

T300/5405 复合材料的吸水特性研究

Study of Absorption Characteristics of T300/5405 Composites

陈新文, 许凤和 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

CHEN Xin-wen, XU Feng-he (Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[摘要] 通过对 T300/5405 复合材料在 60, 80, 100 水中近 900h 的浸水试验研究, 给出了 T300/5405 复合材料的吸水曲线, 分别确定了扩散系数、平衡吸湿量与水温的关系。从而为深入研究 T300/5405 复合材料的吸湿行为奠定了基础。

[关键词] T300/5405 复合材料; 扩散系数; 平衡吸湿量

[中图分类号] TB323.03 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 05-0006-03

Abstract: The experiments of T300/5405 composites immersed in 60, 80 and 100 water nearly for 900h were developed respectively. The moisture content-time curves were obtained. What's more, the effects of water temperature on the Diffusion Coefficient D_x and the Balanced Moisture Content M_b were discussed too. Thus, a foundation were created for researching absorption behavior of T300/5405.

Key words: T300/5405 composites; diffusion coefficient; balanced moisture content

复合材料对湿热两种因素的作用比较敏感。就环氧来说, 树脂中某些基团容易与水发生反应, 因而对湿度敏感; 而对于不饱和聚脂, 通常因固化不完全, 导致其较差的热稳定性和耐水解能力^[1]。而且, 水的浸入削弱了基体与纤维的界面粘接强度, 并导致纤维、基体的水解^[2]。而热的作用使分子链段运动加剧, 分子间作用力减弱, 加速形成分子间空隙, 有利于水分进入。

水对无机纤维的影响很小。可以认为玻璃纤维和碳纤维不吸水^[3]。玻璃纤维和碳纤维复合材料中, 主要是基体和界面吸水。

描述材料吸水行为的参量主要有平衡吸湿量 M_b 和扩散系数 D 。研究表明^[4,5], M_b 强烈地依赖于相对湿度 ϕ , 对温度则不太敏感, 而本文认为 M_b 对温度同样是很敏感的。扩散系数 D 主要受环境温度的影响, 它们之间的关系为^[5]:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (1.1)$$

D_0 与 ΔE 均为常数, T 为绝对温度。

本工作通过研究不同条件下 T300/5405 的平衡吸湿量 M_b 和扩散系数 D 来确定 T300/5405 的吸水特

性。下列假设作为本文研究必须遵从的理论基础: 水在 T300/5405 复合材料中的扩散符合 Fick 定律, 扩散的动力为浓度梯度。

1 试验

1.1 材料

碳纤维复合材料层压板, 牌号为 T300/5405, 由北京航空材料研究院提供。

1.2 仪器设备

(1) 单列双孔恒温水溶锅

天津中环科技开发公司生产

工作湿度范围: 37~100

(2) DF 系列电子分析天平

中国轻工业机械总公司常熟衡器工业公司生产

精度: 0.1mg

称量范围: 0.1mg~110g

标准偏差: 0.1mg

1.3 吸水实验

实验方法参照 ASTM S5529/D 5229M 与 GB2574-89 进行, 实验条件分别为 60、80、100 的水。具体方法如下:

a. 考虑到吸水试样的边界效应, 试样的宽厚比应

大于 100^{g} , 鉴于板材量有限, 本工作中采用的吸水试样长宽尺寸为 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 正方形, 这是参照 GB 1034-86 制定的;

b. 将试样在电热鼓风干燥箱中调节至工程干态^[7];

c. 随机取样, 相同的测试条件下取 3 个试样;

d. 调节恒温水浴, 使其达到实验所需条件;

e. 实验在恒温恒湿条件下进行, 周期性地取出取出测定其质量的变化;

f. 称重前应用滤纸吸干试样表面浮水;

g. 材料的吸湿量用下式进行计算:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$$

W_t 为试样吸水时刻为 t 时的质量, W_0 为干燥试样质量。将相同条件下处理的三个试样在 t 时刻的 M_t 取平均值, 作为该种类试样在 t 时刻的 M_t 。

2 结果与讨论

2.1 扩散系数 D 与平衡吸湿量 M_b 的计算

由复合材料的吸水试验, 可以得到吸湿量 M 随时间 t 变化的曲线。根据 Fick 扩散定律, 材料中的吸湿量变化率 G 与吸水时间 t 之间满足以下关系式^[7]:

$$G = \frac{M - M_i}{M - M_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2j+1)^2 \pi^2 (\frac{D_t}{h^2})]}{(2j+1)^2} \quad (3.1)$$

当时间较短时, 上式可近似为:

$$G = \frac{M - M_i}{M - M_i} = 4 \frac{Dt}{\pi h^2} \quad (3.2)$$

所以, 可用下式求解扩散系数 D 。

$$D = \frac{\pi h^2}{16 M_b^2} \left(\frac{M_1 - M_2}{t_1 - t_2} \right)^2 \quad (3.3)$$

$\frac{M_1 - M_2}{t_1 - t_2}$ 即 $M \sim t$ 曲线上 t_1 与 t_2 时刻之间的曲线斜率, 而 M_b 则为曲线上的平台值。图 1 为工程干态的 T300/5405 复合材料试样浸泡在不同温度的水中的吸水曲线。

可以看出三条曲线均已出现平台值, 也就是吸湿已基本达到平衡吸湿量。由图 1 可以直接得到平衡吸湿量 M_b 和扩散系数 D , 结果见表 1。扩散系数计算公式中的 h 值为 2mm 。

这种方法适合完整的吸水曲线, 即试验应等吸湿量达到平衡时才能停止。采用这种方法得到的 D 与 M_b 值十分准确, 且方法简单。

2.2 温度对扩散系数 D 与平衡吸湿量 M_b 的影响

影响扩散系数 D 与平衡吸湿量 M_b 的因素比较多, 如温度、湿度、试样的应力水平以及树脂基体的固化度等。但大量的研究表明, 扩散系数 D 主要受温度的影响, 而平衡吸湿量 M_b 则强烈的依赖于环境湿度。比较文献^[5]研究结果, 本文发现了不同的结论。

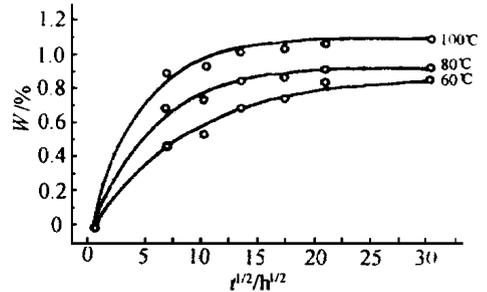


图 1 T300/5405 复合材料分别在 60, 80, 100 的吸水曲线

Fig. 1 The moisture content-time curves for T300/5405 composites at 60, 80, 100 respectively

表 1 吸湿量 M_b 、扩散系数 D_x 与水温的关系

Table 1 Moisture content and diffusion coefficient versus temperature

T/K	333	353	373
$M_b/\%$	0.895	0.953	1.12
$D_x / (\times 10^{-2} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1/2})$	0.5	1.3	1.4

2.2.1 扩散系数 D 与温度的关系

如果不考虑水分子与聚合物基体之间的化学作用(如水解)时, 则水在复合材料中的扩散可以看作是一个热活化的过程, 即水分子在基体交联网络的空穴中不断跃迁而形成扩散运动。这样, 我们就可以用 Arrhenius 方程来描述扩散系数 D_x 与温度之间的关系, 即:

$$D_x = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \quad (3.4)$$

式中, ΔE_D 为水分子扩散活化能, ΔE_D 与 D_0 均为常数。由上式可以看出, 当温度升高时, D_x 增大, 这是由于温度升高, 水分子能量增大, 从而更加容易克服位垒进行跃迁, 表现为 D_x 增大。

根据式 3.4, 可以得到 $\ln D_x$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 即:

$$\ln D_x = \ln D_0 - \frac{\Delta E_D}{RT} \quad (3.5)$$

我们将试验中所得到的各种试样在不同温度下的 D_x 代入上式, 用 $\ln D_x$ 对 $1/T$ 作图, 进行一元线性回归

便从斜率与截距得到各种试样的 ΔE_D 与 D_0 。图 2 为 $\ln D_x$ 对 $1/T$ 的关系曲线。下式为回归方程:

$$\ln D_x = 4.58 - 3.25 \frac{1}{T} \quad (3.6)$$

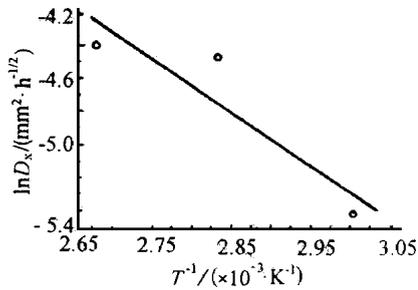


图 2 T 300/5405 复合材料的扩散系数 $\ln D_x$ 随温度 $1/T$ 的关系
Fig. 2 $\ln D_x - 1/T$ curves for T 300/5405 composites
(D_x —diffusion coefficient, T —absolute temperature)

这样,我们就可以根据式 3.7 求得各种材料在任意温度下的 D_x 了,这对于预测复合材料的吸水特性具有极为重要的意义。

2.2.2 温度对 M_b 的影响

图 3 为平衡吸湿量 M_b 与温度的关系曲线:水温越高,平衡吸湿量越大。造成这种现象的原因可能是在高湿度状态下(如 100% R. H.),再加上热因素的影响,水分子与复合材料内部的小分子发生水解反应,在材料内部造成空隙,甚至裂纹。这些地方都有可能让水分聚集,使得温度越高,平衡吸湿量越高。

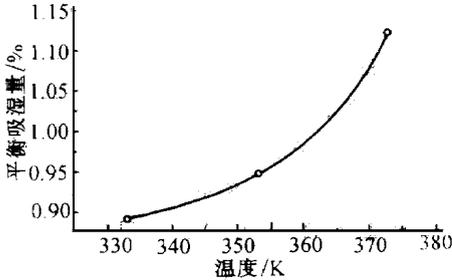


图 3 T 300/5405 复合材料的平衡吸湿量随温度的关系
Fig. 3 The balanced moisture content—time curves for T 300/5405 composites

图 3 中拟合曲线的方程为:

$$Y = 0.00878 + (1.372 \times 10^{-4}) e^{(x/16.265)} \quad (3.7)$$

Y 代表平衡吸湿量, x 代表绝对温度。由 (3.7) 式可以预测 T 300/5405 复合材料在水中任意温度下的平衡吸湿量。

关于温度对平衡吸湿量的影响,各文献报道不太一致。和润忠^[9]等人对 T 300/QY 8911、T 300/5405 及 T 300/4211 体系的研究得出与本文一致的结果。但某些

文献也报道^[9],随温度的升高,平衡吸湿量降低,但这并非由于温度的关系,而是与试样的固化度有关。因为,对于固化不完全的材料,温度的升高会使树脂的交联程度得到提高,水分所占据的空间减小,反映为平衡吸湿量下降。

3 结论

(1) T 300/5405 复合材料在水中的平衡吸湿量 M_b 及扩散系数 D_x 可由完整的吸湿曲线直接获得,采用这种方法得到的 M_b 与 D_x 值十分准确,且方法简单易行。

(2) T 300/5405 复合材料的平衡吸湿量 M_b 和扩散系数 D_x 对温度都很敏感,随温度的升高,它们的值都增大,根据本文所得出的 M_b 和 D_x 与温度的关系曲线,可以对 T 300/5405 在水中任意温度下的 M_b 和 D_x 进行预测。

(3) 平衡吸湿量 M_b 和扩散系数 D_x 依赖温度的更微观、细致的机理,需进一步研究。

参考文献

[1] Lee, S. M. International Encyclopedia of Composites, VCH publishers, 1990, 2: 46.
 [2] 伍必兴等. 聚合物基复合材料(修订版). 北京: 北京航空航天大学—O 四教研室, 1979, 296.
 [3] Springer, G. S., editor. Environmental Effects on Composite Materials, Technomic publishing Co. Westport: CT, 1981.
 [4] Shen, C. H. and Springer, G. S. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, Journal of Composite Materials, 1976, 10: 2.
 [5] D. W. 范克雷维伦著, 许元泽, 赵得禄, 吴大诚译. 聚合物的性质—性质的估算及其与化学结构的关系, 北京: 科学出版社, 1981.
 [6] ASTM - D5229/ D5229M Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, 1992.
 [7] 中国航空研究院编. 复合材料飞机结构耐久性/损伤容限设计指南, 航空工业出版社, 1995.
 [8] 和润忠等. 树脂基复合材料层板吸湿特性研究. 第九届全国复合材料学术会议论文集, 北京: 1996, 453.
 [9] Tang, J. M. and Springer, G. S. in: Springer, G. S., ed Environmental Effects on Composite Materials, Vol. 3. Technomic Publ. Co., 1988, 54.

[作者简介] 陈新文(1972-),男,宁夏人,助工,现从事复合材料老化方面的研究工作。