

# 先进聚合物基复合材料的热氧老化研究

## Study of Thermooxidizing Aging of Advanced Polymer Matrix Composites

李晓骏, 许凤和, 陈新文 (北京航空材料研究院, 北京 100095)  
LI Xiao-jun, XU Feng-he, CHEN Xin-wen  
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[摘要] 研究了 T 300/ 5405 和 T 300/ HD03 两种复合材料在 5500h 热氧老化中的失重率、力学行为和玻璃化转变温度随老化时间的变化规律。同时, 对热氧老化机理进行了论述。  
[关键词] 复合材料; 热氧老化; 老化机理  
[中图分类号] TB332 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 12-0019-04

**Abstract:** The changes of weight loss rate, mechanical properties and glass transition temperature of two types of composites, T 300/ 5405 and T 300/ HD03 in according with temperature and time during 5500h of thermooxidizing aging is studied. The mechanisms of thermooxidizing aging is also researched.  
**Key words:** composite; thermooxidizing aging; aging mechanisms

复合材料在实际使用中受到环境条件, 如温度、湿度、紫外光等影响, 使其力学性能降低。因此设计和使用部门对复合材料构件的老化寿命十分关注<sup>[1]</sup>。复合材料老化包括热氧老化和湿度老化, 通常采用加速老化的方法预测材料的环境老化寿命和研究老化机理。本文讨论复合材料的长时热氧老化的研究结果。

### 1 实验

#### 1.1 材料

T 300/ 5405 和 T 300/ HD03 两种复合材料。它们的铺层方式均为  $[0, \pm 45, 90]_{2S}$ , 纤维体积含量  $V_f$  分别为 61% 和 62%,  $T_g$  分别为 210 和 180 。

#### 1.2 热氧老化试验和装置

把试样置于 CS 101-2E 型电热鼓风干燥箱内分别于 60、80、100 和高温 (150 和 180) 下进行热氧老化, 每隔一段时间取出试样进行性能测试。

#### 1.3 性能测试

##### 1.3.1 老化失重率

试样尺寸: 50mm × 50mm × 2mm。用电子天平称取试样在老化前和老化过程中的重量, 按下式计算一定老

化时间的老化失重率:

$$\text{老化失重率} (\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $W_0$  和  $W_t$  分别为试样的起始重量与老化  $t$  小时的重量。

##### 1.3.2 力学性能

(1) 静态力学性能: 弯曲、短梁剪切和压缩试验分别按 GB 3356-82 (98), GB 3357-82 和 ASTM D695-94 在 Instron 8562 材料试验机上进行, 试样尺寸分别为 79mm × 12.5mm × 2mm, 20mm × 6.0mm × 2mm 和 79mm × 12.5mm × 2mm。

(2) 动态力学性能: 参考 ASTM D 5023-95a 在 DM-TA MK 型动态力学热分析仪上测定试样的动态力学性能温度谱。形变模式: 三点弯曲; 试样尺寸: 48mm × 8mm × 2mm; 试验频率: 1Hz; 升温速率: 5 /min。取损耗模量曲线峰所对应的温度为玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 老化失重

图 1 给出了 T 300/ 5405 在不超过 100 的温度下

热氧老化过程中的失重率随时间的变化,在老化的最初几十小时内,试样失重速率很快;随后,失重速率逐渐下降;最后趋于平衡。平衡失重率随老化温度的提高而增加,老化到 4000h,最高约为 0.55 %。T 300/ HD 03 的失重趋势与此相似,但相应的平衡失重率较高,最高达 0.65 %。

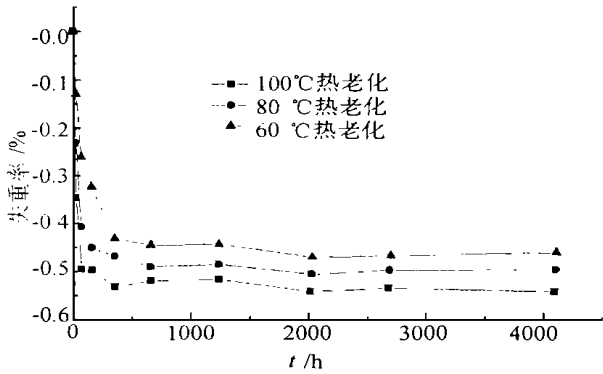


图 1 T 300/ 5405 复合材料热氧老化的失重率 ~ 时间曲线。

Fig. 1 Weight Loss-time curve when T 300/ 5405 thermooxidizing aging at 60 , 80 and 100

老化初期的快速失重很可能是试样中初始含湿量的挥发造成的,因为成型的复合材料层板在室温下放置一定时间后含有约 0.4% 的初始含湿量是可能的。但不同热氧老化温度下平衡失重率的差别似乎不应完全归因于温度越高,脱湿越快。不能排除复合材料中还存在其它可挥发的低分子组分。

在进行 150 和 180 热氧老化前,先将试样置于 70 烘箱内预处理到工程干态,即每天的失重率不超过 0.02%<sup>[4]</sup>。由此得到的失重率随老化时间的变化如图 2 所示: 1) 两种复合材料的起始失重速率仍比较快,说明材料中很可能存在除水份之外的其它低分子挥发物; 2) 在 150 老

化到 2800h 时,失重率约为 0.3%;但在 180 老化时,不仅失重率快,而且失重率不断增加,老化到 2800h 时,失重率已超过 1%。这表明材料在老化中产生了新的低分子挥发物。

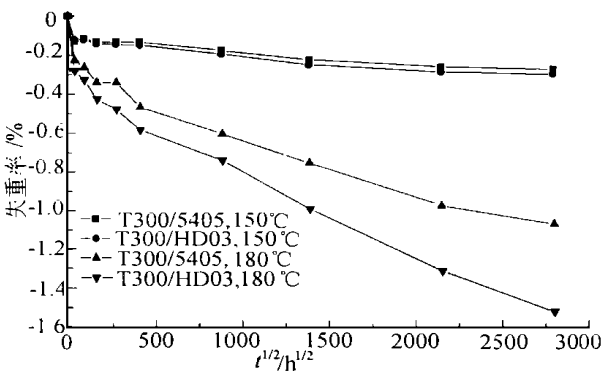


图 2 两种复合材料分别在 150 、 180 热老化下质量随时间的变化规律

Fig. 2 Weight Loss-time curve when two types of composites thermooxidizing aging at 150 and 180

对碳纤维来说,180 并不足以引起氧化<sup>[5]</sup>。网链断裂中产生低分子量碎片或进一步固化中产生低分子副产物,都会因它们的挥发而导致材料失重。

2. 2 静态力学性能

测定两种复合材料在热氧老化过程中的静态力学性能,发现它们对老化敏感的性能不尽相同。如表 1 所示, T300/ 5405 在老化中压缩性能变化较大 (图 3): 在 100 老化到 5500h,其室温压缩强度保持率(某一项性能经老化后或由于别的原因使该性能下降的剩余值与原始值的比值)降到 0.9,压缩模量保持率降到 0.8;但其剪切性能和室温弯曲性能对老化不敏感:在 100 老化到 5500h 时,其室温剪切与

表 1 复合材料在较低温度下热氧老化 5500h 后的性能保持率

Table 1 Composites property remains under thermal-oxygen aging at lower high temperature for 5500 hours

	T 300/ 5405			T 300/ HD03		
	60	80	100	60	80	100
弯曲强度/MPa, 室温	1.053	1.064	1.074	0.950	0.921	1.113
	150	0.836	0.88	0.699	0.771	0.747
弯曲模量/GPa	1.058	1.051	1.052	0.94	0.938	1.031
短梁剪切强度/MPa, 室温	1.122	1.094	1.013	1.066	0.986	1.073
	150	1.009	0.923	0.871	0.859	0.881
压缩强度/MPa	0.894	0.904	0.871	0.993	1.047	1.122
压缩模量/GPa	0.802	0.792	0.802	0.701	0.76	0.726

弯曲性能非但没有降低反而有所提高,甚至高温剪切性能也保持良好。而对 T 300/HD03 来说,其压缩强度在老化中变化不大,但剪切强度和压缩模量对老化敏感(图 4)。两种材料的共同点在于它们的高温弯曲性能对老化都比较敏感。

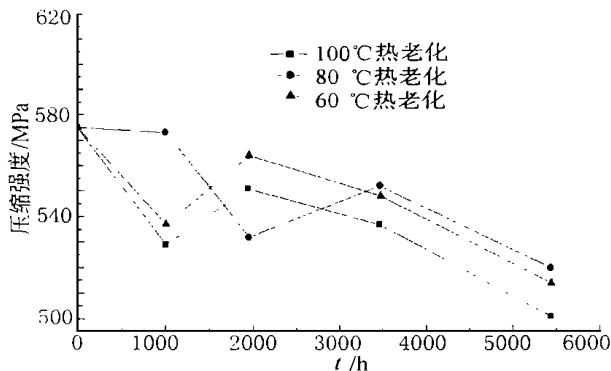


图 3 T 300/5405 复合材料的压缩强度随热老化时间的变化曲线

Fig. 3 Compress strength-thermooxidizing aging time curve of composite T 300/5405

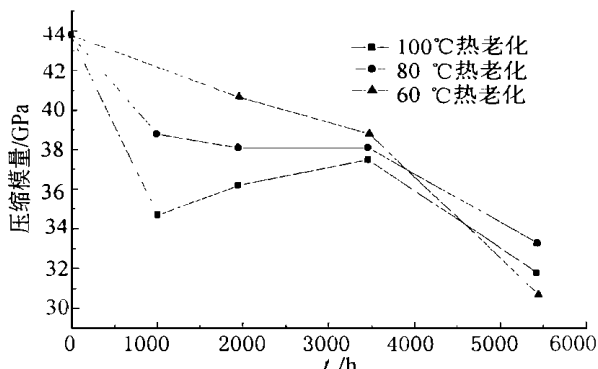


图 4 T 300/HD03 复合材料的压缩模量随热老化时间的变化曲线

Fig. 4 Compress modulus-thermooxidizing aging time curve of composite T 300/HD03

如前所述,在热固性树脂基复合材料的热氧老化中至少包括脱湿、固化、分解等过程。所有这些过程都使材料的塑化程度降低,刚性与脆性提高。此外,材料还会发生物理老化,即材料在低于其  $T_g$  的温度下经受长期处理时会发生自由体积的收缩,从而使材料的密度、刚度、拉伸强度等提高而韧性下降<sup>[5,6]</sup>。对于复合材料,物理老化主要发生在非晶态的树脂基体中,而主要以晶体形式存在的碳纤维的物理老化是可忽略的。但值得指出的是,正是因为基体与纤维的物理老化程度不同,即收缩不匹配,就可能造成界面的损伤,从而使复合材料的力学性能降低。上述各种老化机理交织在一起,对复合材料力学性能的影响是复杂的。但可以认为,老化初

期,以脱湿和残余低分子组分的挥发为主;长期老化中,特别在高温老化中,其它几种机理上升为主要矛盾。

研究两种复合材料高温热氧老化中的力学性能变化,结果如表 2 所示。可以看到,对于 T 300/5405,在 150 老化到 2800h 时,所有性能均比老化前高,甚至在 180 老化到 2800h 时,各项力学性能的保持率依然良好,尽管失重率已超过 1%。说明在这种条件下,后固化和物理老化对材料的强化作用已超过了热分解对材料的负面作用。与 T 300/5405 不同,T 300/HD03 经高温热氧化后,各项性能的保持率较低,特别是短梁剪切强度,保持率已降至 0.7 以下。众所周知,短梁剪切强度主要取决于界面粘结。T 300/HD03 玻璃化转变温度为 180。老化温度为 150 和 180,意味在非常接近其玻璃化转变温度的条件下进行老化。这时,物理老化作用,即基体的体积收缩不可忽略,但碳纤维几乎不发生物理老化,所以,纤维与基体收缩的差别势必引起界面的损伤,从而使材料的剪切强度明显下降。另一方面,环氧体系的热分解活化能比双马体系的低一些,长期高温老化引起的网链断裂也会在材料中产生更多的缺陷。这些可能是 T 300/HD03 的热氧老化稳定性不如 T 300/5405 的主要原因。

表 2 复合材料在高温热氧老化 2800h 后的性能保持率  
Table 2 Composites property remains under thermal-oxxygen aging at high temperature for 2800 hours

	T 300/5405		T 300/HD03	
	150	180	150	180
弯曲强度/MPa	1.088	1.000	0.933	0.853
弯曲模量/GPa	1.081	1.135	0.833	0.827
短梁剪切强度/MPa	1.009	0.850	0.630	0.679
压缩强度/MPa	1.003	0.937	0.958	1.025
压缩模量/GPa	1.031	0.956	0.900	0.895

有研究者认为可以用老化失重率表征先进复合材料的老化程度<sup>[2,3]</sup>。从上面的讨论可以看到,这一观点对本研究的复合材料体系并不完全合适。

### 2.3 动态力学性能

如果材料在热氧老化中发生了交联密度的变化或物理老化,则应该从其玻璃化转变温度和模量的变化得到证实。这一点用动态力学性能分析很容易揭示。

从两种复合材料热氧老化过程中动态力学性能温度谱上取得的  $T_g$  和储能模量列于表 3,由表可见:(1)在较低温度下长期老化时,材料的  $T_g$  随老化温度的提

表 3 两种复合材料热氧老化中动态储能模量和玻璃化转变温度  $T_g$  的变化  
Table 3 The variation of glass transition temperature ( $T_g$ ) and dynamic modulus of stored energy for two type of composites under thermal-oxygen aging

热老化条件		T 300/5405			T 300/ HD03		
		储能模量/GPa		$T_g$ /	储能模量/ MPa		$T_g$ /
温度/	时间/h	室温	260		室温	260	
未老化		31.4	10.8	181.4	25.5	5.1	182.7
60	5500	25.0	10.0	206.0	27.1	3.5	203.9
80	5500	31.2	14.7	208.7	20.6	4.3	202.7
100	5500	29.7	11.3	211.9	25.5	8.5	205.5
150	1000	40.2	21.4	196.1	32.5	8.4	198.3
	2000	39.3	18.1	178.3	32.3	6.7	181.8
180	1000	40.7	22.5	211.2	31.7	12.0	208.3
	3000	38.8	23.8	202.1	26.7	12.4	199.0

高而增加，但模量基本不变。(2) 在 150 以上老化时，材料的  $T_g$  随老化时间的延长先提高后下降，室温和高温储能模量均有大幅度提高，但老化时间较长时，高温模量又会降低。

在热固性树脂体系的老化过程中，如果忽略残余低分子物的挥发和脱湿，则后固化和物理老化能使  $T_g$  提高，交联网的热氧降解会使  $T_g$  降低<sup>[6, 7, 8]</sup>；物理老化能明显提高室温储能模量<sup>[6]</sup>，高温模量主要取决于交联密度<sup>[6]</sup>。分析表 4 中的数据，可以认为，在较低温度下老化时，物理老化和后固化是引起材料  $T_g$  升高的主要原因，但物理老化与后固化速率都不高，所以模量变化有限。而在较高温度（对 T 300/ 5405，150 ；对 T 300/ HD03，100 ）老化时，物理老化与后固化速率明显提高，所以不仅  $T_g$  迅速提高，且室温和高温模量都大幅度增加。但是老化时间较长时，网链的断裂及由此造成的交联密度的下降开始表现出来，因而  $T_g$  和高温模量开始降低。物理老化作用是始终存在的。但如果网链断裂中产生较多的低分子碎片，则由于后者对树脂基体的塑化作用可能使材料的室温模量降低。以上的讨论也表明，用动态力学性能分析有可能区分各老化现象所起作用的大小。

3 结论

(1) 在热氧老化中，T 300/ 5405 ( 双马树脂 ) 的失重率低于 T 300/ HD03 ( 环氧树脂 ) 的相应值。

(2) 不同的复合材料对老化敏感的性能项目是不同的。T 300/ 5405 的室温压缩性能和高温弯曲性能对老

化比较敏感。T 300/ HD03 的压缩模量、剪切模量和高温弯曲性能对老化比较敏感。

(3) T 300/ 5405 和 T 300/ HD03 在老化中的脱湿、残余低分子组分的挥发、后固化、热分解和物理老化等，都取决于老化温度。

(4) 对于老化机理复杂的体系，单一的老化失重率不足以表征材料的老化程度。

参考文献

[ 1 ] 叶宏军，詹美珍 . T 300/ 4211 复合材料的使用寿命评估 [ J ] . 材料工程，1995 ( 10 ) : 3 ~ 5.

[ 2 ] W · Steven Johnson and charles E · Harris · Long-term durability plans and some early results [ C ] . NASA conference publication 3229 part 2, Fourth NASA / DoD Advanced Composites Technology Conference 1993, 1: 973 ~ 993.

[ 3 ] Robert C. Hipp, Andrew R. Mallow, Paul S. McClellan and Michael P. Renieri. accelerated test methodology development for polymer composite materials [ C ] . NASA conference publication 3229 part2, Fourth NASA / DoD Advanced Composite Technology Conference 1993, 1: 1017 ~ 1035.

[ 4 ] 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 [ M ] . 航空工业出版社，1995.

[ 5 ] Roger J. Morgan · Aging of polymer matrix fibrous composites, Intenational encyclopedia of composites [ M ] , Edited by Stuart M · Lee. 1990, 1: 15 ~ 26.

[ 6 ] Struik, L. C. E. Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials [ M ] , Elsevier, Amsterdam, 1978.

( 下转第 30 页 )

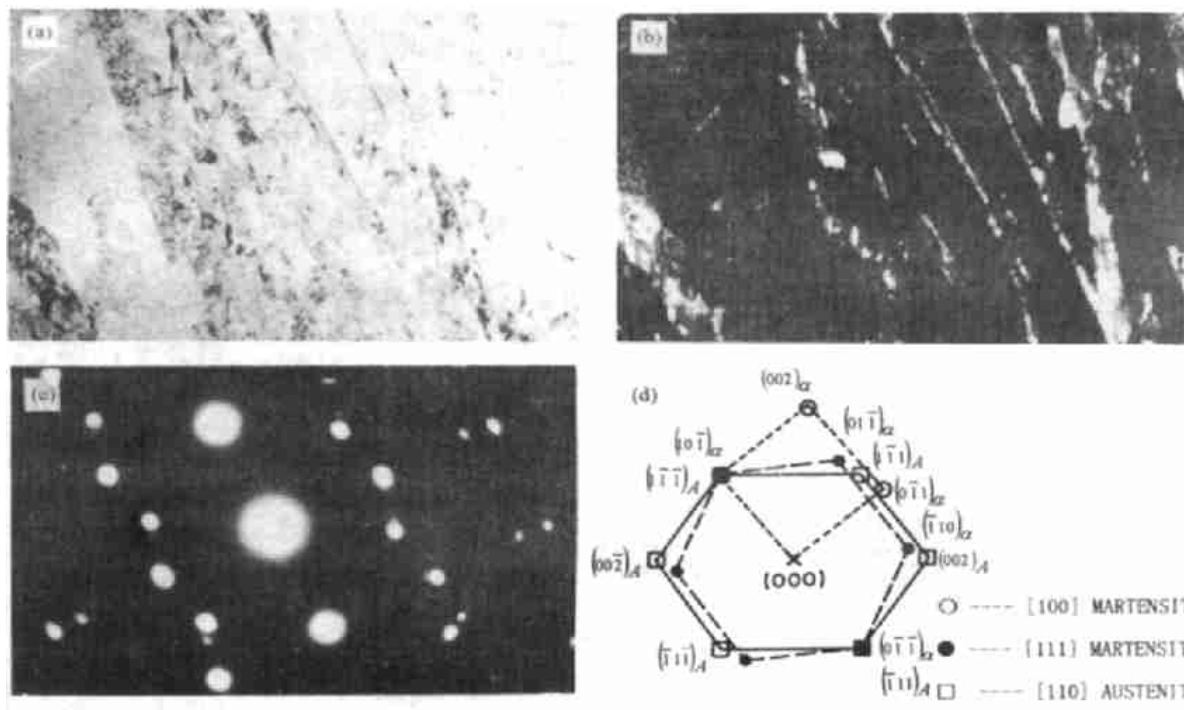


图3 马氏体与奥氏体的透射电镜衍射 (a) 明场像; (b) 暗场像; (c) 衍射谱; (d) 标定结果  $\times 30000$

Fig.3 TEM diffraction pattern of Martensite and Austenite

(a) bright field image; (b) dark field image; (c) diffraction pattern; (d) indexing  $\times 30000$

58 ~ 63.

- [3] 耿平, 曾梅光, 晁盛, 钱存富. 新型高强高韧钢 99 的穆斯堡尔谱研究 [J]. 金属热处理学报, 1998, 19 (3): 58 ~ 63.
  - [4] K. J. Handerhan, W. M. Garrison and N. R. Moody. A Comparison of the Fracture Behavior of Two Heats of the Secondary Hardening Steel AF 1410 [J]. Metall. Trans., 1989, 20A: 105.
  - [5] W. M. Garrison and N. R. Moody. The Influence of Inclusion Spacing and Microstructure on the Fracture Toughness of the Secondary Hardening Steel AF 1410 [J]. Metall. Trans., 1987, 18A: 1257.
  - [6] 卫英慧. 博士论文. 合金连续相变调幅分解与有序化规律的研究 [J]. 西安交通大学, 西安. 1997. 1.
  - [7] 凌斌, 钟平, 钟炳文, 赵振亚, 张少卿. 新型二次硬化高 Co-Ni 超高强度钢强韧化机制研究 [J]. 航空学报, 1997, 18 (1): 44 ~ 49.
  - [8] 凌斌. 博士论文. 高合金超高强度钢的微观组织及强韧化机制的研究 [J]. 航空材料研究院, 北京. 1996.
  - [9] Wang Liuding et al. Spinodal Decomposition of Ultrahigh-Strength Steel 23Co14Ni12Cr3 [J]. J. Mater. Sci. Technol., to be published.
  - [10] M. Miyazaki, S. Takagishi, H. Mori and T. Kozakai. The Phase Decomposition of Iron-Molybdenum Binary Al-
  - 28: 1143.
  - [11] 王六定等. 一种超高强度钢热滞回线及其异常平台研究 [J]. 金属热处理学报, 1998, 19 (4): 49 ~ 54.
  - [12] 沈嵘. 博士论文. 贝氏体相变机制的理论及实验研究 [J]. 西北工业大学, 西安. 1998. 4.
  - [13] 王六定. 23Co14Ni12Cr3 钢等温奥氏体形成动力学 [J]. 材料科学与工艺, 1998, 6 (2): 98 ~ 102.

---

[作者简介] 王六定 (1955-), 男, 博士, 副教授. 通信地址: 西北工业大学物理系 (邮编 710072)

---

\* \* \* \* \*

(上接第 22 页)

  - [7] 蓝立文主编. 高分子物理 [M]. 西北工业大学出版社, 1993, 73 ~ 142.
  - [8] 吴鑫森. 聚合物固体力学性质 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1988, 34 ~ 153.

---

[作者简介] 李晓骏 (1969-), 女, 工程师, 在北京航空材料研究院从事数据库开发、管理及复合材料老化寿命预测课题研究. 联系地址: 北京 81 信箱 23 分箱 (100095)

---