Lixin, et al. Further reduction of undesirable brittleness of bismaleimide resins[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University,2002(1):145-150.
- [21] 曾凯. EP / SAN 共混物反应诱导黏弹相分离研究 [J]. 塑料科技,2015,43(7):45-51.
- Zeng Kai. Study on reaction-induced viscoelastic phase separation in EP / SAN blends[J]. Plastics Science and Technology,2015,43(7):45-51.
- [22] 宋雪峰. 新型宽频透波材料技术研究 [D]. 北京:中国运载火箭技术研究院,2019.
- Song Xuefeng. Research on new type of broadband wave-transparent material technology[D]. Beijing:China Academy of Launch Vehicle Technology,2019.