

用 VOF方法模拟环氧树脂在毛细管中的浸润过程

鹿子娟 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 为确定液体在毛细管中流动模拟的边界条件,对标准液和树脂在玻璃毛细管中的浸润实验进行了研究,获得了质量随时间增大的浸润实验曲线,并利用 CFD 软件 VOF 数值方法对毛细浸润过程进行计算机模拟,获得质量与时间关系的模拟曲线。通过比较模拟曲线与实验曲线,确定了标准液在单毛细管中浸润模拟的边界条件为静态接触角,树脂在单毛细管中浸润模拟的边界条件为动态接触角,为纤维束集体中的轴向毛细浸润模拟奠定了基础。

关键词 复合材料,毛细浸润,接触角,计算机模拟

Numerical Simulation of Epoxy Resin Capillary Impregnation Process Based on VOF Method

Lu Zijuan Zhang Zuoguang Li Min Sun Zhijie

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

Abstract The purpose of this study is to examine capillary impregnation process of glass tube. The penetration liquid weight is recorded as a function of time by electric balance. CFD software is implied to simulate the wicking process and the simulation curves of mass vs time are obtained. Through comparison of the simulation result with the experiment, the boundary condition is obtained, which lays the foundation for the simulation of axial capillary impregnation process of fiber tows.

Key words Composites, Wicking, Contact angle, Computer simulation

1 前言

随着航天技术的发展,对复合材料的性能要求愈加苛刻。研究表明,若基体与增强材料表面间有良好的润湿性能,则基体与被粘附固体间的粘附强度将超过基体的内聚强度。因此,研究基体对纤维的浸润性能对提高航天结构件和烧蚀防热材料的性能具有重要意义。在复合材料成型过程中,纤维预制件作为多孔介质可等效为毛细管,树脂在无外加压力下对纤维的浸润可以等效为树脂在等效毛细管中的运动。

J. Szekeley 等人^[1]通过 Runge-Kutta 法对毛细浸润过程能量平衡的基本方程进行数值求解,得出在毛细浸润最初阶段(0.1~0.001 s)以后,惯性力可

以忽略,数值计算结果与 Washburn 方程符合性较好。G. L. Batch 等人^[2]对毛细管中液体毛细流动进行了受力分析,提出了浸润初期可以忽略液体重力,近平衡阶段不能忽略重力。随着计算机的发展,人们开始对液体在毛细管中的流动进行计算机模拟和分析^[3~5],但这些模拟主要偏重于液体在外压作用,没有考虑液体表面张力的作用。

本文为了研究树脂在纤维束集体中的轴向毛细浸润,对单个毛细管中毛细上升现象进行模拟研究。利用 CFD 软件 VOF (volume of fluid) 数值模拟方法^[6],捕获不同时刻气液界面来模拟液体在玻璃管中的毛细上升过程,获得质量与时间关系的模拟曲线,与实验结果进行比较,确定出单毛细管浸

收稿日期:2004-12-04;修回日期:2005-03-18

基金项目:国家 973 项目(2003CB615602);国家 863 项目(2001AA335020)

作者简介:鹿子娟,1977 年出生,硕士,主要从事树脂基复合材料的研究工作

润的边界条件,为模拟树脂在纤维束集合体中的轴向毛细浸润奠定了基础。

2 实验

2.1 材料

标准液采用正己烷和正癸烷,树脂采用不含固化剂的纯环氧 618树脂,基本性能^[7]如表 1 所示。

表 1 浸润液基本物理性能

Tab 1 Basic physical properties of liquids used

浸润液	密度 /g·cm ⁻³	黏度 /mPa·s	表面张力 /10 ⁻³ N·m ⁻¹	生产厂家
正己烷	0.645(20)	0.304(28)	18.40(20)	北京化工厂
正癸烷	0.730(14.9)	0.775(22.3)	23.83(20)	北京化工厂
环氧 618 树脂	1.153(20)	611.3(50)	45.59(50)	无锡迪爱生 环氧有限公司

玻璃毛细管采用内径为 1 mm 硬质中性玻璃管,华西医科大学仪器厂。

2.2 方法

实验装置如图 1 所示。将玻璃毛细管在超声波中清洗干净,放在固定器中,并挂在连接电子天平的挂钩上,缓慢升高升降台,使毛细管浸到浸润液中,打开计算机质量采集系统,实时采集液体在毛细作用下浸润到玻璃毛细管中的质量。

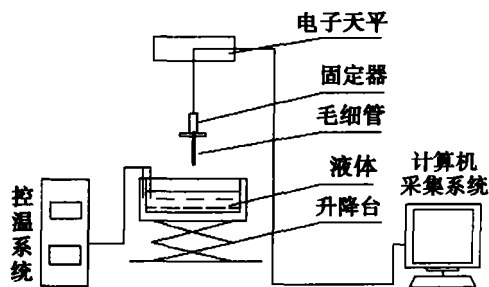


图 1 实验装置示意图

Fig 1 Sketch of experimental equipment

3 数据处理

在毛细浸润的过程中,开始阶段浸润质量很小,黏滞阻力和毛细压力起主要作用,重力可以忽略^[1-2],以 60 环氧 618 树脂浸润毛细管为例,根据 Washburn 方程对初始阶段浸润质量与时间平方根关系曲线进行线性拟合,见图 2。

Washburn 方程为:

$$h = \sqrt{\frac{r \cos \theta}{2}} \times t^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

将质量与高度的关系: $m = \rho \pi r^2 h$ 代入式 (1) 得:

$$m = \rho \pi r^2 \sqrt{\frac{r \cos \theta}{2}} \times t^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

由图 2 得线性拟合线的斜率为 $K = m / t^{\frac{1}{2}}$; 则斜率 K :

$$K = \rho \pi r^2 \sqrt{\frac{r \cos \theta}{2}} \quad (3)$$

从而求得浸润初始阶段动态接触角 θ_A :

$$\theta_A = \arccos \frac{2K^2}{2 \rho^2 r^5} \quad (4)$$

浸润液最终在重力作用下达到平衡,根据平衡时液体重力与毛细力相等得到静态接触角 θ_s , 如式 (5) 所示。

$$\theta_s = \arccos \frac{m g}{2 r} \quad (5)$$

式中, h 为 t 时刻液面浸润高度, m 为 t 时刻液体浸润质量, r 为毛细管半径, ρ 为液体表面张力, η 为液体黏度, θ 为液体与玻璃毛细管壁的接触角, ρ 为浸润液的密度。数据处理结果如表 2 所示。

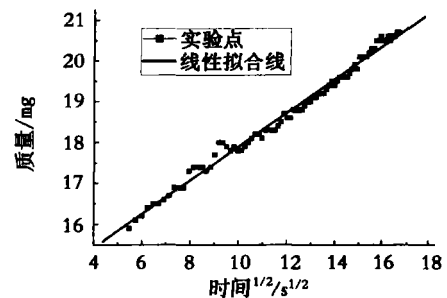


图 2 浸润质量与时间平方根拟合结果

Fig 2 Linear fit result of wicking weight vs square root of time

表 2 浸润液与玻璃毛细管的接触角

Tab 2 Contact angle between impregnation liquids and glass capillary (°)

接触角	正己烷	正癸烷	环氧 618 树脂			
			50	60	70	80
动态接触角	75.9	50.5	88.4	89.8	89.9	89.9
静态接触角	24.9	30.6	52.1	54.4	51.5	55.1

将计算得到的动态接触角和静态接触角作为边界条件,输入 CFD 软件中,获得不同时刻液体浸润高度,对模拟数据进行处理转化为浸润质量,并作出质量随时间变化的模拟曲线,与实验结果进行比较。

4 模拟计算方法

气体和液体流动控制方程仍为 N-S 方程,假设流体不可压缩,控制方程可写成:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v = f - \frac{1}{\rho} \nabla P + \mu \nabla^2 v \quad (7)$$

式中, v 为速度矢量, f 为单位质量流体的质量力, P 为压力, ρ 为密度, μ 为运动黏性系数。

气、液界面采用 VOF 方法确定, VOF 方法最早由 Hirt 和 Nichols^[8] 提出, VOF 方法的基本思想^[8-9] 是使用一个标量场函数体积分数 F 来表征第二种流体 (本文采用空气为第一流体, 浸润液为第二流体) 在计算网格中的分布, 其大小为第二流体在网格中所占比例。当 F 取 1 时, 表示网格中全为第二流体 (浸润液); 当 F 取 0 时, 表示网格中全为第一流体 (空气); 当 F 取 0 到 1 之间的值时, 则表示网格中部分为第二流体, 部分为第一流体, 如图 3 所示第二流体在不同网格中所占的比例。此方法可适用于任何两种不可压缩、不混合且相互间的滑移可忽略的流体计算。本文采用浸润液为模拟工质。



图 3 第二流体的体积分数分布图

Fig 3 Volume fraction distribution

给定流场和初始体积分数分布, 则体积分数的变化由自由液面控制方程决定:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (v \cdot F) = 0 \quad (8)$$

5 模拟结果与分析

在计算中, 以不同的浸润液作为模拟工质。使用网格共 51 360 个节点, 使用非定长时间步。在 P41. 6G 的 PC 机上用时 23 h。

以正己烷为例, 图 4 给出了在不同时刻液体的流场图。图中弯月面上端为空气, 下端为液体。

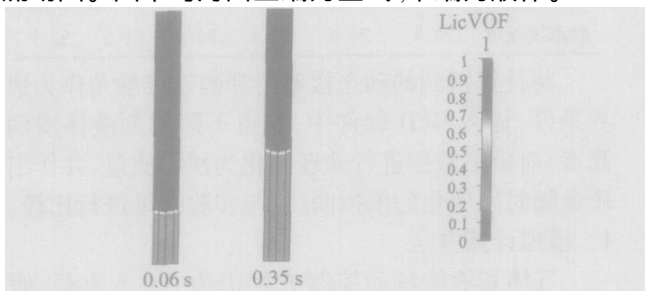
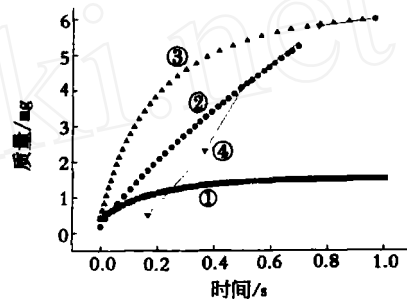


图 4 不同时刻液体在毛细管中的流场图

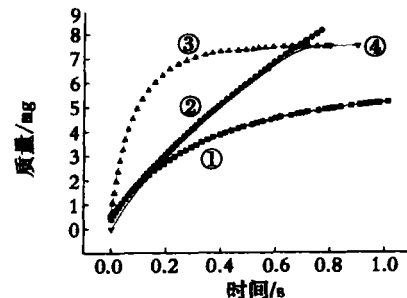
Fig 4 Flow field plot

5.1 标准液模拟

标准液采用正己烷和正癸烷, 实验在室温下进行。使用 CHDCRC 公司的 CFD - ACE 软件进行模拟计算, 在 VC 中输入相应液体的物理性能参数, 如表面张力、黏度、密度等。在 BC 中输入边界条件, 即液体与毛细管壁的接触角。模拟质量曲线与实验质量曲线比较结果见图 5。



(a) 正己烷



(b) 正癸烷

图 5 不同接触角边界条件模拟结果与实验结果比较

Fig 5 Comparison between simulated results and experimental results under different boundary conditions

—动态接触角, 不忽略重力; —动态接触角, 忽略重力;
—静态接触角, 不忽略重力; —实验结果。

动态接触角是通过 Washburn 方程计算得到的, 其假设前提为忽略重力, 模拟中分别采用不忽略重力和忽略重力两种情况。根据图 5(a)、(b) 中曲线与实验结果比较, 可以看出不忽略重力的模拟曲线与实验结果相差较大, 进一步以忽略重力为条件进行模拟计算。根据图 5(a) 中曲线与实验结果比较, 可见忽略重力的模拟曲线与实验结果吻合性较好, 说明浸润初期可忽略重力。根据图 5(a)、(b) 中曲线与实验结果比较, 得出以静态接触角为边界条件的模拟结果与实验结果差别较大, 模拟时不能以静态接触角为边界条件, 而应以动态接触

角为边界条件。这是因为标准液表面张力小,易与玻璃管壁浸润,且黏度低,运动过程中黏滞阻力小,导致液体运动速度较快。

5.2 树脂模拟

树脂采用环氧 618树脂,浸润实验在设定温度: 50、60、70、80 下进行。以 50 环氧 618树脂为例,边界条件采用动态接触角(忽略重力),模拟曲线与实验曲线的比较结果如图 6所示,发现采用动态接触角为边界条件对 50 618树脂在毛细管中的浸润不适用。而且将在 60、70、80 下得到的动态接触角用于模拟发现液面不往上运动,因此不能以动态接触角作为边界条件模拟树脂在毛细管中的运动,这是因为环氧树脂在管中的运动速度较慢,主要以静态接触角的形式存在。

以不同温度下环氧 618树脂为模拟工质,采用静态接触角(不忽略重力)为边界条件进一步模拟,模拟曲线与实验曲线的比较结果如图 7所示。由图 7可见,以不同温度下环氧 618树脂为模拟工质,用静态接触角为边界条件得出的模拟结果与实验结果吻合性较好,尤其是 50 下的环氧 618树脂,由此可以确定出树脂浸润的边界条件为静态接触角。

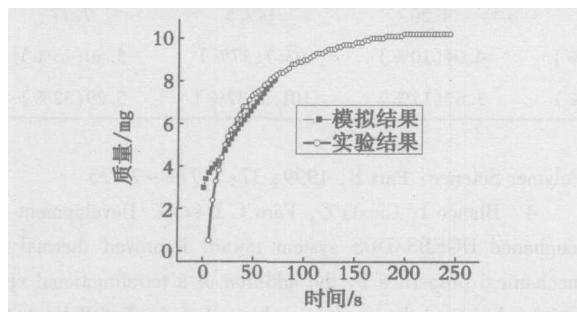
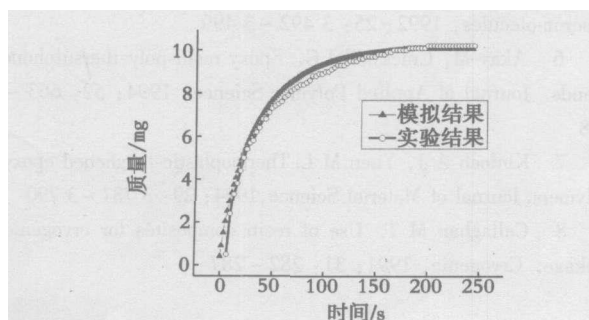
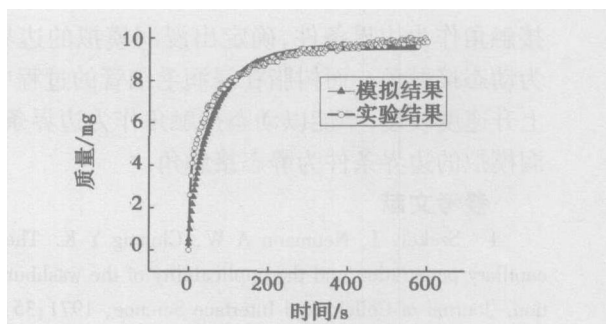


图 6 模拟结果与实验结果比较

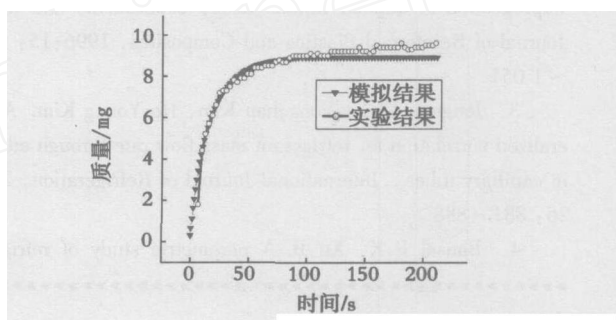
Fig 6 Comparison between simulated results and experimental results



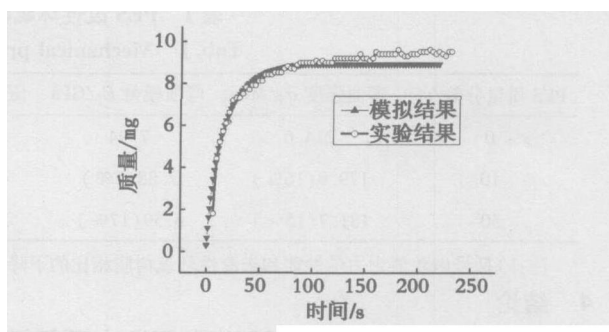
(a) 50



(b) 60



(c) 70



(d) 80

图 7 静态接触角为边界条件模拟结果与实验结果比较

Fig 7 Comparison between simulated results and experimental results under boundary condition of static angle

80 下环氧 618树脂模拟结果与实验结果有较大的偏差,这是因为液体上升过程中,温度下降,表面张力增大,造成液体与毛细玻璃管壁的接触角偏大。同时发现 80 环氧 618树脂对毛细管的浸润实验重复性较差。

6 结论

在 CFD 软件模拟计算中,对标准液和树脂分别设定动态和静态接触角边界条件,能够得到不同时刻的流动前沿,对毛细管浸润模拟具有较好的适用性。

标准液在毛细管中运动速度较快,不能以静态

接触角作为边界条件,确定出浸润模拟的边界条件为动态接触角。而树脂在浸润毛细管的过程中毛细管上升速度较慢,不能以动态接触角作为边界条件,浸润模拟的边界条件为静态接触角。

参考文献

- 1 Szekely J, Neumann A W, Chuang Y K. The rate of capillary penetration and the applicability of the Washburn equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971; 35: 273
- 2 Batch G L, Chen Yung Tin, Macosko C W. Capillary impregnation of aligned fibrous beds: experiments and model. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1996; 15: 1 027 ~ 1 051
- 3 Jongmin Choi, Yongchan Kim, Ho Young Kim. A generalized correlation for refrigerant mass flow rate through adiabatic capillary tubes. *International Journal of Refrigeration*, 2003; 26: 881 ~ 888
- 4 Bansal P K, Xu B. A parametric study of refrigerant

flow in non-adiabatic capillary tubes. *Applied Thermal Engineering*, 2003; 23 : 397 ~ 408

- 5 Xu B, Bansal P K. Non-adiabatic capillary tube flow: a homogeneous model and process description. *Thermal Engineering*, 2002; 22 : 1 801 ~ 1 819
- 6 刘儒勋,王志峰. 数值模拟方法和运动界面追踪. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2001: 36 ~ 42
- 7 姚允斌,解涛,高英敏. 物理化学手册. 上海:上海科学技术出版社, 1985: 500 ~ 573
- 8 Hirt C W, Nichols B D. Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundary. *Journal of Computational Physics*, 1981; 39: 201 ~ 225
- 9 Denis Gueyffier, Jie Li, Ali Nadim et al. Volume-of-fluid interface tracking with smoothed surface stress methods for three-dimensional flows. *Journal of Computational Physics*, 1999; 152: 423 ~ 456

(编辑 任涛)

(上接第 35 页)

表 1 PES改性环氧树脂在 LNT 下的力学性能比较¹⁾

Tab 1 Mechanical properties of modified epoxy at LNT

PES质量分数 /%	弯曲强度 σ_f /MPa	弯曲模量 E_f /GPa	压缩强度 σ_c /MPa	压缩模量 E_c /GPa	拉伸强度 σ_t /MPa	拉伸模量 E_t /GPa
0	214.6	7.94	523.0	4.50	149.5	7.77
10	179.9 (16%)	7.38 (7%)	424.9 (19%)	4.04 (10%)	93.7 (37%)	5.80 (25%)
30	181.7 (15%)	6.59 (17%)	369.9 (29%)	3.82 (15%)	101.5 (32%)	5.29 (32%)

注: 1) 括号内数值为力学性能和未改性环氧树脂相比的下降值。

4 结论

当 PES 质量分数大于 23% 时, PES 在环氧树脂中形成连续相或半连续相结构, 能有效阻止裂纹扩展。K_c 在 RT 下可增加 247%, 但 LNT 下只能增加 77%, RT 下 PES 不能增加树脂的冲击韧性, 但 LNT 下 30% 的 PES 可以使树脂冲击韧性增加 59%。LNT 下 PES 使树脂的弯曲、压缩和拉伸性能下降, 但对弯曲和压缩性能影响较小, 一般下降值不超过 20%, 但对拉伸性能影响较大, 下降程度超过 30%。

参考文献

- 1 Yoon T H, Mcgrath J E. Curing and toughening of a styrene-modified epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001; 80: 1 504 ~ 1 513
- 2 Grimsley B W, Cano R J, Johnston N J et al. Hybrid composites for LH2 fuel tank structure. In: 33rd International SAMPE Technical Conference 2001: 1 597 ~ 1 606
- 3 Oyanguren P A, Aizpuru A B, Galante M I et al. Design of the ultimate behavior of tetrafunctional epoxies modified with polysulfone by controlling microstructure development. *Journal of*

Polymer Science: Part B, 1999; 37: 2 711 ~ 2 725

- 4 Blanco I, Cicala G, Faro C L et al. Development of a toughened DGEBS/DDS system toward improved thermal and mechanical properties by the addition of a tetrafunctional epoxy resin and a novel thermoplastic. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003; 89: 268 ~ 273
- 5 MacKinnon A J, Jenkins S D, McGrail P T et al. A dielectric, mechanical, rheological, and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin. *Macromolecules*, 1992; 25: 3 492 ~ 3 499
- 6 Akay M, Cracknell J G. Epoxy resin-polyethersulphone blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994; 52: 663 ~ 688
- 7 Kinloch A J, Yuen M L. Thermoplastic-toughened epoxy polymers. *Journal of Material Science*, 1994; 29: 3 781 ~ 3 790
- 8 Callaghan M T. Use of resin composites for cryogenic tankage. *Cryogenic*, 1991; 31: 282 ~ 287

(编辑 李洪泉)